



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

---

---

***ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN  
DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE  
ELECTRODOS BI- Y TRIMETÁLICOS  
SINTETIZADOS POR ALEADO MECÁNICO***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD  
EN METALURGIA Y MATERIALES**

**PRESENTA**

**M. en C. ARACELI EZETA MEJIA**

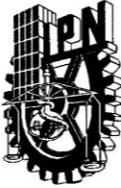
**DIRECTOR DE TESIS: DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA**

**CO-DIRECTOR DE TESIS: DR. OMAR SOLORZA FERIA**



**México, D.F.**

**Enero 2011**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 13:00 horas del día 16 del mes de Diciembre del 2010 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE ELECTRODOS BI- Y TRIMETÁLICOS SINTETIZADOS POR ALEADO MECÁNICO”

Presentada por la alumna:

EZETA

Apellido paterno

MEJIA

Apellido materno

ARACELI

Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	3	4	4
---	---	---	---	---	---	---

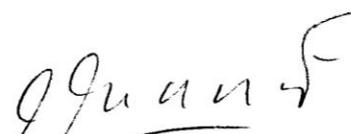
aspirante de: DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

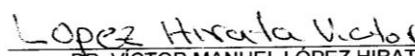
Directores de tesis

  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

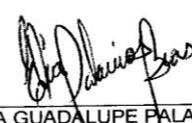
  
DR. OMAR SOLORZA FERIA

  
DRA. LAURA GALICIA LUIS

  
DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

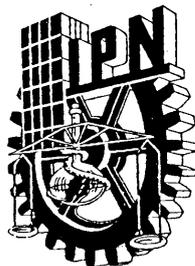
  
DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
MEXICO, D.F.

  
DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**  
**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes Enero del 2011 , el (la) que suscribe Araceli Ezeta Mejía alumno (a) del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales con número de registro A070344 , adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación – ESIQIE, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Elsa Miriam Arce Estrada y cede los derechos del trabajo intitulado ”Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos bi- y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico” , al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección araceli-ezeta@hotmail.com . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

M. en C. Araceli Ezeta Mejía



# ÍNDICE

	<b>Páginas</b>
<b>Resumen</b>	I
<b>Abstract</b>	II
<b>Índice de Tablas</b>	III
<b>Índice de Figuras</b>	IV
<b>Introducción</b>	1
<b>Capítulo 1. Generalidades</b>	6
1.1 Electrocatálisis: Historia y desarrollo	8
1.1.1 Interfase electrodo/electrolito	11
1.2 Cinética del electrodo	13
1.2.1 Transferencia de electrones	14
1.2.1.1 Ecuación de Butler-Volmer	15
1.2.1.2 Tratamiento microscópico de la transferencia electrónica	21
1.2.1.3 Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos $b$ y $\alpha$	29
1.2.2 Fenómenos de transporte de masa	32
1.3 Reactividad y estructura electrónica de los materiales con actividad catalítica	35
1.3.1 Superficie cristalográfica	35
1.3.2 Estructura electrónica de superficies metálicas	37
1.3.3 Adsorción de metales con electrones "d"	41
1.4 Usos y aplicaciones de la electrocatálisis	43
1.5 Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	45
1.5.1 Mecanismos de la RRO	48
1.5.2 Electrocatalizadores para la RRO	56
1.5.2.1 Electrocatalizadores de Pt metálico y aleaciones de Pt	57
1.5.2.2 Electrocatalizadores de Pd metálico y aleaciones de Pd	64
1.5.2.3 Electrocatalizadores de Calcogenuros de metales de transición	66
1.5.2.4 Electrocatalizadores de Macrociclos de metales de transición	69



---

1.5.2.5 Electrocatalizadores de Carburos y Nitruros de metales de transición	69
1.5.2.6 Electrocatalizadores de otros materiales	70
1.5.2.7 Electrocatalizadores Nanométricos	71
<b>CAPITULO 2. Desarrollo experimental</b>	
2.1 Síntesis de materiales	74
2.2 Caracterización estructural	76
2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	76
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	77
2.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	78
2.3 Evaluación electroquímica	79
2.3.1 Preparación de electrodos de trabajo	79
2.3.2 Montaje electroquímico	80
2.3.3 Activación de materiales	81
2.3.4 RRO	82
<b>CAPITULO 3. Resultados y Discusión</b>	
3.1 Síntesis de los materiales electrocatalíticos	85
3.2 Caracterización de los materiales por Difracción de Rayos X (DRX)	86
3.3 Caracterización de los materiales por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	92
3.3.1 Análisis elemental por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)	99
3.4 Caracterización de los materiales por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	103
3.5 Evaluación electroquímica	106
3.5.1 Electrocatalizadores de Ru-X (X=Se,Mo,W,Sn)	106
3.5.1.1 Activación de los materiales	106
3.5.1.2 Capacitancia	110
3.5.1.3 RRO	114
3.5.1.4 Determinación de los parámetros cinéticos a 25 °C	119
3.5.1.4 A Determinación del número de electrones transferidos	120
3.5.1.4 B Determinación del orden de reacción	123
3.5.1.4 C Pendiente de Tafel	125
3.5.2 Electrocatalizadores de Ru-X-Pt (X=Se,Mo,W,Sn)	131
3.5.2.1 Activación de los materiales	131

---



---

3.5.2.2 RRO	133
3.5.2.3 Determinación de los parámetros cinéticos a 25 °C	136
3.5.2.3 A Determinación del número de electrones transferidos	136
3.5.2.3 B Determinación del orden de reacción	138
3.5.2.3 C Pendiente de Tafel	140
3.5.3 Dependencia de $\alpha$ y $\beta$ con la temperatura	145
3.5.4 Energía aparente de activación	152
<b>CONCLUSIONES</b>	159
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	162
<b>ANEXO A</b>	173
<b>ANEXO B</b>	181



---

## RESUMEN

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es un proceso electroquímico que ha recibido gran atención debido a su importancia, tanto desde el punto de vista fundamental como tecnológico. Dado que su mecanismo de reacción es complejo y su cinética lenta, se requiere del desarrollo de nuevos electrocatalizadores más eficientes, que faciliten la transferencia de electrones, que sea buenos adsorbedores de oxígeno y que posean una mayor cantidad de sitios activos. En este trabajo, se sintetizaron por la técnica de aleado mecánico de alta energía a diferentes tiempos de molienda, catalizadores del tipo RuX y RuXPt (X=Se,Mo,W,Sn) obteniéndose partículas y aglomerados de partículas de tamaño nanométrico y con buenas características estructurales, siendo 40 h el tiempo óptimo de molienda. La actividad electrocatalítica se evaluó por medio de la técnica de Electrodo Disco Rotario en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y a una temperatura ambiente. Del análisis convencional de las pendientes de Tafel se determina, un orden de reacción de uno, respecto a la RRO, a través de una transferencia multielectrónica global de 4e<sup>-</sup> para la formación de agua. Los parámetros cinéticos en función de la temperatura muestran que la contribución entálpica es despreciable en los sistemas analizados y que el factor entrópico influye mayoritariamente en el valor final de la transferencia de carga global, siendo este, el factor determinante en la actividad de estos materiales. La actividad electrocatalítica de los materiales es: Ru-Se-Pt > Ru-Sn-Pt > Ru-Se > Ru-Mo-Pt > Ru-Mo > Ru-W-Pt > Ru-Sn > Ru-W.



---

## ABSTRACT

The oxygen reduction reaction (ORR) is an electrochemical process that has received considerable attention because of its importance, both from the standpoint of fundamental and technological. Since the reaction mechanism is complex and slow kinetics, requires the development of new electrocatalysts more efficient, to facilitate the transfer of electrons, which is good oxygen adsorbers and having a greater number of active sites. In this work, were synthesized by high-energy mechanical alloying technique for different times of milling, RuX and RuXPt (X = Se, Mo, W, Sn) catalysts to obtain nanometer sized particles with good structural features, being 40 h the optimal time of grinding. The electrocatalytic activity was assessed by the Rotary Disc Electrode technique in a solution of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and a room temperature. Conventional analysis of Tafel slopes determines a reaction order of one with respect to the RRO, through a global multielectron transfer 4e<sup>-</sup> for the formation of water. The kinetic parameters depending of the temperature show that the enthalpic contribution is negligible in all the systems analyzed, and that the entropic factor mainly influences the final value of the global charge transfer, being the determining factor in the activity of these materials. The order of the electrocatalytic activity is: Ru-Se-Pt > Ru-Sn-Pt > Ru-Se > Ru-Mo-Pt > Ru-Mo > Ru-W-Pt > Ru-Sn > Ru-W.



---

---

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Condiciones de molienda para la síntesis de los sistemas Ru-Mo, Ru-Se, Ru-W y Ru-Sn.	75
2	Tamaño de cristalita de los diferentes sistemas determinado mediante la Ecuación de Scherrer.	92
3	Características estructurales y morfológicas de los sistemas a diferentes tiempos de molienda.	98
4	Composición química del sistema Ru-Se a 40 h de molienda determinada por EDS.	100
5	Composición química del sistema Ru-Mo a 40 h de molienda determinada por EDS.	101
6	Composición química del sistema Ru-W a 40 h de molienda determinada por EDS.	102
7	Composición química del sistema Ru-Sn a 40 h de molienda determinada por EDS.	103
8	Capacitancia de la doble capa.	114
9	Corrientes cuasilímite de difusión a diferentes tiempos de molienda y diferentes velocidades de rotación.	123
10	Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con los electrocatalizadores sintetizados en $H_2SO_4$ 0.5 M a $25^\circ C$ .	129
11	Corrientes límite de difusión a diferentes velocidades de rotación.	138
12	Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrocatalizadores con Pt en $H_2SO_4$ 0.5 M a $25^\circ C$ .	143
13	Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores en función de la temperatura y contribuciones entálpicas y entrópicas al coeficiente de transferencia.	152
14	Energía aparente de activación.	155



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1	Representación esquemática de la interfase metal/solución. $x_1$ y $x_2$ son el espesor del plano interno y externo de Helmholtz y $\phi_1$ y $\phi_2$ los potenciales generados.	12
2	La doble capa electroquímica.	13
3	Curva corriente- sobrepotencial para una reacción electroquímica.	16
4	Efecto del valor de la densidad de corriente de intercambio, $i_0$ , en el sobrepotencial de activación requerido para obtener una corriente faradéica.	19
5	Efecto del potencial aplicado en la energía de activación de una reacción de transferencia de carga.	20
6	Transferencia electrónica entre un electrodo y un par redox en solución vía efecto túnel a través de una barrera de energía en la interfase.	23
7	a) Frontera de fase entre el electrodo y un ion b) Perfil de energía en la frontera de fase $E$ .	24
8	Curvas de solvatación de las especies reducidas y oxidadas.	26
9	Tunelaje de un electrón entre dos fases separadas por vacío.	28
10	Posición de los estados vacantes y ocupados en el electrodo y en el electrolito.	30
11	Las energías de los orbitales moleculares dependen del grado de traslapamiento de los orbitales atómicos y la energía del enlace depende del grado de ocupación del orbital.	38
12	Densidad de estados (DOS) simplificado mostrando los electrones deslocalizados en las bandas-s y los más localizados en la banda $d$ .	39
13	Diagramas esquemáticos de densidad de estados en un metal (a) y semiconductor (b).	41
14	Diagrama de energía para la adsorción de un átomo sobre un metal- $d$ .	43
15	Rutas diferentes para la RRO en electrolito ácido.	47
16	Modelos propuestos para la reducción de oxígeno en electrólitos acuosos. (a) Modelo de Damjanovic, (b) Modelo de Wroblowa, (c) Modelo de Appleby y Savy, (d) Modelo de Zurilla y (e) Modelo de Bagotsky.	51
<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>



17	Esquema general de Anastasijevic de la reducción de oxígeno en medio ácido.	51
18	a) Modelo de Griffiths; b) Modelo de Pauling; c) Modelo de Puente y sus posibles mecanismos de reacción para la RRO en medio ácido.	53
19	Gráfica tipo volcán para reducción de oxígeno en $H_3PO_4$ al 85% a $-0.46V$ vs calor latente sublimación del metal, $L_s$ .	60
20	Gráfica tipo volcán para reducción de oxígeno en $H_3PO_4$ al 85% a $-0.46V$ vs entalpía enlace del M-O del adsorbato, según el modelo de Pauling.	61
21	(a) Molino Spex 8000 (b) Contenedores de acero grado herramienta (c) Bolas de zirconio y (d) Bolas de acero.	76
22	Difractómetro D8 FOCUS BRUKER AXS.	77
23	Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6300.	78
24	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2000-FXII.	78
25	Electrodo de trabajo con tinta del electrocatalizador.	80
26	Montaje de la celda electroquímica.	81
27	Potenciostato/Galvanostato Autolab 30 y PC.	82
28	Electrodo Disco Rotatorio.	82
29	Baño isotérmico acoplado a la celda electroquímica.	84
30	a) Patrones de DRX para el sistema Ru-Se, b) Zoom del sistema Ru-Se, a 0, 20 y 40 h de molienda.	88
31	a) Patrones de DRX para el sistema Ru-Mo, b) Zoom del sistema Ru-Se a 0, 20 y 40 h de molienda.	89
32	Patrones de DRX para el sistema Ru-W a 0, 20 y 40 h de molienda.	90
33	Patrones de DRX para el sistema Ru-Sn a 0, 20 y 40 h de molienda.	91
34	Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-Se a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.	94
35	Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistemas Ru-Mo a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.	95
36	Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-W a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.	96



<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
37	Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-Sn a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.	97
38	Espectro de EDS para el sistema Ru-Se a 40 h de molienda.	100
39	Espectro de EDS para el sistema Ru-Mo a 40 h de molienda.	101
40	Espectro de EDS para el sistema Ru-W a 40 h de molienda.	102
41	Espectro de EDS para el sistema Ru-Sn a 40 h de molienda.	103
42	Imágenes de MET del sistema Ru-Se a 40 h de molienda, a) Patrón de Difracción, b) Inserto de la zona de análisis del patrón de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro.	104
43	Imágenes de MET del sistema Ru-Mo a 40 h de molienda, a) Patrón de Difracción, b) Inserto de la zona de análisis del patrón de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro.	105
44	Voltamperogramas cíclicos de todos los sistemas sintetizados en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado de N <sub>2</sub> y $\nu=50\text{ mV s}^{-1}$ a 20 h y 40 h de molienda.	108
45	Voltamperograma cíclico de todos los sistemas a 40 h de molienda y a diferentes velocidades de barrido en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y capacitancia en función del área del electrodo.	112
46	Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Se a 20 h y 40 h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y $\nu=5\text{ mV s}^{-1}$	116
47	Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Mo a 20 y 40 h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y $\nu=5\text{ mV s}^{-1}$ .	117
48	Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-W a 20 y 40 h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y $\nu=5\text{ mV s}^{-1}$ .	118
49	Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Sn a 20 y 40 h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y $\nu=5\text{ mV s}^{-1}$ .	119
50	Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de los electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 20 y 40 h de molienda.	121
51	Orden de reacción del electrodo de Ru-Se y Ru-Mo a diferentes potenciales a 20 y 40 h de molienda.	124
52	Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Se a 20 y 40h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	127
53	Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Mo a 20 y 40h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	128



<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
54	Pendientes de Tafel sobre electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	130
55	Voltamperograma cíclico de a) Ru-Se-Pt/Ru-Se 40 h y b) Ru-Sn-Pt/Ru-Sn 40 h en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M saturado de N <sub>2</sub> y $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ .	132
56	Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M y $v=5 \text{ mV s}^{-1}$ .	135
57	Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica para Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt.	137
58	Orden de reacción del electrodo de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt a diferentes potenciales.	139
59	Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	141
60	Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda, Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	144
61	Pendientes de Tafel de la RRO sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt, a dif temperaturas en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	147
62	Pendientes de Tafel (b) como función de la temperatura de la RRO sobre diferentes electrodos.	149
63	Coeficiente de transferencia de carga, $\alpha$ , como función de la temperatura para la RRO sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	150
64	Gráfica de Conway obtenida del inverso de la pendiente de Tafel contra el inverso de la temperatura de la RRO, sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M.	151
65	Gráfico tipo Arrhenius de los electrocatalizadores de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt para la RRO.	154
A.1	Ilustración del proceso de aleado mecánico en una mezcla de polvos metálicos. (a) Al comienzo de la molienda. (b) Después de algunas coaliciones a un tiempo t.	174
A.2	Etapa inicial del proceso de AM.	178
A.3	Etapa intermedia del proceso de AM.	179
A.4	Etapa final del proceso de AM.	180
B.1	Perfil potencial-tiempo usado en: (a) Voltamperometría de barrido lineal y (b) Cíclica.	185
B.2	Voltamperograma típico de barrido lineal para un sistema reversible a 25°C.	187
B.3	Voltamperograma cíclico para un sistema reversible.	188
B.4	Estructura y perfil hidrodinámico del EDR.	189
B.5	Forma de las curvas de polarización en un EDR.	194



---

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in situ*, por lo tanto, la catálisis es una rama de la cinética química. En las reacciones químicas homogéneas, se emplean diversos catalizadores para disminuir la energía de activación de la reacción y así aumentar la velocidad de la misma, mientras que en reacciones heterogéneas en donde existe una interfase electrodo/electrolito, se emplean electrocatalizadores para aumentar la corriente de intercambio, los cuales pueden estar adsorbidos sobre el electrodo o estar en solución.<sup>[1]</sup> En la catálisis heterogénea, se llevan a cabo las siguientes etapas de forma consecutiva: Difusión de reactivos a la superficie, adsorción de los reactivos, reacción de superficie, desorción de los productos y difusión de los productos hacia la fase fluida. La difusión tanto de los reactivos como de los productos, son las etapas rápidas, mientras que la adsorción, reacción y desorción pueden ser las etapas limitantes del proceso.

Por lo tanto, la determinación de los parámetros cinéticos es importante desde muchos puntos de vista, por ejemplo, la determinación de los órdenes de reacción respecto a los reactivos y productos es esencial para establecer el mecanismo de reacción cuyo conocimiento es indispensable para optimizar al catalizador. Otro parámetro cinético importante, es la energía de activación, que da información del efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción <sup>[1]</sup>.



Los electrodos deben presentar no solo una óptima actividad catalítica para la reacción de interés, sino que también requieren de otras características adicionales, como por ejemplo, presentar baja actividad catalítica para reacciones que compitan con la reacción principal, ser viables desde el punto de vista económico para su uso en mayor escala, así como factores estructurales específicos para su diseño.<sup>[1]</sup>

Existen muchas reacciones importantes en la tecnología electroquímica que son catalizadas por especies adsorbidas, entre ellas destacan la producción de hidrógeno, oxígeno y cloro, así como en la generación y almacenamiento de energía limpia, barata, segura y eficiente lo que ha derivado en el desarrollo de la electrólisis del agua, de las pilas de combustible y en las baterías.

La reacción de reducción de oxígeno, RRO, es una reacción interesante debido a que es un buen ejemplo de una reacción electrocatalítica que muestra gran sensibilidad hacia la superficie del electrodo y la presencia de otras especies adsorbidas. Se han realizado diversos para investigar los efectos de los diferentes materiales del electrodo, diferentes fases cristalinas y arreglos geométricos, propiedades superficiales y electrónicas (función trabajo, banda "d" característica) y la influencia de los diferentes electrolitos para comprender la complejidad de su mecanismo de reacción, su cinética lenta y su pronunciada irreversibilidad.<sup>[2]</sup>

Así mismo, la RRO ha sido ampliamente estudiada debido a sus variadas aplicaciones, por ejemplo, participa en procesos



industriales como en la electrodeposición de Zn, Cu, Co y Ni; en la producción de Zn y Co; en el proceso de cromado y en la corrosión de los metales como el acero, en presencia de aire en donde la reducción de oxígeno necesita un potencial lo suficientemente positivo para producir una película pasiva sobre metales ferrosos la cual inhibe el proceso de corrosión.<sup>[3]</sup> Desde el punto de vista ambiental, la reacción es importante ya que se lleva a cabo en el cátodo de las pilas de combustible, siendo el Pt, hasta el momento, el mejor electrocatalizador para esta reacción debido a su alta actividad y estabilidad en medio ácido, sin embargo, se calcula que la cantidad de platino existente en el planeta no cubrirá las necesidades que se tendrán en el futuro.<sup>[4]</sup> Actualmente, los proveedores mundiales de platino, Sudáfrica, Zimbawe, Estados Unidos y Rusia establecieron que las reservas probables de platino son suficientes para abastecer por hasta 40 años la demanda mundial,<sup>[5]</sup> por tanto, existen al menos tres propuestas de solución al problema de abasto de Pt como electrocatalizador: 1. Disminuir la cantidad de Pt presente en el material electrocatalítico, dispersándolo en materiales de soporte como el carbón Vulcan, 2. Disminuir la cantidad de Pt presente en el electrocatalizador, mediante la formación de aleaciones binarias o terciarias con actividad catalítica hacia la RRO.<sup>[5,6]</sup> 3. Utilizar electrocatalizadores distintos al Pt para dispositivos que no requieran alta potencia para operar.<sup>[6,7]</sup>

Los materiales más estudiados en el desarrollo de electrocatalizadores sin Pt, son el Os, Pd, Ru y sus aleaciones. El Ru es un elemento especialmente estudiado ya que por si solo presenta



buena actividad hacia la RRO y en sus aleaciones esta actividad se incrementa la transferencia de electrones de las partículas del catalizador al oxígeno, alterándose de la superficie del catalizador.<sup>[8,9]</sup>

Otro factor importante en las investigaciones, es el tamaño de las partículas del catalizador, demostrándose que los materiales de tamaño nanométrico ofrecen un alto desempeño debido a la mayor área activa que presentan, sin embargo, la actividad electrocatalítica de los materiales no solo depende del tamaño de la partícula, sino también de la naturaleza del soporte y del método de preparación; existen varios métodos de síntesis tales como, sol-gel, sputtering, pirolisis química entre otros, si embargo, uno de los métodos de preparación de este tipo de electrocatalizadores, que permite obtener materiales de tamaño nanométrico con buenos resultados para los procesos de reducción de oxígeno, es el aleado mecánico<sup>[10]</sup>; este método, aprovecha el fenómeno fusión-fractura de partículas sólidas en un mezclado de alta energía, obteniéndose un material totalmente uniforme (povos ultrafinos) a bajas temperaturas (máximo 300°C), además, permite obtener, grandes cantidades de material con alto rendimiento y bajos costos de producción, generación de subproductos mínima y flexibilidad operativa<sup>[11]</sup>. En este campo, la metodología del aleado mecánico ha sido poco explorada, preparándose únicamente electrocatalizadores anódicos de Pt-Ru<sup>[12,13]</sup> y electrocatalizadores para la RRO de Ru<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>,<sup>[14]</sup> Ni<sub>59</sub>Nb<sub>40</sub>Pt<sub>0.6</sub>Ru<sub>0.4</sub><sup>[15]</sup> y CoNi<sup>[16]</sup> con buena respuesta electrocatalítica.



Por tanto, el trabajo de investigación aquí presentado se enfoca a la demostrar que el aleado mecánico como método de síntesis, es una técnica confiable para la obtener electrocatalizadores nanoparticulados bi- y trimetálicos del tipo Ru-M y Ru-M-Pt donde (M = Se, Mo, W y Pt) con las características físicas y morfológicas de un buen electrocatalizador y buenas propiedades electrocatalíticas para el proceso de reducción de oxígeno.

En el primer capítulo de esta tesis, se presentan los fundamentos teóricos de electrocatálisis, la termodinámica y cinética de la RRO. En el capítulo segundo se incluye, el desarrollo experimental, con la metodología de la síntesis, la caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados, la preparación de los electrodos y la evaluación electroquímica de éstos. En el capítulo tres se presentan los resultados obtenidos de la caracterización física y morfológica por cada una de las técnicas empleadas y los resultados de la evaluación electroquímica de los materiales sintetizados como electrocatalizadores para la RRO, incluyendo los parámetros cinéticos y termodinámicos. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas en este trabajo y en los anexos, se describen de manera general, las técnicas de síntesis, caracterización y evaluación electroquímica empleadas en el desarrollo del trabajo.



---

## CAPITULO 1

### GENERALIDADES

Los procesos catalíticos desempeñan un papel muy importante en el conocimiento científico, desarrollo tecnológico e industrial, y por ende, económico de las sociedades contemporáneas. Basta decir que el impacto económico mundial de estos procesos está calculado en cinco mil millones de dólares anuales.<sup>[17]</sup> Comprender la relación entre la estructura molecular y las propiedades de los catalizadores es el reto que enfrenta la ciencia de la catálisis en todas sus facetas.<sup>[18]</sup>

Es frecuente observar que las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en interfases metal/electrolito en muchas ocasiones no ocurren al potencial termodinámico del sistema, o bien, su velocidad de reacción es muy lenta. Sin embargo, si se emplean otros metales o superficies modificadas, la velocidad de reacción se incrementa en gran medida.

En una reacción química heterogénea, un componente del sistema electroquímico de reacción puede actuar como catalizador. La acción del electrocatalizador puede ser debida a modificaciones en la estructura o composición química de la superficie del electrodo, o a la presencia de alguna especie en el electrolito. Los efectos estructurales pueden estar asociados a variaciones en el estado electrónico o ser de naturaleza geométrica: planos cristalinos, clústeres, aleaciones y defectos superficiales, entre otros.



Las reacciones electroquímicas están relacionadas con la transferencia de carga eléctrica a través de la interfase electrodo/electrolito. Los portadores de carga son los iones en la solución y los electrones en el metal. En el caso de los iones, la superficie del electrodo en ocasiones está cambiando continuamente, bien sea por el depósito de iones en la superficie del electrodo, o bien por la disolución del material del electrodo. Los aditivos que se agregan al electrolito y que no se consumen durante la reacción pueden incrementar la velocidad de transferencia de los iones. Por ejemplo, pequeñas cantidades de especies orgánicas o inorgánicas pueden acelerar la disolución o el depósito de los metales. El catalizador provee a los electrones como portadores de carga y estos pueden ser consumidos o generados en la reacción neta. La superficie del electrodo permanece sin cambio después de que la reacción haya alcanzado el estado estacionario.

A diferencia de la catálisis heterogénea, la fuerza impulsora de una reacción de electrodo no está solo controlada por parámetros tales como la concentración, presión y temperatura, sino también por fuerzas eléctricas las cuales afectan al proceso de transferencia de carga a través de la interfase. Estas fuerzas eléctricas están relacionadas con el potencial de electrodo, el cual se puede modificar en una celda electroquímica mediante la aplicación de un potencial externo. Un cambio en el potencial conduce a un cambio en la estructura electrónica, por ejemplo, un cambio en la función trabajo. Estudios recientes han demostrado que la velocidad de una reacción química heterogénea también puede ser influenciada por el cambio en el potencial (función trabajo) del catalizador.<sup>[19]</sup> Este fenómeno se denomina Modificación Electroquímica no-Faradaica de la Actividad Química (NEMCA).



La relación entre la electrocatálisis y la catálisis de una reacción química heterogénea está dada por el efecto de la adsorción y/o quimisorción de reactantes o intermediarios sobre la velocidad del proceso. Por ejemplo, el hidrógeno molecular adsorbido sobre la superficie metálica puede ser disociado en dos átomos de hidrógeno atómico reactivo. La energía necesaria para el rompimiento del enlace está dada por el calor de adsorción. Esta primera etapa en la catálisis de la reacción del hidrógeno toma lugar como una reacción heterogénea en la interfase gas/metal, tal como en una reacción electrocatalítica en la interfase electrolito/electrodo.

### **1.1 ELECTROCATALISIS: Historia y desarrollo**

La palabra catálisis se deriva del griego: kata (abajo) y lyein (aflojar, ayudar o facilitar) fue usada por primera vez por Berzelius en 1835. Este término agrupa al conjunto de procedimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. Bajo tal condición, la catálisis es una rama de la cinética química. De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible dividir la catálisis en:

a) Catálisis homogénea: Donde todas las especies cinéticamente activas, incluyendo al catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. En esta clasificación se incluyen los reactivos en fase gaseosa y los catalizadores en fase líquida. Debido a la solubilidad del gas, la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido.



b) Catálisis heterogénea: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta a menudo sólida. Existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Dentro de la catálisis heterogénea, se encuentra la "electrocatalisis" que según Bockris,<sup>[20]</sup> es la aceleración de una reacción electródica por una sustancia la cual no es consumida en la reacción total, o según Appleby,<sup>[21]</sup> es el estudio de las reacciones catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interfase electrolito/catalizador; por lo que una definición concreta de electrocatalisis sería: la determinación de la cinética de una reacción electroquímica en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura.<sup>[22]</sup>

La electrocatalisis, constituye una fuente de información de las reacciones heterogéneas multielectrónicas que implican especies reactivas y productos que transfieren sus electrones en la interfase del electrodo (catalizador, que aporta sitios para la adsorción de intermediarios/solución electrocatalítica), que tiene la función de proveer un camino energéticamente favorable para la reacción. En la electrocatalisis, se varía la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interfase electrodo/solución que determina junto con otros parámetros, la velocidad de los procesos de transferencia de carga. La cinética del proceso electrocatalítico está determinada en alto grado por la estructura de la doble capa electroquímica.



La estructura de la interfase electrocatalítica depende de las interacciones entre la superficie del electrocatalizador y los componentes de la solución electrocatalítica como son, el solvente, moléculas neutras presentes en solución y los iones. Cuando la interacción es intensa, el electrocatalizador puede recubrirse con átomos quimisorbidos, ya sea sin transferencia de carga (adsorción) o mediante procesos de transferencia de carga (electroadsorción). El espesor del recubrimiento superficial varía desde una monocapa hasta multicapas de material adsorbido, por lo tanto, para encontrar una explicación de la actividad catalítica de las sustancias, se deben examinar las propiedades de la superficie más que las del seno del material.

Las características de un átomo en la superficie son que éste tiene menos átomos vecinos que el átomo en el interior o en el seno del material. Esta coordinación no saturada es la razón por la cual las propiedades electrónicas y vibracionales, y algunas veces las posiciones cristalográficas de los átomos en la superficie, difieren de la de los átomos en el seno del material. La mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

Experimentos a nivel microscópico en interfases: sólido/gas o sólido/líquido, han recibido gran atención en la última década. La reacción con los sitios de superficie y su reactividad hacia el aducto en la interfase electrodo/solución electrolítica, E/SE, puede dar lugar a la formación de complejos de superficie.<sup>[23,24]</sup>



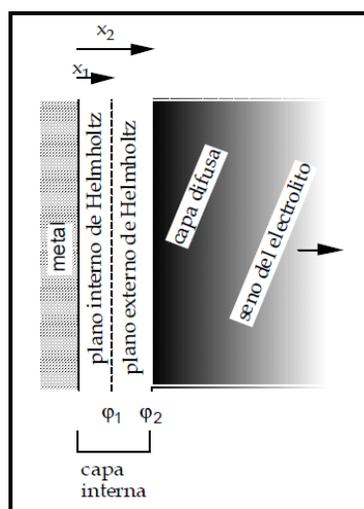
La oxidación del agua, la reducción del dióxido de carbono, la reducción del oxígeno molecular y la oxidación de alcoholes son algunos procesos relevantes de interés tecnológico para el desarrollo de sistemas de energías sustentables como generadores electroquímicos tales como las pilas de combustible.

### **1.1.1 Interfase Electrodo/Electrolito**

Dado que la electrocatálisis depende de la estructura de la doble capa electroquímica, es conveniente describir en que consiste este modelo: [25] los metales y semiconductores pueden ser el material del electrodo, y varias clases de conductores iónicos, sólidos y líquidos, pueden ser utilizados como electrolito. En la física del estado sólido, una condición importante para el estado de equilibrio, es que la posición del nivel de Fermi en las dos fases sea igual, recordando que la energía de Fermi es la energía cinética de los electrones en los estados ocupados más altos, en tanto que, el nivel de Fermi se refiere a la energía total de estos electrones respecto a una referencia externa de energía. [26] Cuando un electrolito redox está en contacto con un conductor electrónico, el concepto de nivel de Fermi es equivalente al potencial electroquímico de la interfase formada. Una representación esquemática de un metal en contacto con un electrolito no muy concentrado se ve en la Figura 1.

Entre el metal y el seno del electrolito se desarrolla una doble capa. [27] Se puede suponer que ésta se divide en una capa interna la cual consiste de un plano interno (PIH) y un plano externo (PEH). Una capa difusa se encuentra más allá del PEH.

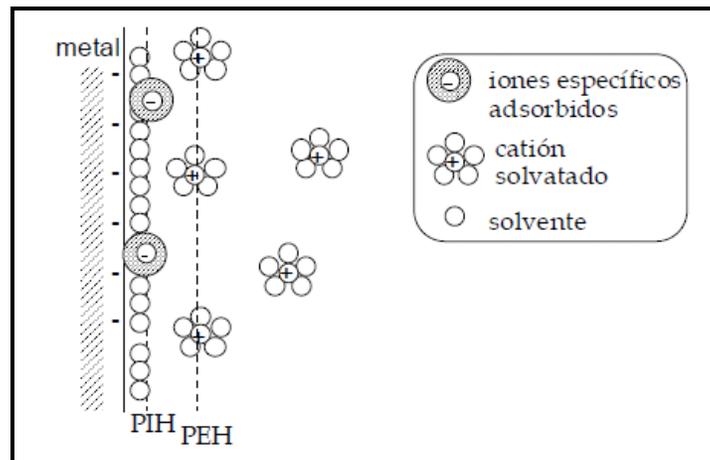
Los iones solvatados en el electrolito se acercan al electrodo solamente hasta el plano externo de Helmholtz. Si los iones interactúan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en el plano interno de Helmholtz. Un esquema de esta situación se presenta en la Figura 2.



**Figura 1. Representación esquemática de la interfase metal/solución.  $x_1$  y  $x_2$  son el espesor del plano interno y externo de Helmholtz y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  los potenciales generados<sup>[25]</sup>.**

Junto a la superficie metálica, solamente el agua y los iones adsorbidos específicamente están presentes formando el plano interno de Helmholtz.<sup>[28]</sup> La posición del acercamiento más próximo a la superficie por los iones que retienen su capa de solvatación completa, demarca el plano exterior de Helmholtz. Modelos recientes de la interfase metal/electrolito enfatizan las propiedades cuánticas de los electrones del metal en la interfase al describir el plano metálico, no como una frontera bien delimitada, sino como aquella con electrones que tienen un cierto “spill-over” o extensión hacia el electrolito.<sup>[29]</sup>

Esto crea una carga positiva parcial en el metal y una carga negativa parcial en el electrolito.



**Figura 2. La doble capa electroquímica<sup>[25]</sup>.**

Los dos parámetros más importantes que se involucran son la densidad de carga superficial ( $\sigma$ ) y el potencial eléctrico ( $\phi$ ).<sup>[30]</sup> Esto se aplica tanto al electrodo como al electrolito, aunque el origen de la presencia de cargas y diferencias de potenciales es muy diferente en las dos fases. Ambas cantidades  $\sigma$  y  $\phi$  no son medibles de forma directa, sin embargo, el parámetro  $C$  que relaciona ambas cantidades puede medirse y se le conoce como capacidad diferencial, definida como  $C = d\sigma / d\phi$ , y es experimentalmente accesible bajo ciertas condiciones.

## 1.2 CINÉTICA DEL ELECTRODO

La electrocatálisis entonces, depende de los fenómenos que se llevan a cabo en la interfase electrodo/electrolito. La región interfacial entre dos fases de distinta composición se caracteriza por la presencia de fuerzas anisotrópicas o multidireccionales, y si existen involucradas especies



cargadas, habrá una distribución no homogénea de cargas eléctricas que darán como resultado la aparición de una diferencia de potencial entre el electrolito y el electrodo, dentro de la zona denominada doble capa eléctrica. Si no existen factores externos (flujos iónicos no controlados, campos eléctricos y magnéticos, entre otros) la anisotropía de fuerzas y las cargas electrostáticas presentes en la interfase, resultan en la acumulación o carencia de determinadas especies en ésta, respecto al seno de la solución (adsorción).<sup>[31-34]</sup> Dependiendo del potencial eléctrico en la interfase se obtienen corrientes capacitivas o corrientes farádicas.

Las primeras se producen por el rearrreglo físico de los iones en la doble capa mientras que las corrientes farádicas se observan con el tiempo debido a los cambios químicos en los estados de oxidación de las especies electroactivas presentes en la solución. Las corrientes farádicas son una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica que ocurre sobre la superficie del electrodo.

La velocidad de reacción depende fundamentalmente de 2 factores: 1) la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución, o a la inversa, proceso conocido como transferencia de electrones, y 2) la velocidad con la que las especies llegan y se alejan del electrodo hacia el seno de la solución o viceversa, proceso conocido como transporte de masa.<sup>[35]</sup>

### **1.2.1 Transferencia de electrones**

El estudio de la actividad electrocatalítica de cualquier material involucra un estudio cinético de los procesos al electrodo, y se debe determinar la dependencia de la corriente respecto al potencial aplicado en la interfase electrodo/electrolito, dada por la ecuación de Butler y Volver.<sup>[35]</sup>



### 1.2.1.1 Ecuación de Butler-Volmer

Considerando el modelo de transferencia electrónica más sencillo,<sup>[35]</sup> se tiene una especie oxidada  $O$  y la otra reducida  $R$ , las cuales están relacionadas únicamente por la reacción electroquímica:



donde  $v_{red}$  y  $v_{ox}$  son las velocidades de la reacción de reducción y oxidación, respectivamente. La velocidad de reacción del electrodo,  $v$ , se puede expresar en función de la densidad de corriente,  $i$ , de acuerdo con la siguiente relación:

$$i = nFv \quad (2)$$

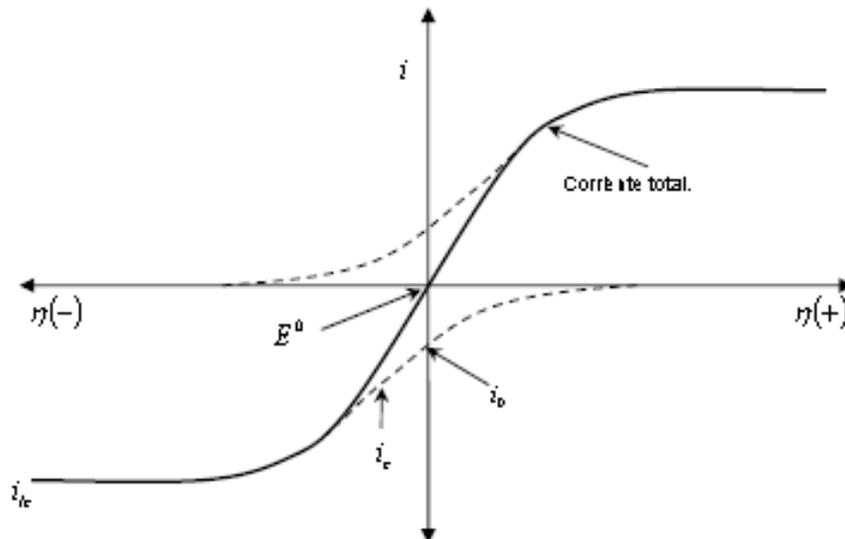
Siendo  $v = v_{red} - v_{ox}$ ,  $n$  el número de electrones transferidos y  $F$  la constante de Faraday. A partir de esta relación, se obtiene la ecuación corriente-sobrepotencial que incluye la transferencia de carga y transporte de masa:<sup>[36]</sup>

$$i = i_0 \left[ \frac{C_{ox}(0,t)}{C_{ox}^*} e^{-\alpha F \eta / RT} - \frac{C_{red}(0,t)}{C_{red}^*} e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right] \quad (3)$$

Donde  $C_{ox}(0,t)$  y  $C_{red}(0,t)$  son las concentraciones de las especies redox en la superficie del electrodo,  $C_{ox}^*$  y  $C_{red}^*$  son las concentraciones de las especies redox en el seno de la solución,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura de operación,  $i_0$  es la corriente de intercambio, que representa los electrones transferidos en la interfase electrodo-electrolito al equilibrio,  $\eta$  es el sobrepotencial que se define como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de

equilibrio de la reacción en estudio, y  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia electrónica que mide la simetría de la curva de energía libre en el estado de transición durante la transferencia de un electrón.

En la Figura 3, se presenta de forma gráfica la ecuación 3. La curva sólida muestra la corriente total ( $i_c + i_a$ ), y las líneas punteadas muestra cada una de las corrientes individuales, esto es la corriente catódica,  $i_c$  y la corriente anódica,  $i_a$ . En la zona cercana al potencial de equilibrio, la corriente se incrementa rápidamente debido a que domina el factor exponencial. Mientras que a grandes sobrepotenciales, la corriente alcanza un valor constante debido a que la corriente está limitada por la transferencia de masa.



**Figura 3. Curva corriente- sobrepotencial para una reacción electroquímica [35].**

Si se tienen condiciones tales que  $C_{ox}/C_{ox}^*$  y  $C_{red}/C_{red}^*$  estén cerca de la unidad, la ecuación 3 puede expresarse de la siguiente forma:

$$i = i_0 \left[ e^{-\alpha F \eta / RT} - e^{(1-\alpha) F \eta / RT} \right] \quad (4)$$



Esta ecuación se conoce como la ecuación de Butler-Volmer y se considera una ecuación fundamental para describir la transferencia electrónica, ya que relaciona los principales parámetros cinéticos a partir de los cuales se pueden establecer mecanismos de reacción y velocidades de transferencia electrónica. Para valores grandes de  $\eta$  (negativos o positivos), uno de los dos términos entre corchetes de la ecuación 4 se vuelve despreciable. Así, cuando  $\eta$  es grande y negativo, el proceso parcial catódico predomina sobre el anódico, en este caso,  $\exp(-\alpha F\eta/RT) \gg \exp[(1-\alpha)F\eta/RT]$  y la ecuación 4 se transforma en:

$$i = i_0 e^{-\alpha F\eta/RT} \quad (5)$$

La cual muestra la relación exponencial existente entre el sobrepotencial  $\eta$  y la velocidad de reacción de electrodo expresada por  $i$ . Si se linealiza la ecuación 5, el sobrepotencial queda en función de la densidad de corriente:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i \quad (6)$$

Esta relación ya había sido desarrollada empíricamente por Tafel en 1905:

$$\eta = a - b \log i \quad (7)$$

donde las constantes empíricas  $a$  y  $b$  se identifican como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0 = b \log i_0 \quad (8)$$



$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (9)$$

donde  $b$  es la pendiente de Tafel y  $a$  es el valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente, dependiendo de  $i_o$  y  $b$ .

A bajos sobrepotenciales, cuando la transferencia electrónica es dominante, la ecuación de Tafel permite caracterizar microscópicamente la cinética de una reacción de electrodo, evaluando  $i_o$ ,  $b$  y  $\alpha$ .

Para entender claramente la ecuación de Tafel, se dará el concepto de cada uno de los parámetros involucrados:

#### 1) Sobrepotencial ( $\eta$ )

Es la diferencia que existe entre el potencial aplicado,  $E$ , y el potencial reversible,  $E_r$ :

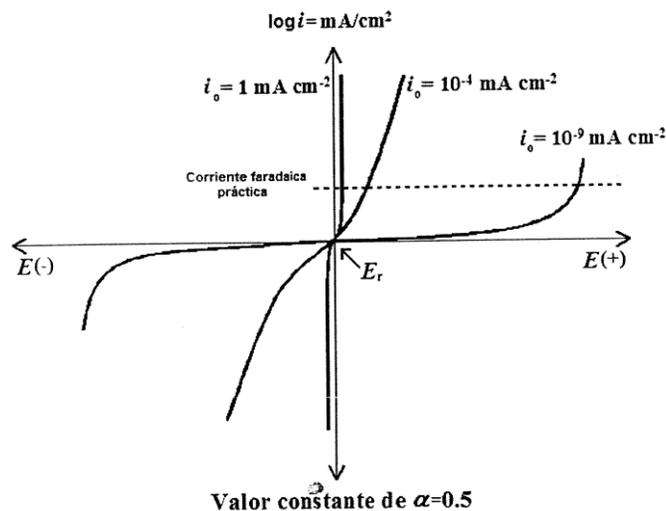
$$\eta = E - E_r \quad (10)$$

Esta diferencia es el resultado de diversas causas como, naturaleza irreversible de la reacción, potenciales mixtos debido a la formación de óxidos sobre la superficie del electrodo, carga capacitiva de la doble capa, fenómenos de transporte de masa, entre otros.

#### 2) Corriente de intercambio ( $i_o$ )

Es el intercambio de electrones entre el conductor electrónico y las especies redox, en el potencial de equilibrio. Un valor pequeño de  $i_o$ , indica que se requiere un gran sobrepotencial para alcanzar una

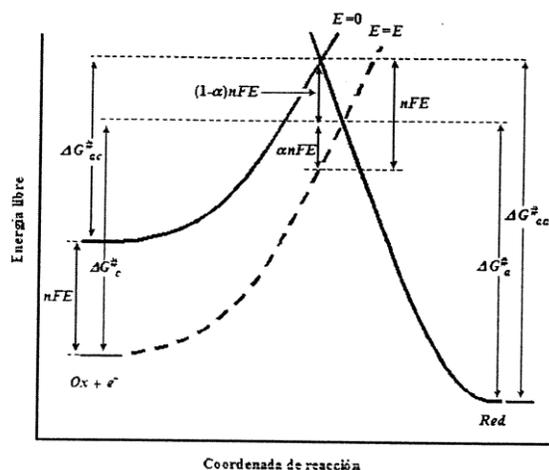
determinada corriente farádica, mientras que un valor mayor de  $i_o$  muestra que con un mínimo sobrepotencial se puede alcanzar la corriente farádica requerida (Figura 4). Usualmente, se emplea más la densidad de corriente de intercambio que la corriente de intercambio, cuando la corriente obtenida experimentalmente se normaliza con respecto al área geométrica del electrodo,  $j_o$ .



**Figura 4. Efecto del valor de la densidad de corriente de intercambio,  $i_o$ , en el sobrepotencial de activación requerido para obtener una corriente farádica.**<sup>[35]</sup>

### 3) Factor de simetría ( $\beta$ ) y Coeficiente de transferencia ( $\alpha$ )

El factor de simetría es un parámetro fundamental que caracteriza la cinética de la reacción de transferencia de carga. Representa el efecto del campo eléctrico sobre la energía de activación, esto es, el efecto del campo eléctrico en acelerar o en retardar el proceso de transferencia de carga, tal como se muestra en la Figura 5. El factor de simetría para una reacción que ocurre en una sola etapa toma valores entre cero y la unidad ( $0 \leq \beta \leq 1$ ), y generalmente se asume un valor igual a 0.5.<sup>[37]</sup>



**Figura 5. Efecto del potencial aplicado en la energía de activación de una reacción de transferencia de carga.**<sup>[35]</sup>

Sin embargo, muchas reacciones involucran la transferencia de  $n$  de electrones que se transfieren en etapas sucesivas, siendo una de estas etapas, la etapa más lenta, y es la que determina la velocidad global de la reacción, conocida como etapa determinante de la velocidad de reacción, EDVR. En este caso, el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , sustituye a  $\beta$ , y este coeficiente de transferencia de carga toma en cuenta no solo el efecto del campo eléctrico en la energía de activación, sino también, el número de etapas anteriores y posteriores a la EDVR, si la EDVR es una reacción química o electroquímica, así como el coeficiente estequiométrico de la EDVR.  $\alpha$  puede tomar valores mayores a la unidad.<sup>[35]</sup>

#### 4) Pendiente de Tafel ( $b$ )

Las líneas de Tafel son herramientas útiles para diagnosticar el mecanismo de reacción, ya que el valor de la pendiente de Tafel (para una reacción en un solo paso) toma valores conocidos para mecanismos



definidos.<sup>[35]</sup> Las pendientes de Tafel permiten extrapolar la región lineal de la respuesta  $E$  vs  $\log i$  hasta el potencial de equilibrio, y de aquí poder obtener el valor de  $i_o$ , asumiendo que el mecanismo de reacción no cambia en el intervalo de potencial de extrapolación. El análisis de las reacciones multietapas se basa en la existencia de la EDVR, con una secuencia de etapas antes y después de esta. Bajo estas condiciones, cualquier mecanismo de reacción propuesto debe presentar una pendiente de Tafel determinada cuyo valor dependerá de los mecanismos de reacción. Se ha observado que  $\alpha$  se incrementa conforme  $b$  disminuye, y a la inversa, lo cual indica que bajas pendientes de Tafel se presentan cuando cierto potencial es mejor aprovechado o transferido hacia la energía de activación, para incrementar la velocidad de reacción. Para tener un efecto electrocatalítico se debe obtener la menor pendiente de Tafel, sin embargo, pendientes menores de  $30 \text{ mV dec}^{-1}$  nunca han sido observadas sistemáticamente, y pudieran ser más bien producto de errores en la experimentación. Una pendiente de Tafel con valor de  $60 \text{ mV dec}^{-1}$  se restringe al Pt, mientras que valores de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  son valores normal sobre materiales distintos al Pt. Valores mayores de pendiente de Tafel indican que el material estudiado tiene propiedades electrocatalíticas menores.

### **1.2.1.2 Tratamiento microscópico de la transferencia electrónica**

La ecuación de Butler-Volmer es muy útil en la práctica pero no permite relacionar la velocidad con la estructura molecular de los reactantes, ni con las características del medio de reacción. El estudio teórico de la transferencia electrónica, inicia con los trabajos de Marcus<sup>[38,39]</sup> quien propuso un modelo en el que los electrones cruzan la barrera energética



entre el electrodo y el electrolito por efecto túnel; este proceso está restringido por la condición de conservación de la energía durante la etapa de transferencia del electrón, además de cumplir con el principio de Franck-Condon.<sup>[40]</sup> Este principio implica que las especies en estado inicial (antes de la transferencia electrónica) y en su estado final (después de la transferencia electrónica) tengan la misma estructura en sus capas de solvatación y en la longitud y ángulos de sus ligandos. Estos componentes estructurales se vuelven similares por las fluctuaciones térmicas para permitir la transferencia electrónica. Estas fluctuaciones controlan la energía de activación de las reacciones redox. La conservación de energía, depende de la energía libre del electrón en el electrodo la cual está determinada por la energía Fermi que puede variar con el potencial del electrodo, relativo a las especies redox en solución.<sup>[41]</sup>

Otro modelo importante desde el punto de vista electroquímico, es el de Gerischer, quien relaciona los conceptos microscópicos con las variables electroquímicas características, corriente-potencial.<sup>[41,46]</sup> El modelo consiste en determinar la densidad de estados energéticos y la ocupación de dichos estados en el electrodo y en las especies redox, y determinar la probabilidad de tuneo entre el electrodo y las especies redox. Como el electrón es más ligero que cualquier átomo, la transición debe ser rápida en comparación con el movimiento de los átomos. En un proceso catódico, el electrón se transfiere desde un electrodo (estado ocupado) a la especie oxidada de un par redox (estado vacante). En un proceso anódico la especie reducida es el estado ocupado y el electrodo es el estado vacante (Figura 6).<sup>[42]</sup> La forma de la barrera de energía surge del acoplamiento del electrodo con las especies redox (Figura 7).<sup>[44]</sup> En el desarrollo de Gerischer, los electrones en el electrodo son

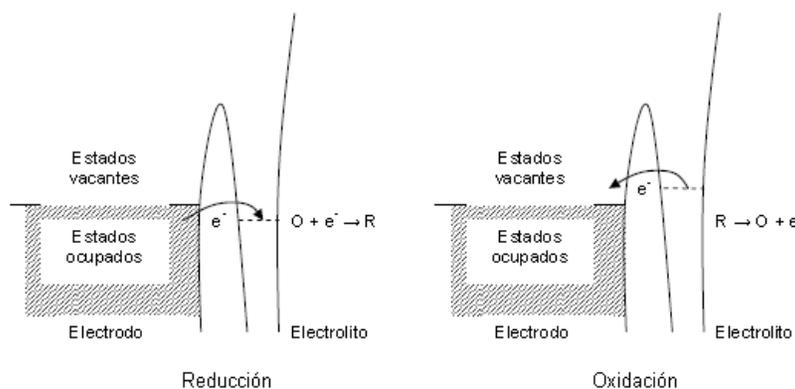
tratados de acuerdo al modelo de Sommerfeld para electrones libres en una fase metálica, y a los electrones en el par redox, se les trata como iones en solución.<sup>[42-46]</sup>

La transferencia electrónica en dirección catódica y anódica se describe como:

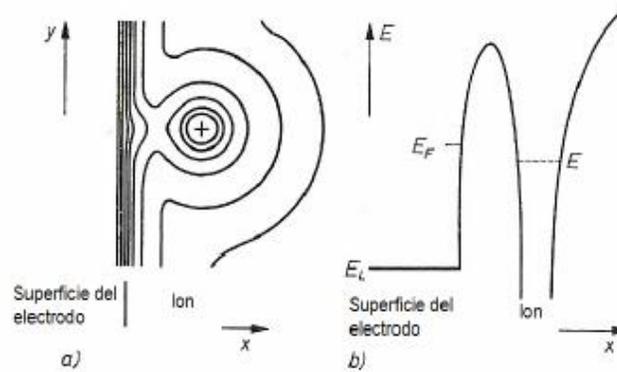
$$i_c = \int D_{occ}(E) N_{ox} W_{ox}(E) K(E, x) dE \quad (11)$$

$$i_a = \int D_{vac}(E) N_{red} W_{red}(E) K(E, x) dE \quad (12)$$

En estas ecuaciones,  $D_{occ}(E)$  y  $D_{vac}(E)$  son las densidades de estados ocupados o vacíos en el electrodo en el nivel de energía  $E$ ;  $N_{ox}$  y  $N_{red}$  son las concentraciones de las especies redox a la distancia  $x$  de la interfase;  $W_{ox}(E)$  y  $W_{red}(E)$  son las probabilidades de que los niveles de energía en las respectivas especies redox, alcancen el nivel de energía  $E$  debido a fluctuaciones térmicas;  $K(E, x)$  es la probabilidad de tuneo del electrón como función de la energía y la distancia.<sup>[42]</sup>



**Figura 6. Transferencia electrónica entre un electrodo y un par redox en solución vía efecto túnel a través de una barrera de energía en la interfase.**<sup>[42]</sup>



**Figura 7. a) Frontera de fase entre el electrodo y un ion b) Perfil de energía en la frontera de fase  $E$ : energía del ión en solución,  $E_F$ : energía del nivel de Fermi del electrodo,  $E_L$ : energía de la banda de conducción del electrodo).**<sup>[44]</sup>

En el modelo de Sommerfeld para electrones libres en una fase metálica, se considera que los electrones presentes no interactúan entre sí. Se considera a los electrones confinados en una caja de volumen  $V_I$ , y se obtienen soluciones para la función de onda ( $\psi$ ) de cada electrón. A partir de las soluciones para la función de onda se obtiene el número de orbitales ( $N_o$ ) y la densidad de estados  $D(E)$ .<sup>[47-50]</sup> La ocupación (16) o vacancia (17) está dada por una distribución de Fermi-Dirac.  $E_F$  corresponde al nivel de Fermi del metal y  $E$  corresponde a la energía del estado.<sup>[47]</sup>

La densidad de estados ocupados y vacíos en el electrodo se obtiene como el producto de la densidad de estados ( $D(E)$ ) presentes en el electrodo y la ocupación ( $f(E - E_f)$ ) o la vacancia ( $1 - f(E - E_f)$  o  $f(E_f - E)$ ).<sup>[43-45]</sup>

$$D(E)_{occ} = D(E)f(E - E_F) \quad (13)$$

$$D(E)_{vac} = D(E)f(E_F - E) \quad (14)$$



$$D(E) \equiv \frac{dN_0}{dE} = \frac{V_1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

$$f(E - E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (16)$$

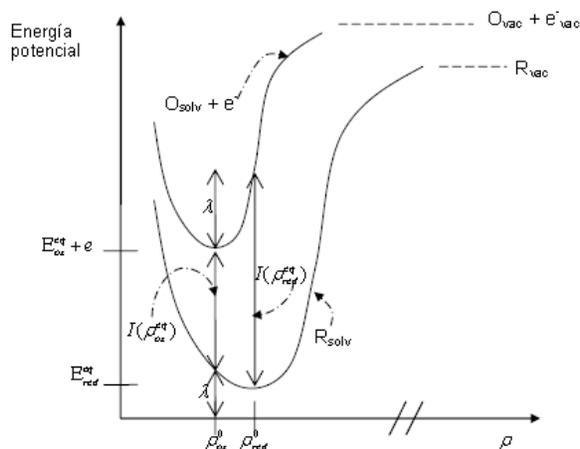
$$f(E - E_F) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)} = f(E_F - E) \quad (17)$$

donde  $N_0$  es el número de orbitales (o electrones) presentes en la caja de largo  $l$  y de volumen  $V_1$ ,  $m_e$  es la masa del electrón.

En el electrolito, las especies redox son tratadas como iones solvatados. La Figura 8, muestra un diagrama de energía potencial en función de la coordenada de solvatación ( $\rho$ ). La coordenada de solvatación indica la distancia entre los iones redox y las moléculas del disolvente. La parte superior de las curvas indica los iones no solvatados, mientras que la parte inferior de las curvas indica el equilibrio de los iones con su estructura de solvatación.  $I(\rho_{red}^{eq})$  es la energía de ionización en la posición de equilibrio de la especie reducida y  $I(\rho_{ox}^{eq})$  es la energía de ionización en la posición de equilibrio de la especie oxidada.  $\lambda$  es la energía de reorganización dada por:<sup>[42-44]</sup>

$$\lambda = E_{ox}(\rho_{red}^{eq}) - E_{ox}^{eq} = E_{red}(\rho_{ox}^{eq}) - E_{red}^{eq} \quad (18)$$

$\lambda$  se considera como el calor liberado cuando la esfera de solvatación alrededor de las especies redox son reorganizadas.



**Figura 8. Curvas de solvatación de especies reducidas y oxidadas.** [42]

Debido al movimiento de las moléculas de disolvente en la esfera de solvatación (fluctuación térmica), la energía potencial de las especies reducidas y oxidadas se desvía del equilibrio. Si se midiera la energía de una especie en particular durante un período de tiempo suficientemente largo, se encontraría una distribución de energía alrededor del mínimo. La probabilidad de que las energías de la especie reducida  $W_{red}(e)$  y oxidada  $W_{ox}(E)$  se desvíen de su valor de equilibrio está dada por una distribución de Boltzmann:[43]

$$W_{ox}(E) = \frac{\exp\left(-\frac{E - E_{ox}^{eq}}{k_B T}\right)}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E - E_{ox}^{eq}}{k_B T}\right) d\left(E - E_{ox}^{eq}\right)} = (4\pi k_B T \lambda)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{ox}^{eq})^2}{k_B T}\right) \quad (19)$$

$$W_{ref}(E) = \frac{\exp\left(-\frac{E - E_{red}^{eq}}{k_B T}\right)}{\int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{E - E_{red}^{eq}}{k_B T}\right) d\left(E - E_{red}^{eq}\right)} = (4\pi k_B T \lambda)^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{red}^{eq})^2}{k_B T}\right) \quad (20)$$



Los productos

$$g_{ox}(E) = N_{ox}(x)W_{ox}(E) \quad (21)$$

$$g_{red}(E) = N_{red}(x)W_{red}(E) \quad (22)$$

describen la densidad de estados ocupados y vacíos de las especies redox en solución.<sup>[43]</sup> Las ecuaciones (19) y (20) expresan en forma resumida el trabajo de Gerischer, quien a partir de las curvas de solvatación de las especies redox, logró encontrar las probabilidades  $W_{ox}(E)$  y  $W_{red}(E)$ , de tal forma que  $W_{ox}[I(\rho)]$  y  $W_{red}[-I(\rho)]$  fueron transformadas a  $W_{ox} \left( E - E_{ox}^{eq} \right)$  y  $W_{red} \left( E - E_{red}^{eq} \right)$ .<sup>[43]</sup>

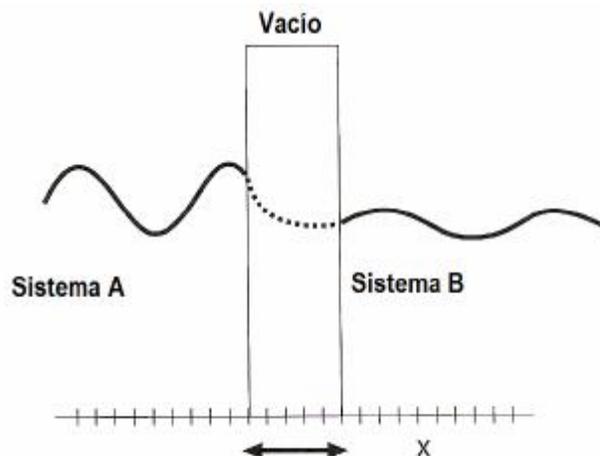
El último de los factores a describir de las ecuaciones (11) y (12), es la probabilidad de tunelaje del electrón  $k(E,x)$ . El tunelaje implica una función de onda de un electrón que se extiende sobre dos fases diferentes y el vacío entre ellas (Figura 9).<sup>[43]</sup> Esta función de onda es una solución de la ecuación de Schrödinger en la fase A, el vacío y la fase B. Una característica importante es que la función de onda no se propaga en el vacío, sino que decae exponencialmente.<sup>[43]</sup>

Bajo las condiciones de frontera  $\psi_A(x=0) = \psi_{vacío}(x=0)$  y  $\psi_B(x=\Delta x) = \psi_{vacío}(x=\Delta x)$  y probabilidad de tunelaje está dada por:<sup>[43]</sup>

$$k(E, x) = k_0 \exp \left( -2 \left( \frac{2m_e \left( E_{vacío} - E(x) \right)}{\hbar^2} \right)^{1/2} \Delta x \right) \quad (23)$$

donde  $k_0$  es un factor cercano a la unidad. Los electrones con energía cercana a la energía de Fermi y que se propagan en el eje  $x$ , tienen la más alta probabilidad de tunelaje. En contraste, los electrones que se

propagan de forma paralela a la interfase tienen baja probabilidad de tunelaje.



**Figura 9. Tunelaje del electrón entre dos fases separadas por vacío.** [43]

En la figura 10, se muestran las distribuciones de los estados ocupados y vacantes tanto en el electrodo (izquierda) como en las especies redox (derecha). Si  $E_F = E^{\circ}_{redox}$ , el sistema electrodo-par redox se encuentra en equilibrio, el tunelaje de electrones desde el electrodo hacia el par redox es el mismo que del par redox al electrodo, y se establece así, una corriente de intercambio. Cuando se aplica una diferencia de potencial, la posición relativa entre  $E_F$  y  $E^{\circ}_{redox}$  cambia. Para una reacción catódica  $E^c_F > E^{\circ}_{redox}$  y el tunelaje ocurre desde el electrodo hacia la especie oxidada. En una reacción anódica  $E^a_F < E^{\circ}_{redox}$  por lo que el tunelaje ocurre desde la especie reducida hacia el electrodo.

Para obtener una expresión que relacione la corriente y el potencial, es necesario sustituir las expresiones (13), (14), (19), (20) y (23) descritas anteriormente en (11) y (12). En una buena aproximación, es posible confinar la integración en  $E_F - k_B T$  y  $E_F + k_B T$  de modo que se obtiene:



$$j_a = ek^0 N_{red} \exp\left(-\frac{(E_F - E^{eq})}{2k_B T}\right) \quad (24)$$

$$j_c = ek^0 N_{ox} \exp\left(-\frac{(E_F - E^{eq})}{2K_B T}\right) \quad (25)$$

$$k^0 = \frac{k_B T k_0 \overline{D}(E_F)}{\sqrt{4\pi k_B T \lambda}} \sqrt{\frac{N_{ox}}{N_{red}}} \exp\left(-\frac{\lambda}{4k_B T}\right) \quad (26)$$

La corriente total está dada por:

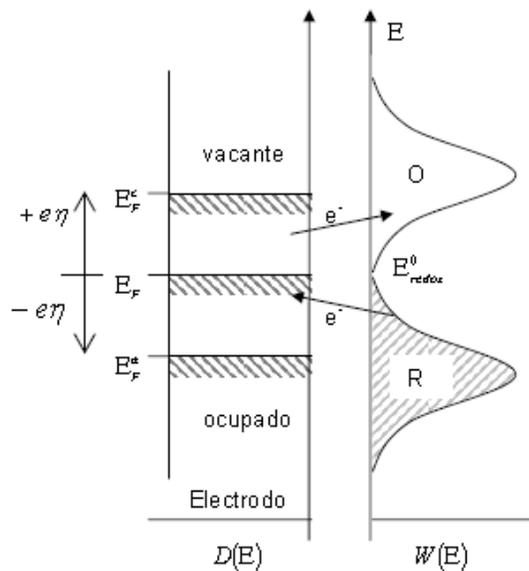
$$j = ek^0 \left( N_{red} \exp\left(-\frac{(E_F - E^{eq})}{2k_B T}\right) - N_{ox} \exp\left(\frac{(E_F - E^{eq})}{2k_B T}\right) \right) \quad (27)$$

donde  $(E_F - E^{eq})$  es equivalente al sobrepotencial  $\eta$ .

A partir de un modelo microscópico es posible llegar a una expresión análoga a la ecuación de Butler-Volmer, la cual fue descrita a partir de las observaciones macroscópicas.<sup>[42]</sup> Investigaciones recientes han permitido obtener la energía de activación a partir de los tratamientos anteriores.<sup>[48-50]</sup>

### **1.2.1.3 Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos $b$ y $\alpha$ .**

Para completar el estudio electrocatalítico en los procesos de transferencia de carga, es indispensable considerar la dependencia de los diferentes parámetros cinéticos con respecto a la temperatura de acuerdo a lo reportado por Conway<sup>[51,52]</sup> y Damjanovic.<sup>[53]</sup>



**Figura 10. Posición de los estados vacantes y ocupados en el electrodo y en el electrolito.**<sup>[42]</sup>

La ecuación (9) muestra una dependencia de la pendiente de Tafel con la temperatura, mientras que  $\alpha$  pareciera no tener dependencia alguna con la temperatura, sin embargo, Conway estableció que lo anterior, es una regla más que una excepción en la cinética del electrodo en una gran variedad de procesos electroquímicos.<sup>[51,53-56]</sup>

Estudios cinéticos demuestran que el coeficiente de transferencia de carga tiene dos componentes, uno entálpico ( $\alpha_H$ ) y otro entrópico ( $\alpha_S$ ) dado por la ecuación:

$$\alpha = \alpha_H + \alpha_S T \quad (28)$$

$\alpha_H$ , está relacionada con el cambio en entalpía electroquímica de activación y con el potencial de electrodo, mientras que  $\alpha_S$  se relaciona con el cambio en la entropía electroquímica de activación y con el potencial de electrodo.



Existen 2 casos extremos, el primero es cuando  $\alpha_S = 0$  y  $\alpha_H = \text{constante}$  y, por tanto,  $\alpha = \alpha_H = \text{constante}$ , en donde la entropía de activación es una constante independiente del potencial del electrodo y la entalpía de activación cambia linealmente con el potencial del electrodo, las reacciones que cumplen con esta condición, presentan una variación lineal de la pendiente de Tafel con la temperatura. El segundo caso es cuando  $\alpha_H = 0$  y  $\alpha_S = \text{constante}$ , el coeficiente de transferencia global se expresa como  $\alpha = \alpha_S T$ , donde la entalpía de activación es una constante independiente del potencial del electrodo, pero la entropía de activación varía linealmente con este potencial. En el caso general tanto la entalpía como la entropía de activación son funciones del potencial de electrodo.<sup>[53,56]</sup> Sin embargo, se ha observado que si la pendiente de Tafel es independiente de la temperatura y cercana a los 120 mV dec<sup>-1</sup>, entonces la entropía de activación es dependiente del potencial de electrodo y  $\alpha_H \approx 0$ .<sup>[55,56]</sup> Por tanto  $\alpha = \alpha_S T$ , lo que implica que la entropía de activación juega un papel dominante en el proceso de transferencia de carga. Sustituyendo la ecuación 11 en la 9, la ecuación de la pendiente de Tafel queda:

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha_H + \alpha_S T} \quad (29)$$

La forma de determinar  $\alpha_H$  y  $\alpha_S$  es graficando el recíproco de la pendiente de Tafel contra el recíproco de la temperatura, obteniéndose la gráfica de Conway, según la ecuación:

$$\frac{1}{b} = \frac{\alpha_H F}{2.3RT} + \frac{\alpha_S F}{2.3R} \quad (30)$$



donde  $1/b$  es la pendiente de Conway.

La dependencia de  $\alpha$  con respecto a la temperatura se atribuye a varios factores, entre ellos destacan:<sup>[54,55]</sup>

a) Efectos debidos a cambios en la estructura de la doble capa con la variación de temperatura: Orientación de los dipolos, impurezas presentes en los disolventes, variación del espesor de la doble capa, adsorción de especies reactivas.

b) Efectos debidos a la cinética del electrodo: cambios en la etapa determinante de la velocidad de reacción, cambios en la simetría de la barrera de energía libre.

### **1.2.2 Fenómenos de transporte de masa**

Si la transferencia electrónica es lo suficientemente rápida y está gobernada por la ecuación de Nernst, la velocidad de reacción está controlada completamente por la velocidad a la cual las especies reactivas llegan a la superficie del electrodo, conocida como velocidad por transporte de masa,  $v_m$ , por lo que la ecuación (2), se puede expresar como:

$$v_m = i / nF \quad (31)$$

El transporte de masa, es el movimiento de un lugar a otro de especies en solución y se origina por una diferencia de potenciales ya sea eléctrico o químico, o bien, a través del movimiento de un volumen unitario dentro de la solución.



Existen tres formas básicas de transporte de masa:

1) Migración: es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial eléctrico en la celda y es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrolito. Es relevante solo cuando los reactantes o productos son especies cargadas y la concentración del electrolito es pequeña.

2) Convección: es el movimiento de las especies iónicas debido a un movimiento hidrodinámico, generado por energía mecánica. La convección puede ser natural (gravedad) o forzada (agitación o bombeo). Las dos formas de convección tienen una marcada influencia en la densidad de corriente.

3) Difusión: es el movimiento de la especie dentro de la solución y se debe a un gradiente de potencial químico (gradiente de concentración). Una reacción de electrodo transforma la especie  $Ox$  inicialmente presente a productos,  $Red$ . En la cercanía del electrodo se crea una región del orden de  $10^{-2}$  cm de espesor en la cual las concentraciones de  $Ox$  y  $Red$  varían en función de la distancia al electrodo. La concentración de  $Ox$  disminuye en la interfase lo que ocasiona la difusión de la especie  $Ox$  del seno de la solución al electrodo. El proceso inverso se tiene con la especie  $Red$  formada en la interfase.

El transporte de masa en un sistema electroquímico está gobernado por la ecuación de Nernst-Planck, que se describe por la siguiente ecuación diferencial unidimensional:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x) \quad (32)$$



donde:  $J_j(x)$  es el flujo de la especie  $j$  ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) a una distancia  $x$  del electrodo,  $D_j$  es el coeficiente de difusión de la especie  $j$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $\partial C_j(x)/\partial x$  es el gradiente de concentración a una distancia  $x$  del electrodo,  $\partial \phi(x)/\partial x$  es el gradiente de potencial,  $z_j$  es la carga de la especie  $j$  (adimensional),  $C_j$  es la concentración de la especie en la solución ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) y  $v$  es la velocidad a la que un volumen unitario de solución se mueve sobre el eje  $x$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ). Los tres términos de la ecuación (32) representan las contribuciones al transporte de masa por difusión, migración y convección, respectivamente.

Los sistemas electroquímicos están diseñados de tal modo, que una o dos contribuciones al transporte de masa se pueden despreciar. Por ejemplo, si se adiciona un electrolito soporte se elimina prácticamente la contribución por migración y se evita la agitación o vibración del sistema, la convección es despreciable, quedando únicamente la contribución por difusión, por lo que el sistema cumple con las leyes de Fick, las cuales describen el flujo de una sustancia en solución y su concentración en función del tiempo y posición respecto al electrodo:

La primera ley de Fick establece que el flujo de una especie es proporcional a su gradiente de concentración y se describe por la ecuación diferencial unidimensional:

$$-J_j = D_j \frac{\partial C_j(x,t)}{\partial x} \quad (33)$$



En tanto que la segunda ley de Fick indica que el cambio de concentración en una determinada posición de la especie  $x$ , está dada por la diferencia del flujo dentro y fuera de un elemento de volumen con amplitud  $dx$ ,

$$\frac{\partial C_j(x,t)}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j(x,t)}{\partial x^2} \quad (34)$$

### **1.3 REACTIVIDAD Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LOS MATERIALES CON ACTIVIDAD CATALÍTICA [22]**

#### **1.3.1 Superficie cristalográfica**

La actividad electrocatalítica de los materiales se ve afectada directamente por el tipo de superficie cristalográfica y estructura electrónica de los catalizadores, siendo los metales de los grupos IB y VIIIB (columnas de la 8 a la 11) del sistema periódico, los más importantes para la electrocatálisis, sobresaliendo aquellos con estructuras cristalinas: cúbica centrada en las caras (fcc), hexagonal compacto (hcp) y cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Las redes fcc y hcp tienen una densidad más elevada, ya que el espacio vacío es de 26 % y cada átomo en el interior tiene 12 vecinos cercanos, mientras que la estructura bcc, es ligeramente más abierta, con 32 % de espacio vacío y con un número de coordinación de un átomo en el seno de material de 8.



La reactividad de una superficie depende del número de enlaces no saturados que son aquellos que se forman de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie, por ejemplo, un átomo en la superficie fcc (111) o hcp (001) tiene 6 vecinos en la superficie y 3 por abajo, pero pierde por arriba a los 3 átomos vecinos presentes en el seno, por lo tanto, el número de átomos vecinos faltantes  $Z_s$ , es igual a 3, por otro lado, un átomo con la estructura fcc (100), tienen 4 vecinos en la superficie, 4 por abajo, por lo que pierde 4 hacia arriba de la superficie:  $Z_s=4$ , por consiguiente, un átomo en la superficie fcc (100) tiene un enlace no saturado más que un átomo en la superficie fcc (111), por lo que es ligeramente más reactivo. En la estructura bcc hay más espacios vacíos, el empaquetado denso se observa en el plano (110), mientras que el plano (111) forma una superficie más abierta, al cual expone átomos de tres niveles diferentes.

Crear una superficie requiere energía debido a que los enlaces tienen que romperse, aumentando la energía total del sistema: la energía libre del sistema, siempre es positiva. La energía libre de superficie,  $\gamma$ , se relaciona con la energía cohesiva del sólido,  $\Delta H_{coh}$ , y con el número de enlaces entre un átomo y sus vecinos más cercanos que tendrían que romperse para crear una superficie de la siguiente manera:

$$\gamma = \Delta H_{coh} (Z_s / Z) N_s \quad (35)$$

En donde,  $\gamma$  es la energía libre de superficie,  $\Delta H_{coh}$  es la energía de cohesión,  $Z_s$  es el número de vecinos faltantes más cercanos al átomo en la superficie,  $Z$  es el número de coordinación del átomo en el seno y  $N_s$  es la densidad de átomos en la superficie.



Los metales poseen las energías libres más elevadas, del orden de 1500 a 3000 erg cm<sup>-2</sup>. La energía libre de superficie de los metales sube y baja con la energía de cohesión, implicando así, que los metales de transición con bandas-*d* medio llenas, poseen energías libres de superficies más elevadas.

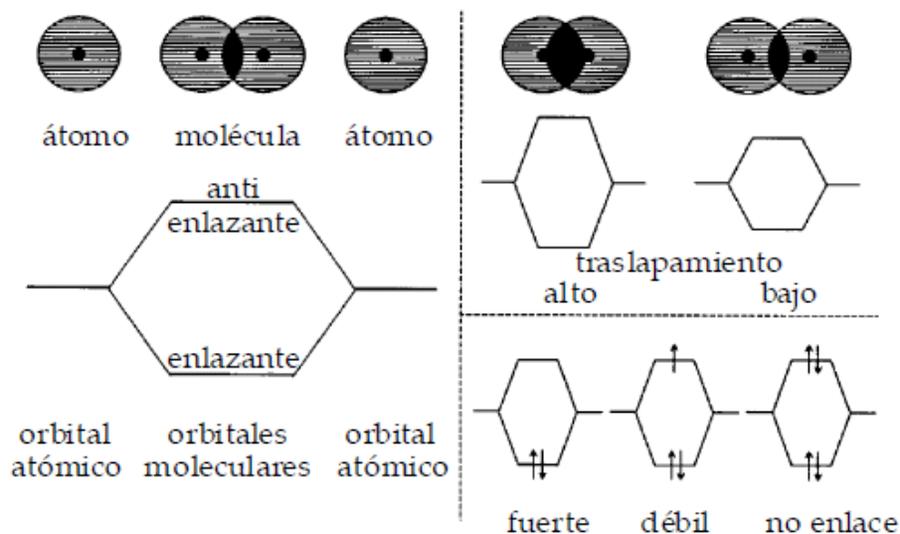
### **1.3.2 Estructura electrónica de superficies metálicas**

La estructura electrónica de las superficies, se puede estudiar en base a la teoría orbital molecular, la cual establece que los orbitales de una molécula A-B se forman de dos orbitales atómicos considerando combinaciones lineales. Esto resulta en dos orbitales: un orbital enlazante de baja energía y un orbital antienlazante de alta energía. La diferencia de energía entre el orbital enlazante y el orbital atómico original se determina por el recubrimiento de los dos orbitales atómicos, como lo muestra la Figura 11. Las reglas siguientes se aplican:

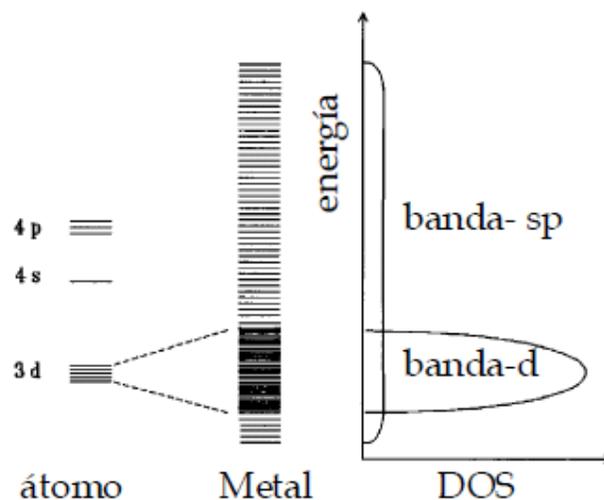
1. Cada orbital molecular puede acomodar 2 electrones.
2. La combinación de un orbital enlazante ocupado y un antienlazante no ocupado da un enlace óptimo entre A y B.
3. La combinación de orbitales enlazantes y antienlazantes completamente ocupados, no conduce a un enlace entre A y B. En la teoría de la quimisorción se dice que la interacción entre A y B es repulsiva.

El enlace metálico puede verse como una colección de orbitales moleculares entre un gran número de átomos. Como la Figura 12 lo ilustra, los orbitales moleculares están muy cercanos y forman una banda casi continua de niveles. Es imposible detectar que los niveles

estén separados uno de otros. Las bandas se comportan en muchos casos similarmente como los orbitales de una molécula (véase la Figura 11). Si hay un recubrimiento pequeño entre los electrones la interacción es débil y la banda es angosta, este es el caso de los electrones-*d* del metal. Los orbitales atómicos-*d* tienen formas y orientaciones pronunciadas las cuales son retenidas en el metal. Esto contrasta con los electrones-*s*, los cuales están fuertemente deslocalizados, es decir, no están restringidos en regiones bien definidas entre átomos, y forman un gas de electrones casi libres que se expande por todo el metal. Por lo que las funciones de onda atómicas de los electrones-*s* recubren una gran extensión, por consiguiente la banda que ellos forman es mucho más ancha. Así, una banda es una colección de un gran número de orbitales moleculares. Los niveles más bajos en la banda son enlazantes, los superiores son anti enlazantes, y los de en medio no enlazantes.



**Figura 11. Las energías de los orbitales moleculares dependen del grado de traslapamiento de los orbitales atómicos y la energía del enlace depende del grado de ocupación del orbital.<sup>[22]</sup>**



**Figura 12. Densidad de estados (DOS) simplificado mostrando los electrones deslocalizados en las bandas-*s* y los más localizados en la banda *d*.** [22]

Los metales con bandas llenas a la mitad tienen las energías cohesivas, los puntos de fusión y las energías libres de superficie más elevados. Cada nivel de energía en la banda se llama un estado. El parámetro importante es la densidad de estados, DOS, es decir, el número de estados con una energía dada. Las bandas se llenan con electrones de valencia de los átomos hasta el nivel de Fermi (Figura 12). En una molécula esto se llama nivel del orbital molecular ocupado más elevado, HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). Los electrones en el nivel de Fermi están unidos al metal. La energía necesaria para arrancarlos del metal es igual a la función trabajo (el análogo molecular sería el potencial de ionización). Para el grupo VIII la banda-*d* está parcialmente llena y el nivel de Fermi está en la banda-*d*. Los metales del grupo IB

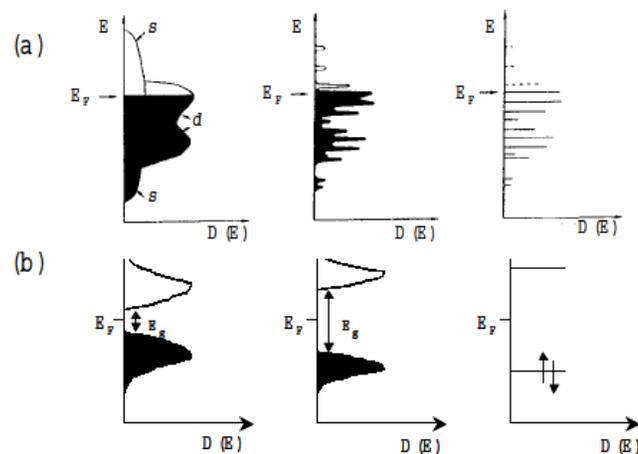


tienen una banda- $d$  completamente llena y aquí, el nivel de Fermi se encuentra por arriba de los niveles- $d$  en la banda- $s$ . Al ir de izquierda a derecha a través de los metales de transición del sistema periódico las bandas- $d$  se vuelven más angostas, mientras que, el nivel de Fermi disminuye con respecto al nivel vacío.

El nivel de Fermi,  $E_F$ , puede visualizarse como la superficie de un reservorio de electrones, a veces llamado "mar de Fermi". Si por alguna razón existe un nivel vacío con energía más baja que  $E_F$ , éste se llena inmediatamente. También, si un electrón ocupa temporalmente un nivel por arriba de  $E_F$ , éste caerá rápidamente al nivel de Fermi.

En general se puede decir que aquellas partes de la banda que corresponden a los enlaces que han sido rotos para crear una superficie son más angostas. Un efecto similar puede esperarse de partículas pequeñas: el número de coordinación promedio de los átomos disminuye y las bandas son más angostas. El estrechamiento de las bandas- $d$  en la superficie puede tener consecuencias en el llenado de la banda- $d$  de los átomos de superficie y de la localización del nivel de Fermi dentro de la banda. De hecho, con materiales nanodivididos, metales o semiconductores, una vez que el cristal tenga unas cuantas decenas de átomos se puede identificar un núcleo cuya geometría de enlace local se asemeja a las propiedades de un sólido masivo. Las nanopartículas constituyen el puente entre los límites atómico-molecular y una red cristalina extendida. En metales simples, el nivel de Fermi se encuentra en el centro de una banda. El espaciamiento relevante de energía es todavía muy pequeño y por arriba de unos cuantos  $K$ , las propiedades eléctricas y ópticas se asemejan bastante a los de un continuo aun con tamaños de partículas relativamente pequeños.

En otras palabras, los electrones comienzan a formar niveles de energía discretos que son un caso intermedio entre las estructuras extensas (los electrones se encuentran deslocalizados en estados tridimensionales) y las moléculas (localizadas completamente en los electrones de enlace, Figura 13a). En semiconductores el nivel de Fermi se ubica entre dos bandas, de manera que los bordes de las bandas dominan el comportamiento eléctrico y óptico a bajas energías (Figura 13b).



**Figura 13. Diagramas esquemáticos de densidad de estados en un metal (a) y semiconductor (b). De izquierda a derecha los electrones comienzan a formar niveles de energía discretos.**<sup>[22]</sup>

### 1.3.3 Adsorción de metales con electrones d

La característica distintiva de los metales activos catalíticamente es que ellos poseen entre 6 y 10 electrones-d, los cuales están mucho más localizados en los átomos que los electrones-s. Los electrones-d seguramente no se comportan como un gas de electrones, sino que se extienden sobre todo el cristal en bandas bien definidas en las cuales se

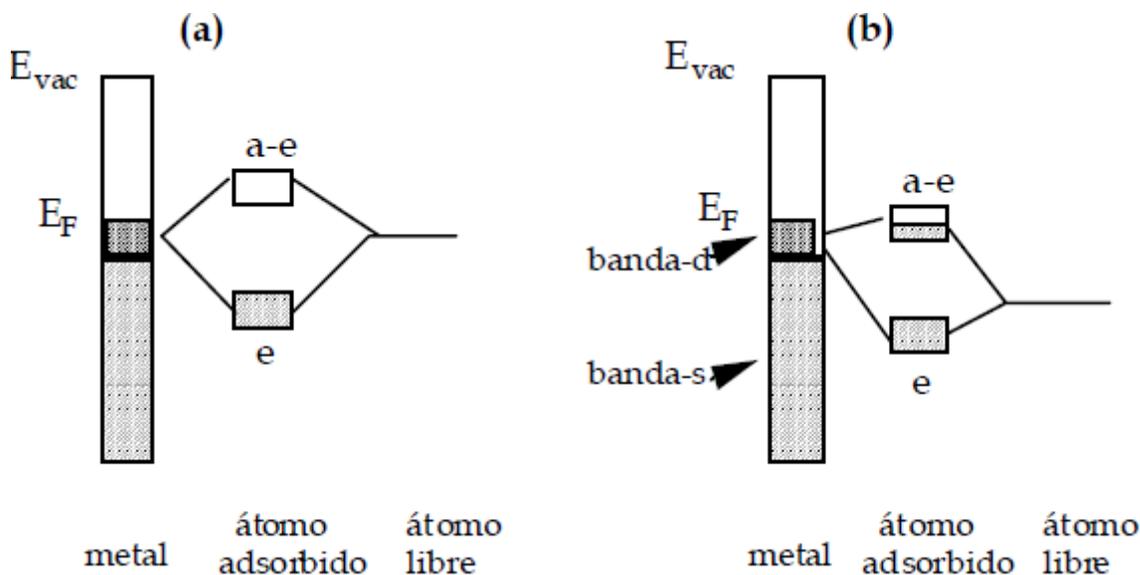


retienen las características de los orbitales atómicos-*d*. Con los metales-*d*, se piensa en términos de una “molécula de superficie” o “complejos de superficie” con nuevos orbitales moleculares formados de niveles-*d* del metal y de los orbitales del adsorbato. Estos nuevos niveles interactúan con la banda-*s* del metal, de manera similar al modelo del nivel resonante.

El proceso para la quimisorción de un átomo sobre un metal con electrones-*d*, Figura 14, es el siguiente: primero se construyen orbitales moleculares de los orbitales atómicos y de los átomos del adsorbato y la banda-*d* entera. Esto produce un par de orbitales de quimisorción enlazante y antienlazante. Segundo, estos nuevos orbitales se ensanchan y tal vez se desplazan por la interacción con los electrones de la banda-*s* del metal. La formación de orbitales moleculares implica que hay un orbital enlazante y un antienlazante. El enlace más fuerte ocurre si sólo el orbital enlazante está ocupado. Varias situaciones pueden considerarse:

- a) Si el orbital de quimisorción antienlazante yace enteramente por arriba del nivel de Fermi y permanece vacío, resultando así un enlace de quimisorción fuerte (Figura 14a).
- b) Si la interacción entre orbital atómico y la banda-*d* es débil, la separación (“splitting”) entre los orbitales enlazantes y antienlazantes del enlace de quimisorción es pequeña. El orbital antienlazante se encuentra por debajo del nivel de Fermi y se ocupa. Esto representa una interacción repulsiva y no conduce a un enlace.
- c) Pueden presentarse casos intermedios, en los cuales el orbital de quimisorción antienlazante se ensancha a través del nivel de Fermi (Figura 14b). En tales casos el orbital antienlazante se llena

sólo parcialmente y el átomo A será quimisorbido, pero con un enlace de quimisorción más débil que el que se representa en la Figura 14a.



**Figura 14. Diagrama de energía para la adsorción de un átomo sobre un metal-d. El enlace de la quimisorción en (b) es más débil, porque el orbital de quimisorción antienlazante (a-e) está parcialmente lleno.<sup>[22]</sup>**

## 1.4 USOS Y APLICACIONES DE LA ELECTROCATÁLISIS

La importancia del estudio de la electrocatálisis y de la catálisis heterogénea puede enfocarse desde los siguientes puntos de vista:

Desde el punto de vista teórico, en donde interesa estudiar el conocimiento de los pasos elementales de la reacción en la superficie activa a nivel atómico y las relaciones de la estructura y la composición superficial del electrocatalizador con las características cinéticas de la reacción electrocatalítica. Debido a lo anterior, es importante la



información que vincule los datos electroquímicos con la medición de las propiedades de la superficie. En el estudio de los modelos establecidos para superficies caracterizadas, se destaca la importancia de las irregularidades superficiales y de las moléculas adsorbidas a la superficie, en el control de la velocidad de los procesos catalíticos y electrocatalíticos y en la distribución de los productos de la reacción superficial. En este sentido interesa:

- a) Investigar reacciones sencillas para conocerlas a escala atómica.
- b) Profundizar en los fenómenos de activación y desactivación de los electrocatalizadores.
- c) Diseñar nuevos electrocatalizadores, con el objeto de reemplazar y superar las características de los metales nobles, especialmente los de la familia del Pt.

Y desde el punto de vista industrial y tecnológico, ya que en este aspecto, es esencial lograr el manejo de los procesos electrocatalíticos debido a que forman parte de una tecnología que reviste una gran importancia, por ejemplo:

- a) En la conversión directa de energía por vía electroquímica.
- b) En el desarrollo de nuevos almacenadores de energía.
- c) En la posibilidad de encontrar nuevos métodos para convertir energía que sustituya a los métodos tradicionales y contaminantes.
- d) En la búsqueda de encontrar dispositivos para eliminar las sustancias contaminantes (Sulfuro de hidrógeno, Dióxido de azufre, Monóxido de carbono, Dióxido de carbono etc.)

Entre los procesos electrocatalíticos de importancia industrial y tecnológica, destacan la producción de hidrógeno, oxígeno y cloro, la reacción de evolución de hidrógeno presente en la electrólisis de



soluciones acuosas, en corrosión y en pilas de combustible, la reacción de electro-oxidación del etileno, la reacción de oxidación del agua, la reacción de oxidación de diferentes alcoholes que se lleva a cabo en las pilas de combustible y una reacción que es muy importante tecnológicamente debido a su complejidad y que ha sido objeto de una gran cantidad de estudios, es la reacción de reducción de oxígeno, que se lleva a cabo en el cátodo de las pilas de combustible y que es la que impone las condiciones de operación a las pilas de combustible.

### **1.5 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)**

Existen una gran variedad de procesos electrocatalíticos de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica, entre ellos, se encuentra la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO, que es una reacción electrocatalítica considerada como una de las más importantes, ya que se ocurre en muchos dispositivos, tales como baterías secundarias y en las pilas de combustible, entre otras.<sup>[56-59]</sup> Esta reacción es un reto para la electroquímica debido a que es una reacción extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electródicas, y su mecanismo de reacción es muy complejo y controversial.

Los estudios sobre la RRO iniciaron a partir de la década de los 60's debido al interés sobre las pilas de combustible. El alto sobrepotencial para la RRO en todo tipo de electrolitos es uno de los grandes retos a vencer, así como producir electrocatalizadores que aumenten la velocidad catódica de la reacción.



Varios modelos para la RRO se han propuesto y se han publicado <sup>[60-63]</sup>. Generalmente se ha observado que la cinética y el mecanismo de la reducción dependen de varios factores: material electrocatalítico, tipo de electrolito y tamaño de partícula entre otros. No obstante, se reconoce que la RRO en medio ácido involucra dos reacciones globales:

a) Ruta Directa



b) Ruta Indirecta

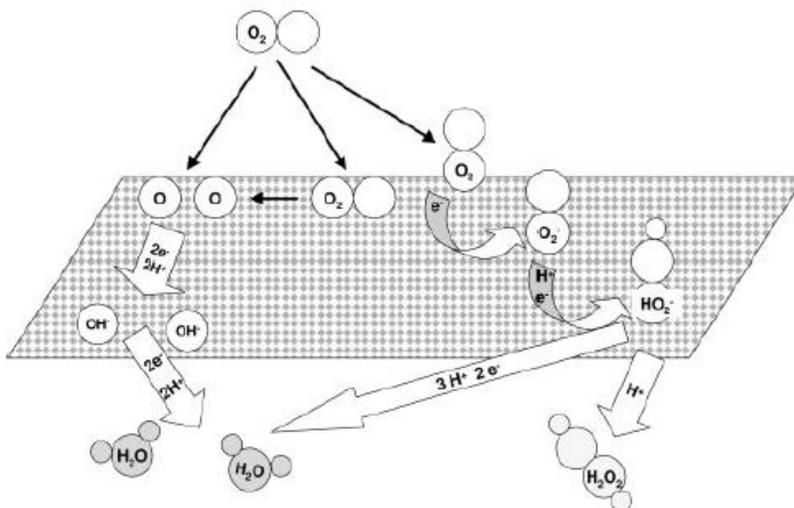


En estas ecuaciones, los valores del lado derecho corresponden a los potenciales estándar de cada reacción, con excepción de la reacción (39) la cual es una descomposición no-electroquímica del peróxido de hidrógeno.

La ruta o trayectoria denominada directa de 4 electrones, reacción (36), involucra varias etapas en las que el  $\text{O}_2$  es reducido directamente a agua. Las etapas elementales involucran un intermediario, el peróxido reducido, pero esta especie no se observa en solución. Energéticamente es la ruta más deseable para que se lleve a cabo la RRO, ya que al no haber reacciones paralelas, todo el potencial aplicado se emplea en una sola reacción.

Por otro lado, la trayectoria indirecta de 2+2 electrones, reacciones (37) y (38), involucra especies peróxido que están presentes en solución. Una serie de reacciones equivalentes se producen en medio básico.

Dependiendo del material del electrodo, la RRO puede llevarse a cabo por la ruta directa o la indirecta, así la trayectoria de cuatro electrones parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como sobre Pt, Pd, Ag y Ru, complejos de Cu, macrociclos, y en los óxidos metálicos tipo perovskita y pirocloros.<sup>[59]</sup> Por el contrario, la ruta indirecta es la predominante en la reducción sobre diferentes tipos de carbón, metales como el oro, el mercurio y en óxidos metálicos de cobalto y níquel.<sup>[64,68]</sup> Esto se ilustra gráficamente en la Figura 15.



**Figura 15. Rutas diferentes para la RRO en electrolito ácido.<sup>[69]</sup>**

Sin embargo, a pesar de esta generalización, no existe una regla definida de comportamiento catalítico y todo nuevo material de electrodo para la reducción de oxígeno debe ser investigado para constatar sobre que trayectoria principal se lleva a cabo la reacción. De las reacciones antes señaladas, la primera (36), es la más importante



por razones energéticas y es la preferida en aplicaciones de conversión de energía en las pilas de combustible ya que el peróxido suele disminuir la utilización de los gases en el cátodo y la degradación de la membrana en el electrolito polimérico. Consecuentemente, los esfuerzos en ese campo se dirigen a producir esta reacción con suficiente rapidez y con el menor sobrepotencial posible.

No obstante, la reacción directa es altamente irreversible y como consecuencia, el potencial teórico reversible de 1.229 V, raramente se alcanza en la práctica. La razón principal de esta dificultad estriba en la competencia de la reacción (36) con diferentes reacciones de oxidación del metal en los materiales, y/o de oxidación de impurezas en las soluciones electrolíticas, lo que resulta en un potencial mixto mucho menor a 400 mV.<sup>[61]</sup>

Los potenciales más altos alcanzados para la RRO, se relacionan a electrodos de Pt, en los cuales se han mantenido estrictas condiciones de limpieza en electrodos y electrolitos, y con técnicas específicas de polarización para evitar la oxidación del metal, sin embargo, salvo raras excepciones que han sido criticadas por su irreproducibilidad, el potencial más cercano alcanzado es de 1.0 V.<sup>[61]</sup>

### 1.5.1 Mecanismos de RRO

La cinética y mecanismos para la RRO están en función de las propiedades intrínsecas de los materiales y factores experimentales. Se han propuesto diferentes mecanismos de reacción detallados, estos involucran un gran número de intermediarios y diferentes etapas



determinantes de reacción tales como los modelos de Damjanovic<sup>[70]</sup>, Wroblowa,<sup>[71]</sup> Appleby y Savy,<sup>[72]</sup> Zurilla,<sup>[73]</sup> Bagotsky<sup>[74]</sup> y Anastasijevic,<sup>[75]</sup> los cuales se muestran en la Figura 16.

El modelo más simple es el propuesto por Damjanovic, Figura 16(a), que incluye las reacciones individuales 36, 37 y 38. La reacción 36 corresponde a la ruta denominada directa de 4 electrones que involucra varias etapas en las que el oxígeno es reducido directamente a agua ( $k_1$ ), no detectándose peróxido en la solución. La ruta denominada indirecta de 2+2 electrones, reacciones (37) y (38) es una serie de dos pasos en la cual la reducción de oxígeno primeramente lleva a la formación de peróxido en solución ( $k_2$ ), seguida de otra etapa de reducción del peróxido a agua ( $k_3$ ). Se señala también en este modelo la etapa no química correspondiente a la difusión del peróxido de hidrógeno desde la superficie del electrodo hasta el seno de la solución (39). Este modelo asume: 1) que no existe descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, 2) las reacciones de adsorción-desorción de peróxido de hidrógeno son rápidas y están en equilibrio, 3) la constante de velocidad de oxidación de peróxido de hidrógeno es despreciable.

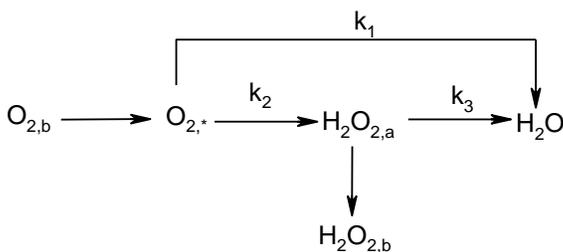
El modelo de Wroblowa, Figura 16(b) considera además la etapa de adsorción-desorción del  $H_2O_2$ , constantes  $k_5$  y  $k_6$ , y la etapa de descomposición química del peróxido,  $k_4$ , que corresponde a la reacción (29). Appleby y Savy, Figura 16(c), extienden su modelo hacia aplicaciones a electrodos porosos, además agregan la posibilidad de obtención de agua como producto final, a partir de una descomposición electrocatalítica del peróxido una vez desorbido ( $k_5$ ).



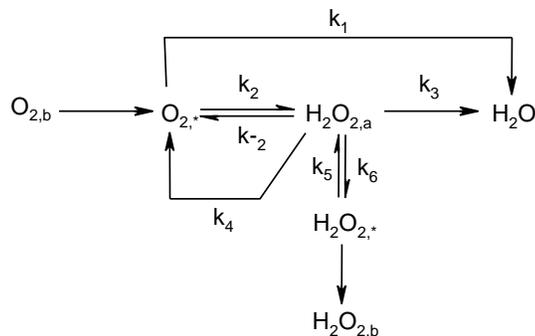
El modelo de Zurilla, Figura 16(d), es un modelo en el que sólo el mecanismo en serie es operativo y fue aplicado a la reducción de oxígeno sobre electrodos de Au en medio básico. El modelo de Bagostky, Figura 16(e), es esencialmente similar al del Damjanovic, pero considera la posibilidad de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno para regenerar al oxígeno, vía  $k_{-2}$ .

En el caso del modelo de Anastasijevic<sup>[75]</sup> cuyo esquema para medio ácido, se muestra en la Figura 17. En este modelo aparecen especies intermediarias como los iones oxígeno y superóxido y se distinguen especies débil y fuertemente adsorbidas.

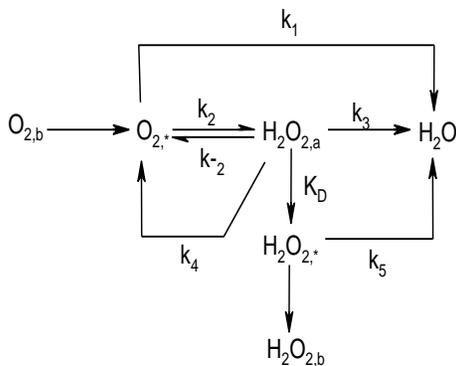
(a)



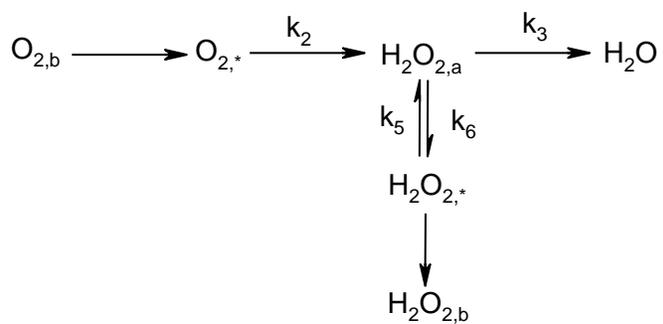
(b)

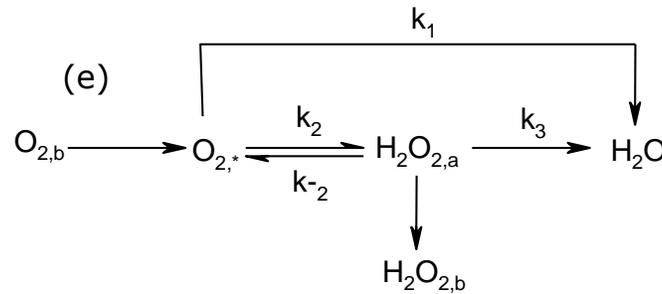


(c)

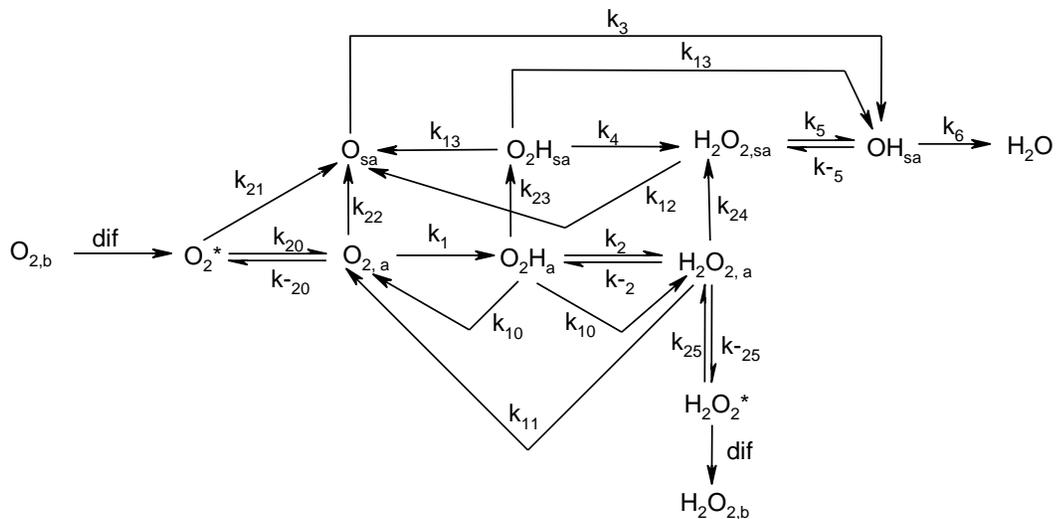


(d)





**Figura 16. Modelos propuestos para la reducción de oxígeno en electrolitos acuosos. (a) Modelo de Damjanovic,<sup>[70]</sup> (b) Modelo de Wroblowa,<sup>[71]</sup> (c) Modelo de Appleby y Savy,<sup>[72]</sup> (d) Modelo de Zurilla<sup>[73]</sup> y (e) Modelo de Bagotsky<sup>[74]</sup>. Los símbolos: a, \* y b significan especies adsorbidas, cerca del electrodo y en el seno de la solución respectivamente.**



**Figura 17. Esquema general de Anastasijevic de la reducción de oxígeno en medio ácido.<sup>[75]</sup>**

La complejidad de este modelo es evidente e indica la necesidad de hacer estudios adicionales a los electroquímicos con el fin de elucidar con detalle las etapas elementales de la reducción de oxígeno. Evidencias adicionales de la complejidad del mecanismo de la RRO se analizan en la compilación de Gnanamuthu y Petrocelli,<sup>[76]</sup> donde se



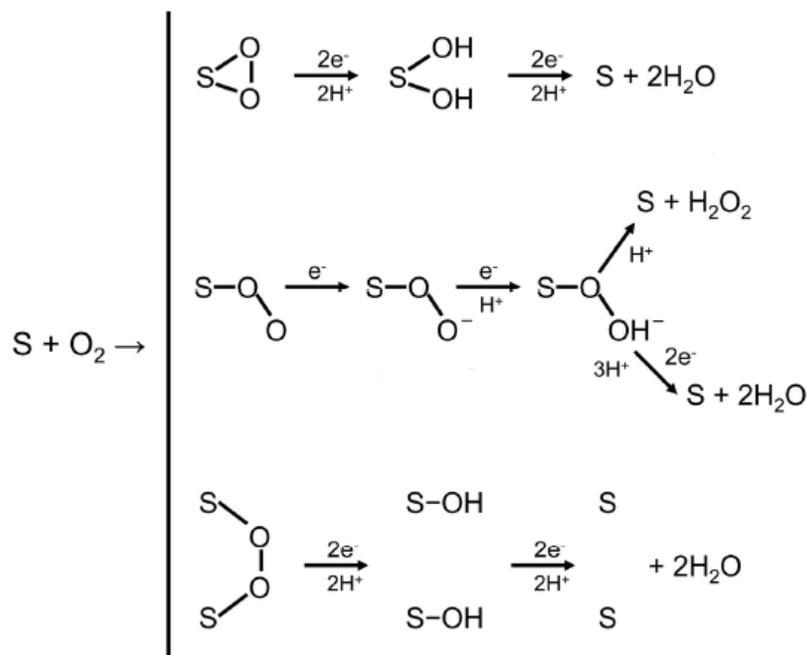
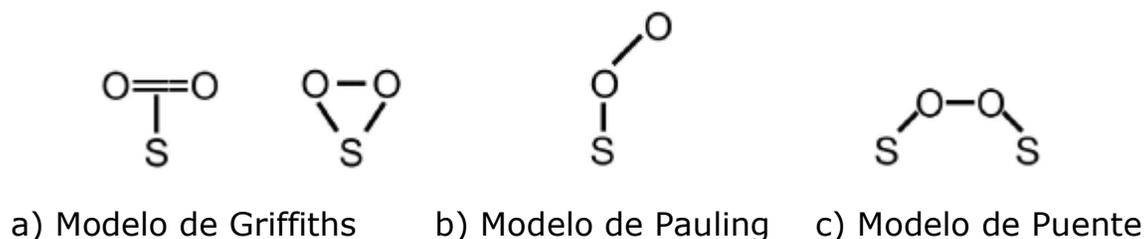
resumen dieciséis diferentes trayectorias de reducción con sus correspondientes pendientes de Tafel calculadas teóricamente.

Un aspecto importante en la RRO sobre electrocatalizadores en contacto con electrolitos acuosos, es la interacción de oxígeno con los sitios de adsorción en la superficie. Estos sitios, poseen mayor actividad que el resto y por tanto se les denomina sitios activos y pueden constituir solo una pequeña fracción del número total de sitios superficiales. Yeager<sup>[77]</sup> propuso 3 posibles tipos de interacciones de una molécula de oxígeno con la superficie del electrocatalizador (adsorción), las cuales se presentan en la Figura 18. Los modelos (b) y (c) seguirán preferentemente la ruta directa de  $4e^-$ , mientras que el modelo (a), favorecerá la trayectoria  $2+2 e^-$ . Es posible que sobre un electrodo no solamente un modelo de adsorción esté presente, más bien los tres modelos pueden presentarse al mismo tiempo,<sup>[78]</sup> o ser uno prioritario sobre otro, dependiendo de las propiedades electrónicas, del espaciamiento de los sitios activos, del material electródico o de las condiciones experimentales.

En el modelo de Griffiths, la molécula de oxígeno interactúa de forma lateral mediante los orbitales  $\pi$  de ambos átomos sobre los orbitales  $d_{z^2}$  vacíos del elemento de transición, átomo metálico o ion, con un retro-enlace de los orbitales  $d_{xz}$  o  $d_{yz}$  del elemento de transición hacia los orbitales  $\pi^*$  del  $O_2$ . Debido a la fuerte interacción metal-oxígeno, el enlace O-O se debilita hasta su eventual rompimiento y una elongación de la longitud de enlace, lo que se considera como una adsorción disociativa, simultáneamente ocurre una adición de protones y un incremento en el estado de valencia del metal. Esta etapa es seguida por una reducción del metal de transición para regenerar los sitios catalíticos con el desprendimiento de  $H_2O$  (Figura 18a).



En el modelo de Pauling la molécula de oxígeno se acerca lateralmente, con el orbital  $\pi$  de un átomo de O interactuando con los orbitales  $dx_2$  del metal de transición. Enseguida, ocurre una transferencia parcial de carga con la formación de intermediarios: superóxido y peróxido, el agua se forma por una trayectoria directa con transferencia de 4 electrones, mientras que, el  $H_2O_2$  se forma por una transferencia de dos electrones (Figura 18b).



**Figura 18. a) Modelo de Griffiths; b) Modelo de Pauling; c) Modelo de Puente y sus posibles mecanismos de reacción para la RRO en medio ácido.<sup>[77]</sup>**



En el modelo de puente se requieren de dos sitios de adsorción con orbitales d parcialmente llenos para enlazar los orbitales  $\pi^*$  del  $O_2$ , la interacción en este caso produce una oxidación y una reducción del sitio electrocatalítico en una situación similar al modelo de Griffiths (Figura 18c).

Aunque los mecanismos de la RRO y el efecto que tienen los metales no son aún concluyentes, se han encontrado 3 efectos que afectan la actividad de la RRO y estos son:

### 1. Efectos estructurales y geométricos

El mecanismo de la RRO se ve afectado por las distancias interatómicas, número de coordinación, tamaño de partícula, estructura cristalográfica, efectos superficiales y morfología de los materiales que conforman al electrocatalizador, por ejemplo, Jalan y Taylor <sup>[79]</sup>, así como Min, <sup>[80]</sup> estudiaron el efecto de la disminución interatómica y la variación de tamaño de las partículas sobre la RRO.

### 2. Efectos en la inhibición del OH-ads.

Una de reacciones intermedias que bloquea el número de sitios disponibles para la RRO es el  $OH^-$ . La velocidad máxima de reacción se alcanza si los átomos del metal son lo suficientemente fuertes para romper el enlace O-O y formar el enlace M-O; sin embargo, una unión M-O fuerte, inhibe la adición de protones, por lo que los átomos de los metales también deben ser lo suficientemente capaces de desorber a los intermediarios  $OH^-$ , después de lograr la adición del protón. Mukerjee y otros autores, <sup>[81-86]</sup> observaron un cambio en el potencial de activación



en la formación del Pt-OH, dependiendo de la naturaleza de la aleación y que aniones específicos como cloruros, bromuros, yoduros, sulfatos y bisulfatos adsorben OH<sup>-</sup> y bloqueen los sitios activos para la RRO, lo que se traduce en corrientes cinéticas bajas.

### 3. Efectos electrónicos

La formación de vacancias de la banda-d en los materiales y la electronegatividad, juegan un papel muy importante. Mukerjee<sup>[87]</sup> investigó los efectos electrónicos, es decir, las vacancias de la banda-d de los átomos, observando que las vacancias aumentan debido a diferencias de electronegatividad de los metales del electrocatalizador (electronegatividad de Pauli). La ecuación de electronegatividad de Pauli, define la fuerza de adsorción como directamente proporcional a la diferencia del cuadrado de la electronegatividad del adsorbato. La diferencia de electronegatividades del metal y del adsorbato (especies oxigenadas) debe disminuir, reduciéndose la fuerza de adsorción OH<sup>-</sup> y por tanto hay una mayor actividad del material. En otras palabras, la actividad electrocatalítica depende de la interacción de los niveles 2p del oxígeno, con los niveles-d del metal y que la posición de la banda-d en relación al nivel de Fermi, determina la energía de enlace del adsorbato. Cuando los estados antienlazantes 2p del O<sub>2</sub>, están casi vacíos, hay una fuerte unión del metal con el oxígeno, facilitando la ruptura del enlace O-O, pero si los estados antienlazantes están llenos, hay una adsorción fuerte de los OH<sup>-</sup> limitando la disponibilidad de los centros activos.



### **1.5.2 Electrocatalizadores para la RRO**

Dado que la RRO es 107 veces más lenta que la velocidad de oxidación del hidrógeno<sup>[88]</sup> y teóricamente tiene que alcanzar un potencial de celda de 1.23 V (en la práctica se ha alcanzado potenciales entre 0.8 y 1 V), se requiere del desarrollo de electrocatalizadores para que la RRO se lleve a cabo de manera más eficiente. Los electrocatalizadores para la RRO deben poseer una serie de criterios esenciales tales como:

- Alta conductividad electrónica.
- Estabilidad estructural y química.
- Que opere en un amplio rango de temperatura, presión y concentración del electrolito.
- Habilidad para descomponer las especies intermedias formadas en el proceso de reducción.
- Compatibilidad química y termomecánica de los materiales del electrolito y del interconector.
- Tolerante a los contaminantes tales como: iones haluros, metanol, NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>.
- Bajo costo.

Los estudios de RRO sobre metales están relacionados con el número de electrones de la banda-d, porque por cada átomo de O<sub>2</sub>, se requieren 2 electrones de la banda-d para formar el enlace metal-oxígeno, por lo tanto, esto es favorable cuando se tienen metales con un gran número de electrones desapareados como el Pt y los metales de transición, principalmente del grupo IB y VIIIIB. Otro factor también importante dentro de la electrocatalisis es el proceso de adsorción de los intermediarios, ya que una alta fuerza de adsorción, dificulta la salida de



los intermediarios y por tanto disminuyen los sitios activos, disminuyendo la actividad catalítica.

### **1.5.2.1 Electrocatalizadores de Pt metálico y aleaciones de Pt**

Es bien sabido que el Pt es el electrocatalizador<sup>[89]</sup> más prometedor para la RRO ya que presenta buena actividad y estabilidad química bajo las condiciones de operación, pero presenta algunos inconvenientes tales como alto costo, es poco abundante en la corteza terrestre, se tiene dificultad para obtenerlo en estado puro, se envenena con facilidad por lo que su actividad electrocatalítica disminuye con el tiempo.

La RRO consiste en un proceso de difusión de oxígeno, un proceso de adsorción, uno de transferencia de carga, otro de desorción y finalmente un proceso de difusión. La función trabajo es uno de los principales factores que intervienen en el proceso de transferencia de carga. La función trabajo se define como la energía mínima necesaria para remover un electrón de la superficie del material; sin embargo, la función trabajo del Pt es más grande que la de otros metales de transición.<sup>[90]</sup> Por otro lado, la RRO se lleva a cabo a potenciales más positivos, y a estos potenciales, muchos de los metales se oxidan, por lo que el Pt de entre todos los metales nobles, y a pesar de sus desventajas, es el mejor material de electrodo para la RRO.

En un principio la mayoría de los estudios sobre la RRO estaban encaminados a las pilas de combustible para programas gubernamentales, militares y espaciales empleando electrodos de platino en forma de barras, placas y mallas,<sup>[91]</sup> sin importar los costos y



la cantidad de platino utilizada. Durante este periodo se utilizaron catalizadores de platino negro con cargas de 10-20 mg cm<sup>-2</sup> y posteriormente de 4 mg cm<sup>-2</sup>.<sup>[92]</sup> Este platino negro era utilizado como una forma no bien definida de material disperso (platino finamente dividido). La primera aplicación importante del platino negro fue en el programa espacial Géminis<sup>[11]</sup> con las siguientes características: 880 cm<sup>2</sup><sub>Pt</sub>cm<sup>-2</sup><sub>geométrica</sub>, para una carga de electrocatalizador de 4 mg cm<sup>-2</sup>.<sup>[93]</sup>

El platino, así como otros metales dispersados (no soportados) son termodinámicamente inestables y debido a su alta energía superficial tienden a aglomerarse disminuyendo la energía superficial. Sin embargo, cuando estos materiales se soportan sobre carbón activado se logra la separación de estas partículas, estabilizándolas por largo tiempo.<sup>[93]</sup> La United Technology Corporation (UTC) desarrolló platino altamente disperso soportado sobre carbón activado para su aplicación como electrocatalizador anódico (oxidación de H<sub>2</sub>) y catódico (reducción de O<sub>2</sub>) para pilas de combustible.<sup>[94]</sup> La UTC emprendió la tarea de obtener platino disperso para poder obtener altas áreas superficiales, tan altas como 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para Pt/C comparado con el 25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para Pt negro. Pese a que el carbón es el mejor soporte del Pt por su buena conductividad electrónica, estabilidad química, área superficial, estabilidad mecánica, el alto costo del Pt/C es el principal obstáculo en la comercialización de estos electrocatalizadores para su aplicación en pilas de combustible. Recientemente el Pt se ha soportado en polímeros conductores,<sup>[95]</sup> nanotubos de carbón<sup>[96,97]</sup> y nanofibras de carbón,<sup>[99,99]</sup> por diferentes métodos de preparación.

Las aleaciones de Pt con otros metales y principalmente con metales de transición (Ir, Ru, Rh, Re, Os), incrementan la actividad y disminuyen sustancialmente la carga de Pt. Los metales de transición causan



disolución selectiva de estos en la superficie del electrocatalizador enriqueciéndola, lo que favorece a la RRO.<sup>[100]</sup>

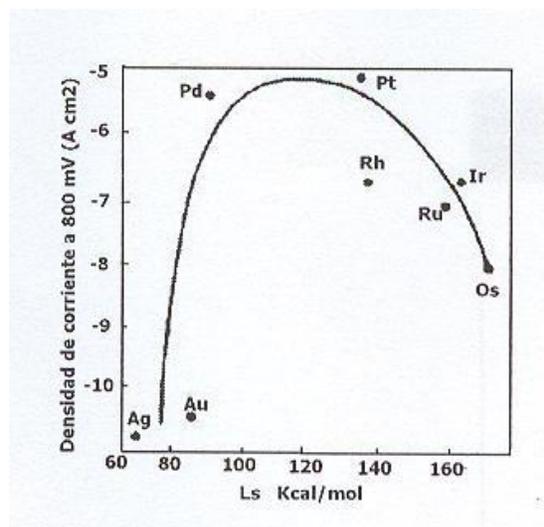
Por tanto, el Pt y las aleaciones de Pt son considerados los mejores materiales electrocatalíticos por sus menores sobrepotenciales y porque promueven principalmente la reacción por un mecanismo directo o de transferencia de 4 e<sup>-</sup>.

Existen múltiples mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno, sobre electrodos de Pt y sus aleaciones, entre ellos se puede citar a Appleby<sup>[87]</sup> que estableció que la velocidad determinante en la RRO, es debido a la transferencia del primer electrón a la molécula de O<sub>2</sub> adsorbido sobre la superficie de los metales de los grupos I y VIII B.

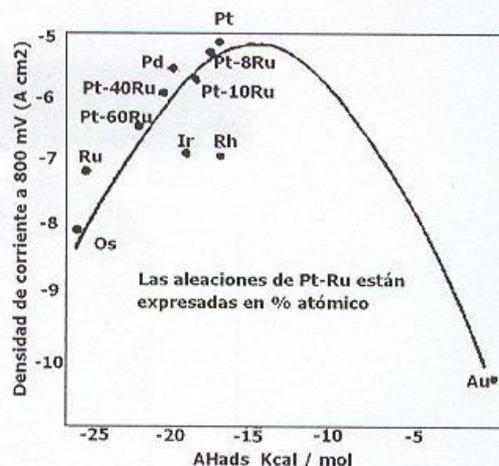
Appleby,<sup>[88]</sup> también desarrolló las gráficas tipo Volcán, en donde se grafica la densidad de corriente contra las vacancias de la banda-*d*, el calor de sublimación y la energía de adsorción de diferentes metales de transición (Ag, Au, Rh, Pd, Pt, Ir, Ru y Os) y el Pt. El papel de un catalizador heterogéneo es el de adsorber el reactivo o intermediario y transformarlo a especies que puedan más fácilmente llevar a la transformación química deseada. Si el calor de adsorción es muy bajo, la capacidad de adsorción será muy pequeña y en consecuencia las moléculas adsorbidas serán enlazadas débilmente a la superficie y no son afectadas por ésta. Cuando el calor de adsorción se incrementa, el recubrimiento superficial también se incrementa, y las especies adsorbidas pueden ser modificadas y activadas por su enlace a la superficie. Sin embargo, más allá de un cierto calor de adsorción, el recubrimiento se aproxima a una saturación y la velocidad de reacción no se puede incrementar. También, si la energía enlazante a la superficie es alta, el intermediario adsorbido o sus productos pueden



fijarse a su superficie y envenenarla. En resumen, la energía de adsorción puede ser lo suficientemente alta para llevar a los reactivos a la superficie en cantidad suficiente y también lo suficientemente baja que permita reaccionar y descargar a los productos en la solución. Estas relaciones "tipo volcán" se han estudiado exitosamente para la electroreducción del  $O_2$  sobre diversos metales en ácido fosfórico al 85%.<sup>[88,101]</sup> Los resultados muestran una correlación entre el recubrimiento de oxígeno adsorbido en el potencial de reposo del electrodo de oxígeno y los sitios vacíos de la banda- $d$  para metales del grupo del platino (Figura 19). En la Figura 20, se muestra una gráfica de  $\log i$  vs el calor de adsorción de los intermediarios del oxígeno.



**Figura 19. Gráfica tipo volcán para reducción de oxígeno en  $H_3PO_4$  al 85% a  $-0.46V$  vs calor latente sublimación del metal,  $L_s$ .<sup>[88,101]</sup>**



**Figura 20. Gráfica tipo volcán para reducción de oxígeno en  $H_3PO_4$  al 85% a  $-0.46V$  vs entalpía enlace del M-O del adsorbato, según el modelo de Pauling.<sup>[88,101]</sup>**

La máxima actividad electrocatalítica se observa con metales con débil adsorción, como es el caso de Pt y Pd. Una menor actividad catalítica la presentan aquellos metales que muestran adsorción menos débil, como por ejemplo el oro, ó adsorción demasiado fuerte como el iridio y el osmio. Las aleaciones de estos metales también se ajustan a este tipo de gráficas.

Existen otros mecanismos de reacción basados en los parámetros estructurales y geométricos como los propuestos por Appleby,<sup>[102]</sup> Mukerjee y Srinivasan,<sup>[103]</sup> quienes atribuyeron la elevada actividad electrocatalítica del Pt a las contracciones de la red produciendo una distancia Pt-Pt más favorable para la adsorción disociativa del  $O_2$ ; Paffet,<sup>[104]</sup> lo atribuyó a la naturaleza de la superficie rugosa del Pt, mientras que, Beard y Ross,<sup>[105]</sup> afirmaron que la alta actividad catalítica, se debe a la relación de los planos cristalográficos entre las partículas vecinas de las superficies catalíticas. Grgur<sup>[106]</sup> estudió la cinética de la RRO en varias caras cristalográficas, sin embargo,



Paulus,<sup>[107]</sup> señaló inconsistencias en la actividad catalítica de los materiales debido al tamaño de las partículas, la forma de los catalizadores soportados y a la rugosidad, por lo que propone que se tenga un método sistemático en la preparación de los electrocatalizadores.

Otros autores consideran que la actividad catalítica del Pt y sus aleaciones es debida a factores electrónicos como lo hace Min<sup>[108]</sup> quien demostró que la cinética de la RRO aumenta con la disminución de las vacancias de la banda  $5d$  del Pt. Una hibridación del nivel  $5d$  con otros niveles por encima del nivel de Fermi, reduce el número de electrones verdaderos, pero esta hibridación es menos favorable ya que hay un aumento en el tamaño de la partícula, implicando que la fuerza de adsorción de las especies oxigenadas disminuye con el aumento de tamaño de la partícula. Mukerjee<sup>[109]</sup> estudio 5 aleaciones de Pt,  $\text{PtCr/C} > \text{PtFe/C} > \text{PtMn/C} > \text{PtCo/C} > \text{PtNi/C}$ , concluyendo que se incrementa la actividad catalítica por una combinación electrónica (cambios en las vacancias de la banda  $d$ ) y cambios geométricos (contracciones de la red de la aleación). Estos cambios provocan afinidad del catalizador hacia la adsorción del  $\text{OH}^-$ . La mejor de todas las aleaciones estudiadas, es PtCr/C con el mínimo sobrepotencial sobre las demás. Norkosov,<sup>[110,111]</sup> mostró que la reactividad de 2 metales se puede racionalizar en términos de los centros de energía de la banda  $d$  " $E_d$ ". El modelo se basa en el desplazamiento de los centros de energía de la banda, lo que aumenta o disminuye la reactividad del catalizador. Cuando los orbitales o estados anti-ligantes, están por encima del nivel de Fermi, se encuentran vacíos y los enlaces son más fuertes y cuando los orbitales opuestos o verdaderos, se desplazan hacia abajo del nivel de Fermi, se



encuentran llenos y sus enlaces son más débiles. Norkosov,<sup>[112]</sup> mostró que una capa de metal depositado en diferentes sustratos metálicos sujeto a fuerzas compresivas o extensivas, determina el parámetro de red del sustrato metálico, esto provoca, un aumento o disminución de la banda  $d$  del metal conduciendo a un desplazamiento del centro de energía para conservar la ocupación. Una fuerza extensiva causa un alejamiento entre los átomos y aumenta el centro de energía de la banda, una fuerza compresiva, acerca a los átomos y el centro de energía de la banda, disminuye. La variación de los centros de la banda, se observa en aleaciones de 2 o más metales, en aleaciones con segregación superficial de 2 elementos sobre otro metal o en nanopartículas metálicas.<sup>[110-113]</sup>

Así mismo, otros autores, han establecido que la actividad electrocatalítica del Pt hacia la RRO, se debe a factores que tienen que ver con la cinética de la reacción, por ejemplo, Murthi,<sup>[114]</sup> afirmó que la transferencia de protones ocurre simultáneamente con la transferencia de carga en el proceso:  $O_2 \leftrightarrow (O_2)_{ads}$ , seguido del proceso:  $(O_2)_{ads} + H^+ + e^- \rightarrow$  productos. También observó que el bloqueo de sitios activos en la superficie del Pt, modifica la pendiente de Tafel. Arico,<sup>[116]</sup> atribuye la actividad a la disminución de los sitios activos cubiertos por óxidos. Ross,<sup>[116]</sup> discutió la actividad de las aleaciones de Pt, basándose en el término pre-exponencial de la ecuación de Butler-Volmer.

Observó también un desplazamiento de un pico de reducción a valores más positivos, lo que hizo que concluyera que, el factor pre-exponencial, acelera la cinética debido a efectos de la entropía de activación. Adzic,<sup>[117-119]</sup> demostró que un  $Ed$  alto, facilita la ruptura



del enlace O-O, facilitando la formación de la unión Pt-O más fuerte y un valor de  $E_d$  bajo, tiende a fortalecer la unión de átomos de oxígeno, dificultándose la unión Pt-O, lo cual origina una disminución en la cinética de la RRO.

### **1.5.2.2 Electrocatalizadores de Pd metálico y aleaciones de Pd**

El Pd es el segundo mejor material para la RRO, promueve la transferencia de 4 e-, es más barato y es inactivo a la oxidación de metanol, pero tiene la desventaja de tener una pobre estabilidad comparada con el Pt a potenciales mayores de + 0.8 V.

Burke y Casey,<sup>[120]</sup> describieron uno de los mecanismos de RRO sobre electrodos de Pd, en el cual los electrodos en medio ácido, son propensos a la disolución y tienden a desarrollar el crecimiento de las capas de OH<sup>-</sup>, con la disminución de la eficiencia del catalizador con respecto al tiempo. Sin embargo, la mayoría de los mecanismos desarrollados con Pd tienen que ver con efectos electrónicos:

- La inducción en el cambio en la densidad de estados (DOS) del nivel de Fermi como lo observó Lee<sup>[121]</sup> quien considera que la disminución de DOS inducida por la transferencia electrónica de Co, Ni o Cr al Pd es débil y reduce el proceso de reducción de O<sub>2</sub>.
- La inducción de los cambios en la energía libre de Gibbs que fueron observados por Wang y Balbuena<sup>[122]</sup> quienes explican que si 2 metales se unen, uno con baja ocupación de orbitales d (como Co, Ni, Cr o V) y otro con alta ocupación (Pd, Au y Ag) existe un acoplamiento de los orbitales d que disminuye la energía libre de



Gibbs en la transferencia electrónica, resultando una mejor cinética para la RRO. El mejor catalizador reportado por ellos fue Pd<sub>2</sub>Co.

- Compresión de la red de Pd ya que al formar aleaciones, el Pd modifica su estructura electrónica y existe traslapamiento de orbitales lo que provoca un cambio en los centros de la banda d y en la actividad superficial de los sitios activos del material.
- La formación de aleaciones que facilita la disociación del O<sub>2</sub>, estudiadas por Fernández<sup>[123]</sup> quien incorporó metales más activos que el Pd como el Co, observando que se facilita la adsorción disociativa del O<sub>2</sub> y la electroreducción puede ocurrir con menor polarización.
- Formación de un centro de la aleación y un recubrimiento de Pd. Este efecto fue estudiado por Guo,<sup>[124]</sup> quien empleó elementos de tamaño atómico pequeño para aprovechar el efecto de contracción de la red que producen éstos, lo que origina una reducción de los centros *d* de la banda del metal, debilitando la interacción entre el catalizador y el adsorbato. Según esta interpretación, los mejores catalizadores con: Pt > Pd-Co > Pd.

Entre las aleaciones estudiadas de Pd con otros metales, se encuentran el Pd-Co, Pd-Fe, Pd-Ni, Pd-Ta, Pd-Cr, investigadas por Savadogo;<sup>[125]</sup> Pd-Co-Au y Pd-Ti fueron estudiadas por Fernández<sup>[126]</sup> quien reportó que la aleación ternaria fue mejor ligeramente que el Pt metálico, pero se degrada con el tiempo debido probablemente a la degradación del Co, mientras que el bimetálico, muestra mejor estabilidad. Raghuvver,<sup>[127]</sup> analizó una aleación ternaria de PdCoMo con una eficiencia ligeramente



mayor que el Pt, pero también se degradó con el tiempo. Lee,<sup>[98]</sup> estudió aleaciones bimetálicas de Pd con una composición óptima Pd-M de 60:40%, siendo la actividad electrocatalítica la siguiente: Pd-Ni > Pd-Co > Pd-Cr > Pd. Shao,<sup>[128,129]</sup> demostró que el Pd<sub>3</sub>Fe/C, incrementa la actividad de la RRO y Wang,<sup>[130]</sup> preparó PdFeIr/C por ruta coloidal, obteniendo una actividad similar al Pt/C.

### **1.5.2.3 Electrocatalizadores de Calcogenuros de metales de transición**

Las fases Chevrel basadas en los clusters metálicos, son una clase de materiales que muestran actividad hacia la RRO. Los calcogenuros ternarios  $M_xMo_6X_8$  (M=Cu, Ag, Ni, Fe, Pb y tierras raras, X=S, Se yTe) han sido sintetizados por Chevrel desde 1971. Estos materiales, se caracterizan por ser clusters de metales con centros octahédricos en los cuales la deslocalización de los electrones les proporciona una conductividad electrónica alta y actúan como reservorio de cargas eléctricas mientras se mantenga estable el potencial electroquímico. Tienen la habilidad de proporcionar sitios enlazantes vecinos para los reactantes y los intermediarios, así como poseer la habilidad de cambiar el volumen y la distancia de enlace durante la transferencia electrónica. Los clusters de  $Mo_4Ru_2Se_8$  presentan alta actividad hacia la RRO ya que poseen un alto DOS en el nivel de Fermi comparado con los clusters de metales simples y clusters de calcogenuros de metales mixtos. La fase Chevrel rombohédrica consiste en  $Mo_6X_8$  con canales donde se pueden adicionar átomos metálicos para formar  $M_xMo_6X_8$  donde M=Ag, Sn, Ca, Sr, Pb, Ba, Ni, Co, Fe, Cr, Mn etc. Las propiedades de la fase Chevrel dependen del tamaño y configuración electrónica de los átomos que forman la fase. Los átomos de Mo pueden cambiarse por Ru o Re.



Los primeros estudios de fases Chevrel los realizó por primera vez Alonso Vante y Tributsch en 1986, observando que al sustituir el Mo por el Ru, las muestras se volvían semiconductoras. Observaron que existían cambios en el sobrepotencial para la RRO sobre metales, clusters de metales y clusters de metales mixtos debido a los factores geométricos y electrónicos y a las densidades de estados (DOS) en el nivel de Fermi. Estos materiales siguen una trayectoria de  $4e^-$ , con la transferencia de un electrón del cluster del metal de transición a la molécula de oxígeno quimisorbido, observándose 2 fenómenos:

- Un cambio de los niveles electrónicos debido a la carga positiva de los clusters. Los electrones de los clusters, ocupan completamente la banda de valencia en el nivel de Fermi y esto es de esperarse porque los clusters de los metales donan electrones fácilmente al complejo redox ( $O_2/H_2O$ ),
- Hay una correlación entre el número formal de electrones de valencia en los clusters y en la distancia metal-metal. Esto no es una reacción cooperativa entre los átomos vecinos debido a la gran distancia interatómica. La ruptura de los O-O se facilita y se origina la formación de agua.<sup>[131]</sup>

Entre los estudios realizados sobre electrodos de calcogenuros se citan el trabajo realizado por Trapp<sup>[132]</sup> quien sintetizó MoRuS, mostrando la formación de una fase estable de  $RuS_x$  junto a una fase inestable de  $MoO_x$ ; Solorza Feria,<sup>[133-135]</sup> sintetizó diferentes compuestos los cuales presentan alta actividad catalítica y estabilidad química en el siguiente orden:  $Ru_xS_y > Ru_xTe_y > Ru_xSe_y \approx Mo_xRu_ySe_z$ ; Reeve,<sup>[136]</sup> determinó que  $Rh_xRu_yS_z$ ,  $Re_xRu_yS_z$  y  $Mo_xRu_yS_z$  soportados en carbón, poseen buena



actividad electrocatalítica. Schmidt,<sup>[137]</sup> preparó  $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}$  soportado en carbón, observando que tienen una actividad comparable al Ru/C, sugiriendo entonces que Mo y Se, no participan en el proceso electrocatalítico. Malakhov,<sup>[138]</sup> examinó  $\text{Ru}_x\text{Se}_y$  y  $\text{Ru}_x\text{Te}_y$ , siendo mejor material el  $\text{Ru}_x\text{Se}_y$  ya que el  $\text{Ru}_x\text{Te}_y$  tiene un enlace débil O-O por lo que la unión Ru-O es muy fuerte.

Recientemente el Ru se ha posicionado entre las principales alternativas como electrocatalizador para la RRO: es menos noble que el platino y se oxida a un potencial 0.2 V más negativo que éste, los óxidos e hidruros formados sobre su superficie pueden actuar como un oxidante químico para el CO adsorbido a un potencial entre 0.3 y 0.4 V más negativo que el platino puro,<sup>[139]</sup> lo que evita que se envenene como en el caso del Pt.<sup>[140]</sup> Se ha demostrado que el Ru, posee buena actividad electrocatalítica y que combinándolo con otros elementos,<sup>[76,141-145]</sup> se consigue mayor estabilidad, por ejemplo, el Se, modifican las propiedades eléctricas de los centros activos por efectos sinérgicos facilitándose la transferencia electrónica.<sup>[146-149]</sup> Bron,<sup>[150]</sup> demostró que el Se, actúa como puente, facilitando la transferencia electrónica entre los complejos de Ru, además, observó una alta densidad de corriente, la inhibición en la formación de óxidos de rutenio, despreciable cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y un comportamiento estable del  $\text{Ru}_x\text{Se}_y$ , lo que indica que el Se, altera los factores electrónicos de los centros activos. Se ha observado que el Ru en presencia de Mo, disminuye el porcentaje de peróxido producido;<sup>[151]</sup> con Sn, se reduce el sobrepotencial de la RRO<sup>[152]</sup> y con W se facilita la adsorción disociativa de oxígeno.<sup>[153]</sup> Se han preparado electrocatalizadores base Ru con Fe, observando que las superficies son más activas por efectos sinérgicos y bifuncionales.<sup>[14]</sup>



También se han preparado trimetálicos de  $Ru_xMo_ySe_z$ <sup>[151]</sup> y de  $Ru_xW_ySe_z$ <sup>[154]</sup> con buena actividad electrocatalítica por efectos electrónicos y bifuncionales.

#### **1.5.2.4 Electrocatalizadores de Macrociclos de metales de transición**

La razón por la que estos materiales catalizan la RRO es por su estructura análoga a la enzima catalasa. Estas moléculas tienen una estructura plana cuadrada con átomos metálicos simétricos, rodeados de 4 átomos de nitrógeno. Estos átomos se conectan con átomos de carbón en las porfirinas y con otros de nitrógeno en las ftalocianinas. La actividad catalítica para la RRO solo se observa en los ligandos de macrociclos que tienen ciclos conjugados de  $\pi$  electrones.<sup>[155]</sup>

Jasinski,<sup>[156]</sup> reportó el uso de ftalocianina de cobalto para su aplicación en la RRO y desde entonces, se empezaron a usar complejos N<sub>4</sub> de estos metales de transición como las porfirinas, ftalocianinas, tetraznulares con buena actividad,<sup>[155,157,158]</sup> entre ellos los de Co y Fe han mostrado la actividad catalítica más alta. La mejor actividad la presenta la tetrafenil porfirina de Fe y Co, pero no tiene la suficiente estabilidad en medio ácido.<sup>[159-161]</sup>

#### **1.5.2.5 Electrocatalizadores de Carburos y Nitruros de metales de transición**

Los carburos de tungsteno, titanio y tántalo han mostrado actividad hacia la RRO,<sup>[163-165]</sup> principalmente el carburo de tungsteno que muestra características similares al Pt en términos de quimisorción del



hidrógeno,<sup>[165,166]</sup> pero es inestable a altos sobrepotenciales. El nitruro de titanio<sup>[165,166]</sup> y nitruro de molibdeno han mostrado también buena actividad hacia la RRO, favoreciendo la transferencia de 4 e<sup>-</sup> y con el nitruro de tungsteno,<sup>[167]</sup> se ha reportado una eficiencia de 15 a 20 veces menor que el Pt.

### **1.5.2.6 Electrocatalizadores de otros materiales**

Se han estudiado otros materiales para la RRO como Ag/C y AgPt/C, siguiendo una transferencia de 4e<sup>-</sup> y una reacción de 1<sup>o</sup> orden. Se observó que al aumentar la temperatura, la cinética de la reacción aumenta.<sup>[168]</sup> También se han realizado estudios con óxidos de metales de transición ya que tienen la habilidad para cambiar las diferentes valencias y poseen actividad química y electrocatalítica<sup>[169]</sup> siendo los óxidos más comúnmente estudiados las Perovskitas<sup>[170]</sup>, las Spinelas<sup>[171,172]</sup> y los Pirocloros,<sup>[171-174]</sup> los cuales ofrecen rutas reversibles para la RRO. En general, el orden de actividad de los óxidos son: RuO<sub>2</sub> e IrO<sub>2</sub> > Óxidos de Co y Ni > Óxidos de Re, Pb y Mn.

Otro material con el que se han realizado un gran número de estudios, es el Mn, Zóltowski,<sup>[175]</sup> estudio el comportamiento del MnO<sub>2</sub>; Brenet,<sup>[176]</sup> propuso que la reducción electroquímica del O<sub>2</sub>, ocurre a través del par redox Mn(IV)/Mn(III). Matuski y Kamada,<sup>[177]</sup> examinaron varias formas cristalinas de óxido de manganeso en medio alcalino y la mejor actividad la presentó el δ-MnOOH mientras que Mao,<sup>[178]</sup> estudió diferentes óxidos de manganeso (MnO<sub>x</sub>/Nafión, depositados en electrodos de Au), demostrando que siguen un mecanismo de 2e<sup>-</sup> y que la presencia de MnO<sub>x</sub>, acelera el primer proceso (O<sub>2</sub> para HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) y retarda el segundo (HO<sub>2</sub><sup>-</sup> para OH<sup>-</sup>) sin alterar el potencial de la reacción. La



actividad electrocatalítica de los óxidos estudiados es la siguiente:  $\text{Mn}_5\text{O}_8 < \text{Mn}_3\text{O}_4 < \text{Mn}_2\text{O}_3 < \text{MnOOH}^-$ . Observó también que un material con una estructura más distorsionada (amorfo) provee más sitios activos, por lo tanto, son más activos catalíticamente. Finalmente, Cao,<sup>[179]</sup> estudió el mecanismo de RRO asegurando que este varía con la estructura y arreglo cristalino y propuso la siguiente secuencia:  $\beta\text{-MnO}_2 < \lambda\text{-MnO}_2 < \gamma\text{-MnO}_2 < \alpha\text{-MnO}_2 \approx \delta\text{-MnO}_2$ .

Los oxinitruros metálicos de  $\text{TaO}_x\text{N}_y/\text{C}$ <sup>[180]</sup> y de  $\text{ZrO}_x\text{N}_y/\text{C}$ ,<sup>[181]</sup> también se han empleado en el estudio de la RRO aunque presentan una eficiencia de 15 a 20 veces menor que el Pt.

### **1.5.2.7 Electrocatalizadores nanométricos**

Una buena alternativa para obtener una alta actividad catalítica en los electrocatalizadores, es reducir el tamaño de sus partículas hasta el rango nanométrico comprendido entre 1 y 100 nm lo que modifica las propiedades químicas y físicas de los materiales. Las ventajas de los materiales nanométricos es que poseen un ordenamiento de corto alcance, gran cantidad de estructuras con bandas de valencia, y una estructura óptima para la adsorción y electrocatálisis.<sup>[182]</sup>

Entre las características de los materiales nanométricos que permiten tener una actividad electrocatalítica elevada, destacan:

- Gran cantidad de átomos localizados en la superficie (relación superficie/volumen) del material y un área superficial elevada.<sup>[183]</sup> En general, una mayor área superficial implica un mayor número de sitios activos, una mayor adsorción de las moléculas reactivas



sobre la superficie y por lo tanto, una mayor actividad electrocatalítica. En las nanopartículas metálicas, la relación área/volumen es grande, permitiendo una efectiva transferencia de carga.

- Estudios actuales, indican que durante la quimisorción y reacción catalítica, las partículas nanométricas, se reestructuran, poseen un alto grado de movilidad superficial, números de coordinación bajos y un exceso de energía libre superficial, haciendo que las partículas sea más reactivas y estructuralmente más sensitivas.

[110]

- Durante la reducción de tamaños, la relación superficie/volumen aumenta y se forma una interfase, la cual es transformada a un sistema metaestable a través de una serie de estados en cuasiequilibrio.
- Las partículas metálicas de tamaño nanométrico juegan un rol importante en la reactividad de las superficies. En los metales, las valencias y los niveles de conducción de las bandas de energía se separan y extienden cuando el tamaño de partícula disminuye, por tanto, la conductividad es mayor. El nivel de Fermi que está asociado a la habilidad redox y la densidad de estados también se altera, provocando una mayor velocidad en el proceso.

Entre los diversos métodos de preparación de este tipo de electrocatalizadores, destacan la síntesis química, electrodeposición, impregnación, reducción térmica y aleado mecánico, entre otros, siendo este último un método poco explorado, que ofrece la obtención de electrocatalizadores de tamaño nanométrico con buen desempeño para



la RRO además de alto rendimiento y bajo costo de producción, rentabilidad superior a la de otros métodos dado que las mermas de producto o generación de subproductos es mínima, el comportamiento electrocatalítico de los catalizadores mantiene los niveles de eficiencias obtenidos por materiales sintetizados por otros método, flexibilidad operativa, puesto que su síntesis puede ser detenida y puesta en marcha tantas veces como sea necesario sin perjuicio de la calidad del catalizador ni de la eficiencia del mismo y prácticamente cualquier material sólido puede ser sometido a esta técnica.

Entre los trabajos desarrollados por aleado mecánico se tiene la síntesis de nanopartículas de Pt-Ru empleadas en pilas de combustible de electrolito polimérico, mostrando buen desempeño electrocatalítico, <sup>[12,13]</sup> electrocatalizadores de  $Ru_xFe_y$ ,<sup>[14]</sup> Co-Ni,<sup>[16]</sup>  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_xM_{1-x}$  (M=Ru,Sn),<sup>[184]</sup> y  $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Ru_{0.4}$ .<sup>[15]</sup>

Aunque la RRO ha sido ampliamente estudiada es aún motivo de un gran número de investigaciones por lo por tal motivo, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar electrocatalizadores base rutenio, aleados con selenio, molibdeno, tungsteno y estaño mediante la técnica de aleado mecánico, caracterizarlos por los métodos de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para definir sus características físicas y químicas tales como tamaño de partícula, composición y morfología y evaluar su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción con oxígeno mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Electrodo Disco Rotatorio (EDR). Así mismo, se propuso analizar el efecto sinérgico de la presencia del platino sobre los materiales sintetizados.



---

## CAPITULO 2

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de los materiales base rutenio de tamaño nanométrico con actividad electrocatalítica mediante la técnica de aleado mecánico, se detalla la caracterización estructural y morfológica realizada por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para establecer si se formaron fases nuevas y para determinar el tamaño de partícula y de cristalita, y finalmente se describe como se llevó a cabo la caracterización de la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados mediante el uso de las técnicas de Voltametría Cíclica (VC) y Electrodo Disco Rotatorio (EDR).

#### 2.1 SINTESIS DE LOS MATERIALES

Para la síntesis de los electrocatalizadores se emplearon reactivos en polvo marca Aldrich con una pureza nominal del 99.9 % y con tamaños de partícula para de Ru < 74  $\mu\text{m}$  (-200 mesh), Mo < 10  $\mu\text{m}$ , Se < 149  $\mu\text{m}$  (-100 mesh), W < 10  $\mu\text{m}$ , Sn < 44  $\mu\text{m}$  (-325 mesh).

La síntesis se llevó a cabo mediante un molino de alta energía Spex 8000, bajo las condiciones de molienda mostradas en la Tabla 1.

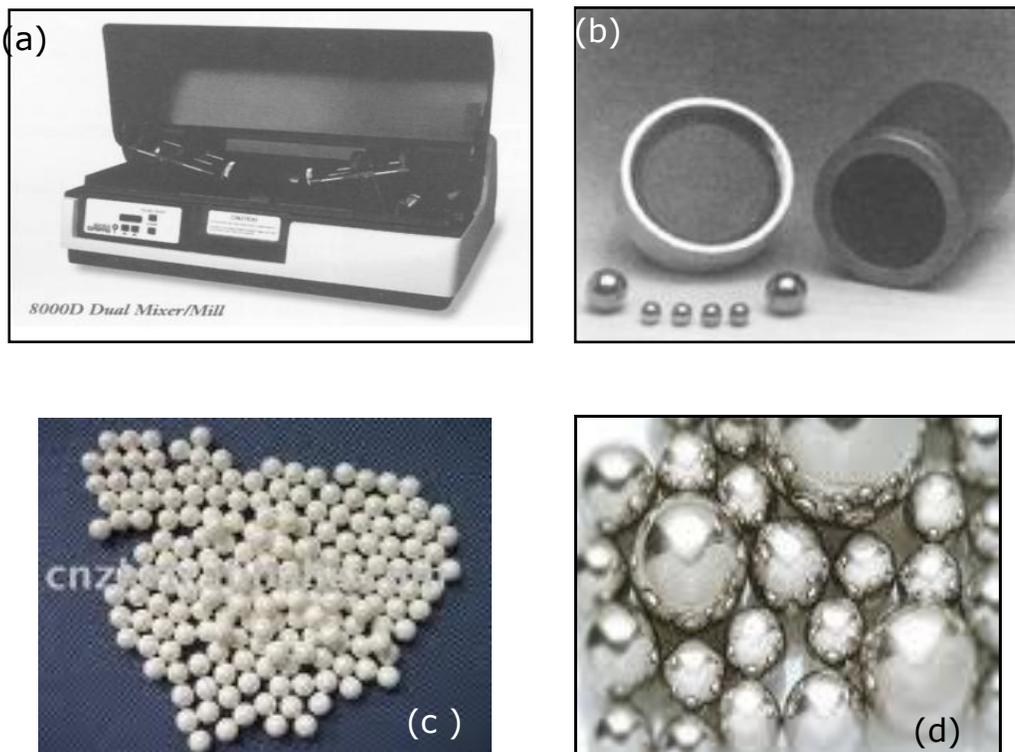


Los contenedores empleados fueron de acero grado herramienta con tapa de aluminio y el medio de molienda fueron bolas de acero para los sistemas RuMo y RuSe y bolas de zirconia para los sistemas RuW y RuSn, con una proporción de 70% de bolas con un tamaño de 3/8" y 30% de bolas de 3/16". Los contenedores se llenaron a un volumen aproximado del 50% para permitir el libre movimiento de bolas y polvos.

Los contenedores se cargaron dentro de una caja de guantes para mantener una atmósfera inerte, se cerraron perfectamente con la ayuda de un empaque, se sacaron de la caja de guantes y se colocaron del molino (Figura 21) para iniciar la molienda aproximadamente a 1200 rpm y una velocidad de las bolas de  $5 \text{ ms}^{-1}$ .

**Tabla 1. Condiciones de molienda para la síntesis de los sistemas Ru-Mo, Ru-Se, Ru-W y Ru-Sn.**

<b>SISTEMA</b>	<b>RU-MO</b>	<b>RU-SE</b>	<b>RU-W</b>	<b>RU-SN</b>
Volumen del contenedor (ml)	43.5	42.5	43.5	42.5
Relación de polvos	1:1	1:1	1:1	1:1
Carga de polvos (g)	12	12	9	9
Material de las bolas	Acero	Acero	Zirconia	Zirconia
Relación bolas/polvos	4:1	4:1	4:1	4:1
Carga de bolas (g)	48.33	48.28	35.57	35.45
Agente de control de procesos (PCA)	Metanol	Metanol	Isopropanol	Isopropanol
Carga de PCA (ml)	1.52	1.52	1.15	1.15
Atmósfera inerte	Argón	Argón	Argón	Argón
Tiempo molienda (h)	0, 20, 40	0, 20, 40	0, 20, 40	0, 20, 40



**Figura 21. (a) Molino Spex 8000 (b) Contenedores de acero grado herramienta (c) Bolas de zirconio y (d) Bolas de acero.**

Al finalizar la molienda, se extrajeron los polvos y se limpiaron los contenedores y el medio de molienda con metanol o isopropanol.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

### **2.2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

Para identificar las fases presentes en los materiales y determinar el tamaño de cristalita, se utilizó un difractómetro marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) (Figura 22), con un



monocromador de cuarzo y se empleó una radiación  $\text{Cu K}\alpha$  con longitud de onda  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , operando a 35 kV y 30 mA, en un intervalo  $2\theta$  de 20 a  $100^\circ$  para RuMo y RuSe y de 20 a  $110^\circ$  para RuW y RuSn, con una velocidad de  $2^\circ \text{min}^{-1}$ . Los polvos a analizar se colocaron en un portamuestras compactándolos y eliminando el mayor número de grumos para dejar las muestras uniformes. Los resultados se analizaron con el software Diffrac Plus y se compararon con los estándares de las Tablas JCPDS (International Centre for Diffractions Data).



**Figura 22. Difractómetro D8 FOCUS BRUKER AXS.**

### ***2.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)***

Se utilizó un MEB modelo JEOL JSM-6300, equipado con un espectrómetro de energía dispersa, EDS (Energy Dispersive Spectrometer) (Figura 23). Para su observación, los polvos se montaron en portamuestras cilíndricos metálicos sobre cinta de grafito, eliminando los polvos excedentes. Se utilizó la señal de los electrones secundarios y los aumentos variaron desde 500X hasta 200 000X.



**Figura 23. Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6300.**

### ***2.2.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)***

Los polvos obtenidos a 40 h de molienda se montaron sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro y se observaron a 200 kV en un microscopio JEOL 2000-FXII (Figura 24).



**Figura 24. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2000-FXII.**



## **2.3 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA**

### 2.3.1 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO

Los electrodos de trabajo se prepararon de la siguiente manera:

Un cilindro de carbón vítreo de 5 mm de diámetro ( $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ ) y 6 mm de altura se insertó a presión por medio de una prensa hidráulica con una carga no mayor a 0.5 toneladas para evitar fisuras en el carbón vítreo, dentro de un soporte cilíndrico de teflón de 1.2 cm de diámetro y 1.7 cm de altura, con cuerda en la parte interior de este para poder fijarlo a un contacto de acero inoxidable que es atornillado al EDR. La superficie del carbón vítreo expuesta, se desvastó con lijas grado 400 y 600 para tener una superficie que permitiera la adherencia de la tinta del electrocatalizador (Figura 25).

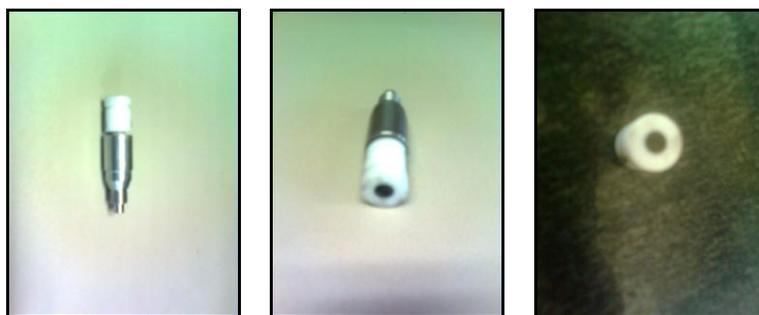
La tinta del electrocatalizador se preparó de la siguiente forma:

- a) Se mezcló 1 mg de cada compuesto sintetizado (RuMo, RuSe, RuW y RuSn) con 0.4 mg de carbón Vulcan como conductor eléctrico, 10  $\mu\text{l}$  de Nafion<sup>®</sup> (monómero al 5% en peso en etanol marca Aldrich) utilizado como soporte y 0.3 ml de etanol de alta pureza marca Aldrich, como diluyente.
- b) La mezcla se llevó a ultrasonido por 20 minutos hasta formar una suspensión homogénea o tinta.



- c) Se depositaron 5  $\mu\text{l}$  de la suspensión con una micropipeta sobre el soporte de carbón vítreo, abarcando toda el área geométrica (0.1963  $\text{cm}^2$ ), en forma de capas finas hasta observar una película delgada y homogénea.
- d) Se limpiaron los residuos circundantes de la tinta y el electrodo preparado se dejó secar durante 24 h a temperatura ambiente para eliminar el exceso de diluyente, protegiéndolo en un recipiente cerrado.

Para los sistemas con Pt, se tomó 1 mg de cada catalizador sintetizado a 40 h de molienda, se le agregó 1 mg de Pt 20% Vulcan E-Tek y se procedió a la preparación de la tinta de la misma forma que se describió anteriormente.



**Figura 25. Electrodo de trabajo con tinta del electrocatalizador.**

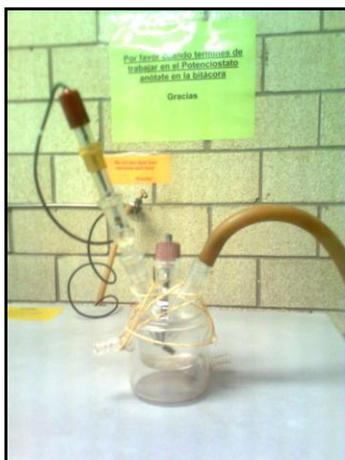
### **2.3.2 MONTAJE ELECTROQUÍMICO**

Los estudios electroquímicos se realizaron en una celda de vidrio Pyrex con doble pared. La celda estaba provista de tres electrodos, un electrodo de trabajo preparado como se describió anteriormente, un



electrodo de referencia de calomel saturado (SCE),  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$  ( $E=0.2415 \text{ V}/\text{ENH}$ ), colocado dentro de un capilar de Luggin. El electrodo auxiliar o contraelectrodo consistió en una barra de platino. Como electrolito se utilizó una solución  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (Aldrich con una pureza de  $99.99 \%$ ), preparada con agua desionizada ( $18.6 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

Previo a los experimentos electroquímicos la solución electrolítica fue desoxigenada con nitrógeno de ultra alta pureza (INFRA) para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente se saturó con oxígeno de ultra alta pureza (INFRA) durante 20 minutos para los estudios de RRO (Figura 26).



**Figura 26. Montaje de la celda electroquímica.**

### **2.3.3 ACTIVACIÓN DE LOS MATERIALES**

Antes de iniciar los estudios de la RRO con cada una de los catalizadores sintetizados, se llevó a cabo la etapa de activación de la superficie del electrodo por medio de la técnica de voltamperometría cíclica. En la



solución electrolítica previamente desoxigenada con nitrógeno durante 20 minutos se llevó a cabo un barrido cíclico del potencial en un rango de potencial según el electrocatalizador estudiado, llevándose a cabo 50 ciclos a una velocidad de  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Para los sistemas con Pt, el rango de potencial fue el correspondiente al empleado para caracterizar al Pt que permitió observar los picos característicos de este material.

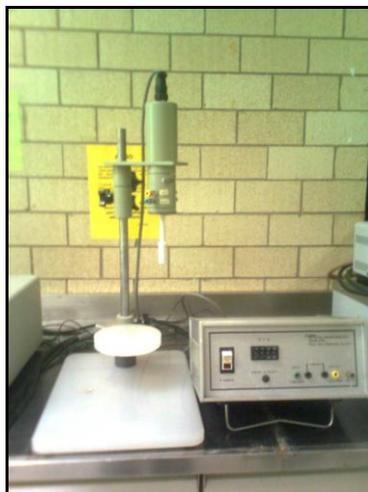
El equipo empleado para esta técnica, fue un Potenciostato/Galvanostato (Autolab-30) conectado a una PC para el control y adquisición de datos mediante el software General Purpose Electrochemical System (GPES) versión 4.7. (Figura 27).



**Figura 27. Potenciostato/Galvanostato Autolab 30 y PC.**

### **2.3.4 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)**

Los estudios electroquímicos de RRO se realizaron con un EDR, que consiste en un rotor EG&G PAR modelo 636 (Figura 28), conectado al Autolab-30 y mediante el software (GPES) versión 4.7.



**Figura 28. Electrodo Disco Rotatorio.**

Para determinar la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno de los compuestos sintetizados y los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga, se empleó el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), realizando un barrido de potencial en el intervalo de estudio, a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mVs}^{-1}$ , en condiciones estado estacionario y a velocidades de rotación de: 100, 200, 400, 600, 900, 1600 rpm. La solución empleada fue de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M saturada durante 20 minutos con oxígeno, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (OCP) a temperatura ambiente.

Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, se permitió que el sistema alcanzara un OCP constante en condiciones de burbujeo con oxígeno durante toda la experimentación. Antes de iniciar cada barrido se polarizó el electrodo durante 2 minutos al potencial a circuito abierto.



Para completar el estudio cinético de la RRO, sobre los diferentes electrodos preparados con los electrocatalizadores sintetizados, se realizó un estudio de la dependencia de los parámetros cinéticos con respecto a la temperatura. Los electrodos de trabajo se prepararon como se describe en la sección 2.3.1 y la temperatura fue controlada con un baño isotérmico marca Polyscience modelo 8005 (Figura 29). El rango de temperaturas de estudio fue entre 20 y 60 °C. El electrodo de referencia se mantuvo siempre a temperatura ambiente en un compartimiento independiente de la celda electroquímica. El montaje electroquímico empleado en este estudio fue el mismo que en los estudios de EDR a temperatura ambiente. Los experimentos se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm para cada temperatura y a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV s<sup>-1</sup>.



**Figura 29. Baño isotérmico acoplado a la celda electroquímica.**



---

## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de los materiales base rutenio: Ru-X y Ru-X-Pt, donde X = Se, Mo, W y Sn, de tamaño nanométrico con actividad electrocatalítica obtenidos mediante la técnica de aleado mecánico, se detalla la caracterización estructural y morfológica realizada por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), finalmente, se analiza y discute su actividad electrocatalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno, RRO.

#### 3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS

Se realizó la síntesis de los diferentes materiales por aleado mecánico, empleando un molino Spex 8000 de doble brazo para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo y de un brazo para los sistemas Ru-W y Ru-Sn. Las fuerzas de impacto con alta energía producidas originaron la unión de las partículas en frío y la fractura de las mismas, además de que incrementaron el intermezclado de las partículas con el tiempo de molienda. Durante la molienda, fue necesario mantener una atmósfera inerte y balancear las fuerzas de unión en frío y fractura de las partículas para evitar la formación de óxidos, impedir la aglomeración de los polvos en la superficie del contenedor y de las bolas, estabilizar el tamaño fino del grano y contribuir al endurecimiento de la aleación, para lo cual se empleó un agente de control de procesos (PCA), que comúnmente es un compuesto orgánico.



Para la síntesis de los electrocatalizadores, se usaron diferentes PCA: metanol, isopropanol, etanol y ácido estérico, observándose que el metanol fue eficiente para los sistemas con Se y Mo, mientras que, para los sistemas con W y Sn, el mejor fue el isopropanol. Los sistemas sintetizados fueron Ru-Se, Ru-Mo, Ru-W y Ru-Sn a 0, 20 y 40 h de molienda.

### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)**

El análisis de los patrones de difracción se realizó por medio de la posición angular, altura máxima y ancho de pico (FWHM) y de las cartas JCPDF para Ru (HCP,A3) 060663, Mo (BCC,A2) 421120, Se (Hex,A8) 060362, W (BCC,A2) 040806, Sn (Tetrag,A5) 040673, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rombohedral) 330664, FeSe<sub>2</sub> (Ortorómbica) 210432, Ru<sub>3</sub>W<sub>2</sub> (Hexagonal) 03-065-4033 y RuSn<sub>2</sub> (Tetragonal centrada en el cuerpo) 01-072-3165.

En las figuras 30 a 33, se presentan los patrones de DRX de los sistemas Ru-Se, Ru-Mo, Ru-W y Ru-Sn, respectivamente, para 0, 20 y 40 h de molienda. En todos los materiales, a 0 h de molienda, se observan los picos característicos de cada uno de los elementos que conforman el sistema ya que a este tiempo, únicamente se tiene una mezcla obtenida por ultrasonido, sin ningún tipo de interacción química entre sus componentes, por lo que se conservan las posiciones  $2\theta$  características de cada elemento.

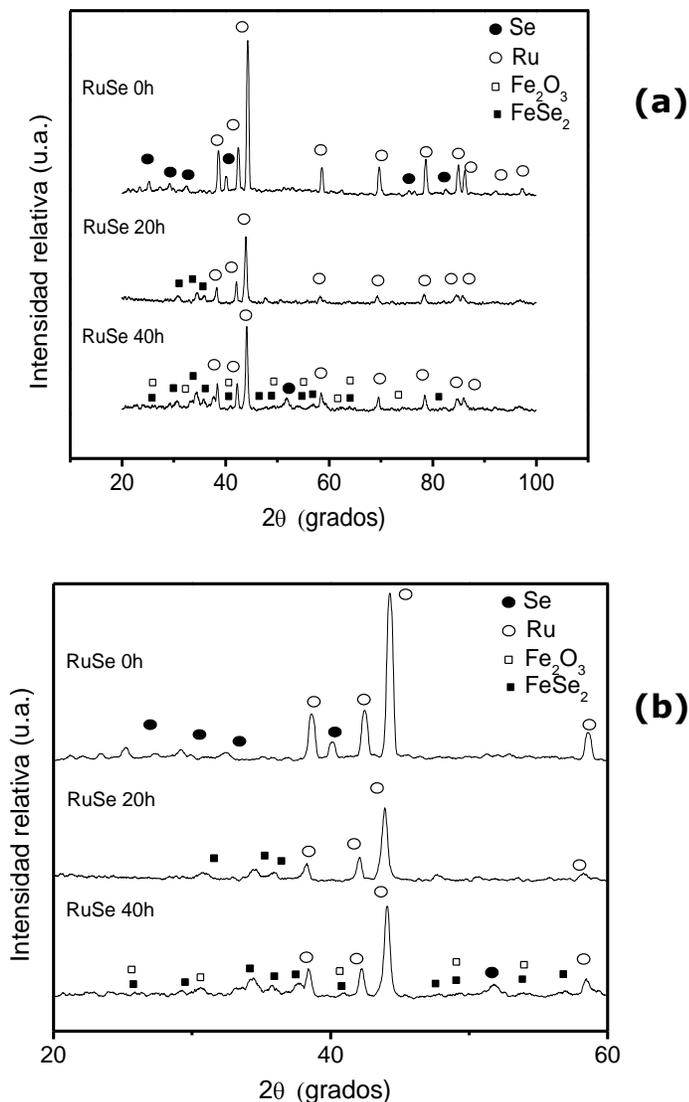


En el sistema Ru-Se a 20 y 40 h, Figura 30a, los picos se desplazan ligeramente hacia valores de ángulo menores, con respecto a la posición de los picos presentes a 0 h. A partir de 20 h se empiezan a formar picos en las posiciones  $2\theta$  entre  $30$  y  $35^\circ$  y a 40 h se observan picos nuevos en  $2\theta$  entre  $20$  y  $65^\circ$ , que corresponden a la formación de fases homogéneas constituidas por Fe, Se y O, tales como  $\text{FeSe}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . También se siguen observando las señales correspondientes al Ru y Se.

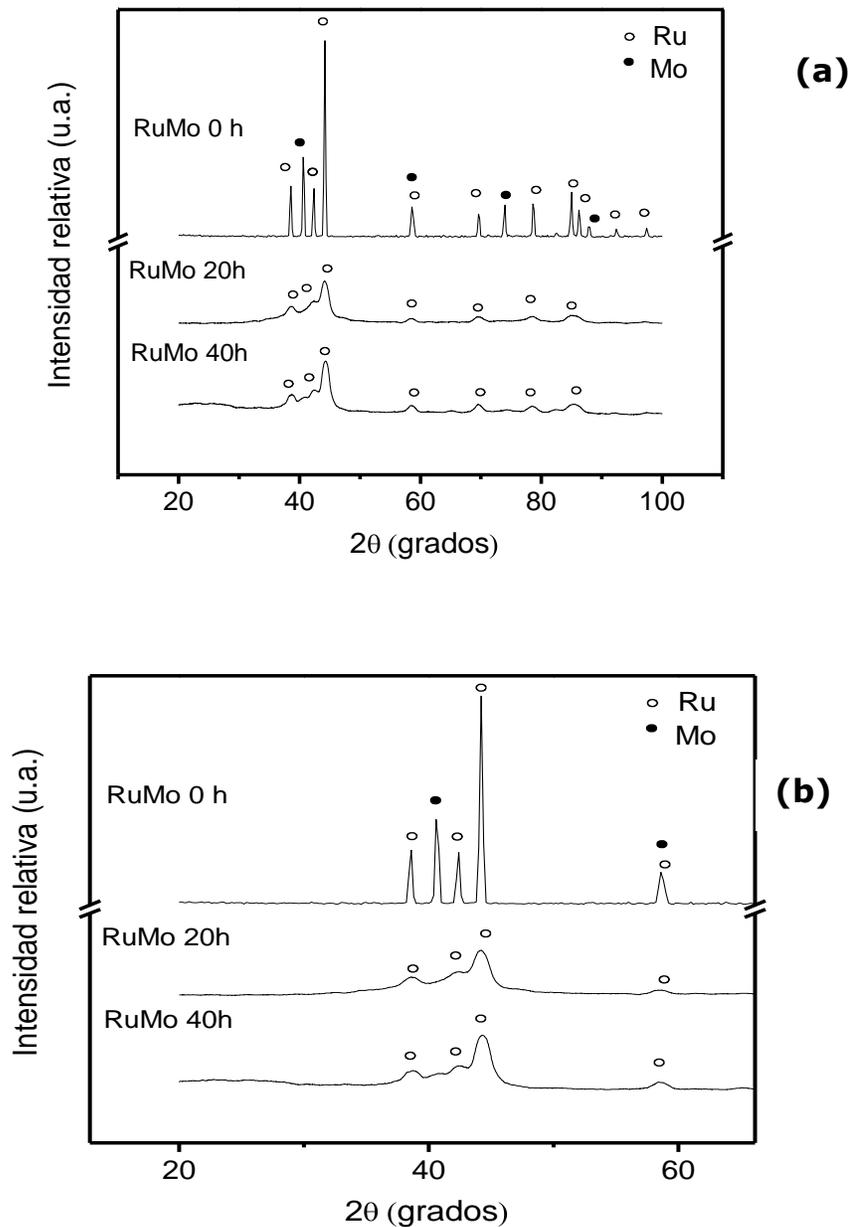
Estos resultados ponen en evidencia que el Se posee gran afinidad con el Fe proveniente del desgaste del contenedor y del medio de molienda inherente al proceso de aleado mecánico. Estas fases nuevas se determinaron por medio del software EVA V1.02 de Bruker y se corroboraron con las cartas JCPDF 330664 y 210432. Por otro lado, es evidente el ensanchamiento y disminución en la intensidad de los picos a 20 y 40 h de molienda, Figura 30b, lo cual es un indicativo de la disminución en el tamaño de la cristalita. Mediante la ecuación de Scherrer,<sup>[185]</sup> (Ecuación B.2 – Anexo B), se determinó el tamaño de las mismas y los valores calculados se muestran en la Tabla 2.

Los patrones de DRX del sistema Ru-Mo a 0, 20 y 40 h, se presentan en la Figura 31a, en donde se observa que a partir de 20 h, no hay presencia de picos de Mo, lo cual indica que los átomos de este, penetraron en la red cristalina de Ru, así mismo, se observa un ligero desplazamiento de los picos hacia posiciones  $2\theta$  menores, Figura 31b), evidenciando la formación de una solución sólida de Ru-Mo a partir de este tiempo.

Los picos se ensancharon indicando el tamaño nanométrico del material, sin embargo, a 40 h los picos se observan menos anchos que a 20 h, debido a que hubo crecimiento de las cristalitas por efecto de la fusión y ruptura de éstas en el proceso de aleado mecánico, lo anterior se comprobó al determinar el tamaño de cristalita<sup>[185]</sup> y cuyos valores se presentan en la Tabla 2.



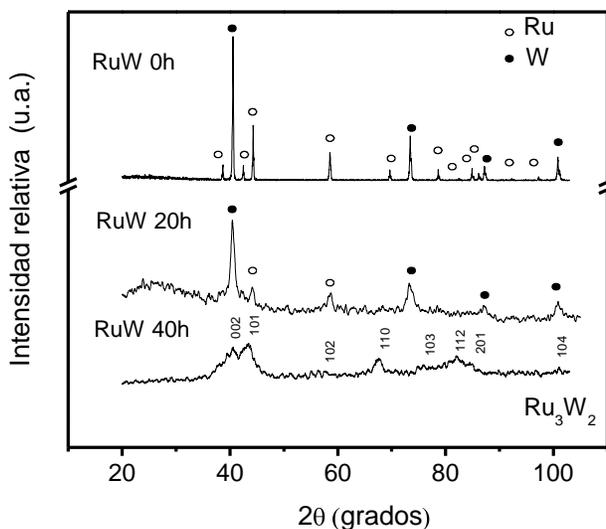
**Figura 30. a) Patrones de DRX para el sistema Ru-Se, b) Zoom del sistema Ru-Se, a 0, 20 y 40 h de molienda.**



**Figura 31. a) Patrones de DRX para el sistema Ru-Mo, b) Zoom del sistema Ru-Se a 0, 20 y 40 h de molienda.**

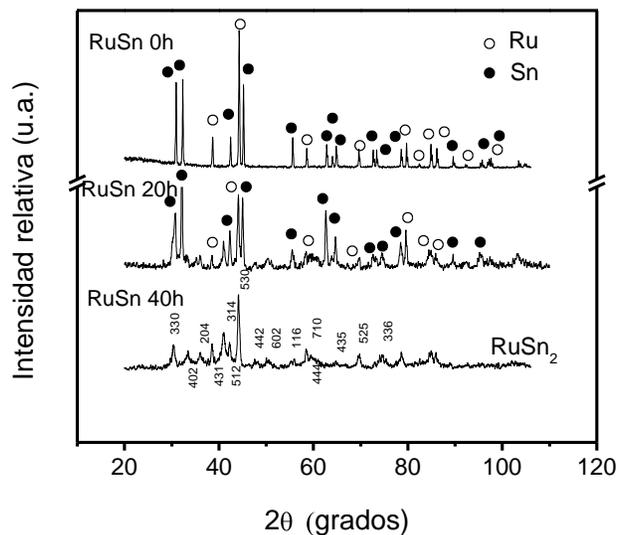
En el sistema Ru-W, Figura 32, se observa que a partir de 20 h de molienda también hay un ensanchamiento y una disminución de los picos muy evidente y en la Tabla 2, se presentan los tamaños de

cristalita a los diferentes tiempos de molienda.<sup>[185]</sup> A 20 h de molienda, se observa que los picos de W se conservan y la mayoría de los picos de Ru desaparecen, mientras que a 40 h, no existen picos de Ru ni de W, apareciendo picos nuevos en posiciones  $2\theta$  diferentes, indicando con ello la formación de una fase nueva que corresponde al intermetálico  $\text{Ru}_3\text{W}_2$ , identificado a partir del software EVA V1.02 de Bruker y a las carta JCPDF 03-065-4033.



**Figura 32. Patrones de DRX para el sistema Ru-W a 0, 20 y 40 h de molienda.**

En el patrón de DRX para Ru-Sn, Figura 33, a 20 h de molienda, se observa una disminución de la intensidad de los picos y la aparición de picos nuevos en las posiciones  $2\theta$ , 40.9, 47.7 y 50.5°. A 40 h de molienda se observan picos en posiciones diferentes que corresponden a una fase nueva, identificada como el intermetálico,  $\text{RuSn}_2$ , con el software EVA V1.02 y las cartas JCPDF 01-072-3165. También se observa que el intermetálico formado posee un tamaño nanométrico debido al ensanchamiento de los picos, el tamaño de las cristalitas se muestra en la Tabla 2.



**Figura 33. Patrones de DRX para el sistema Ru-Sn a 0, 20 y 40 h de molienda.**

En la Tabla 2, se observa que los sistemas Ru-Se y Ru-Mo, presentan un aumento del tamaño de la cristalita entre 20 y 40 h de molienda, debiéndose probablemente a un aumento en el tamaño del parámetro reticular por la penetración de átomos de Fe a la red cristalina del Ru-Se y del Ru-Mo, lo que incrementa el tamaño de la cristalita, y por ende el tamaño de la partícula o grano. El Fe presente en los polvos de los electrocatalizadores provino del desgaste de las bolas de acero del medio de molienda y del contenedor del mismo material como consecuencia de las 40 h de molienda. El tamaño de las cristalitas del sistema Ru-W, disminuyó respecto al tiempo de molienda como se esperaba, debido probablemente a la dureza y fragilidad del W y Ru,<sup>[186]</sup> lo que ocasiona la continua fractura de las partículas, disminuyendo el tamaño de estas. Para el sistema Ru-Sn, se observa un tamaño uniforme entre 20 y 40 h de molienda, debido a la ductilidad del Sn que permitió únicamente la deformación del material, sin la continua fractura de las partículas. El tamaño de cristalitas de los sistemas varía de la



siguiente manera: Ru-Se > Ru-Sn > Ru-Mo > Ru-W, lo cual tendrá una marcada influencia en el comportamiento electrocatalítico para la RRO, como se verá más adelante.

**Tabla 2. Tamaño de cristalita de los diferentes sistemas determinado mediante la Ecuación de Scherrer.<sup>[185]</sup>**

<b>SISTEMA</b>	<b>TAMAÑO DE CRISTALITA (nm)</b>
Ru-Se 20 h	5-15
Ru-Se 40 h	11-24
Ru-Mo 20 h	3-6
Ru-Mo 40 h	4-15
Ru-W 20 h	5-10
Ru-W 40 h	2-6
Ru-Sn 20 h	3-19
Ru-Sn 40 h	6-15

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

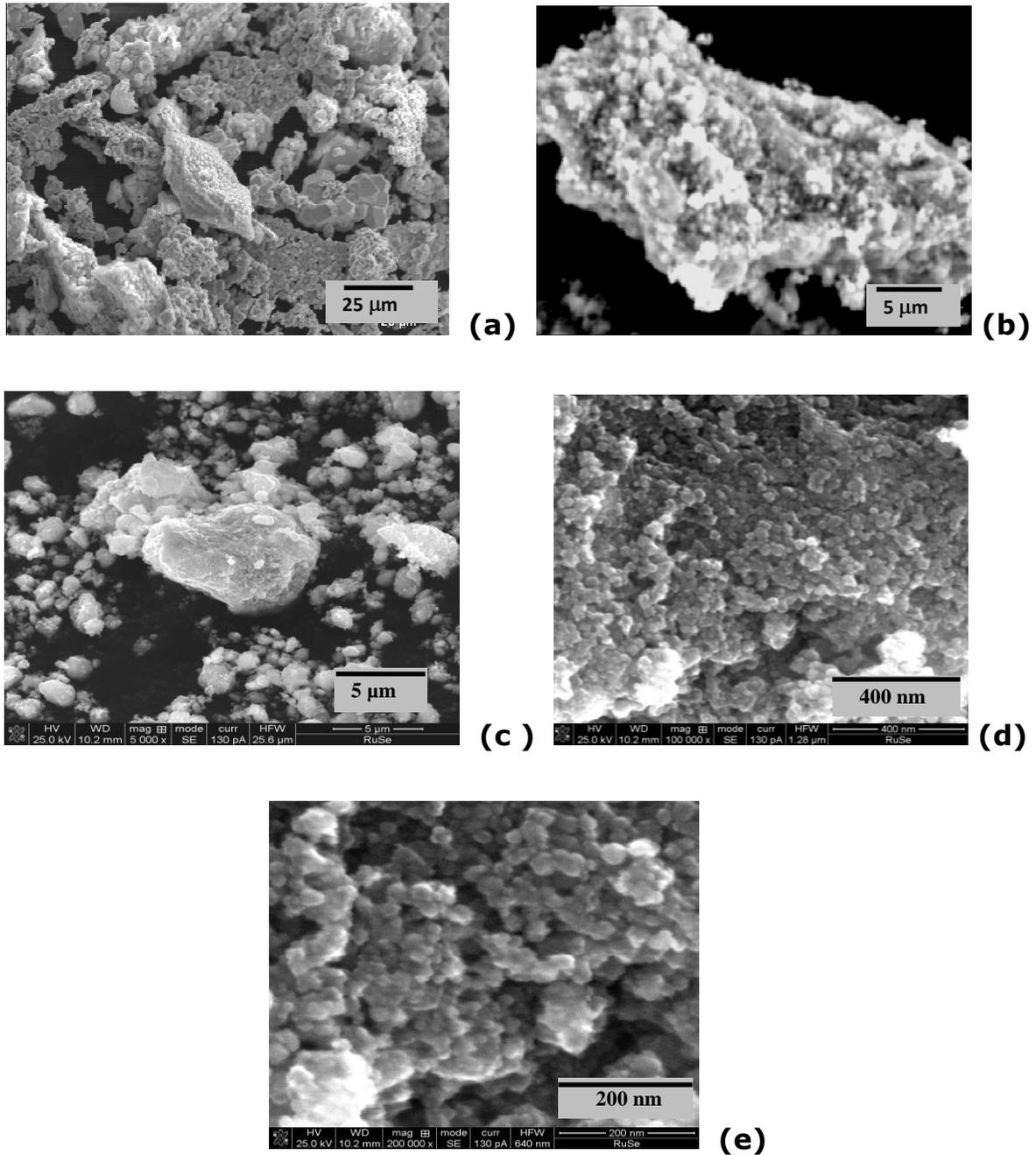
La Figura 34, muestra las micrografías del sistema Ru-Se a a) 0, b) 20 y c) 40 h de molienda y a diferentes aumentos. A 0 h de molienda y con una magnificación de 1000X, se observan partículas hexagonales de mayor tamaño que corresponden al Se y partículas pequeñas que forman aglomerados y que pertenecen al Ru. A 20 h de molienda y con una magnificación de 5000X, el sistema presenta aglomerados de partículas de gran tamaño y partículas dispersas con morfología granular. A 40 h de molienda y a 5000X, 100000X y 200000X, se



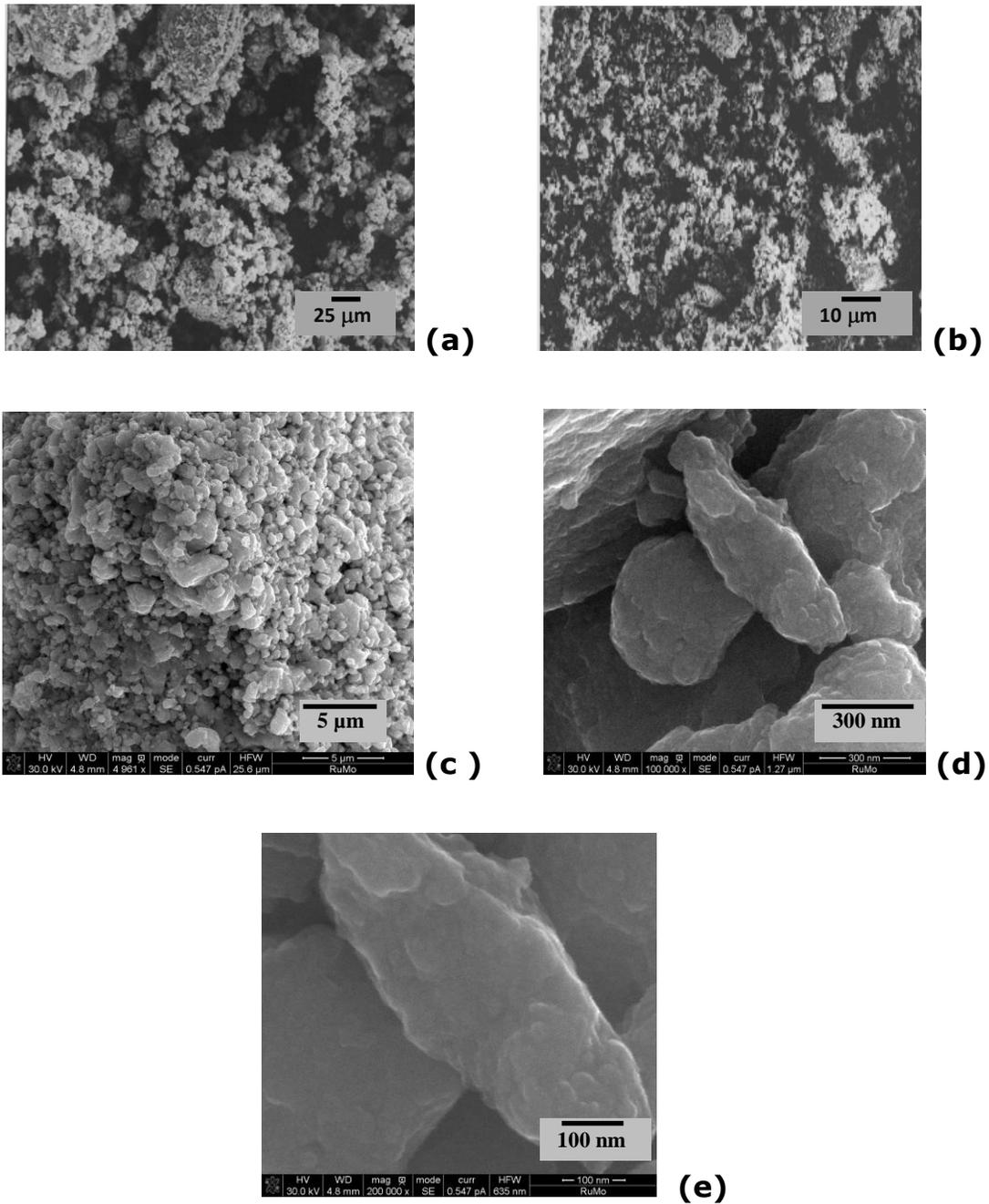
observa que existen partículas dispersas y partículas aglomeradas con una morfología también granular y un aumento en el tamaño de los aglomerados y de las partículas. Para el sistema Ru-Mo, se presentan las micrografías a diferentes tiempos de molienda en la Figura 35. Para 0 h y a 1000X, se observa que no hay diferencia morfológica significativa entre el Ru y el Mo. A 20 h y 5000X, el sistema presenta partículas aglomeradas en su mayoría y partículas dispersas cuyos tamaños se presentan en la Tabla 3. Para 40 h y 5000X, se observa que el sistema presenta partículas aglomeradas y algunas partículas dispersas con una morfología de tipo granular y con tamaños de partícula menores que las obtenidas a 20 h; a 100000X y 500000X, se observan capas planas, laminillas o estructuras lamelares que son características de los materiales sintetizados por aleado mecánico <sup>[186]</sup>.

Las micrografías para diferentes tiempos de molienda mostradas en la Figura 36, corresponden al sistema Ru-W, mostrando a 0 h la morfología esférica del W y las partículas aglomeradas del Ru. A 20 h se observan aglomerados de partículas homogéneas formados por una gran cantidad de partículas con morfología esférica. A 40 h y 5000X, 100000X y 200000X, se observan las laminillas planas y la fusión de los componentes del sistema, así como las estructuras irregulares.

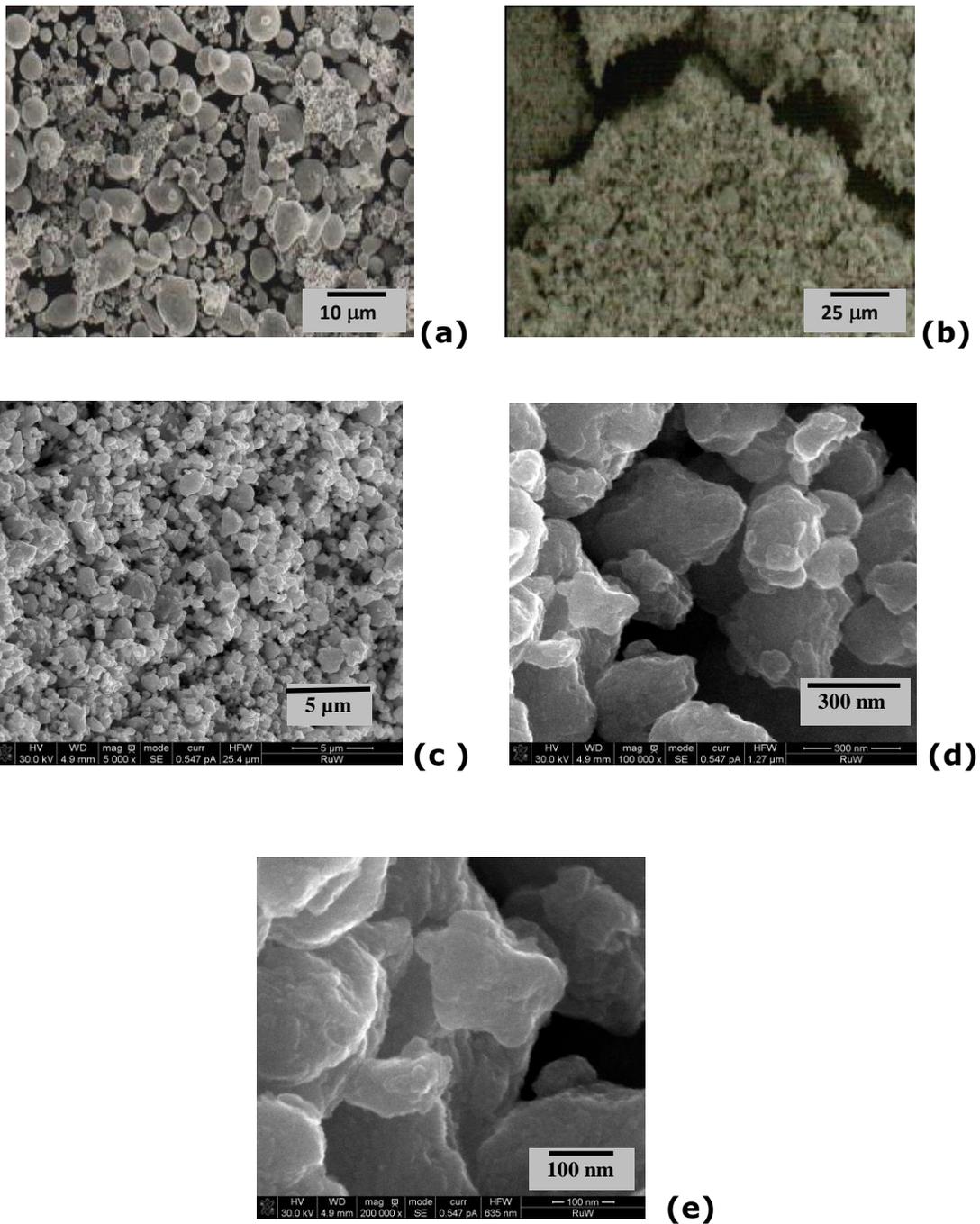
En la Figura 37, se presentan las micrografías para diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-Sn. A 0 h de molienda y 1000X, se observan las partículas aglomeradas características del Ru y las partículas de Sn. A 20 h y 5000X, se observan partículas dispersas y partículas aglomeradas con morfología irregular y a 40 h con 5000X, 100000X y 200000X, se aprecian aglomerados de partículas y partículas dispersas de diferentes tamaños.



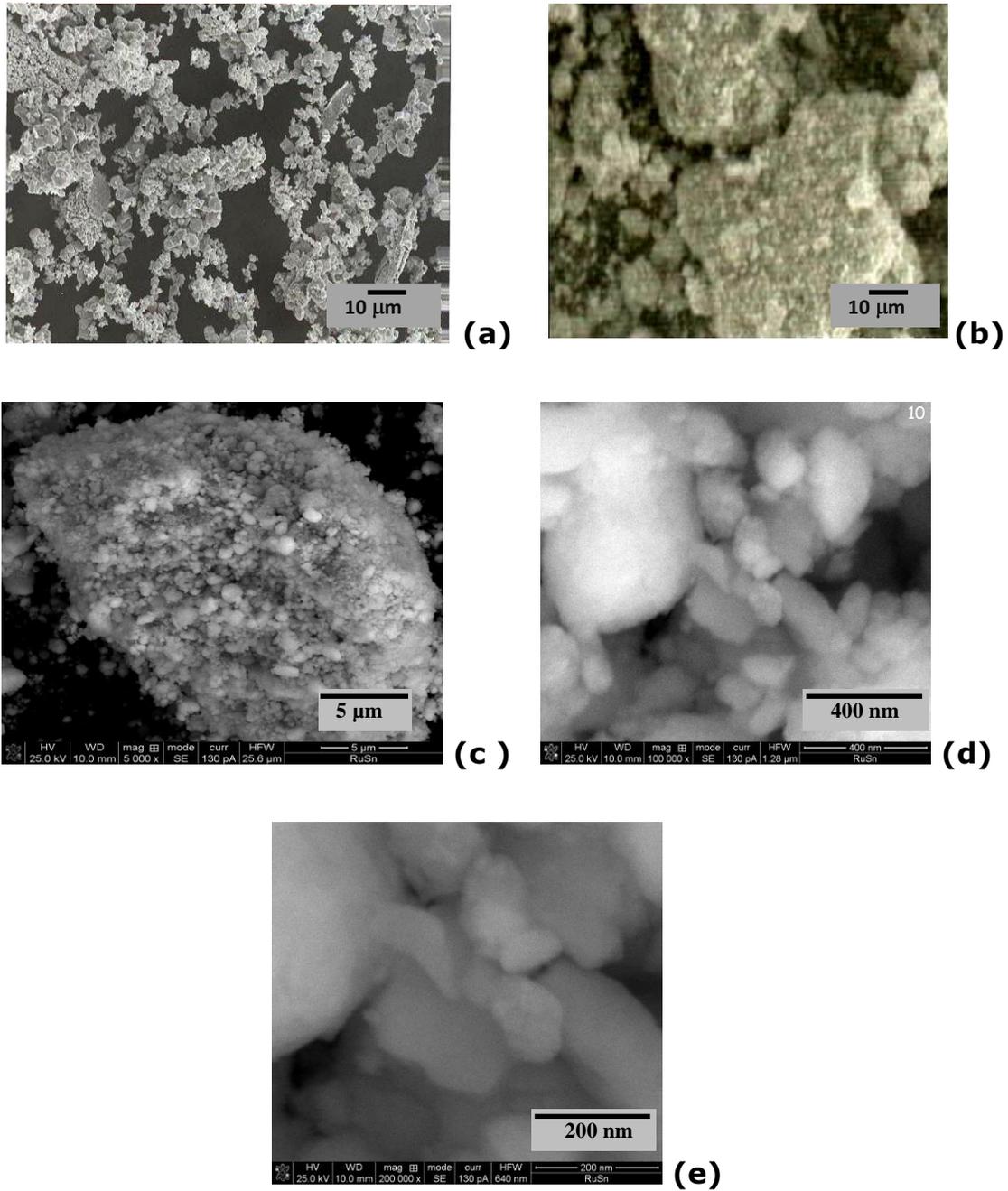
**Figura 34. Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-Se a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.**



**Figura 35. Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistemas Ru-Mo a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.**



**Figura 36. Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-W a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.**



**Figura 37. Micrografías a diferentes tiempos de molienda del sistema Ru-Sn a a) 0 h y 1000X, b) 20 h y 5000X, c) 40 h y 5000X, d) 40 h y 100000X y e) 40 h y 200000X.**



Las características y tamaños de las partículas a los diferentes tiempos de molienda para cada uno de los sistemas se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3. Características estructurales y morfológicas de los sistemas a diferentes tiempos de molienda.**

<b>SISTEMA</b>	<b>TAMAÑO DE AGLOMERADO (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>TAMAÑO DE PARTÍCULA (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>MORFOLOGÍA</b>
Ru-Se 20 h	10-30	1-3	Granular
Ru-Se 40 h	7-22	9-20	Granular
Ru-Mo 20 h	5-20	7-15	Granular
Ru-Mo 40 h	12-30	1-3	Granular
Ru-W 20 h	8-12	4-8	Irregular
Ru-W 40 h	10-25	3-10	Irregular
Ru-Sn 20 h	10-50	2-8	Irregular
Ru-Sn 40 h	8-23	4-8	Irregular

Del análisis de la Tabla 3, se observa que la variación en el tamaño de las partículas de todos los sistemas analizados es el siguiente: Ru-Se > Ru-Sn > Ru-W > Ru-Mo. Es importante mencionar que el tamaño de las partículas al término de la molienda tiene una relación inversa con el tamaño de los polvos puros empleados en el inicio de la molienda, el Se y Sn con tamaños de partícula iniciales grandes, produjeron electrocatalizadores de menor tamaño de partícula y de cristalita, mientras que Mo y W con partículas iniciales pequeñas produjeron materiales de mayor tamaño, lo cual como ya se mencionó pudiera ser debido a la dureza del segundo material<sup>[186]</sup> y a la incorporación del Fe a la matriz. La dureza del W y Mo es mayor que la del Se y Sn, y por lo tanto, la fractura y fusión fue mayor en materiales más suaves.

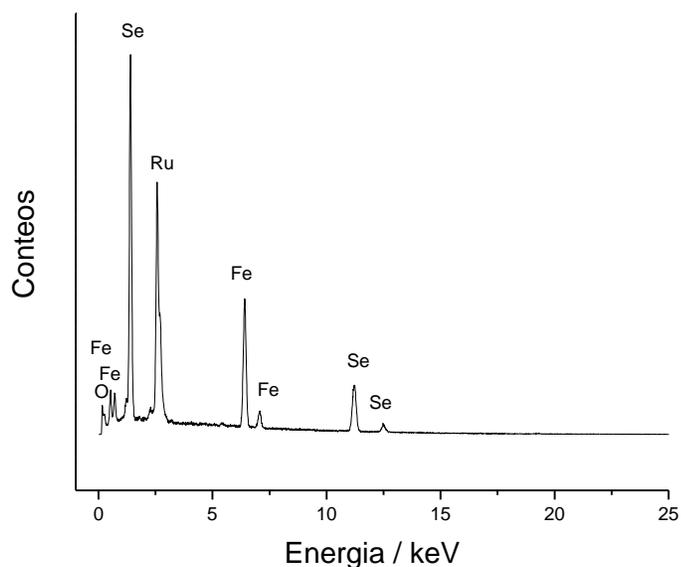


El tamaño de las partículas y cristalitas en los materiales electrocatalíticos, es de gran importancia, en principio, es deseable tener partículas del menor tamaño posible ya que al reducir el tamaño de la partícula, se aumenta el área expuesta y la densidad de sitios activos por unidad de masa del material estudiado, y por lo tanto, la actividad catalítica del material será mayor. Otro factor importante, es la dispersión de las partículas en el material, ya que al haber mayor cantidad de partículas dispersas, éstas ofrecen una mayor área superficial, y por lo tanto, poseen mayor número de sitios activos, por lo que los materiales con menor número de partículas aglomeradas o mayor número de partículas dispersas, serán los que posean mejores propiedades electrocatalíticas. Debido a lo anterior, los electrocatalizadores de Ru-Se y Ru-Sn, al poseer menor tamaño de cristalita, de partícula y menor cantidad de partículas aglomeradas, estructuralmente, se perfilan como buenos materiales electrocatalíticos para la RRO, lo que se verificará con la evaluación electroquímica.

### **3.3.1 Análisis elemental por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)**

A partir del análisis por EDS, se determinó la composición de los electrocatalizadores sintetizados, en la Figura 38, se muestra el espectro por EDS del sistema Ru-Se a 40 h de molienda. El análisis de este espectro indica la presencia del pico característico de Ru en una escala de energía de 2.6 keV, 3 picos principales de Se a 1.3, 11.2 y 12.5 keV, 3 picos de Fe a 0.75, 6.5 y 7.05 keV lo que confirma la presencia del Fe en el material electrocatalítico procedente del desgaste del medio de molienda y del contenedor y un pico de oxígeno a 0.5 keV. La composición semicuantitativa del electrocatalizador mostrada en la

Tabla 4, muestra un considerable porcentaje en peso de Fe y oxígeno, los cuales no se pueden considerar como impurezas, lo que justifica la formación de las fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSe}_2$ , identificadas por DRX.



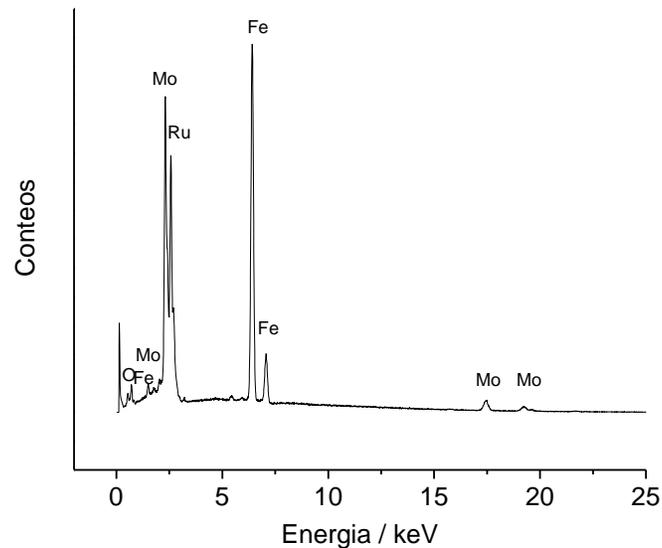
**Figura 38. Espectro de EDS para el sistema Ru-Se a 40 h de molienda.**

**Tabla 4. Composición química del sistema Ru-Se a 40 h de molienda determinada por EDS.**

<b>ELEMENTO</b>	<b>% w</b>	<b>% at</b>
Ru	38.83	22.35
Se	33.44	24.64
Fe	18.44	19.21
O	9.29	33.8

Para el sistema Ru-Mo a 40 h de molienda, el espectro por EDS, se muestra en la Figura 39, observándose la presencia de un pico de Ru a 2.6 keV, 4 picos de Mo a 2, 2.32, 17.42 y 19.23 keV, 3 picos de Fe a 0.75, 6.5 y 7.05 keV y un pico de oxígeno a 0.5 keV, observándose

también la presencia de Fe en este sistema. La composición del material se presenta en la Tabla 5, siendo relevante la elevada concentración de Fe en el material.



**Figura 39. Espectro de EDS para el sistema Ru-Mo a 40 h de molienda.**

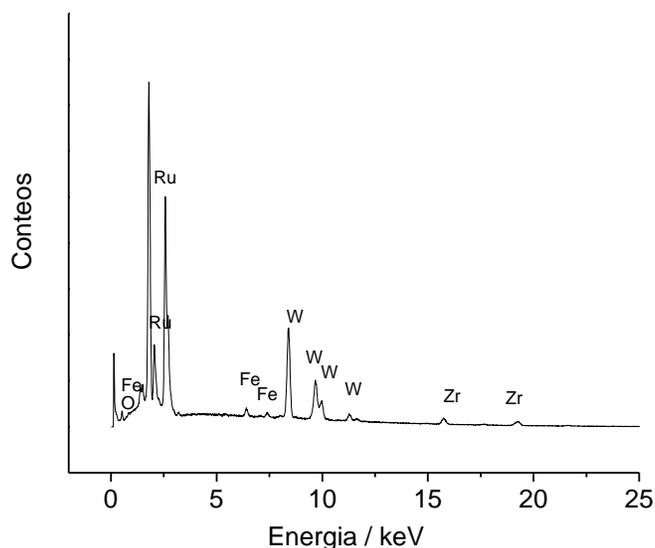
**Tabla 5. Composición química del sistema Ru-Mo a 40 h de molienda determinada por EDS.**

<b>ELEMENTO</b>	<b>% w</b>	<b>% at</b>
Ru	34.00	22.68
Mo	23.95	16.84
Fe	38.83	46.89
O	3.23	13.59

El EDS del sistema Ru-W a 40 h de molienda, Figura 40, presenta dos picos de Ru a 2.09 y 2.6 keV; 4 picos de W a 8.44, 9.72, 9.95 y 11.3 keV, 3 picos de Fe a 0.75, 6.5 y 7.05 keV, 2 picos de Zr a 15.77 y 19.24 keV y el pico pequeño de oxígeno a 0.50 keV. En este sistema están



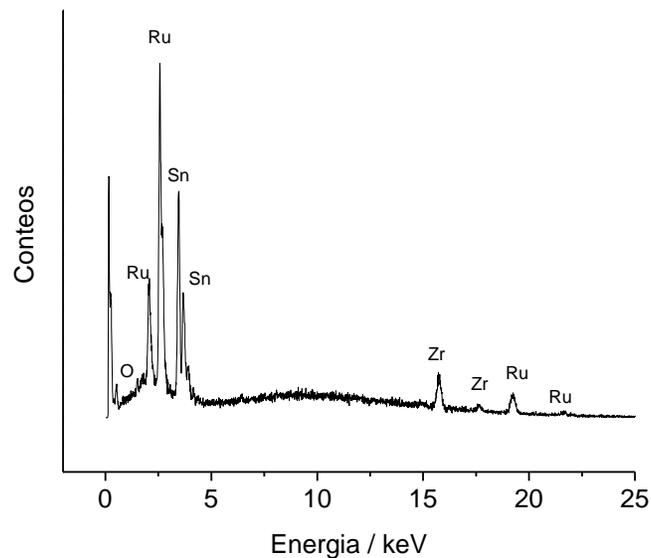
presentes el Fe debido al desgaste del contenedor durante la molienda y el Zr por el desgaste de las bolas utilizadas en la molienda. La composición química de este sistema, aparece en la Tabla 6, mostrando que las concentraciones de Fe, Zr y O, son bajas, pudiéndose considerar como impurezas del sistema.



**Figura 40. Espectro de EDS para el sistema Ru-W a 40 h de molienda.**

**Tabla 6. Composición química del sistema Ru-W a 40 h de molienda determinada por EDS.**

<b>ELEMENTO</b>	<b>% w</b>	<b>% at</b>
Ru	45.34	46.07
W	42.72	23.87
Fe	0.97	1.78
Zr	7.96	8.96
O	3.01	19.32



**Figura 41. Espectro de EDS para el sistema Ru-Sn a 40 h de molienda.**

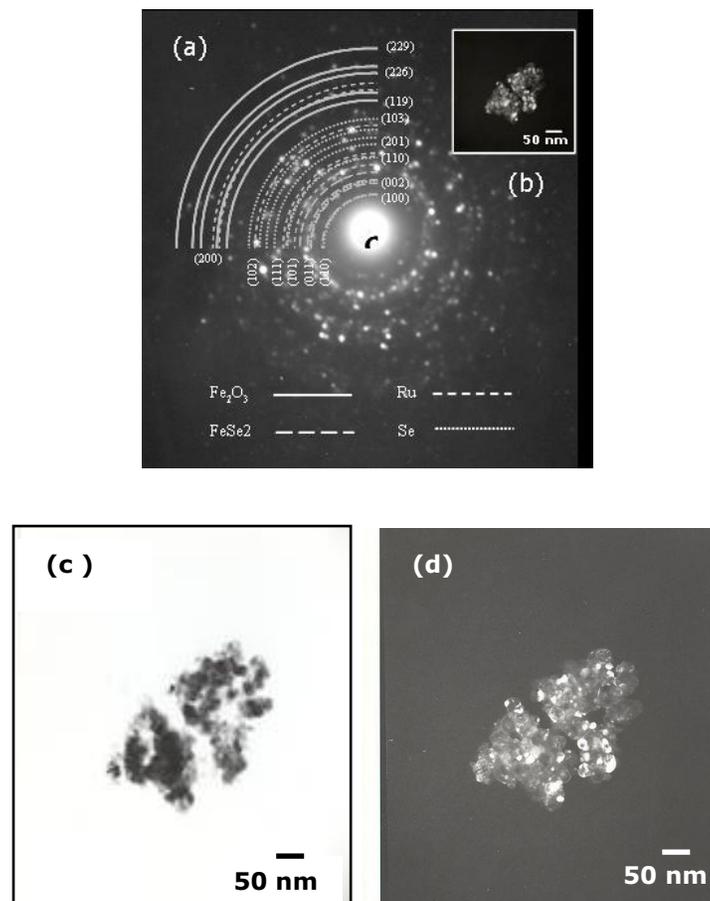
**Tabla 7. Composición química del sistema Ru-Sn a 40 h de molienda determinada por EDS.**

<b>ELEMENTO</b>	<b>% w</b>	<b>% at</b>
Ru	48.58	40.14
Sn	25.99	18.28
Zr	21.18	19.39
O	4.25	22.19

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)**

La Figura 42, muestra las imágenes obtenidas en MET a) Patrón de anillos b) Zona donde se tomó el patrón de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro, para el sistema Ru-Se a 40 h de

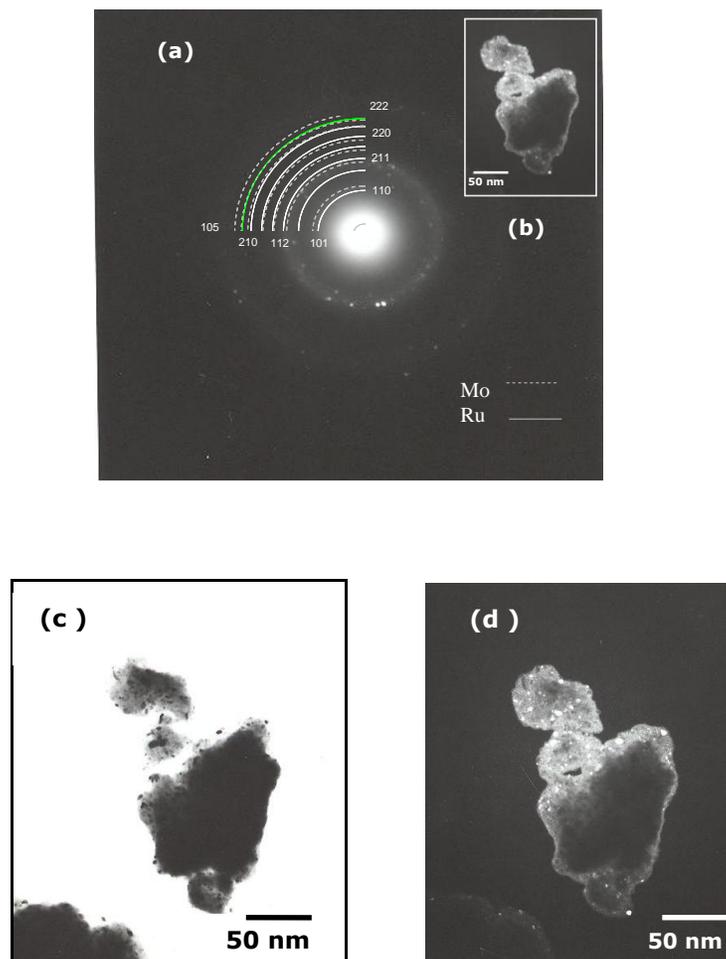
molienda. De las micrografías, se puede confirmar la formación de aglomerados de partículas de entre 200 y 400 nm, formados por cristalitas de tamaño nanométrico de entre 7 y 30 nm. Indexando el patrón de anillos o patrón de difracción que forman el material, se observa el carácter cristalino del material y se confirmó la presencia de las fases observadas en DRX, tales como Ru, Se,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeSe}_2$ .



**Figura 42. Imágenes de MET del sistema Ru-Se a 40 h de molienda, a) Patrón de Difracción, b) Inserto de la zona de análisis del patrón de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro.**

Las imágenes para el sistema Ru-Mo a 40 h de molienda, se muestran en la Figura 43, a) Patrón de anillos b) Zona donde se tomó el patrón

de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro. En estas imágenes, se observa la formación de aglomerados de partículas con un tamaño entre 100 y 120 nm y con cristalitas entre 2 y 20 nm, lo que confirme el carácter nanométrico del electrocatalizador. A partir del patrón de anillos, se verifica el carácter cristalino del sistema, aunque en menor proporción respecto al sistema Ru-Se, ya que se observan los anillos concéntricos menos definidos, así mismo, indexando el patrón, se confirma la formación de la solución sólida de Ru-Mo.



**Figura 43. Imágenes de MET del sistema Ru-Mo a 40 h de molienda, a) Patrón de Difracción, b) Inserto de la zona de análisis del patrón de anillos, c) Imagen de campo claro, d) Imagen de campo oscuro**



### 3.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA

Por medio de la caracterización electroquímica de los materiales es posible conocer los parámetros cinéticos y el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno. Estos parámetros deben de estar dentro de intervalos definidos para que un material sea considerado como un buen electrocatalizador para la RRO.

#### 3.5.1 ELECTROCATALIZADORES Ru-X, (X=Se,Mo,W,Sn)

##### 3.5.1.1 Activación de los materiales

La activación de los electrodos de los catalizadores sintetizados tiene como objetivo, aumentar mediante el proceso de reducción-oxidación de la superficie, las propiedades electrocatalíticas de los materiales mediante la eliminación de capas de óxido, oxígeno molecular e impurezas adsorbidas en la superficie del electrodo,<sup>[7]</sup> los cuales pueden ser adsorbidos por el material durante la preparación y manejo del electrodo. Además, durante el proceso de activación, se lleva a cabo una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza el material de estudio y un aumento de la actividad de los catalizadores hacia la RRO.<sup>[7]</sup> La activación de los materiales, se lleva a cabo por Voltametría Cíclica (VC). Es importante mencionar que un material no activado presenta respuestas pobres en los experimentos de electrodo disco rotatorio (EDR), además las densidades de corriente obtenidas son menores y menos reproducibles.

El proceso de activación para todos los sistemas, se llevó a cabo con el electrolito desoxigenado mediante burbujeo de nitrógeno y con el electrodo de trabajo, estático. Es importante que el barrido de potencial,



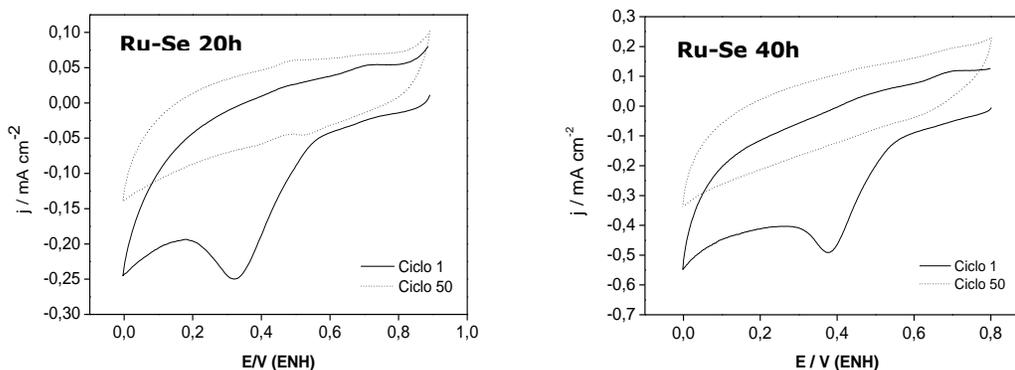
no se realice a potenciales más positivos que el potencial a circuito abierto (OCP) ya que si esto sucede, el electrocatalizador se daña irreversiblemente debido a la formación de  $\text{RuO}_2$ , el cual es estable y sin actividad electrocatalítica.<sup>[147,187]</sup> La actividad electrocatalítica de todos los sistemas a 0 h de molienda, es nula debido a que sus partículas son de tamaño micrométrico, lo que impide cubrir una mayor área superficial del electrodo, disminuyendo por tanto, la respuesta electroquímica de los materiales, por lo que los resultados de la evaluación electrocatalítica a este tiempo de molienda, no se presentan en este trabajo. En la Figura 44, se muestran los voltamperogramas cíclicos de todos los sistemas estudiados a a) 20 y b) 40 h de molienda. Las gráficas mostradas son referidas a la densidad de corriente expresada en función del área geométrica del electrodo de trabajo. Para cada tiempo de molienda, se muestra el ciclo uno y el ciclo 50. Para el sistema Ru-Se a 20 h, se observa un pico en el primer barrido en el intervalo entre 0.25 a 0.4 V/ENH y a 40 h entre 0.3 y 0.5 V/ENH. Estas señales pueden atribuirse a la reducción de oxígeno, óxido e impurezas adsorbidas en la superficie del material y a la modificación electroquímica de la superficie expuesta como es común en electrocatalizadores base Ru.<sup>[7]</sup> En los ciclos posteriores (no mostrados) la señal disminuye hasta alcanzar una respuesta constante con simetría anódica y catódica que corresponde a la carga y descarga de la doble capa interfacial.

Para el sistema Ru-Mo, se observa que la densidad de corriente disminuye a 20 h y se incrementa a 40 h, lo cual tiene relación con la disminución del tamaño de partícula a mayor tiempo de molienda que permite cubrir una mayor área superficial del electrodo, obteniéndose mayor actividad electrocatalítica.



Para el sistema Ru-W, la variación de densidad de corriente respecto al tiempo de molienda, se mantiene casi constante, con una densidad de corriente pequeña, lo que indica que su actividad electroquímica es baja, debido a que es el sistema con menor tamaño de partícula y cristalita, lo que origina una aglomeración de partículas que cubren una menor área superficial.

En el sistema Ru-Sn, la densidad de corriente aumenta a 20 h de molienda pero disminuye significativamente a 40 h, probablemente debido a una disminución del tamaño de las partículas por efecto del aleado mecánico. En los sistemas Ru-Mo y Ru-W, a partir del ciclo 2, la señal disminuye hasta alcanzar una respuesta constante con simetría anódica y catódica. El sistema Ru-Se a 40 h de molienda es el que presenta la mayor densidad de corriente de todos los sistemas estudiados.



**Figura 44. Voltamperogramas cíclicos de todos los sistemas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado de  $\text{N}_2$  y  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  a 20 h y 40 h de molienda.**

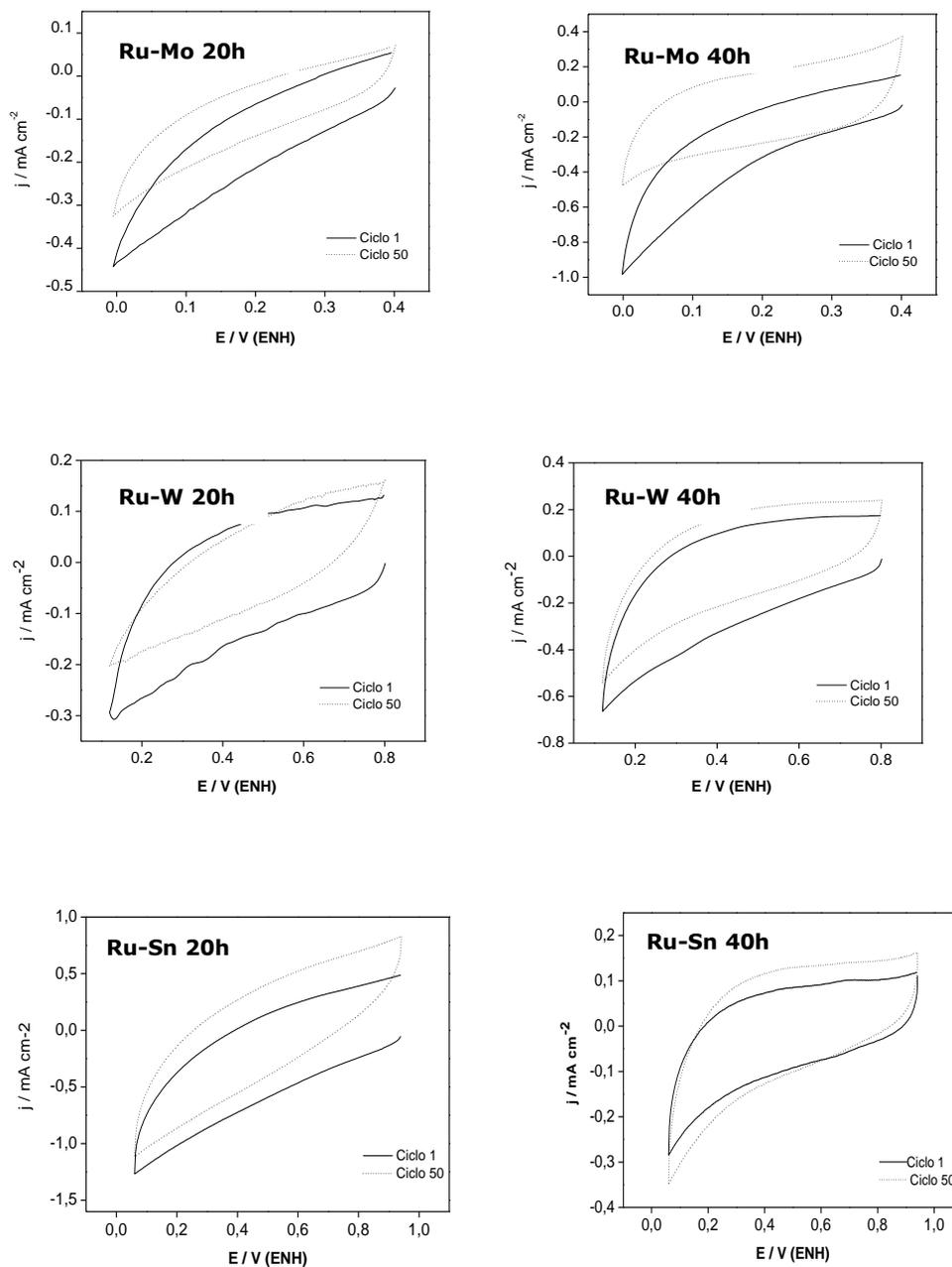


Figura 44. Continuación.



### 3.5.1.2 Capacitancia

La mayor parte de los resultados obtenidos en electroquímica se reportan como densidad de corriente, es decir, corriente por unidad de área. El área expuesta de la superficie de los electrocatalizadores, área real, es más grande que el área cubierta por ellos mismos en el electrodo, área geométrica. Sin embargo, la determinación del área expuesta del electrocatalizador, es una tarea compleja ya que las superficies son rugosas y además solo una parte de la superficie expuesta, contiene sitios activos. Para determinar los sitios activos o el área activa real, se emplea la técnica de "frecuencia de retorno" (TOF – Turnover Frequency).<sup>[188]</sup> Esta frecuencia indica las veces por segundo que es usado un sitio activo. Este parámetro permite con mayor precisión, establecer las densidades de corriente reales, sin embargo es complicado llevar a cabo, por lo que, comúnmente se utiliza el área geométrica del electrodo para normalizar la corriente producida. Para electrocatalizadores base Pt y algunos otros metales nobles, el área activa se determina como el área bajo la curva de un voltamperograma cíclico en la región de adsorción-desorción del H<sub>2</sub>.<sup>[189]</sup> Sin embargo, este método no es aplicable para los electrocatalizadores base Ru, ya que en estos, existe un traslape en el potencial de adsorción del H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Una forma de determinar el área activa de los electrocatalizadores es mediante la capacitancia de la doble capa de la interfase electrocatalizador-electrolito. La capacitancia observada depende de la estructura de la doble capa. Si la superficie es rugosa, la doble capa seguirá las curvaturas de la superficie hasta en dimensiones atómicas; la capacitancia medida bajo las condiciones apropiadas es proporcional al área real del electrodo.<sup>[146, 189, 190]</sup>



Para determinar la capacitancia de la doble capa, se realizaron VC a diferentes velocidades de barrido (10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70  $\text{mV s}^{-1}$ ) en una pequeña región de potencial, específica para cada sistema. Como resultado, se obtuvo una dependencia de las corrientes no farádicas con la velocidad de barrido, de acuerdo a la relación:

$$I_c = AC_{dl}\nu \quad (40)$$

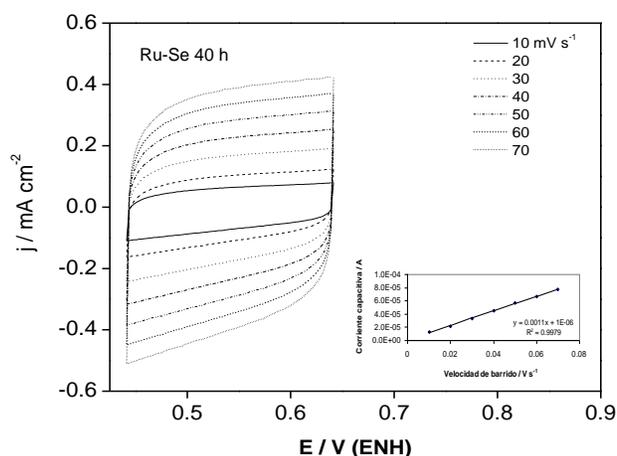
Donde  $I_c$  es la corriente capacitiva,  $A$  es el área geométrica superficial,  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa y  $\nu$  es la velocidad de barrido. Al graficar la velocidad de barrido en función de la corriente, se obtiene la pendiente que corresponde a la capacidad del electrodo para la transferencia de electrones.<sup>[191]</sup> Los valores típicos de la capacitancia de doble capa para electrodos metálicos pulidos a espejo son de 10 a 40  $\mu\text{F cm}^{-2}$ .<sup>[35,190]</sup>

En la Figuras 45, se presentan los voltamperogramas cíclicos de cada uno de los sistemas estudiados a 40 h de molienda y a las diferentes velocidades de barrido, así como la dependencia lineal que existe entre la corriente capacitiva y la velocidad de barrido, siendo la pendiente la capacitancia del sistema. Las capacitancias están normalizadas con respecto al área geométrica del electrodo. Se observa que para todos los sistemas, existe una simetría en los barridos anódico y catódico. Los valores de capacitancia para cada uno de sistemas analizados, se muestran en la Tabla 8, observando que las capacitancias están en el intervalo de los  $\text{mF cm}^{-2}$ , indicando que efectivamente se tratan de superficies rugosas con un área real expuesta mayor que el área geométrica. También se observa que en general, la corriente capacitiva disminuye a 20 h de molienda, mientras que a 40 h, se observa un aumento de ésta, lo cual tiene relación con el menor tamaño de



partícula a 20 h que probablemente produce aglomeración de estas, disminuyendo el área superficial cubierta por el material electrocatalítico. En el sistema Ru-Sn, se observa el fenómeno contrario, la capacitancia aumenta a 20 h y disminuye a 40 h, lo cual se puede deber a que a pesar de que a 20 h las partículas son pequeñas y forman aglomerados, poseen un mayor número de sitios activos sobre el área expuesta, produciendo una mayor capacitancia. Las capacitancias mayores, corresponden a los sistemas Ru-Mo y Ru-Se a 40 h de molienda, respectivamente.

Como se mencionó anteriormente, la capacitancia por si sola es un método indirecto de comparación del área de los electrocatalizadores. La comparación con la capacitancia obtenida para un electrodo de rutenio pulido a espejo, preferentemente monocristalino con fase hexagonal, permitiría la obtención de áreas activas más próximas al área real.



**Figura 45. Voltamperograma cíclico de todos los sistemas a 40 h de molienda y a diferentes velocidades de barrido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y capacitancia en función del área del electrodo.**

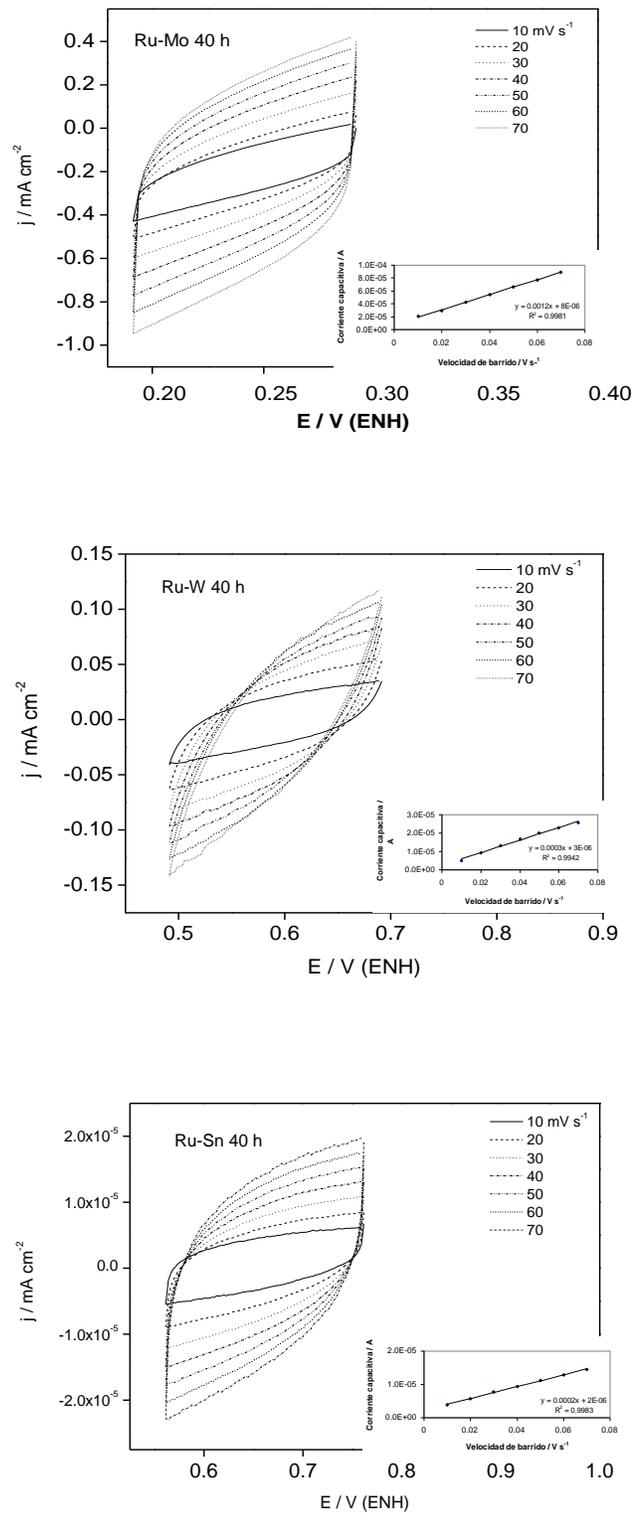


Figura 45. Continuación.

**Tabla 8. Capacitancia de la doble capa.**

<b>SISTEMA</b>	<b>RANGO DE POTENCIAL V / ENH</b>	<b>CAPACITANCIA mF cm<sup>-2</sup></b>
Ru-Se 20 h	0.44 - 0.64	2.55
Ru-Se 40 h	0.44 - 0.64	5.60
Ru-Mo 20 h	0.19 - 0.29	1.02
Ru-Mo 40 h	0.19 - 0.29	6.11
Ru-W 20 h	0.49 - 0.69	0.51
Ru-W 40 h	0.54 - 0.74	1.53
Ru-Sn 20 h	0.56 - 0.76	3.57
Ru-Sn 40 h	0.56 - 0.76	1.02

### **3.5.1.3 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)**

Después del proceso de activación, se llevó a cabo el estudio de la reacción de reducción de oxígeno por medio de la técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR), para lo cual, el electrolito se saturó con O<sub>2</sub> de alta pureza por 30 min, hasta alcanzar un valor estable de potencial a circuito abierto (OCP), (potencial experimentalmente observado a corriente nula). Las perturbaciones con el electrodo de disco rotatorio se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm, y a una velocidad de barrido de 5mV s<sup>-1</sup>. Entre cada experimento a las diferentes velocidades de rotación, la solución se saturó con O<sub>2</sub> por 5 minutos para permitir que los sistemas llegaran al OCP constante y estable y durante cada experimento se mantuvo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución.

En reacciones electroquímicas, la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos comportándose el más lento como la etapa determinante de la velocidad de reacción

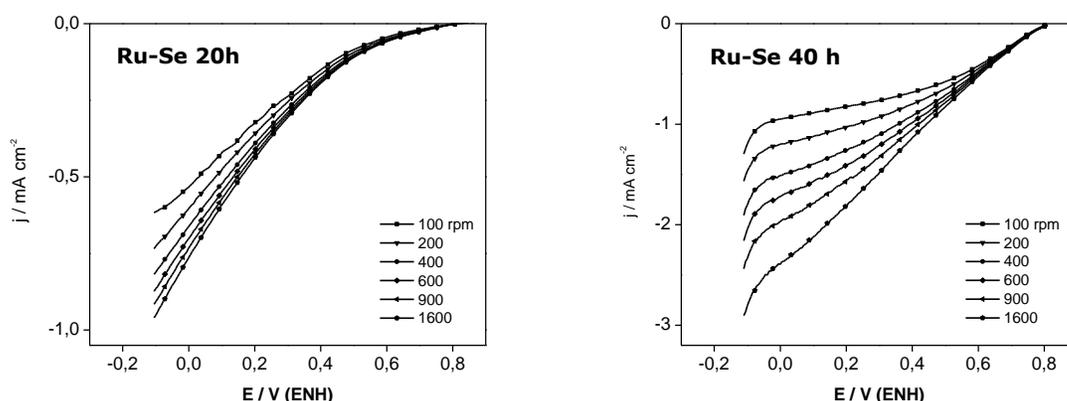


(EDVR). Esta etapa se manifiesta en las curvas de polarización mediante tres regiones características asociadas al control cinético, mixto y difusional. La región de control cinético se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo y depende únicamente de la transferencia de carga. La región controlada por el transporte de materia, se caracteriza por un incremento de la corriente con el aumento en la velocidad de rotación ya que por medio de un mecanismo de difusión, la especie llega al electrodo, y finalmente la región de control mixto, comprende tanto el control cinético como el control difusional (Ver Anexo B ).

La Figuras 46, muestra las curvas de densidad de corriente vs potencial para la RRO sobre electrodos preparados con Ru-Se a a) 20 y b) 40 h de molienda. El OCP para cada sistema fue de 0.77 y 0.80 V/ENH, respectivamente, presentando un sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.226 V/ENH a 25°C) de 0.459 y 0.429 V. Las curvas de polarización del sistema Ru-Se a 20 h, presentan una zona de control cinético de 0.77 hasta 0.65 V/ENH y una zona de control mixto de 0.65 a -0.11 V/ENH, no existiendo una zona de control por difusión, lo que implica que la RRO para el sistema Ru-Se a 20 h de molienda, procede mediante un control mixto de transferencia de carga y transporte de masa.<sup>[7]</sup> Para el sistema Ru-Se a 40 h, se observa que a bajos sobrepotenciales de 0.8 a 0.6 V/ENH, el proceso está controlado por transferencia de carga ya que  $j$  es independiente de  $w$ , a altos sobrepotenciales de 0.5 a -0.11 V/ENH, se observa una variación de la densidad de corriente de saturación o límite con la velocidad de rotación. La ausencia de una meseta horizontal indica que aunque el proceso está controlado por el transporte de oxígeno a la superficie del electrodo vía difusión, la transferencia electrónica contribuye a la

corriente, por lo que existe un control mixto a partir de un potencial de 0.5 V/ENH.

Haciendo una comparación del sistema Ru-Se a los diferentes tiempos e molienda, se observa que a 40 h, las 3 zonas de control están mejor definidas y la densidad de corriente es mayor, lo que implica que el sistema Ru-Se, a mayor tiempo de molienda, posee una mejor actividad electrocatalítica para la RRO debido probablemente a los tamaños nanométricos de las cristalitas de los polvos sintetizados y/o a que las altas concentraciones de Fe procedentes de proceso de síntesis, favoreciendo una mejor actividad hacia la RRO.

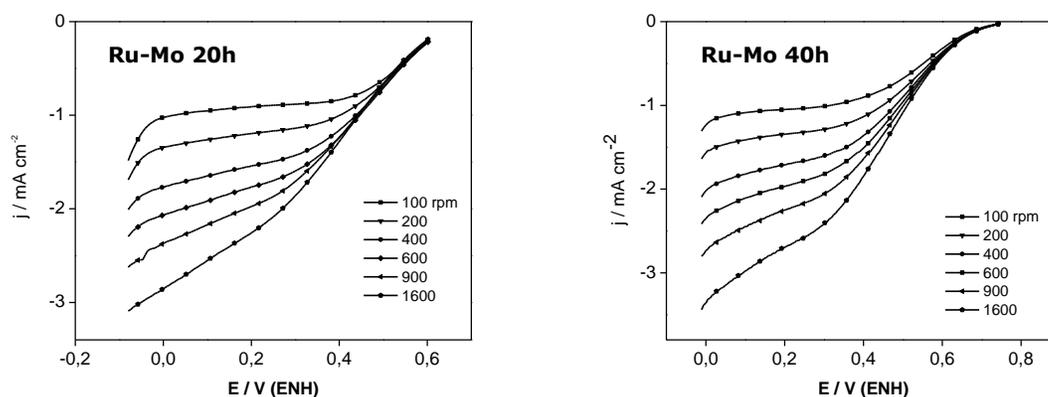


**Figura 46. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Se a 20 h y 40 h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\nu=5 \text{ mV s}^{-1}$ .**

En la Figura 47, se presentan las curvas de polarización del sistema Ru-Mo a a) 20 y c) 40 h de molienda. El OCP para cada sistema fue de 0.55 y 0.70 V/ENH y el sobrepotencial de 0.679 y 0.529 V respectivamente con respecto al potencial reversible. A 20 h de molienda, el sistema, presenta curvas de polarización, con una zona de control cinético bien definida que confirma que la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo y dependiente únicamente de la transferencia electrónica, localizada a partir del OCP hasta 0.5 V/ENH.



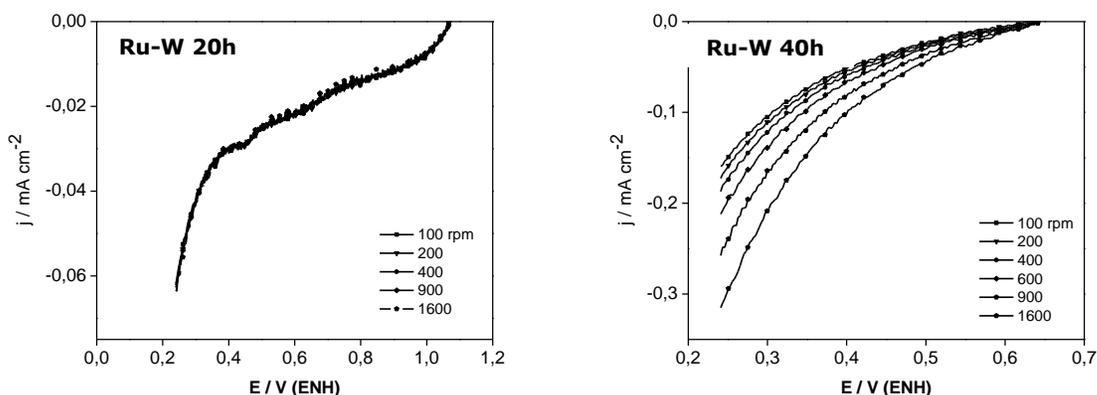
La zona de control mixto, se localiza de 0.5 hasta -0.09 V/ENH, teniéndose una zona de control cuasidifusional o de cuasitransporte de masa. Las curvas de polarización del sistema a 40 h de molienda y a altos sobrepotenciales, presentan un control por transporte de masa ya que se observan diferentes meseta proporcionales a la velocidad de rotación, obteniéndose corrientes difusionales en el intervalo de 0.35 a 0 V/ENH. A bajos sobrepotenciales entre 0.70 y 0.60, se encuentra presente el proceso controlado por la transferencia de electrones ya que no se observan cambios en las respuestas de corriente a las diferentes velocidades de rotación. El control mixto se observa entre 0.6 y 0.35 V/ENH. A 40 h, el sistema presenta un mayor valor de OCP, lo que indica que la adsorción de oxígeno sobre este electrocatalizador es mayor. Las zonas cinética y difusional están mejor definidas, por lo que los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa se llevan a cabo de manera más eficiente, favoreciendo una mayor actividad electrocatalítica de este material a este tiempo de molienda. Otro factor que posiblemente influye en la mayor actividad del material a este tiempo de molienda, es la presencia de Fe procedente del aleado mecánico, el cual actúa como dopante del sistema.



**Figura 47. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Mo a 20 y 40 h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\nu=5 \text{ mV s}^{-1}$ .**

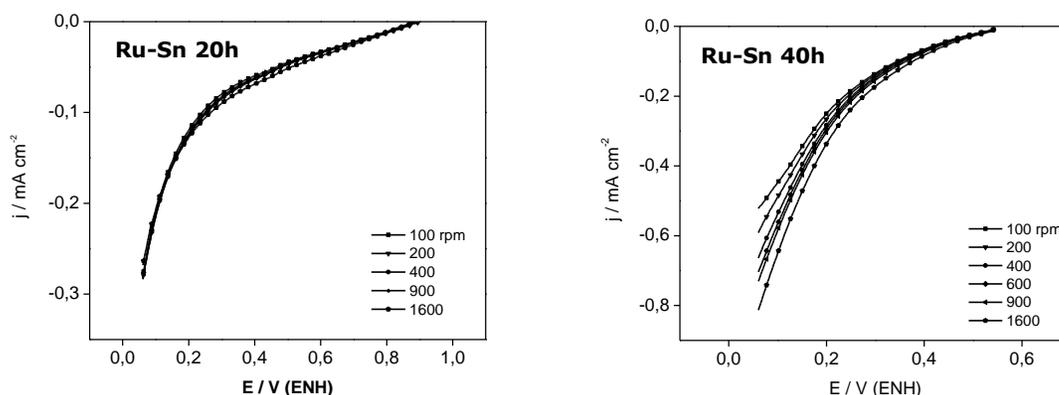


En la Figura 48, se presenta el sistema Ru-W a a) 20 h de molienda con un OCP de 0.61 V/ENH y un sobrepotencial de 0.619 V y b) a 40 h de molienda con un OCP de 0.63 V/ENH y 0.599 V de sobrepotencial. A 20 h de molienda, las curvas de polarización muestran que la RRO está controlada totalmente por transferencia electronica, no observandose variación de corriente respecto a la velocidad de rotación. A este tiempo, se observan al menos 3 procesos de reducción, primeramente en el rango de potencial entre 0.8 y 0.6 V/ENH, se lleva a cabo el proceso de reducción de  $O_2$ , presentándose inclusive el control difusional, posteriormente se observa la formación de otra pseudomeseta que podría corresponder a la reducción de alguna especie oxidada del W, y finalmente el incremento considerable de la corriente asociada a la reducción de agua con la consecuente formación de  $H_2$ . A 40 h, la RRO presenta control cinético y mixto en todo el rango de potencial impuesto, así mismo, la densidad de corriente se incrementa a mayores tiempos de molienda. Esta actividad nula del sistema Ru-W probablemente se debe a que el tamaño de partícula y de cristalita de los polvos sintetizados es muy pequeño, ocasionando la aglomeración de las partículas y por tanto, la disminución de los sitios activos.



**Figura 48. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-W a 20 y 40 h de molienda en  $H_2SO_4$  0.5 M y  $\nu=5$  mV s<sup>-1</sup>.**

En la Figura 49, se presentan las curvas de polarización del sistema a) Ru-Sn a 20 h de molienda y b) Ru-Sn a 40 h de molienda. A 20 h, el OCP del sistema es de 0.62 V/ENH y a 40 h, es de 0.64 V/ENH con un sobrepotencial de 0.619 y 0.589 V respectivamente. Estos sistemas tampoco presentan actividad electrocatalítica, lo cual se observa por la ausencia de las 3 zonas de control características de la RRO. Se observa que a 20 h, la RRO se lleva a cabo exclusivamente por transferencia electrónica con una densidad de corriente muy baja. Las curvas de polarización a 40 h, presentan una zona de control cinético y otra de control mixto y la densidad de corriente es mayor que a 20 h pero insuficiente como para considerar al material buen electrocatalizador.



**Figura 49. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Sn a 20 y 40 h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y  $\nu=5 \text{ mV s}^{-1}$ .**

#### **3.5.1.4 Determinación de los parámetros cinéticos a 25°C**

La determinación de los parámetros cinéticos se llevó a cabo, realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa. En los estudios de cinética electroquímica, se determina cual es la EDVR, ya que esta es la que controla la velocidad global de la



reacción. La determinación de esta etapa, se llevó a cabo a partir de los resultados obtenidos por EDR, empleando la ecuación B.11 (Anexo B).

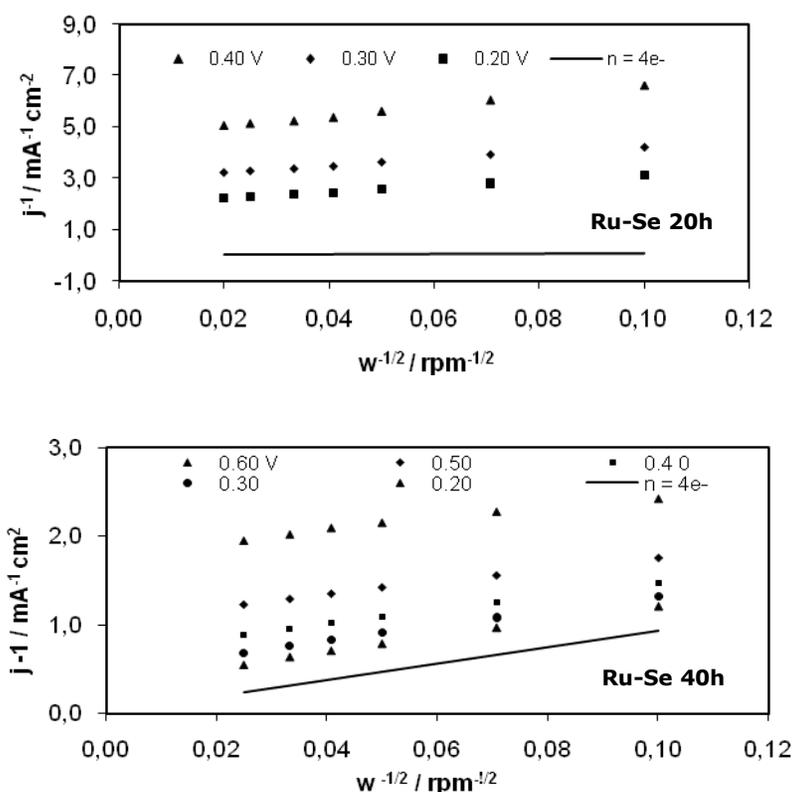
### 3.5.1.4. A Determinación del número de electrones transferidos

Los parámetros cinéticos se determinan a partir de la construcción de los gráficos de de Koutecky- Levich, es decir, del inverso de la densidad de corriente total observada,  $1 / j$  en función de  $1 / \omega^{1/2}$  y de las pendientes de las regiones lineales, se obtuvo la pendiente de Koutecky-Levich promedio ( $B$ ) experimental. La Figura 50, muestran este tipo de gráficos para los sistemas Ru-Se Y Ru-Mo a a) 20 y b) 40 h de molienda. En todos los casos se obtienen una serie de líneas paralelas entre sí, indicando que el número de electrones transferidos por molécula de  $O_2$  reducida y el área activa no cambian significativamente en el intervalo de potencial estudiado. En los mismos gráficos se muestra el comportamiento teórico calculado para una transferencia de 4 electrones a partir de la ecuación B.11 y B.12 (Anexo B). La  $B$  teórica calculada fue  $10.62 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ . Mientras que los valores promedio experimentales de  $B$  para Ru-Se 20 h y 40 h y Ru-Mo 20 y 40 h fueron:  $14.62 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ ,  $7.60 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ ,  $8.33 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  y  $7.60 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , respectivamente. Esta diferencia en los valores experimentales de  $B$  pudiera estar asociada a que el área catalítica real es más grande que la geométrica para los sistemas con mayores valores de  $B$  y viceversa, para los materiales con menores valores, o bien, se llevan a cabo a través de un mecanismo diferente. Considerando como más probable la primera opción y dado que no es posible determinar con precisión el número de electrones transferidos por molécula de  $O_2$  reducida, se infiere que la RRO sobre Ru-Se y Ru-Mo a los diferentes tiempos de molienda, procede preferentemente por un

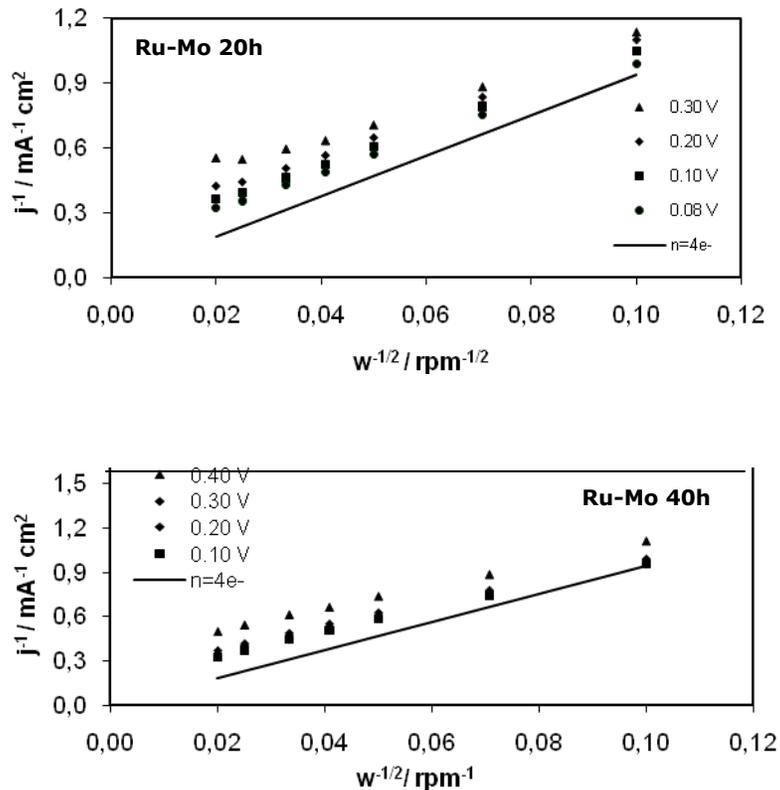


proceso de transferencia de 4 electrones, de acuerdo a la ecuación (36). Las líneas rectas y paralelas de las gráficas de Koutecky- Levich para los sistemas Ru-Mo a ambos tiempos de molienda, se encuentran más próximas unas de otras que las mostradas para el sistema Ru-Se a 20 y 40 h, debido a que hay una mejor definición de la corriente difusional en un mayor rango de potencial.

Debido a que los sistemas Ru-W y Ru-Sn a ningún tiempo de molienda, presentaron las curvas de polarización con sus 3 zonas definidas, no fue posible realizar el ajuste por transporte de masa y por tanto calcular los parámetros cinéticos que permiten determinar si el material es un buen electrocatalizador.



**Figura 50. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica de los electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 20 y 40 h de molienda.**



**Figura 50. Continuación.**

A partir de las gráficas de Koutecky-Levich y a las diferentes velocidades de rotación, se determinaron las corrientes límite (o cuasilímite) de los a los diferentes tiempos de molienda, presentándose en la Tabla 9.

De la Tabla 9, se observa que el valor de  $i_L$  se incrementa con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo, tal como lo establece la ecuación de Koutecky-Levich (Ecuación B.12-Anexo B), y también con el tiempo de molienda, asociado al tamaño de partícula y a la mayor área superficial.

**Tabla 9. Corrientes cuasilímite de difusión a diferentes tiempos de molienda y diferentes velocidades de rotación.**

SISTEMA	$i_L / \text{mA cm}^{-2}$					
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	600 rpm	900 rpm	1600 rpm
Ru-Se 20 h	0.684	0.967	1.368	1.675	2.052	2.736
Ru-Se 40 h	1.316	1.860	2.631	3.223	3.947	5.262
Ru-Mo 20 h	1.199	1.697	2.399	2.939	3.599	4.799
Ru-Mo 40 h	1.315	1.859	2.629	3.221	3.945	5.259

### 3.5.1.4. B Determinación del orden de reacción

La linealidad en los gráficos de Koutecky-Levich es un primer indicador que los electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a ambos tiempos de molienda, muestran una cinética de primer orden respecto a cada etapa individual de la reacción y un orden de reacción uno global respecto a la concentración de oxígeno en la superficie del electrodo <sup>[192]</sup>. Sin embargo, el análisis del gráfico  $\log i$  vs  $\log (1-I/i_L)$ , permite establecer con mayor precisión, (Ecuación B.14-Anexo B) el orden de reacción. <sup>[9,193-196]</sup>

La Figura 51, muestran el comportamiento lineal generado al graficar el  $\log i$  vs  $\log (1-I/i_L)$  a diferentes potenciales para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 20 h y 40 h de molienda, tomados de la región mixta que es donde el transporte de masa y la transferencia de carga, contribuyen a la corriente total y que es la zona en la cual se aplica la ecuación B.14. Se observa que en todos los casos, el valor de la pendiente es aproximadamente 1.

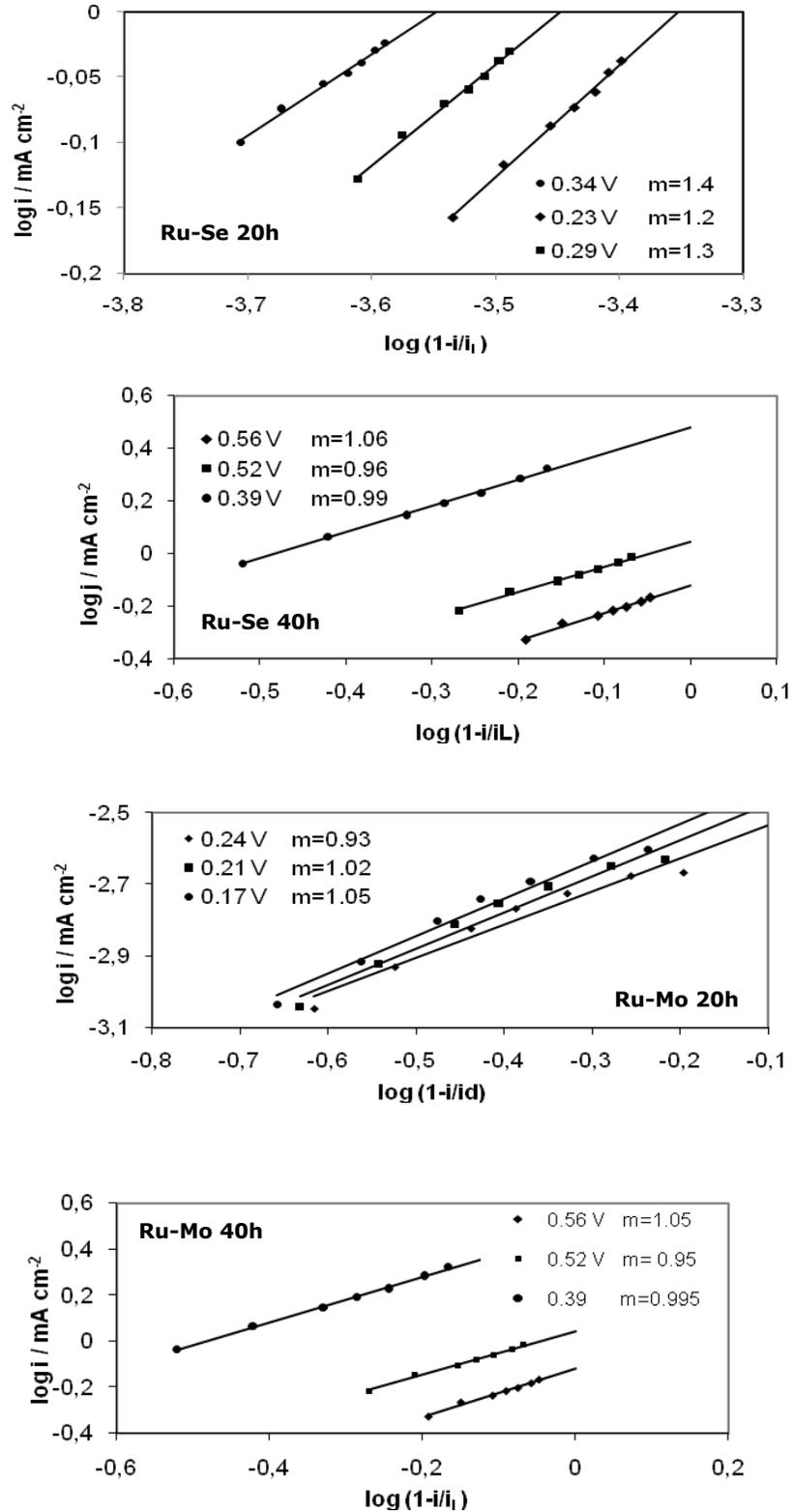


Figura 51. Orden de reacción del electrodo de Ru-Se y Ru-Mo a diferentes potenciales a 20 y 40 h de molienda.



Estos valores de pendiente de todos los sistemas a los diferentes potenciales considerados, comprueban que el orden global de la RRO sobre electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a sus diferentes tiempos de molienda, preferentemente es de orden uno; sin embargo, es importante resaltar que para el sistema Ru-Se a 20 h de molienda, el orden de reacción es mayor a 1. Esto pudiera ser debido a que para este sistema, no existe una definición clara de la zona de control mixto, que es la región en la que se aplica la ecuación B.14, por lo tanto, esto produce ordenes de reacción mayores a la unidad. El orden de reacción uno, indica que la etapa determinante del mecanismo de reacción es la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo, como lo reportan algunos autores:<sup>[60,61]</sup>



### 3.5.1.4. C Pendiente de Tafel

La corriente cinética cuando se grafica en función del potencial en una escala semilogarítmica, da como resultado la gráfica de Tafel, conocida como gráfica de transferencia de carga corregida por transporte de masa <sup>[60]</sup>. Las gráficas de Tafel para los sistemas estudiados, presentan dos pendientes características, una a bajos sobrepotenciales o región menos negativa y otra a altos sobrepotenciales o región más negativa. <sup>[197-200]</sup> Por lo regular, la pendiente a bajos sobrepotenciales es menor que la pendiente a altos sobrepotenciales, esto es indicativo del diferente grado de adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrodo.<sup>[7]</sup>



El valor de la pendiente de Tafel se obtiene de la región a bajos sobrepotenciales ajustándola matemáticamente por medio de una ecuación del tipo  $y = A \exp(-mx)$ , donde  $m$  proporciona la pendiente de Tafel al dividirla entre 2.303, que es la relación de las bases logaritmo base 10 y neperiana. Los valores con pendiente de Tafel cercanos a  $120 \text{ mV dec}^{-1}$  obtenidos, sugieren también que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón,<sup>[131,201]</sup> como lo indica la ecuación (41). A partir de la pendiente de Tafel en la región a bajos sobrepotenciales, se obtienen parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ), pendiente de Tafel ( $b$ ) y corriente de intercambio ( $i_0$ ).

En las Figuras 52 y 53, se muestra el comportamiento corregido de densidad de corriente cinética en función del potencial, que se obtuvo a partir de las curvas de polarización para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 20 y 40 h de molienda respectivamente a diferente rango de potencial para cada sistema. Utilizando la ecuación A.13, se determinó la corriente cinética promedio  $i_k$ . La relación semi-logarítmica conocida como Pendiente de Tafel, se observa en el inserto de cada figura y de esta gráfica, se obtuvieron los valores de la pendiente de Tafel ( $b$ ), del coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) y de la corriente de intercambio ( $i_0$ ).

En la Tabla 10, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con electrodos sintetizados a 20 y 40 h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a temperatura ambiente. También se incluyen los valores de potencial a circuito abierto para cada sistema, los valores de potencial para cada sistema a una densidad de corriente de  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  y el sobrepotencial respecto al potencial reversible ( $1.229 \text{ V/ENH}$  a  $25^\circ\text{C}$ ).

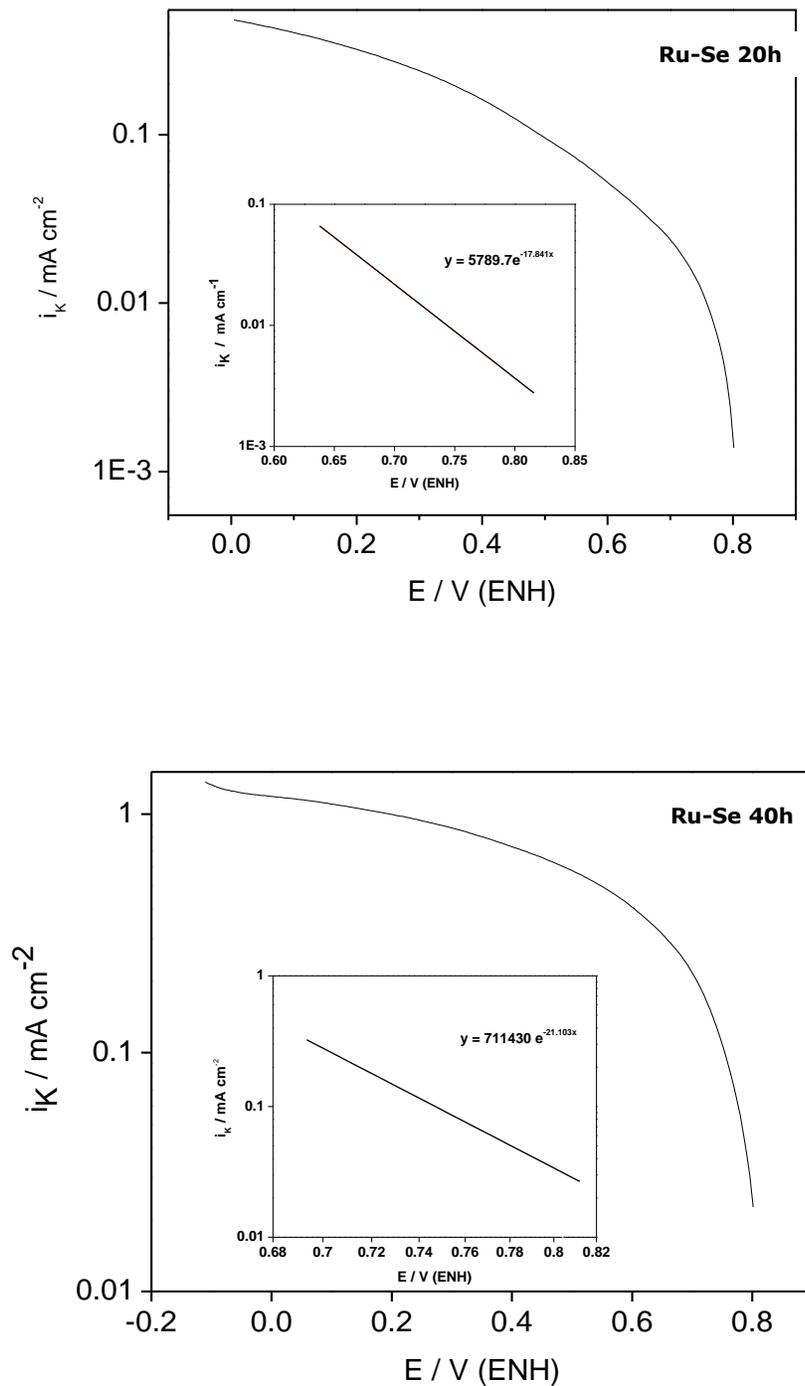


Figura 52. Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Se a 20 y 40h de molienda en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.

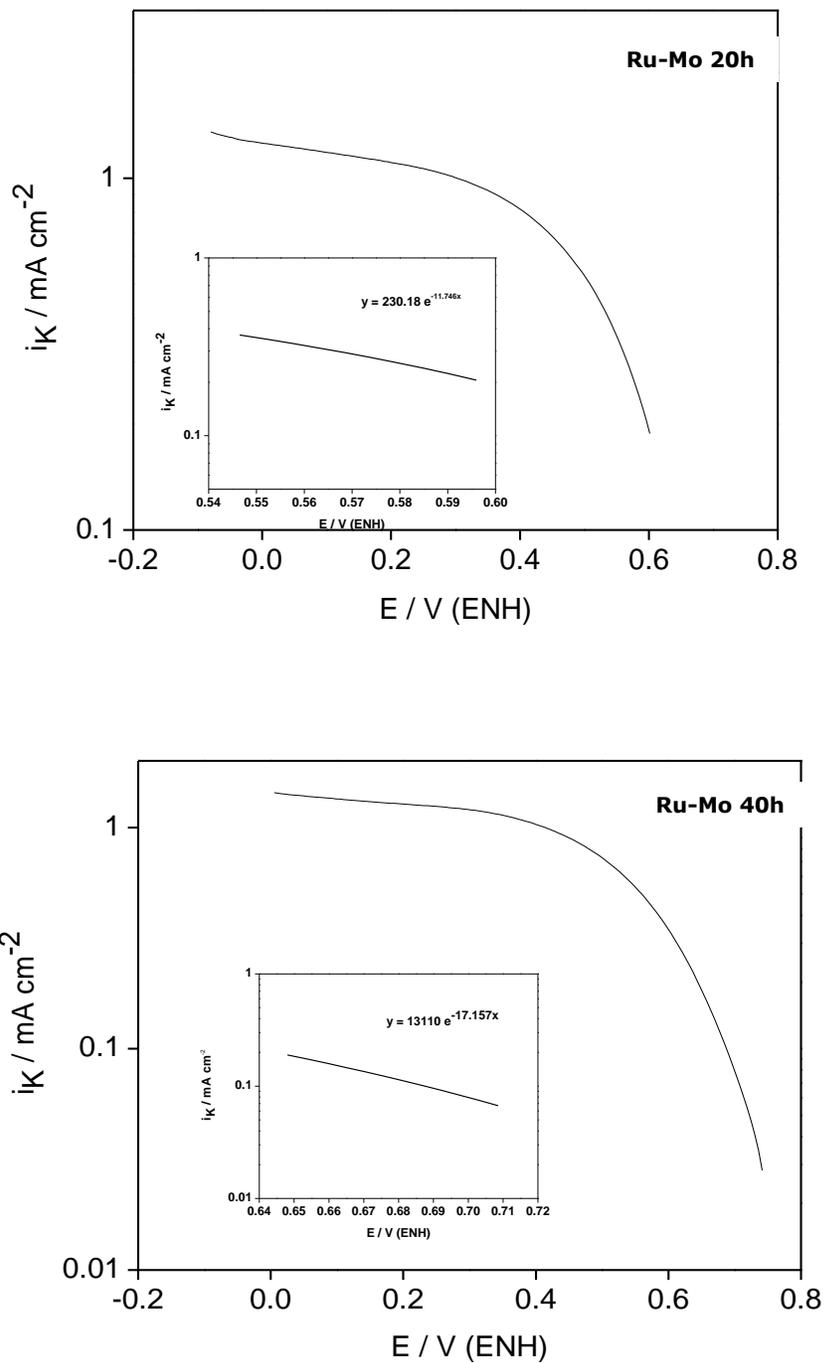


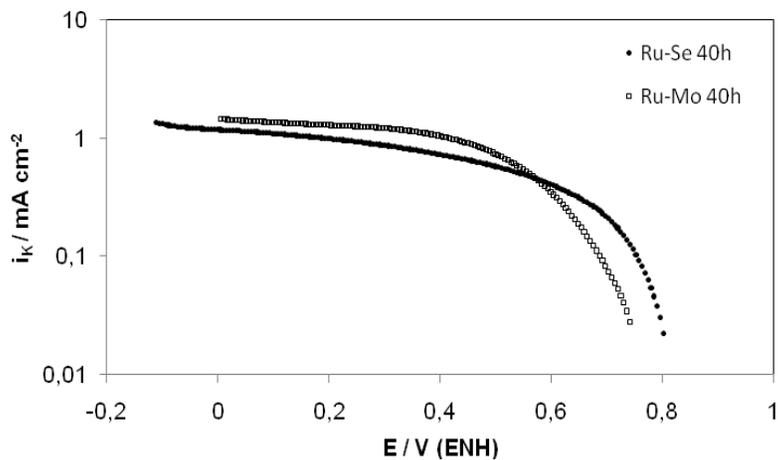
Figura 53. Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Mo a 20 y 40h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

**Tabla 10. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO con los electrocatalizadores sintetizados en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a 25°C.**

SISTEMA	OCP V/ENH	- b mVdec <sup>-1</sup>	$\alpha$	$i_o$ mAcm <sup>-2</sup>	n	E V/ENH a i=0.4 mAcm <sup>-2</sup>	$\eta$ V
Ru-Se 20 h	0.77	129.08	0.459	1.82x10 <sup>-6</sup>	4	0.103	0.459
Ru-Se 40 h	0.80	109.13	0.542	4.10x10 <sup>-6</sup>	4	0.604	0.429
Ru-Mo 20 h	0.55	196.07	0.302	1.28 x 10 <sup>-4</sup>	4	0.407	0.679
Ru-Mo 40 h	0.70	134.23	0.441	9.55 x 10 <sup>-6</sup>	4	0.588	0.529
Ru-W 20 h	0.60	-	-	-	-	-	0.629
Ru-W 40 h	0.63	-	-	-	-	-	0.599
Ru-Sn 20 h	0.62	-	-	-	-	-	0.609
Ru-Sn 40 h	0.64	-	-	-	-	-	0.589

De los resultados cinéticos obtenidos y mostrados en la Tabla 10, se observa que el sistema Ru-Se a 40 h, presenta la mayor actividad electrocatalítica de todos los sistemas, debido a que los valores de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga de este sistema son los mejores, lo que significa que el potencial es mejor aprovechado hacia la energía de activación, incrementándose con ello, la velocidad de reacción,<sup>[7]</sup> así mismo el sobrepotencial menor (o potencial más cercano al potencial de equilibrio), corresponde también a este sistema. Sin embargo, el sistema, Ru-Mo a 40 h de molienda, presenta la mejor corriente de intercambio, indicando con ello que hay una mejor adsorción del oxígeno sobre el material debido al tamaño de partícula, el cual es importante para incrementar el número de sitios activos para la RRO.<sup>[7]</sup>

Lo anterior se puede observar gráficamente en la Figura 54, que muestra las pendientes de Tafel para los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda.



**Figura 54. Pendientes de Tafel sobre electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.**

La actividad electrocatalítica de los sistemas Ru-Se y Ru-Mo a 40 h, se consideró buena, teniendo una influencia muy grande la presencia de Fe como elemento dopante en ambos sistemas, el cual fue producto del desgaste del medio de molienda y de las paredes del contenedor en el proceso de aleado mecánico. La adición del Se y Mo al Ru, aumenta las propiedades electrocatalíticas por efectos sinérgicos ya que se modifican las propiedades eléctricas de los centros activos, facilitándose la transferencia electrónica.<sup>[146]</sup>

En el sistema Ru-W, a pesar de que el W funciona como sitio de adsorción o quimiadsorción de  $\text{O}_2$ ,<sup>[202]</sup> y en el sistema Ru-Sn, en donde el Sn es un elemento oxofílico que promueve la donación de oxígeno y la adsorción de hidroxilos, reduciendo su sobrepotencial,<sup>[152]</sup> la actividad



electrocatalítica fue nula, debido probablemente al menor tamaño de las partículas, tanto a las 20 h, como a las 40 h, provocando una aglomeración de partículas que impidió la dispersión del material en la superficie del electrodo, disminuyéndose por tanto, el número de sitios activos; así mismo, la concentración de Fe, fue muy baja en el sistema Ru-W y nula en el sistema Ru-Sn, no actuando este elemento como dopante en estos sistemas.

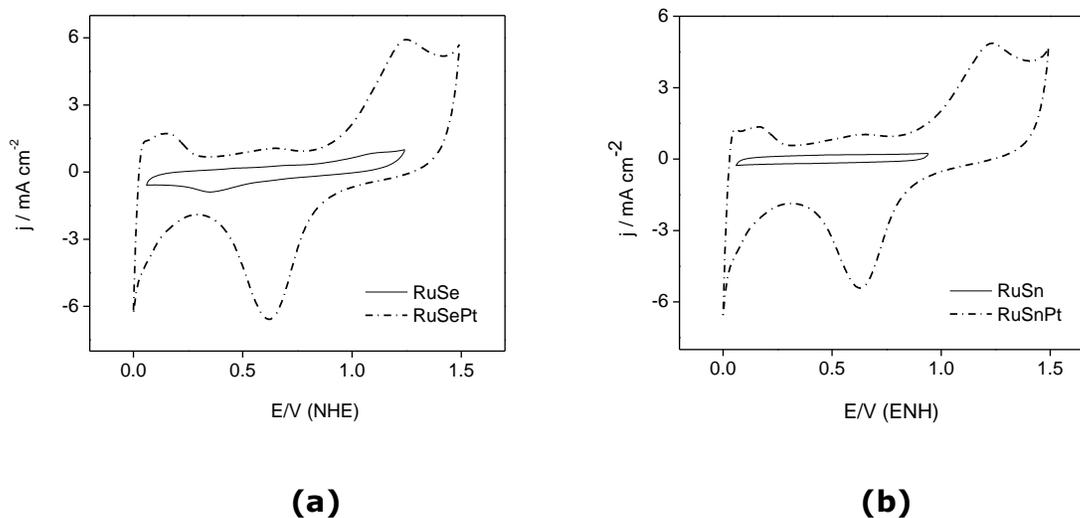
### 3.5.2 ELECTROCATALIZADORES Ru-X-Pt, (X=Se,Mo,W, Sn)

La influencia del Pt en los electrocatalizadores empleados para la RRO, juega un papel importante, incrementando su actividad electrocatalítica de manera significativa. Debido a lo anterior, se llevó a cabo el estudio electroquímico de la influencia que tiene el Pt en los electrocatalizadores base Ru, sintetizados por aleado mecánico a 40 h (a este tiempo de molienda, se obtienen la mejor actividad electrocatalítica), adicionando a cada electrocatalizador, 0.1 mg de Pt 20% Vulcan E-Tek (10%w Pt) y homogeneizándolos por medio de ultrasonido, con el fin de incrementar su actividad electrocatalítica.

#### 3.5.2.1 Activación de los materiales

El proceso de activación de los electrocatalizadores con Pt, ( $\text{Ru}_{0.421}\text{Se}_{0.578}\text{Pt}_{1\text{e-}6}$ ,  $\text{Ru}_{0.469}\text{Mo}_{0.530}\text{Pt}_{1.16\text{e-}6}$ ,  $\text{Ru}_{0.629}\text{W}_{0.370}\text{Pt}_{1.55\text{e-}6}$ ,  $\text{Ru}_{0.522}\text{Sn}_{0.477}\text{Pt}_{1.3\text{e-}6}$ ) se llevó a cabo con el electrolito desoxigenado con nitrógeno, en un rango de 1.5 a 0 V/ENH durante 50 ciclos a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , primero en un sentido catódico y posteriormente en sentido anódico. En la Figuras 55, se presentan los voltamperogramas cíclicos de a) Ru-Se-Pt y b) Ru-Sn-Pt y el

comparativo con los voltamperogramas cíclicos de Ru-Se y Ru-Sn a 40 h de molienda. Dentro del rango de potencial empleado para la activación de los materiales, se observa, la respuesta voltamperométrica característica del Pt y de sus aleaciones de tamaño nanométrico <sup>[203]</sup>; en todos los sistemas se presentan los picos asociados con la adsorción-desorción de hidrógeno, la zona de carga de la doble capa, en la que no hay variación de corriente debido a que no hay transferencia de electrones, la formación de mesetas debido a la formación de productos de oxidación y su correspondiente pico de reducción de los productos de oxidación. En todos los materiales electrocatalíticos, se observa que los picos de adsorción-desorción del hidrógeno, no están bien definidos, debido al reducido contenido de Pt adicionado, sin embargo, aún a bajas concentraciones, el valor de la densidad de corriente en todos los electrocatalizadores, se incrementó, debido a la mayor capacidad para la adsorción de oxígeno, atribuido a la modificación en la estructura geométrica y a la gran cantidad de sitios activos generados por el Pt.



**Figura 55. Voltamperograma cíclico de a) Ru-Se-Pt/Ru-Se 40 h y b) Ru-Sn-Pt/Ru-Sn 40 h en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado de  $\text{N}_2$  y  $v=50 \text{ mV s}^{-1}$ .**



### 3.5.2.2 Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

El estudio con EDR para la reducción de oxígeno molecular para los electrocatalizadores sintetizados a 40 h de molienda con adición de Pt y dispersos en carbón Vulcan, también se obtuvieron empleando un electrolito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, saturado con oxígeno de alta pureza y a 25°C. Las curvas de polarización obtenidas a las diferentes velocidades de rotación, se obtuvieron mediante una polarización lineal, en un rango de potencial específico para cada sistema.

En la Figura 56, se observan las curvas de polarización de los sistemas Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt. Para el sistema Ru-Se-Pt, el barrido se inició a partir del potencial a circuito abierto (0.85 V/ENH), hasta -0.1 V/ENH. La zona de control cinético se observa entre 0.85 y 0.65 V/ENH, observando que es independiente de la velocidad de rotación, la zona de control mixto, se extiende desde 0.65 hasta -0.1 V/ENH y la zona de control por transporte de masa en este sistema, se define mejor que en el sistema que en el sistema Ru-Se, sobretodo a bajas velocidades de rotación, lo que indica que hay una mejor difusión del oxígeno a través de la superficie del electrodo por la presencia del Pt. El proceso de reducción de oxígeno con electrodos de Ru-Se-Pt, está controlado tanto por la transferencia de carga como por el transporte de masa, ya que no se observan claramente las corrientes límite. En este sistema, la presencia del Pt incrementó la densidad de corriente en casi 1.5 órdenes de magnitud.

Para el sistema Ru-Mo-Pt, el potencial a circuito abierto, se desplazó hasta 0.73 V/ENH. El rango de potencial en el cual se realizó el estudio fue a partir del OCP hasta 0 V/ENH. El control cinético es estas curvas se



encuentra entre 0.73 y 0.54 V/ENH, la zona de control mixto entre 0.54 y 0.42 V/ENH y la zona de control por difusión entre 0.42 y 0 V/ENH. Comparando estas curvas con el mismo sistemas sin Pt, se observa que presentan un control cinético mayor y por tanto menor control mixto, mientras que el control por transporte de masa también fue mayor con mesetas mejor definidas y alcanzando una mayor densidad de corriente aproximadamente un orden de magnitud respecto al sistema Ru-Mo.

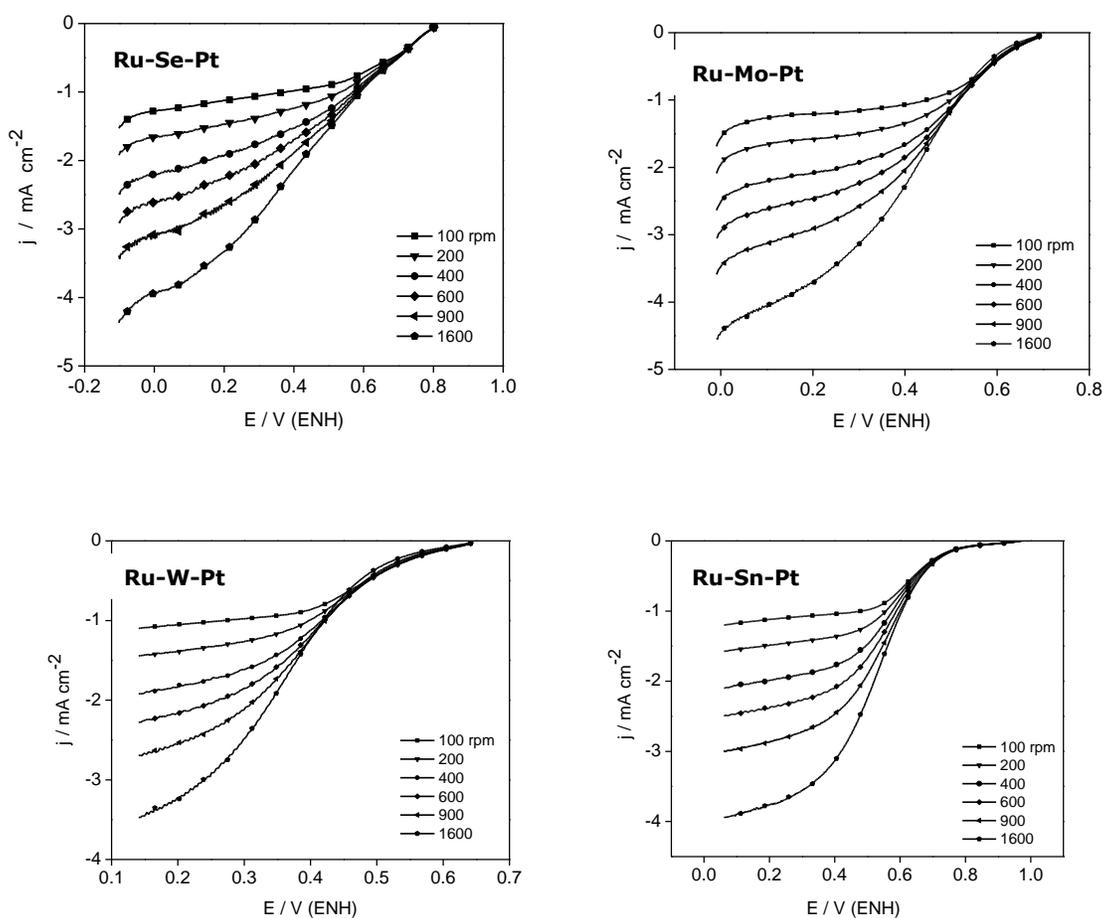
El OCP del sistema Ru-W-Pt, fue de 0.65 V/ENH y el rango de potencial de estudio fue a partir de ese valor, hasta 0.14 V/ENH. En las curvas de polarización de este sistema, se observa que la zonas de control cinético y control mixto, están mejor definidas, aunque no se observan un control difusional claramente, lo cual, indica que la RRO con electrodos de Ru-W-Pt, se lleva a cabo por transferencia electrónica y transporte de masa. La adición de Pt al sistema, contribuyó a un aumento de sitios activos, originando con ello un incremento considerable en la densidad de corriente de aproximadamente 3 ordenes de magnitud, logrando con ello que el sistema tuviera actividad electrocatalítica.

Las curvas de polarización del sistema Ru-Sn-Pt, inician a partir del valor de OCP, el cual es de 0.83 V/ENH y barriendo en un rango de potencial a partir del OCP hasta 0.06 V/ENH. En este sistema, el Pt contribuyó a incrementar el valor de la densidad de corriente hasta casi 3 ordenes de magnitud, lo que permite establecer que este material pueda considerarse como un buen electrocatalizador para la RRO.

También se observa que las curvas de polarización tienen zonas mejor definidas, por ejemplo a bajos sobrepotenciales, entre 0.82 y 0.7 V/ENH el proceso está controlado por transferencia de carga, el control mixto, se observa entre 0.7 y 0.5 V/ENH y el control difusional de 0.5 a 0.06



V/ENH, en donde el proceso está controlado por transporte de masa y las corrientes límite están muy bien definidas, indicando con ello que hay una mejor distribución de los sitios electrocatalíticos en la superficie del electrodo, una cinética de la RRO lo suficientemente rápida con los procesos de transferencia electrónica y de transporte de masa más eficientes, así como una distribución de los sitios electrocatalíticos en toda la superficie del electrodo.<sup>[204]</sup>



**Figura 56. Curvas de polarización de la RRO sobre electrodos de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M y  $\nu=5 \text{ mV s}^{-1}$ .**

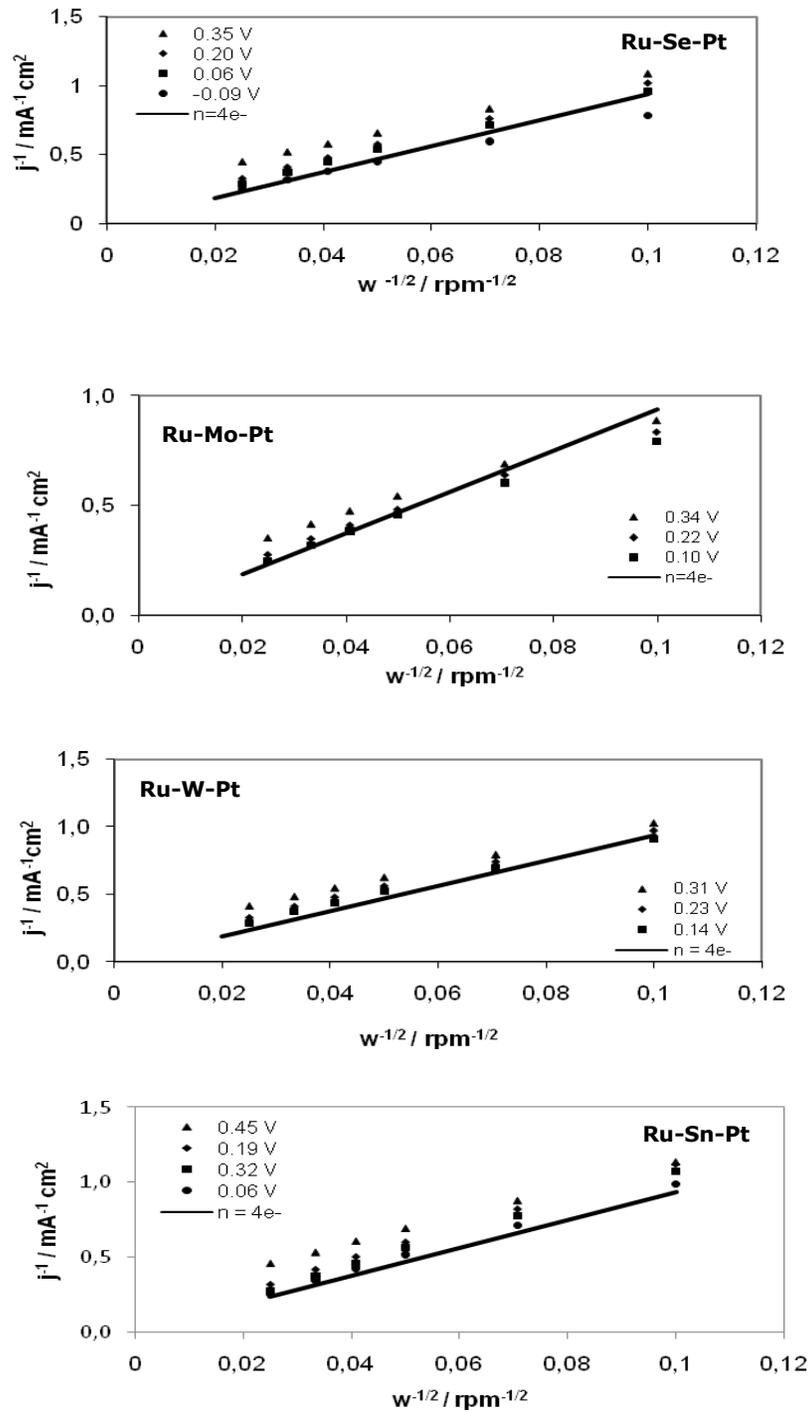


### 3.5.2.3 Determinación de los parámetros cinéticos a 25°C

A partir de las respuestas densidad de corriente potencial, se procedió a realizar los análisis de las corrientes catalíticas que dentro de los experimentos hidrodinámicos son producidas debido a las contribuciones de transferencia de carga y transporte de materia.

#### 3.5.2.3. A Determinación del número de electrones transferidos

Para evaluar la transferencia multielectrónica de carga en la RRO molecular con los electrodos Ru-X-Pt, se trazó la gráfica de Koutecky-Levich. La Figura 57, presentan la linealidad y paralelismo a diferentes potenciales de los sistemas a) Ru-Se-Pt, b) Ru-Mo-Pt, c) Ru-W-Pt y d) Ru-Sn Pt, respectivamente. En estas gráficas, se observa que para todos los sistemas con Pt, la RRO sigue una trayectoria preferentemente, vía 4 electrones para la formación directa de agua. El valor teórico de la pendiente de Koutecky-Levich ( $B$ ) para electrodos de Pt policristalino es de  $5.8 \times 10^{-2}$  [204] y las pendiente experimentales son de  $8.38 \times 10^{-2}$  mA cm<sup>-2</sup> rpm<sup>-1/2</sup> para Ru-Se-Pt,  $7.24 \times 10^{-2}$  mA cm<sup>-2</sup> rpm<sup>-1/2</sup> para Ru-Mo-Pt,  $8.34 \times 10^{-2}$  mA cm<sup>-2</sup> rpm<sup>-1/2</sup> para Ru-W-Pt y de  $9.99 \times 10^{-2}$  mA cm<sup>-2</sup> rpm<sup>-1/2</sup>. Los valores experimentales de  $B$ , difieren del valor teórico para Pt, ya que la contribución del Ru y del segundo elemento del electrocatalizador, influyen en el incremento del valor de la pendiente. Para todos los sistemas, se observa, que las pendientes están muy cercanas entre sí, lo cual significa que la presencia de mejores corrientes difusionales por efecto del Pt.



**Figura 57. Diagrama de Koutecky-Levich obtenido de las curvas de polarización catódica para Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt.**



A partir de la determinación de la pendiente  $B$ , se determinaron las corrientes difusionales límite para cada sistema y posteriormente se determinaron las corrientes cinéticas que proporcionan información sobre el proceso de reducción del oxígeno molecular y que permiten obtener las pendientes de Tafel. En la Tabla 11, se presentan las corrientes límite de cada sistema a las diferentes velocidades de rotación.

**Tabla 11. Corrientes límite de difusión a diferentes velocidades de rotación.**

SISTEMA	$i_L / \text{mA cm}^{-2}$					
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	600 rpm	900 rpm	1600 rpm
Ru-Se-Pt	1.193	1.687	2.386	2.922	3.579	4.772
Ru-Mo-Pt	1.380	1.952	2.761	3.382	4.142	5.522
Ru-W-Pt	1.199	1.696	2.399	2.938	3.599	4.798
Ru-Sn-Pt	1.001	1.415	2.002	2.452	3.003	4.004

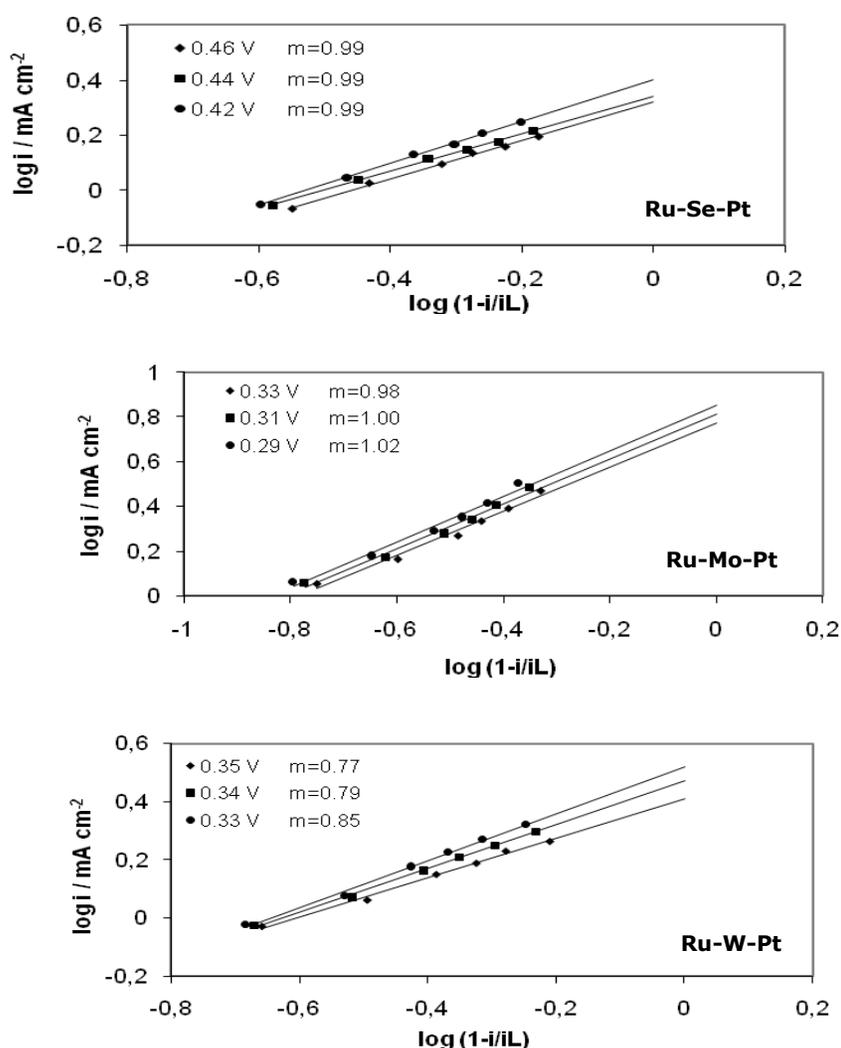
Los valores de corriente límite mayores, corresponden al sistema Ru-Mo-Pt, debido a que este sistema posee un mayor control por transporte de masa y las mesetas de esta zona, están mejor definidas, lo cual tiene relación con una mejor difusión del oxígeno, a través de la superficie del electrodo.

### 3.5.2.3. B Determinación del orden de reacción

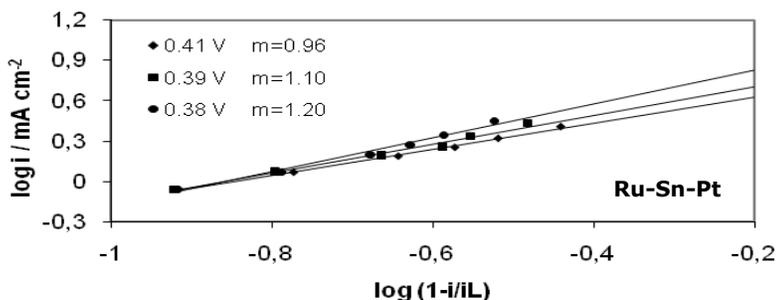
La Figura 58, muestra las gráficas de  $\log i$  vs  $\log (1-i/i_L)$ , para Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt, en las cuales se obtienen a diferentes



potenciales, respuestas lineales, cuya pendiente, indica el orden de la reacción. A partir de la linealidad observada en los gráficos de Koutecky-Levich, se puede deducir, que los sistemas con Pt, también tienen un orden de reacción de  $1 \pm 0.2$ , lo que se comprobó al construir los gráficos para cada sistema. En todos los sistemas con trazas de Pt, también la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón a la molécula de oxígeno, sobre la superficie del electrodo.



**Figura 58. Orden de reacción del electrodo de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt a diferentes potenciales.**

**Figura 58. Continuación.**

### 3.5.2.3. C Pendiente de Tafel

Las pendientes de Tafel para cada sistema con Pt, se obtuvieron al construir las gráficas de transferencia de masa corregida, mostradas en la Figuras 59, incluyendo en el inserto de cada figura, la pendiente a bajos sobrepotenciales o bajo campo.

La Tabla 12, se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de la pendiente de Tafel de la RRO sobre los electrodos con Pt, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a temperatura ambiente, incluyendo los valores de potencial a circuito abierto para cada sistema, los valores de potencial para cada sistema a una densidad de corriente de  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  y el sobrepotencial respecto al potencial reversible (1.229 V/ENH a 25°C).

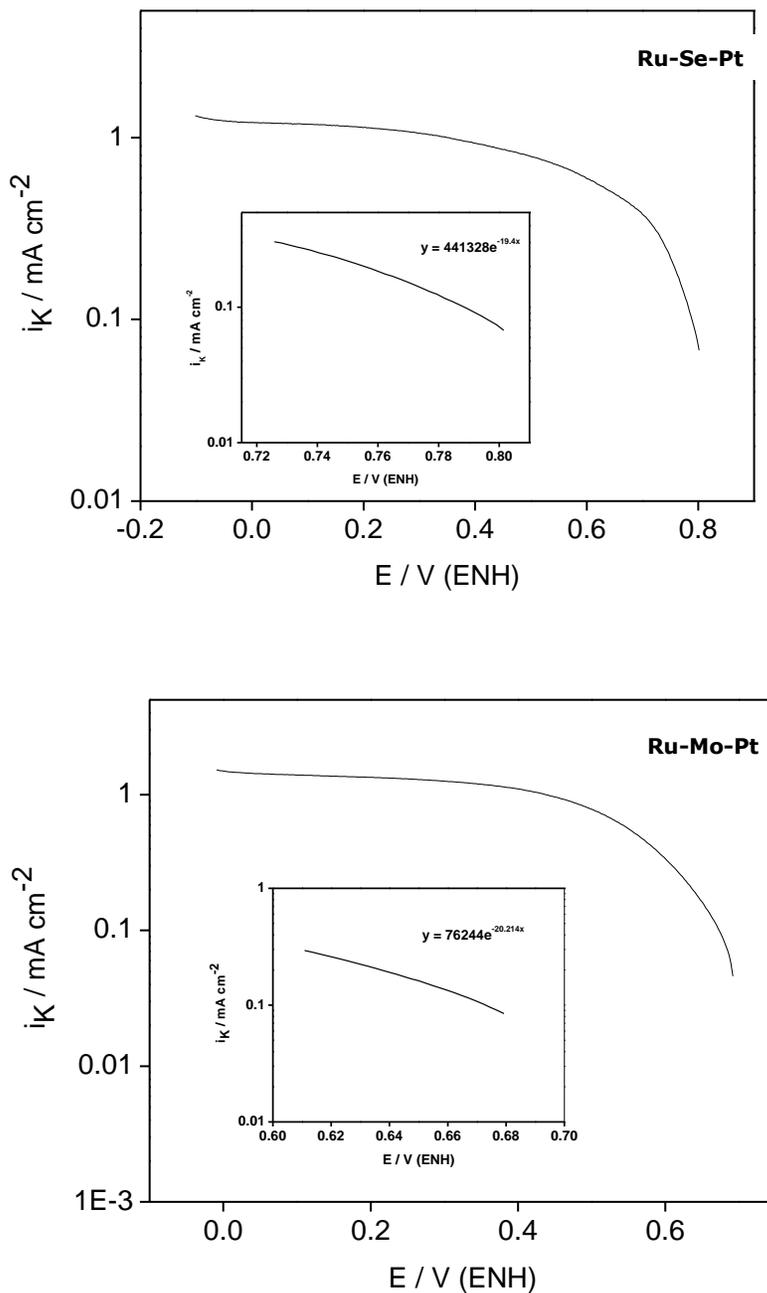


Figura 59. Gráfica y Pendiente de Tafel, de la RRO sobre electrodos de Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

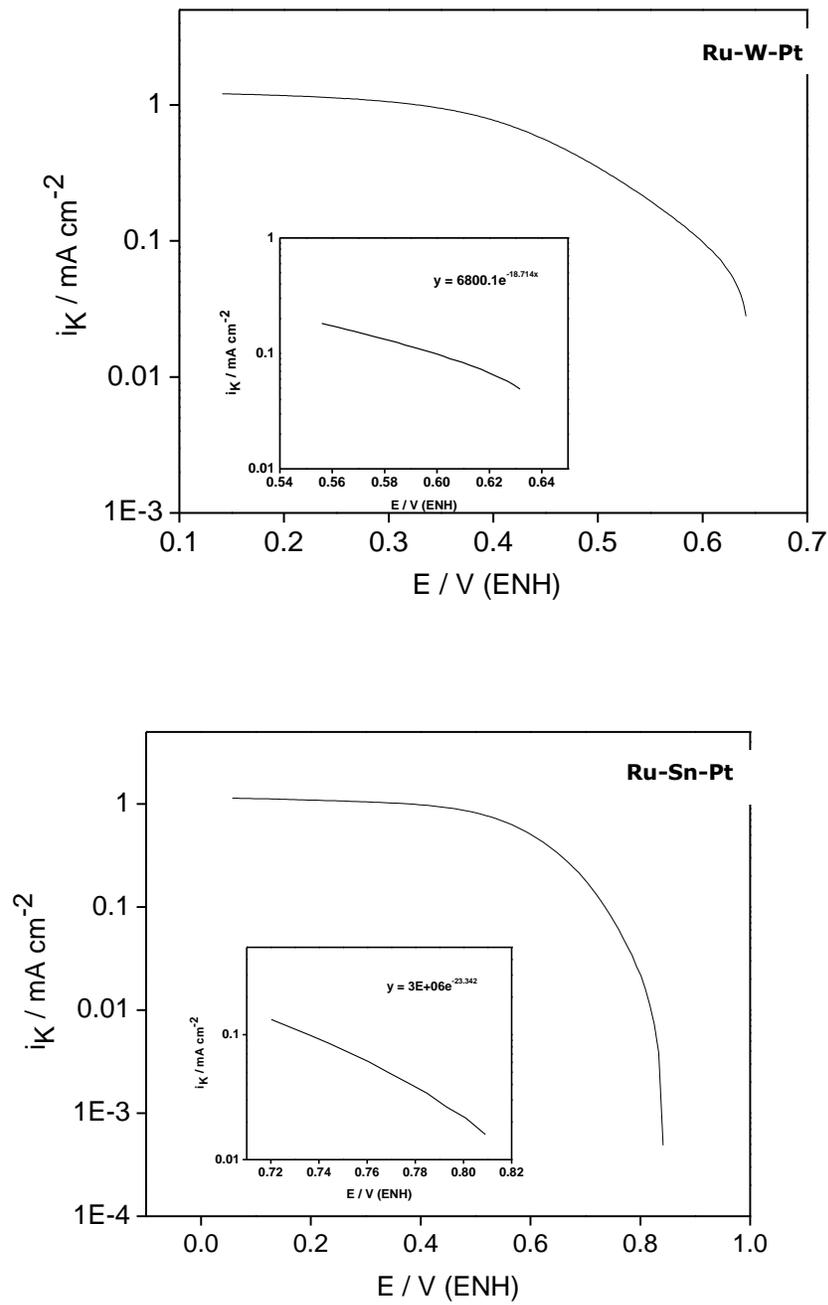


Figura 59. Continuación.

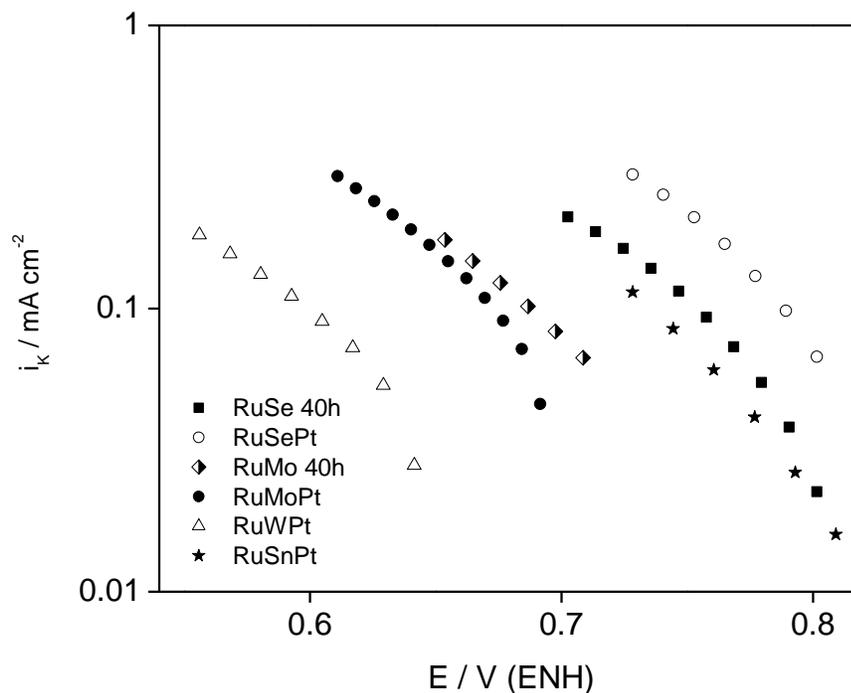
**Tabla 12. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO de los electrocatalizadores con Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M a 25°C.**

SISTEMA	OCP V/ENH	- b mVdec <sup>-1</sup>	$\alpha$	$i_o$ mAcm <sup>-2</sup>	n	E V/ENH a i=0.4 mAcm <sup>-2</sup>	$\eta$ V
Ru-Se-Pt	0.85	119.60	0.499	2.06x10 <sup>-5</sup>	4	0.701	0.379
Ru-Mo-Pt	0.72	113.93	0.519	1.31x10 <sup>-6</sup>	4	0.584	0.499
Ru-W-Pt	0.65	123.06	0.481	7.34x10 <sup>-7</sup>	4	0.488	0.539
Ru-Sn-Pt	0.83	98.672	0.60	1.11x10 <sup>-6</sup>	4	0.631	0.410

La determinación de la actividad catalítica de un material desde el punto de vista electroquímico, está en función de los parámetros cinéticos; en primer lugar, el potencial a circuito abierto, en presencia de oxígeno, deben estar lo más próximo al potencial reversible termodinámico del electrodo de oxígeno (1.223 V/ENH). El valor de la pendiente de Tafel debe estar alrededor de -120 mV dec<sup>-1</sup>, que es el valor que corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo.<sup>[60,61]</sup> El valor del coeficiente de transferencia de carga en los electrocatalizadores con buena actividad electrocatalítica es inversamente proporcional a la pendiente de Tafel y debe estar alrededor de 0.5. La densidad de corriente de intercambio tiene que tener un valor alto para que con un mínimo sobrepotencial, se pueda alcanzar la corriente farádica requerida<sup>[7]</sup> y finalmente, el valor del sobrepotencial, que es la diferencia entre el potencial teórico reversible del oxígeno, menos el valor del OCP, tiene que ser pequeño.



De lo anterior, se puede establecer que el material que posee las mejores características de un buen electrocatalizador, es el sistema Ru-Se-Pt, siguiendo en orden descendente, Ru-Sn-Pt, Ru-Mo-Pt y finalmente Ru-W-Pt. Haciendo la comparación con los electrocatalizadores sin Pt, se establece que el orden en la actividad electrocatalítica en general de todos los sistemas estudiados de forma descendente es: Ru-Se-Pt, Ru-Sn-Pt, Ru-Se, Ru-Mo-Pt, Ru-Mo y Ru-W-Pt, lo cual también se puede observar en la gráfica de la Figura 60.



**Figura 60. Gráficas de Tafel de la RRO sobre electrodos de Ru-Se y Ru-Mo a 40 h de molienda, Ru-Se-Pt, Ru-Mo-Pt, Ru-W-Pt y Ru-Sn-Pt en  $H_2SO_4$  0.5 M.**



### 3.5.3 DEPENDENCIA DE $\alpha$ Y $\beta$ CON LA TEMPERATURA

Los parámetros cinéticos obtenidos a 25°C, son un buen indicio de la actividad de un catalizador, sin embargo, para completar el estudio cinético de la RRO sobre los diferentes electrodos preparados con los electrocatalizadores sintetizados por aleado mecánico, es indispensable, realizar un estudio de la dependencia de los diferentes parámetros cinéticos con respecto a la temperatura para comprender a fondo la RRO sobre este tipo de electrocatalizadores.

Este estudio, se realizó con los electrocatalizadores sintetizados, que presentaron mayores actividad electrocatalítica hacia la RRO, RuSe a 40 h, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt. Los electrodos de trabajo se prepararon como se describió en la sección 2.3.1 y la temperatura fue controlada con un baño isotérmico entre 20 y 60°C. El electrodo de referencia, se mantuvo siempre a temperatura ambiente en un compartimiento independiente de la celda electroquímica. Los experimentos se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm para cada temperatura, a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV s<sup>-1</sup>. Para cada temperatura se obtuvieron las curvas de densidad de corriente contra potencial, a las cuales se les realizaron las correcciones por transporte de masa para poder obtener las curvas de densidad de corriente cinética contra potencial y finalmente encontrar los parámetros cinéticos a diferentes temperaturas, entre 20 y 60 °C.

En la Figura 61, se muestran las pendientes de de Tafel, corregidas por transporte de masa a diferentes temperaturas, a partir de esta información, se determinaron los parámetros cinéticos en función de la



temperatura, tales como pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente. Estos parámetros, ofrecen información útil acerca de la RRO sobre los materiales estudiados [ 55, 206-208]. Con el aumento de la temperatura, se observa un ligero desplazamiento del OCP hacia potenciales más positivos y un aumento de la densidad de corriente. Este comportamiento se atribuye a un incremento en la cinética del proceso de reducción del oxígeno adsorbido sobre los electrocatalizadores debido al incremento de la temperatura.

El coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , y la corriente de intercambio,  $i_0$ , se evaluaron de las pendientes de Tafel como función de la temperatura, tomando en cuenta el potencial reversible de la RRO,  $E_r$ , a cada temperatura. La dependencia de  $E_r$ , con la temperatura, se evaluó, utilizando el valor de  $\Delta G^\circ$  a varias temperaturas, de la ecuación reportada por Lewis y Randall.<sup>[209]</sup>

$$\Delta G^\circ = \left[ -296.658 - 33.6T \ln T + 389.8T \right] \text{ J mol}^{-1} \quad (42)$$

$$E_r = -\Delta G^\circ / nF \quad (43)$$

$\Delta G^\circ$ , representa la energía libre en condiciones estándar de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para producir agua líquida y  $n$ , es el número de electrones transferidos para producir una mol de agua ( $n=2e^-$ ).

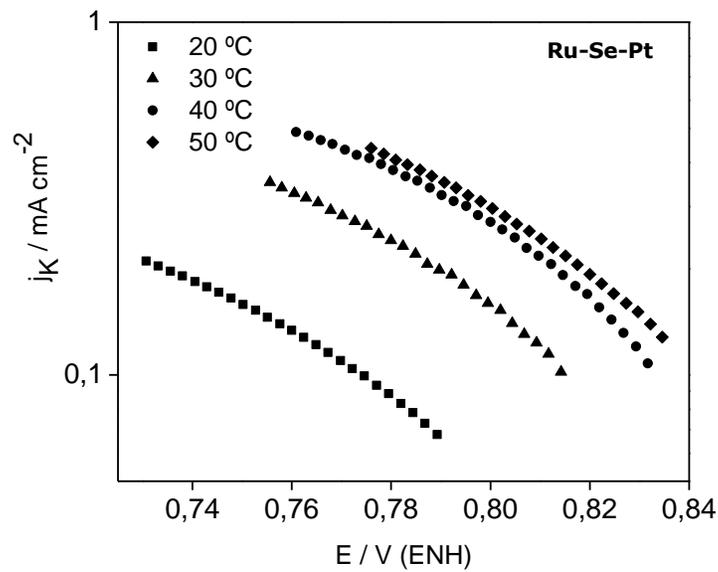
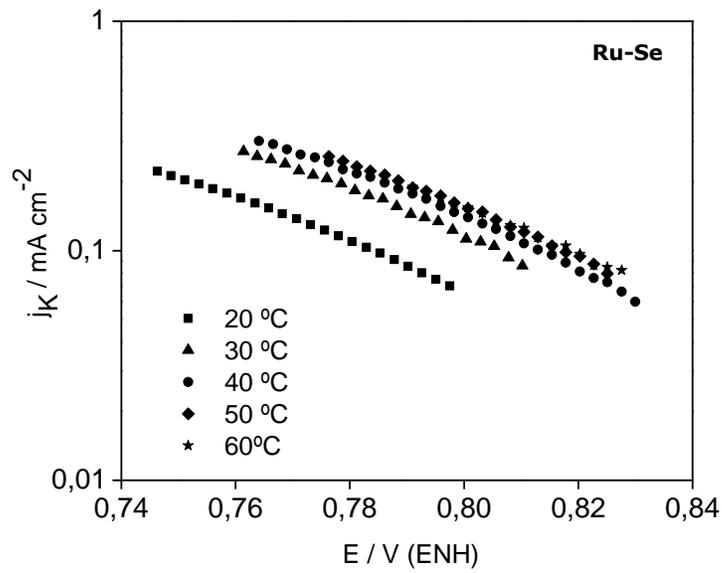
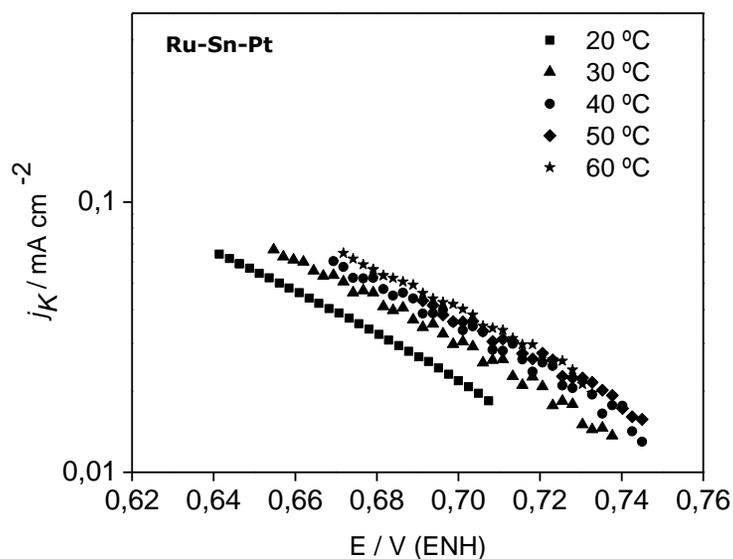
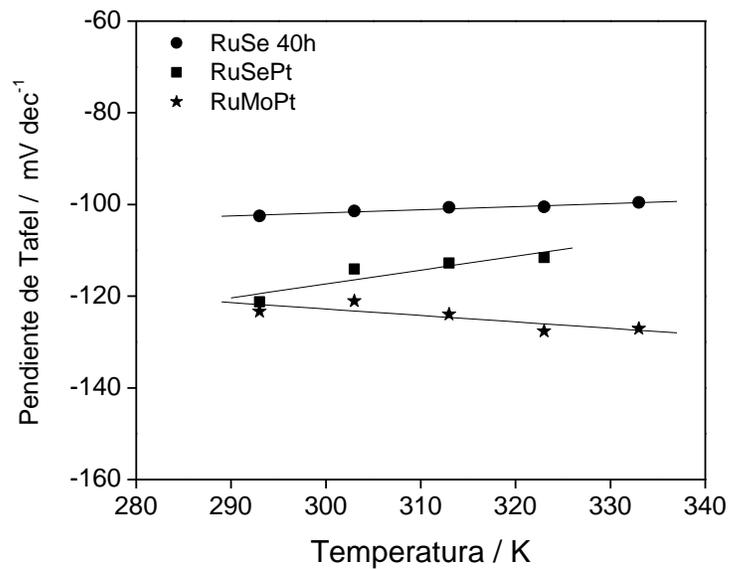


Figura 61. Pendientes de Tafel de la RRO sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt, a diferentes temperaturas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

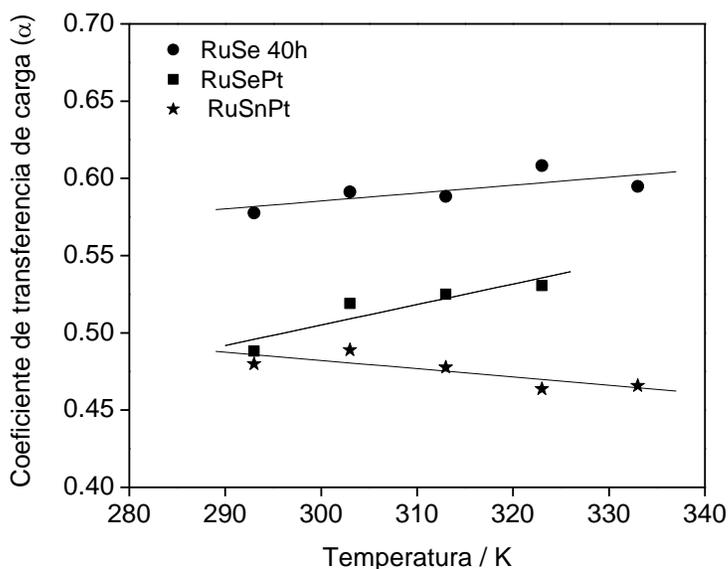
**Figura 61. Continuación.**

En la Figuras 62, se presenta la variación de la pendiente de Tafel en función de la temperatura para los electrodos de cada sistema electrocatalítico. Se observa que las pendientes de Tafel, permanecen prácticamente invariantes con la temperatura, entre  $100$  y  $130 \text{ mV dec}^{-1}$ , indicando que el mecanismo de reacción es el mismo, aún cuando la temperatura se incrementa.<sup>[210-212]</sup> Los valores de la pendiente de Tafel promedio ( $b_{\text{prom}}$ ) para Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt son:  $-100.03 \text{ mV dec}^{-1}$ ,  $-114.92 \text{ mV dec}^{-1}$  y  $-124.63 \text{ mV dec}^{-1}$ , respectivamente.



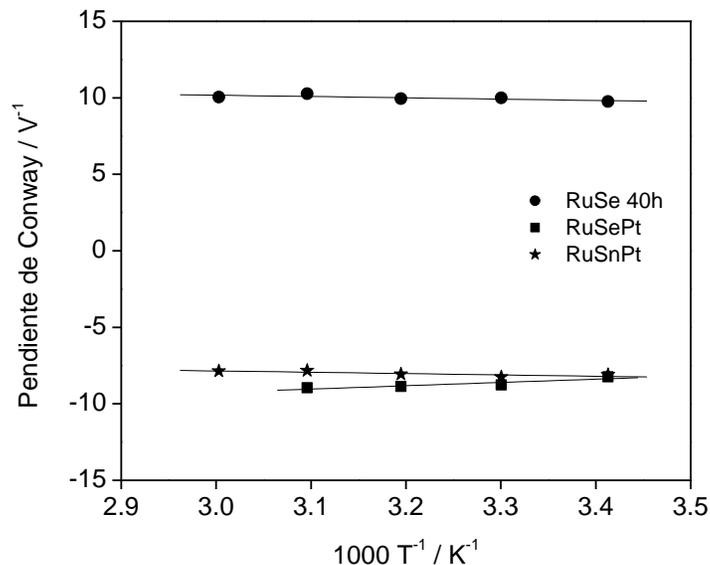
**Figura 62. Pendientes de Tafel (b) como función de la temperatura de la RRO sobre diferentes electrodos.**

La dependencia del coeficiente de transferencia,  $\alpha$ , con respecto a la temperatura, se presenta en la Figura 63, observando que el coeficiente de transferencia de carga, varía linealmente con la temperatura absoluta. Las pendientes  $d\alpha/dT$  observadas son:  $5 \times 10^{-4}$ ,  $1.3 \times 10^{-3}$  y  $5 \times 10^{-4}$  para Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt respectivamente.



**Figura 63. Coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , como función de la temperatura para la RRO sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.**

El hecho de que el coeficiente tenga una proporcionalidad directa con la temperatura absoluta, es importante ya que como se vio en la sección 1.2.1.3., el coeficiente de transferencia de carga, tiene dos componentes, uno entrópico,  $\alpha_S$  y otro entálpico,  $\alpha_H$ , relacionados según la ecuación  $\alpha = \alpha_H + T\alpha_S$ . La forma de determinar estos coeficientes, es graficando el recíproco de la pendiente de Tafel contra el recíproco de la temperatura, obteniéndose la llamada ecuación de Conway<sup>[208]</sup> (ecuación 30). En las Figuras 64, se presentan las gráficas de Conway que se obtuvieron de los valores experimentales para cada uno de los electrocatalizadores. De la pendiente y la ordenada al origen de esta recta, se obtienen los valores de  $\alpha_H$  y  $\alpha_S$ , así como la expresión que relaciona estos valores, los cuales se presentan en la Tabla 13, para cada sistema estudiado.



**Figura 64. Gráfica de Conway obtenida del inverso de la pendiente de Tafel contra el inverso de la temperatura de la RRO, sobre electrodos de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M.**

Observando los resultados de la Tabla 13, los valores de  $\alpha_H$  y  $\alpha_S$ , así como la expresión de la transferencia de carga global, se puede establecer que en los sistemas Ru-Se y Ru-Sn-Pt, la contribución entálpica es prácticamente despreciable influyendo mayoritariamente la contribución entrópica en el valor final de la transferencia de carga global. En el sistema Ru-Se-Pt, la contribución entálpica es relativamente mayor que la contribución entrópica, pero su valor es casi despreciable si se compara con el valor de la contribución entrópica, por lo que también se considera que la contribución entálpica es despreciable, por tanto el factor entrópico, es el factor determinante en la actividad electrocatalítica de estos materiales, por tanto, la ecuación (28), queda reducida a:  $\alpha = \alpha_s T$ .



Este comportamiento es común en los electrocatalizadores que contienen metales de transición como centro activo.<sup>[53,55,208]</sup> De acuerdo con los resultados obtenidos, la entalpía de activación es una constante independiente del potencial de electrodo mientras que la entropía de activación varía linealmente con el potencial de electrodo.

La relación que existe entre  $\alpha$  y los cambios de temperatura, podría estar asociada a la dependencia de la estructura de la doble capa respecto a la temperatura o a los cambios de estructurales, en el proceso de transferencia electrónica, involucrados en la reacción electroquímica de la reducción de oxígeno como Conway y colaboradores establecen.<sup>[51-53]</sup>

**Tabla 13. Parámetros cinéticos de los electrocatalizadores en función de la temperatura y contribuciones entálpicas y entrópicas al coeficiente de transferencia.**

<b>SISTEMA</b>	<b><math>b_{\text{promedio}}</math> <math>\text{V dec}^{-1}</math></b>	<b><math>d\alpha/dT</math> <math>\text{K}^{-1}</math></b>	<b><math>\alpha_H</math></b>	<b><math>\alpha_S</math> <math>\text{K}^{-1}</math></b>	<b><math>\alpha = \alpha_H + \alpha_S T</math></b>
Ru-Se 40h	-0.100	$5.0 \times 10^{-4}$	$-1.69 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$-1.69 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1} \text{T}$
Ru-Se-Pt	-0.115	$1.3 \times 10^{-3}$	$4.24 \times 10^{-4}$	$-3.1 \times 10^{-3}$	$4.24 \times 10^{-4} - 3.1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1} \text{T}$
Ru-Sn-Pt	-0.125	$5.0 \times 10^{-4}$	$-1.72 \times 10^{-4}$	$-1.0 \times 10^{-3}$	$-1.72 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1} \text{T}$

### 3.5.4 ENERGÍA APARENTE DE ACTIVACIÓN

Se ha reportado que la velocidad de una reacción se incrementa con el incremento de la temperatura. Arrhenius demostró que la dependencia de la constante de velocidad de una reacción con la temperatura puede ser expresada por:

$$k = A' e^{-E_a/RT} \quad (44)$$



Donde  $E_a$  es la energía de activación y  $A'$  es el factor preexponencial, las cuales pueden considerarse como constantes en un intervalo pequeño de temperatura. Es común expresar la ecuación de Arrhenius (45) en forma logarítmica, la cual resulta en una representación lineal

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A' \quad (45)$$

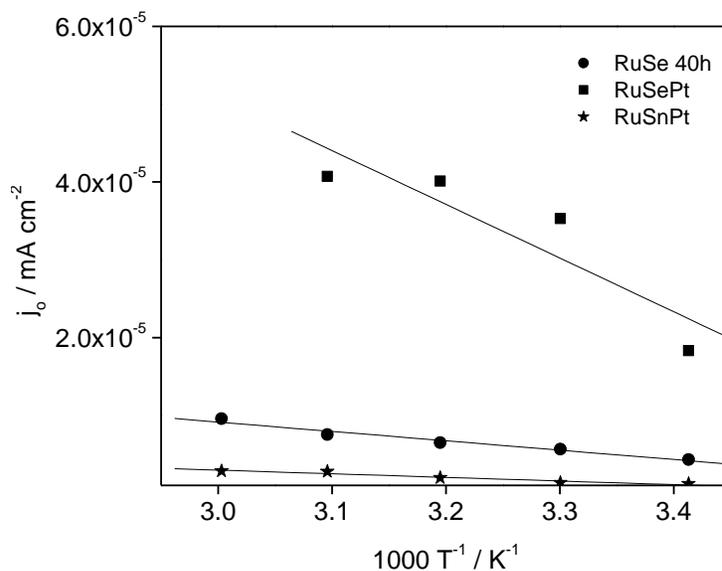
Debido a que la densidad de corriente es directamente proporcional a la constante de velocidad de reacción, es posible construir un gráfico de densidad de corriente de intercambio contra el inverso de la temperatura absoluta para obtener la energía de activación aparente para la RRO:

$$\Delta H_r^{0\#} \approx E_a = -2.3R \frac{d \log j_0}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (46)$$

Es importante resaltar que la energía de activación es función del potencial, aunque comúnmente sólo se reporta la energía de activación aparente. La energía de activación aparente está referida al potencial reversible y se obtiene a partir de la densidad de corriente de intercambio.

En la Figuras 65, se presentan los gráficos tipo Arrhenius de los electrocatalizadores estudiados para la RRO. De las pendientes de los comportamientos lineales se calculó la energía de activación aparente. En la Tabla 14, se reporta la energía aparente de activación calculada para cada electrocatalizador. La energía de activación aparente reportada para el platino y sus aleaciones esta alrededor de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [60] por lo que la energía de activación aparente aceptada para

materiales distintos al platino se encuentra en el intervalo de  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[60]</sup> Las energías de activación aparente obtenidas para los materiales bajo estudio se encuentran dentro del intervalo descrito.



**Figura 65. Gráfico tipo Arrhenius de los electrocatalizadores de Ru-Se, Ru-Se-Pt y Ru-Sn-Pt para la RRO.**

La tendencia de la energía de activación aparente fue de  $\text{Ru-Se-Pt} > \text{Ru-Sn-Pt} > \text{Ru-Se}$ . Estos resultados indican que energéticamente la RRO está favorecida sobre el Ru-Se en comparación con los otros dos sistemas. Sin embargo los resultados mostrados en las Tablas 10 y 12, indican una mayor actividad del Ru-Se-Pt. Esta discrepancia puede ser explicada por dos factores. El primero de ellos justifica la mayor actividad del Ru-Se-Pt en base a la mayor disponibilidad de área expuesta y de sitios activos. El segundo factor a considerar es que las energías de activación encontradas no son muy diferentes entre sí indicando la influencia del rutenio como material base.



Por tanto las energías de activación aparente son un factor importante pero no determinante en la selección del mejor electrocatalizador dentro de los materiales estudiados.

**Tabla 14. Energía aparente de activación.**

SISTEMA	$\Delta H_R^{0\#} / \text{kJ mol}^{-1}$
Ru-Se 40 h	34.93
Ru-Se-Pt	46.34
Ru-Sn-Pt	46.19

Realizando un análisis general de todos los sistemas estudiados y correlacionando todos los parámetros analizados, se puede establecer que, la adición de un segundo material al Ru, condujo a mejorar la actividad electrocatalítica de éstos, sobre todo porque se obtuvieron electrocatalizadores dentro de un rango de tamaño nanométrico, con la técnica de síntesis de aleado mecánico. A partir de 20 h de molienda mecánica, el tamaño de la cristalita disminuyó por debajo de los 10 nm en promedio, sin embargo, al formarse aglomerados de partículas, se redujo el área superficial del material y el número de sitios activos, disminuyendo la actividad electrocatalítica a este tiempo de molienda. Sin embargo, a 40 h de molienda, el tamaño de la cristalita por el mismo efecto del aleado mecánico, se incrementó, disminuyendo la aglomeración de cristalitas y partículas, permitiendo una mayor área superficial y de sitios activos, haciendo que este tiempo de molienda, fuera el óptimo, desde el punto de vista electroquímico.



El mejor electrocatalizador (sin Pt), fue el Ru-Se a 40 h de molienda, debido a que presenta una mejor pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia electrónico, lo que significa que el potencial es mejor aprovechado hacia la energía de activación, incrementándose con ello, la velocidad de reacción.<sup>[7]</sup> Este sistema, por medio del aleado mecánico, formó una solución sólida en la cual, el Se probablemente alteró las propiedades electrónicas del centro activo ya que actúa como puente de electrones, facilitando la transferencia electrónica, además de ser adsorbedor de oxígeno.<sup>[147,150]</sup>

Además el material sintetizado, contiene una elevada concentración de Fe, que permitió la formación de otros compuestos tales como  $\text{FeSe}_2$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , los cuales también favorecieron la actividad electrocatalítica hacia la RRO, ya que se ha reportado que el Fe permite obtener superficies más activas por efectos sinérgicos y bifuncionales.<sup>[14]</sup> Así mismo, las características estructurales, tales como, tamaño de cristalita dentro de un rango nanométrico, partícula y aglomerado, también influyeron considerablemente en el buen desempeño electrocatalítico de este material ya que si bien, este sistema no presentó las mejores características estructurales para un buen electrocatalizador, tales como menor tamaño de cristalita, partícula y aglomerado, así como una distribución de tamaños de partícula más homogénea, sus características, permitieron tener una mayor área superficial, lo cual se ve reflejado en un valor alto de capacitancia. La influencia de la temperatura en este material, confirmó que es el que posee la energía de activación más baja, lo que lo sitúa como un buen material electrocatalítico.



La adición de Mo al Ru, por aleado mecánico, permitió la formación de una solución sólida, que electroquímicamente favoreció a la actividad por efectos de tipo electrónico ya que facilita la deslocalización electrónica provocando, una alta conductividad,<sup>[131]</sup> así como por efectos bifuncionales.

Estructuralmente, el sistema Ru-Mo a 40 h de molienda, presentó las mejores características, con menores tamaños de cristalitas y partícula, lo cual favoreció una mejor adsorción del oxígeno en el material, incrementando, el número de sitios activos para la RRO, reflejándose electroquímicamente, en una capacitancia grande y en una mayor corriente de intercambio, sin embargo, los otros parámetros cinéticos tales como pendiente de Tafel, coeficiente de transferencia y sobrepotencial, indican una menor actividad electrocatalítica comparada con el Ru-Se. El contenido de Fe, en este sistema, también procedente del proceso de aleado mecánico, contribuyó a incrementar la actividad electrocatalítica del material.

El sistema Ru-W a 40 h de molienda, formó el intermetálico  $\text{Ru}_3\text{W}_2$ , el cual, no presentó ninguna actividad catalítica, a pesar de que el W, funciona como sitio de adsorción o quimisorción de  $\text{OH}^-$  y  $\text{O}_2$ , en la adsorción disociativa del  $\text{O}_2$ . Probablemente la nula actividad se debió a que las cristalitas de este intermetálico, poseen un tamaño de muy pocos nanómetros, lo que produce aglomeración de estas y una menor área superficial, observándose, en el bajo valor de la capacitancia.

La influencia que tiene el Sn sobre el Ru, se debe a efectos bifuncionales y electrónicos, así como a la característica que ambos elementos, de ser, oxófilicos y promover la donación de oxígeno y adsorber hidroxilos,



reduciendo su sobrepotencial. A 40 h de molienda, se formó el intermetálico  $\text{RuSn}_2$  que no presentó ninguna actividad electrocatalítica, debiéndose probablemente a la poca cantidad de sitios activos por la baja capacitancia reportada por este material y al menor tamaño de cristalitas y partículas.

Con la adición de Pt a los sistemas, se obtuvo un incremento de la actividad electrocatalítica hasta de 3 órdenes de magnitud, debido a que aún con trazas de Pt, este favoreció la RRO por la gran cantidad de sitios activos generados por efectos electrónicos. La actividad electrocatalítica del Ru-Se-Pt y Ru-Mo-Pt se incrementó ligeramente, respecto a los mismo sistemas sin Pt, pero los sistemas Ru-W y Ru-Sn que carecían de actividad, con la adición de trazas de Pt, produjeron una densidad de corriente de 4 .5 y 4  $\text{mA cm}^{-2}$ , respectivamente, colocando al sistema Ru-Sn-Pt como el segundo mejor electrocatalizador, de todos los estudiados. Finalmente, el electrocatalizador con mayor actividad catalítica, fue el Ru-Se-Pt, que aunado a las buenas propiedades electrocatalíticas que exhibía sin Pt y que ya se mencionaron anteriormente, con la adición de Pt, se incrementó su actividad electrocatalítica.



---

## CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo de investigación, llevó a las siguientes conclusiones:

- El aleado mecánico, es un método de síntesis efectivo que permite obtener electrocatalizadores nanométricos de Ru-X y Ru-X-Pt (X=Se, Mo, W, Sn) para la RRO, siendo 40 h de molienda, el tiempo óptimo para obtener electrocatalizadores con la mejor actividad electrocatalítica.
- La adición del segundo material, mejora la actividad electrocatalítica del Ru hacia la RRO, por efectos bifuncionales y electrónicos, principalmente.
- La caracterización física de estos electrocatalizadores a 40 h de molienda, muestra que: el sistema Ru-Se, está formado por una mezcla de fases tales como,  $\text{FeSe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Ru y Se con una morfología granular y cristalitas entre 11 y 24 nm. El sistema Ru-Mo, forma una solución sólida con morfología granular y tamaño de cristalita entre 4 y 15 nm. Para Ru-W, se observa la formación del intermetálico  $\text{Ru}_3\text{W}_2$  con morfología irregular y cristalitas entre 2 y 6 nm y el sistema Ru-Sn, también forma el intermetálico  $\text{RuSn}_2$  con cristalitas entre 4 y 8 nm y con morfología también irregular.



- La caracterización electroquímica demuestra que los materiales estudiados son activos hacia la reacción de reducción de oxígeno, excepción de Ru-W y Ru-Sn. La RRO, procede preferentemente por una transferencia multielectrónica global de 4 e<sup>-</sup> (ruta directa) para la formación de agua y con un orden de reacción de 1.
- Los valores obtenidos de las pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia ponen de manifiesto la influencia de las características intrínsecas del rutenio usado como centro activo. Sin embargo, en parámetros como la corriente de intercambio y la energía de activación se observa la influencia del segundo metal de transición. Los valores numéricos obtenidos en los parámetros cinéticos están dentro de los intervalos reportados para materiales diferentes al platino.
- La determinación de los parámetros cinéticos revela que la adición del Pt a todos los sistemas sintetizados a 40 h de molienda, incrementa la actividad catalítica para lo RRO por el gran número de sitios activos generados por el Pt, debido a efectos electrónicos.
- El efecto de la temperatura sobre los parámetros electroquímicos de los sistemas que presentan el mejor comportamiento electrocatalítico, indica que la pendiente de Tafel, es invariante con la temperatura y que el coeficiente de transferencia, muestra una dependencia con la temperatura absoluta, muy significativa. En todos los sistemas, la contribución entálpica es despreciable, siendo la contribución entrópica el factor que influye mayoritariamente en el valor final de la transferencia de carga global.



- Los valores de la energía aparente de activación, muestran una efectiva actividad catalítica hacia la RRO en el siguiente orden Ru-Se-Pt > Ru-Sn-Pt > Ru-Se y estos valores se encuentran dentro del intervalo para materiales distintos al Pt.
- La actividad hacia la RRO, muestra una marcada relación con el tamaño de la cristalita y de la partícula, siendo el orden de actividad de los materiales estudiados: Ru-Se-Pt > Ru-Sn-Pt > Ru-Se > Ru-Mo-Pt > Ru-Mo > Ru > Ru-W-Pt > Ru-Sn > Ru-W.



---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. [www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/vol 2](http://www.bibliotecadigital.ilce.edu.mx/vol2).
2. Ch. Urgeghe, "**Oxygen Evolution and Oxygen Reduction in Electrochemical Energy Conversion**". Introduction. Università degli Studi de Ferrara (2006).
3. J. Rifkin, "**The hydrogen economy**". Cap.1. Penguin Putnam Inc., N.Y. (2002).
4. R.P. Schouwstra, E.D. Kinloch, **Platinum Metals Rev.** 44(1) (2000) 33.
5. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, **Applied Catalysis B: Environmental.** 56 (2005) 9.
6. R. Bashyam, P. Zelenay, **Nature.** 443 (2006) 63.
7. R.G. Gonzalez Huerta, "**Síntesis y Estudio Electrocatalítico de Compuestos de Rutenio para su Aplicación en una Celda de Combustible con Membrana de Intercambio Protónico**", Cap.1-5. CINVESTAV. México (2005).
8. A.J. Appleby, **J. Electroanal Chem.** 27 (1970) 335.
9. N.A. Anastasijevic, Z.M. Dimitrijevic, R.R. Adzic, **J. Electroanal. Chem.** 199 (1986) 351.
10. A. Ezeta Mejía, "**Síntesis de catalizadores bimetálicos base Rutenio (Ru) empleados en electrocatálisis para la Reacción de Reducción de Oxígeno**", IPN-ESIQIE. México (2007).
11. K. Kordesch, G. Sinader, **Fuel Cells and their Application.** 1st Ed. VCH, Weinheim. Alemania (1996) 32.
12. M. Denis, G. Lalande, D. Guay, J. Dodelet, R. Schulz, **J. App. Electrochem.** 29 (1999) 951.
13. M. Denis, P. Goverec, D. Guay, J. Dodelet, R. Schulz, **J. App. Electrochem.** 30 (2000) 1243.
14. P. Sotelo Mazón, R.G. González Huerta, J.G. Cabañas Moreno, O. Solorza Feria, **Int. J. Electrochem. Sci.** 2 (2007) 523.
15. R.G. González Huerta, A.R. Pierna, O. Solorza Feria, **J. New Mater Electrochem, Syst.** 11 (2008) 63.
16. M.A. García Contreras, S.M. Fernández Valverde, J.R. Vargas García, **J. Alloys and Compounds.** 434-435 (2007) 522.
17. M.A.V. Zapata, P.B. Giral, **Investigación Hoy.** 70 (1996) 8.
18. K.I. Zamaraev, **Pure & Appl. Chem.**, 69 (1997) 865.
19. W. Vielstich, **Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications.** Vol.2, Cap.1. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed. John Wiley & Sons. England (2003).



20. J.O'M Bockris, S. Srinivasan, **Fuel Cells: Their Electrochemistry**. Ed. Mc Graw Hill. N.Y. USA. (1969).
21. A.J. Appleby, **Comprehensive Treatise of Electrochemistry**. Vol.7. Ed. Plenum Press. N.Y. USA. (1983).
22. N. Alonso Vante, **Electroquímica y Electrocatálisis**. e-libro.net. Vol.1a. Buenos Aires (2002).
23. E.J. Barendrecht, **J. Appl. Electrochem.** 20 (1990) 175.
24. J. Wang, **Electroanalysis**. 3 (1991) 255.
25. N. Alonso Vante, **Electrocatálisis I: Teoría y Práctica**. CINVESTAV, México (1996) 81.
26. J.D.Mc. Gurvey, **Introducción a la Física Moderna**. Cap 10. Ed. Trillas. (1995).
27. A.W. Adamson, **Physical Chemistry of Surfaces**. 3rd Edition. Ed. Wiley. N.Y. USA. (1976).
28. R.R. Nazmuydinov, **Russian J. Electrochemistry**. 29 (1993) 384.
29. W.C. Conner, J.L. Falconer, **Chem. Rev.** 95 (1995) 759.
30. A.P. Grigin, **Russian J. Electrochemistry**. 29 (1993) 269.
31. H.M. Villulas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. González, **Electroquímica, fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario**. Cap.1. Ed. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina (2000).
32. Hamnett, **Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications**. Vol.1, Cap.1. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed. John Wiley & Sons. England (2003).
33. J.O'M Bockris, U.M.K. Shahed, **Surface Electrochemistry, A Molecular Level Approach**. Cap.2. Plenum. N.Y. USA. (1993).
34. E. Gileadi, **Electrosorption**. Ed. Plenum Press. N.Y. USA. (1967).
35. J. Bard, L.R. Faulkner, **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. 2nd Edition. Ed. John Willey & Sons. USA. (2000).
36. S. Trasatti, **Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications**. Vol.2, Cap.9. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed. John Wiley & Sons. England (2003).
37. S. Menolasina, **Fundamentos y aplicaciones de Electroquímica**. Universidad de los Andes, Consejo de Publicaciones. Venezuela (2004).
38. R.A. Marcus, **Electrochim. Acta**. 13 (1968) 955.
39. R.A. Marcus, **Angew Chem. Int. Ed. Engl.** 32 (1993) 1111.
40. H. Gerischer, W. Vielstich, **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. VCH, Vol. 3 (1997) 1325.



41. Kapturkiewicz, ***Advances in Electrochemical Science and Engineering***. Vol.5. C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, C.W. Tobias Ed. Wiley-VCH, Weinheim. (1997) 3.
42. H. Gerischer, ***The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry***. Cap.1. P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester Ed. CRC Press. Florida (1997).
43. D. Vanmaekelbergh, ***Electron transfer in chemistry***. Vol.1, Cap.4. V. Balzani Ed. Wiley-VCH, Weinheim. (2001).
44. H. Gerischer, ***Z. Phys. Chem. N. F.*** 26 (1960) 223.
45. H. Gerischer, ***Z. Phys. Chem. N. F.*** 26 (1960) 325.
46. H. Gerischer, ***Z. Phys. Chem. N. F.***, 27 (1961) 48.
47. C. Kittel, ***Introducción a la física del estado sólido***. Cap.6. Ed. Reverte. España (1993).
48. A.B. Anderson, T.V. Albu, ***J. Am. Chem. Soc.*** 121 (1999) 11855.
49. A.B. Anderson, ***Interfacial electrochemistry***. Cap.6, Marcel Dekker. N.Y. USA. (1999).
50. A.B. Anderson, T.V. Albu, ***J. Electrochem. Soc.*** 147 (2000) 4229.
51. B.E. Conway, D.J. Mackinnon, B.V. Tilak, ***Trans Faraday Soc.*** 66 (1970) 1203.
52. B.E. Conway, D.F. Wilkinson, ***J. Electroanal. Chem.*** 214 (1986) 633.
53. A. Damjanovic, ***J. Electroanal. Chem.*** 355 (1993) 57.
54. J.O'M. Bockris, A. Gochev, ***J. Electroanal. Chem.*** 214 (1986) 655.
55. B.E. Conway, ***Modern Aspects of Electrochemistry***. Vol.16, Cap.2. B.E. Conway, R.E. White, J.O'M. Bockris. Ed. Plenum Press. N.Y. USA. (1985).
56. R. Adzik, ***Electrocatalysis***. J. Lipkowski, P.N. Ross Ed. Wiley-VCH. (1998) 197.
57. A.E. Russell, A. Rose, ***Chemical Reviews***. 104 (2004) 4613.
58. M.L. Perry, T.F. Fuller, ***J. Electrochem Soc.*** 149 (2002) S59.
59. A.K. Shukla, R.K. Raman, ***Ann. Rev. Mat. Res.*** 33 (2003) 155.
60. K. Kinoshita, ***Electrochemical Oxygen Technology***. Cap.1-4. John Wiley. (1992).
61. A. Damjanovic, ***Modern Aspects of Electrochemistry***. Vol.5. J.O'M Bockris, B.E. Conway. Ed. Plenum. N.Y. USA. (1969) 369.
62. J.O'M Bockris, S.U.M Khan, ***Surface Electrochemistry***. Plenum. N.Y. USA. (1993) 319.
63. Damjanovic, ***Electrochemistry in transition***. O.J. Murphy, S. Srinivasan, B.E. Conway. Ed. Plenum. N.Y. USA. (1992) 107.



64. D.R. Sena, E.A. Ticianelli, E.R. González, **J. Electroanal. Chem.** 357 (1993) 225.
65. J. Pérez, A.A. Tanaka, E.R. González, E.A. Ticianelli, E.R. González, **J. Electrochem Soc.** 141 (1994) 431.
66. M.L. Calegaro, J. Pérez, A.A. Tanaka, E.A. Ticianelli, E.R. González, **Denki Kagaku.** 64 (1996) 436.
67. J. Pérez, E.R. González, E.A. Ticianelli, **Electrochim Acta.** 44 (1998) 1329.
68. J. Pérez, E.R. González, E.A. Ticianelli, **J. Electrochem. Soc.** 145 (1998) 2307.
69. G.J.K Acres, **Electrocatalysts for fuel cells. Cat. Today.** 38 (1997) 393.
70. A.Damjanovic, M.A. Genshaw, J. O'M Bockris, **J. Chem Phys.** 45 (1966) 4057.
71. H.S. Wroblowa, Y.C. Pan, G. Razumney G, **J. Electroanal Chem.** 69 (1976) 195.
72. A.J. Appleby, M. Savy, **J. Electroanal Chem.** 92(1978) 15.
73. R.W. Zurilla, R.K. Sen, E. Yeager, **J. Electrochem Soc.** 125 (1978) 1103.
74. V.S. Bagotsky, N.A. Shumilova, G.P. Samoilov, E.I. Khrushcheva, **Electrochim Acta.** 17 (1972) 1625.
75. N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic, **J. Electroanal Chem.** 229 (1987) 305.
76. D.S. Gnanamuthu, J.V. Petrocelli, **J. Electrochem. Soc.** 114 (1967) 1036.
77. E. Yeager, **J. Mol. Catal.** 28 (1986) 5.
78. E. Leiva, C. Sánchez, **Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications.** W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Editors. John Wiley & Sons. Vol.2. Cap.11. England (2003).
79. V. Jalan, E.J. Taylor, **J. Electrochem. Soc.** 130 (1983) 2299.
80. M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, **Electrochim. Acta.** 45 (2000) 4211.
81. S. Mukherjee, S. Srinivasan, **Handbook of fuel cells, Fundamentals, Technology and Applications.** Vol.2, Cap.34. W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm Editors. John Wiley & Sons. England (2003).
82. M. Teliska, V. S. Murthi, S. Mukerjee, D. E. Ramaker, **J. Electrochem. Soc.** 152 (2005) A2159.
83. J. Roques, A.B. Anderson, V.S. Murthi, S. Mukerjee, **J. Electrochem. Soc.** 152 (2005) E193.



84. Y. Xu, M. Shao, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, ***Fuel Cell Catalysis and Surface Science Approach***. A. Wieckowski, M.T. Kooper Ed. John Wiley & Sons, N.Y. USA. (2009).
85. V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukherjee, ***J. Phys. Chem. B.*** 108 (2004) 11011.
86. A.B. Anderson, ***Electrochim Acta.*** 47 (2002) 3759.
87. S. Mukherjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, ***J. Electrochem. Soc.*** 142 (1995)1409.
88. A.J. Appleby, ***Catalysis Reviews.*** 4 (1970) 221.
89. J. Ortiz, J.K.Gautier, ***J. Electroanal. Chem.*** 391 (1995) 111.
90. S. Trasatti, ***J. Electroanal Chem.*** 33 (1971) 351.
91. H. Kita, ***J. Electrochem. Soc.*** 113 (1966) 1095.
92. B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, ***J. Power Sources.*** 83 (1999) 15.
93. J. Matthey, ***Personal communication.*** England (2001).
94. H.Wendt, E.V.Spinacé, A.Oliveira Neto, M.Linardi, ***Quim. Nova.*** 28 (2005) 1066.
95. Z. Qi, P.G. Pickup, ***Cem Commun.*** (1998) 2299.
96. H.F. Cui, J.S. Ye, W.D. Zhang, J. Wong, F.S. Sheu, ***J. Electroanal. Chem.*** 577 (2005) 295.
97. M.S. Saha, R.Li, X. Sun, ***J. Power Sources.*** 177 (2008) 314.
98. K. Lee, O. Savadogo, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.I. Ota, ***J. Electrochem. Soc.*** 153 (2006) A20.
99. J. Zheng, M. Wang, X. Zhang, Y. Wu, P. Li, X. Zhou, W. Yuan, ***J. Power Sources.*** 175 (2008) 211.
100. S. Chen, P.J. Ferreira, W. Sheng, N. Yabuuchi, L.F. Allard, Y. Shao-Horn, ***J. Am. Chem. Soc.*** 130 (2008) 13818.
101. M.L.B. Rao, A. Damjanovic, J.O'M Bockris, ***J. Phys Chem.*** 67 (1963) 508.
102. A.J. Appleby, ***Energy.*** 11 (1986) 13.
103. S. Mukerjee, S. Srinivasan, ***J. Electroanalytical Chemistry*** 357 (1993) 201.
104. M.T. Paffet, G.J. Beery, S. Gottesfeld, ***J. Electrochem. Soc.*** 135 (1988) 1431.
105. B.C. Beard, P.N. Ross, ***J. Electrochem. Soc.*** 137 (1990) 3368.
106. B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, ***Canadian Journal of Chemistry.*** 75 (1997) 1465.



107. U.A. Paulus, A. Wokaum, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 3787.
108. M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 4211.
109. S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, McBeen, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1409.
110. A. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* 45 (2000) 71.
111. J. Greeley, J.K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 53 (2002) 319.
112. M. Mavrikakis, B. Hammer, J.K. Nørskov. *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 2819.
113. J.R. Kitchin, J.K. Nørskov, M.A. Barteau, G. Chen, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 10240.
114. V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 11011.
115. A.S. Arico, A.K. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 33.
116. U.A. Paulus, A. Wokaun, G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, M. Morkovic, P.N. Ross. *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 3787.
117. J. Zhang, B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Maurikakis, R.R. Adzic, *Angew. Chem.* 117 (2005) 2170.
118. J. Zhang, F.H.B. Lima, M.H. Shao, K. Sasaki, J.X. Wong, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem.* B109 (2005) 22701.
119. J. Zhang, Y. Mo, B. Vukimirovic, R. Klie, K. Sasaki, P.P. Adzic, *J. Phys. Chem. P*. 108 (2004) 10955.
120. L.D. Burke, J.K. Casey, *J. Electrochem Soc.* 140 (1993) 1284.
121. K. Lee, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 507.
122. Y.X. Wang, P.B. Balbuena, *J. Phys. Chem.* B109 (2005) 18902.
123. J.L. Fernández, D.A. Walsh, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 357.
124. J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, C.W. Wong, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 1973.
125. O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.F. Ota. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 105.
126. J.L. Fernandez, V. Raghuv eer, A. Manthiram, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 13100.
127. V. Raghuv eer, A. Manthiram, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.* B109 (2005) 2909.



128. M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, **J. Am. Chem.Soc.** 128 (2006) 3526.
129. M.H. Shao, P. Liu, J. Zhang, R.R. Adzic, **J. Phys. Chem.** B111 (2007) 6772.
130. R. Wang, S. Liao, Z. Fu, S. Ji. **Electrochem. Commun.** 10 (2008) 503.
131. N. Alonso Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Honle, K. Yvon, **J. Am.Chem. Soc.** 109 (1987) 3251.
132. V. Trapp, P.A. Christensen, A. Hamnett, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 92 (1996) 4311.
133. O. Solorza Feria, K. Ellmer, M. Gierstig, N. Alonso Vante. **Electrochim. Acta.**39 (1994) 1647.
134. O. Solorza Feria, S. Citalán Cigarroa, R. Rivera Noriega, S.M. Fernández Valverde. **Electrochem. Commun.** 1 (1999) 585.
135. O. Solorza Feria, S. Ramírez Raya, R. Rivera Noriega, E. Ordoñez Regil, S.M. Fernández Valverde. **Thin Solid Films.** 311 (1997) 164.
136. R. Reeve, P.A. Christensen, A. Hammnett, S.A. Hydock, S.C. Ray, **J. Electrochem. Soc.** 145 (1998) 3463.
137. T.J. Schmidt, U.A. Paulaus, H.A. Gasteiger, N. Alonso Vante, R. J. Behm, **J. Electrochem. Soc.** 147 (2000) 2620.
138. I.V. Malahkov, E.R. Nikitenko, E.R. Savinova, D.J. Kochubey, N. Alonso Vante, **J. Phys. Chem.** B106 (2002) 1670.
139. H. Binder, G. Sandstede, **Electrocatalysis to Fuel Cells.** University of Washington Press. Seattle USA. (1972).
140. K.A. Friedrich, K.P. Geyzers, U. Linke, J. Stumper, **J. Electroanal. Chem.** 123 (1996) 402.
141. A.J. Appleby, **J. Electroanal. Chem.** 27 (1970) 347.
142. Bewick, C. Gutierrez, G. Larramona, **J. Electroanal Chem.** 332 (1992) 155.
143. Chang, T.C. Wen, **J. Apl. Electrochem.** 27 (1997) 355.
144. A.J. Piazza, H. Kühne, H. Tributsch, **J. Electroanal Chem.** 196 (1985) 53.
145. N. Alonso Vante, **Solar energy materials and solar cells.** 31 (1994) 509.
146. R. González, O. Solorza, **J. Solid State Electrochem.** 7 (2003) 289.
147. H. Cheng, W. Yuan, K. Scott, **Electrochim. Acta.** 52 (2006) 466.
148. K.S. Nagabhushana, E. Dinjus, H. Bönemann, V. Zaikovskii, C. Hartnig, G. Ehl, I. Dorbandt, S. Fiechter, P. Bogdanoff, **J. Appl Electrochem.** 37 (2007) 515.



149. M. Montiel, S. García Rodríguez, P. Hernández Fernández, R. Díaz, S. Rojas, J.L. Fierro, E. Fatás, P. Ocón, **J. Power Sources**. 195 (2010) 2478.
150. M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch, **J. Electroanal. Chem.** 500 (2001) 510.
151. K. Suárez Alcántara, O. Solorza Feria, **Electrochim. Acta**. 53-15 (2008) 4981.
152. M.T.M. Koper, **Surface Science**. 548 (2004) 1.
153. L. Xiong, T. He, **Electrochem. Commun.** 8 (2006) 1671.148.
154. K. Suárez Alcántara, O. Solorza Feria, **Fuel Cells** **10**. 1 (2010) 84.103.
155. J. Zagal, **Coord. Chem. Rev.** 119 (1992) 89.
156. R. Jasinski, **Nature**. 201 (1964) 1212.
157. J. H. Zagal, **Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications**, Vol.2, Cap.37. W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm Editors. John Wiley & Sons. England (2003).
158. H. Alt, M. Binder, G. Sandstede, **J. Catal.** 28 (1973) 8.
159. P.H. Matter, U.S. Ozkan, **Catal. Lett.** 109 (2006) 115.
160. S. Gupta, D. Tyrk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, **J. Appl. Electrochem.** 19 (1989) 19.
161. H. Binder, A. Kohling, W. Kuhn, W. Linder, G. Sandstede, **Nature**. 224 (1969) 1299.
162. L.H. Bennett, J.R. Cuthill, A.J. Alister, N.E. Erickson, **Science**. 184 (1974) 56365.
163. P.N. Ross, P. Stonehart, **J. Catal.** 39 (1975) 298.
164. P.N. Ross, P. Stonehart, **J. Catal.** 48 (1977) 42.
165. R.J. Colton, J.T.J. Huang, W. Rabalias, **Chem. Phys. Lett.** 34 (1975) 337.
166. R.B. Levy, M. Boudart, **Science**. 181 (1973) 547.
167. H. Zhong, H. Zhang, Y. Liang, J. Zhang, M. Wang, X. Wang, **J. Power Source**. 164 (2007) 572.
168. J. Zhang, M.B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R.R. Adzic, **Angew. Chem.Int.** Vol.44. Ed. Weinheim. 14 (2005) 2132.
169. S. Trasatti. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Part A, Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam (1980).
170. Y. Matsumoto, H. Yoneyama, H.J. Tamura, **J. Electroanal. Chem.** 83 (1977) 237.
171. C.C. Hays, R. Manoharan, J.B. Goodenough, **J. Power Sources**. 45 (1993) 291.



172. T. Nissinen, T. Valo, M. Gasik, J. Rantanen, M. Lampinen, **J. Power Sources**. 106 (2002) 109.
173. H.S. Horowitz, J.M. Longo, H.H. Horowitz, **J. Electrochem. Soc.** 130 (1983) 1851.
174. V. Raghuvver, K. Kumar, B. Viswanathan, **Indian J. Eng. Mater Sci.** 9 (2002) 137.
175. P. Zoltowski, D.M. Drazic, L. Vorkapic, **J. Appl. Electrochem.** Part. 1.3 (1973) 271.
176. J.P. Brenet, **J. Power Sources**. 4 (1979) 183.
177. K. Matsuki, H. Kamada. **Electrochim. Acta**. 31 (1986) 13.
178. L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba, T. Ohaka, **Electrochim. Acta**. 48 (2003) 1015.
179. Y. Cao, H. Yang, X.P. AI, L.F. Xiao, **J. Electroanal. Chem.** 557 (2003) 127.
180. A.K. Ishihara, S. Lee, S. Doi, N. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, K. Ota, **Electrochemical and Solid State Lett.** 8 (2005) A201.
181. G. Liu, H. Zhang, M. Wang, H. Zhong, J. Chem, **J. Power Sources**.172 (2007) 503.
182. G. Cao. **Imperial College Press**. London (2004).
183. K.J. Klabunde, J. Stark, O. Koper, C. Mohs, D.G. Park, S. Decker, Y. Jiang, D. Zhang, **J. Phys.Chem.** (1996) 12142.
184. G. Ramos Sánchez, A.R. Pierna, A. Solorza Feria, **J. Non-Crystalline Solids**. 354 (2008) 5165.
185. B.D. Cullity, **Elements of X-Ray Difraccion**, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. USA. (1978) 101.
186. A.Suryanarayana, **Progress in Materials Science**. 4 (2001) 1.
187. H. Schulenburg, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, J. Radnik, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Bron, H. Tributsch, **J. Power Sources**. 155 (2006) 47.
188. K. Suárez Alcántara. "**Síntesis y caracterización de electrodos del tipo RuxMySez (M=Cr,Mo,W) usados como cátodos en una pila de combustible con membrana de conducción protónica**". Cap.3. CINVESTAV. México (2008).
189. J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Peña, **J. Chem. Edu.** 77 (2000) 1195.
190. M. Gattrell, B. MacDougall, **Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications**. Vol.2 Cap.30. W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Ed. John Wiley & Sons. (2003).



191. M. Gerbert, M. Lacroix, O. Savadogo, R. Schulz, **J. Appl. Electrochem.** 30 (2000) 1061.
192. S.M. Durón, "**Estudio electrocatalítico de compuestos obtenidos por pirolisis del  $Ru_3(CO)_{12}$  para la reducción de oxígeno en medio ácido**", Cap.1-5. CINVESTAV. México (2000).
193. N.M. Markovic, R.R. Adzic, V.B. Vesovic, **J. Electroanal. Chem.** 165 (1984) 121.
194. V. Vesovic, N. Anastasijevic, R.R. Adzic, **J. Electroanal. Chem.** 218 (1987) 53.
195. N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic, **J. Electroanal. Chem.** 229 (1987) 305.
196. N.A. Anastasijevic, V. Vesovic, R.R. Adzic, **J. Electroanal. Chem.** 229 (1987) 317.
197. A.N. Frumkin, L.N. Nekrasov, **Dokl. Akad. Nauk. SSSR.** 126 (1959) 115.
198. A. Bettelheim, R. Parash, D. Ozer, **J. Electrochem Soc.** 129 (1982) 2247.
199. Paliteiro, A. Hamnett, J.B. Goodenough, **J. Electroanal. Chem.** 233 (1987) 147.
200. E. Yeager, **Mechanism of Electrochemical Reactions on Non Metallics Surfaces Electrocatalysis on Non Metallics Surfaces.** BS. Special Publications 455 (1976) 203.
201. N.A. Vante, H. Tributsch, **Nature.** 323 (1986) 431.
202. Li Xiong, T. He, **Electrochem Commun.** 8 (2006) 1671.
203. V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, Ph. N Ross, M. Markovic, **Nat. Mater.** 6 (2007) 241.
204. U.A. Paulus, T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, **J. Electroanal. Chem.** 495 (2001) 134.
205. T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, **Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications.** W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger Editors. John Wiley & Sons. Vol.2. Cap.22. England (2003).
206. J. O' M. Bockris, A. Gochev, **J. Electroanal. Chem.** 214 (1986) 655.
207. A. Damjanovic, **J. Electroanal. Chem.** 355 (1993) 57.
208. B.E. Conway, D.F. Tessier, D.P. Wilkinson, **J. Electrochem. Soc.** 136(9) (1989) 2486.
209. G. Lewis, M. Randall, **Int. Critical Tables.** Vol. 7. Mc Graw Hill, N.Y. 1930.
210. C.F. Zinola, A.M. Castro-Luna, A.J. Arvia, **Electrochimica Acta.** 39 (1994) 1951.
211. A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, **J. Electrochem. Soc.** 139 (1992) 2530.



212. E. Gileadi, **J. Electrochem. Soc.** 137 (1990) 3870.
213. P.H. Shingu, **Mechanical Alloying**. Zurich: Trans. Tech. Publications Ltd. (1992).
214. E. Ivanov, **Reactivity of mechanical alloys**. 2nd Conference of Structural Applications of mechanical Alloying. J.J. Badillo, F.H. Froes y R. Schwarz. 171 (1993).
215. R.B. Schwarz, R.R. Petrich, C.K.J. Saw, **J. Non-Cryst. Solids**. 76 (1985) 281.
216. E. Hellstern, L. Scultz, **Appl. Phys. Lett.** 48 (1986) 124.
217. Suryanarayana, **Progress in Materials Science**. 46 (2001) 1.
218. Suryanarayana, **Non-Equilibrium Processing of Materials**. Oxford Pergamon Press (1999) 49.
219. G.E. Koth, R.L. Williamson, **Metal. Matter. Trans. A**. 26A (1995) 2571.
220. T.G. Nieh, P. Luo, W. Nellis, D. Lesuer, Benson, **Acta Mat.** 9 (1996) 3781.
221. P.H. Shingu, K.N. Ishihara, K. Uenishi, J. Kuyama, B. Huang, S. Nasu, **Solid State Powders Processing**. A.H. Clauer, J.J. De Barbadillo. The Minerals, Metals & Material Society. Warrendale. (1990) 21.
222. J.S. Benjamin, **Metal Trans.** 1 (1970) 2943.
223. D.R. Maurice, T.H. Courtney, **Metall. Trans.** 21 (1990) 289.
224. B.P. Dolgan, M.A. Vanck, **Non Crystal Solids**. 87 (1986) 281.
225. C.C. Koch, **Annu. Rev. Mater. Sci.** 19 (1989) 121.
226. G.N.E. Torres, **Estudio comparativo del comportamiento electroquímico de aleaciones Cu-Ni obtenidas por las técnicas de aleado mecánico**. Cap.1. IPN-ESIQUIE. México (1997).
227. R. Sundaresan, F.H. Froes, **Mechanical Alloying J. of Mater. Sci.** 39 (1987) 22.
228. J.O'M Bockris, S. Srivasan, **Electrochim Acta**. 9 (1964) 31.
229. C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson, **Encyclopedia of Materials Characterization, Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Cap.2,4. Elsevier Academic Press, Burlington. (1992).
230. B.H. Vassos. G.W. Ewing. **Electroquímica Analítica**. Ed. Limusa. (1987) 96.
231. N.M. Markovic, R.R. Adzic, V. Vesovic, **J. Electroanal Chem.** 1 (1990) 225.



---

## ANEXO A

### **A.1 ALEADO MECÁNICO**

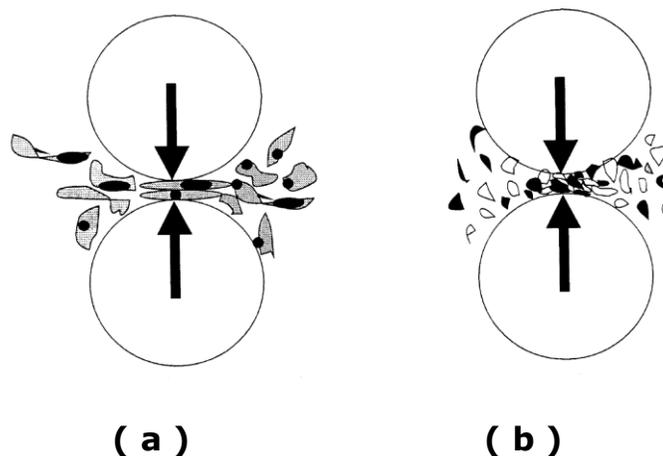
La técnica de aleado mecánico es el proceso mediante el cual se realiza una reacción o aleación en estado sólido mediante el fenómeno de fusión-fractura de partículas sólidas metálicas en un mezclado de alta energía, obteniendo un material totalmente uniforme a bajas temperaturas<sup>[213,214]</sup> (la temperatura macroscópica del contenedor se incrementa unos pocos grados durante el proceso y parece que la temperatura microscópica no se incrementa a más de 300 °C. Creado originalmente para la producción de materiales reforzados a través de óxidos dispersos (ROD) en superaleaciones base níquel y hierro utilizados en la industria espacial; este proceso tiene su origen en el movimiento atricionante que realizan bolas de acero dentro de un contenedor, generando polvos ultra finos a partir de la fractura y solidificación en frío.<sup>[215,216]</sup>

Investigaciones recientes han demostrado que el AM es una técnica capaz de sintetizar una gran variedad de aleaciones en equilibrio o fuera de él, a partir de mezclas elementales o polvos prealeados.<sup>[217,219]</sup> Las aleaciones sintetizadas fuera del equilibrio incluyen soluciones sólidas supersaturadas, fases meta y cuasicristalinas, nanoestructuradas y aleaciones amorfas.<sup>[220]</sup>

Una representación esquemática del proceso de aleado mecánico se muestra en la Figura A.1.

En esta figura los polvos y las bolas de acero se colocan dentro de un contenedor, los cuales son violentamente agitados. En este proceso, los polvos son severamente deformados, fracturados y soldados en frío a lo largo de las colisiones entre bolas y partículas metálicas. Debido a esto, se origina un refinamiento de la microestructura, obteniendo granos con una gran área superficial, los cuales poseen un exceso de energía libre y esto puede afectar el estado de formación de algunas fases, como se ha reportado en algunos sistemas.<sup>[221]</sup>

Durante el aleado mecánico, existen deformaciones muy grandes que se manifiestan con la presencia de defectos cristalinos que incrementan la difusividad de los elementos soluto en la matriz de los elementos constituyentes.



**Figura A.1 Ilustración del proceso de aleado mecánico en una mezcla de dos polvos metálicos. (a) Al comienzo de la molienda. (b) Después de algunas coaliciones a un tiempo t.**<sup>[216,221]</sup>

Se cree que cuando ambos componentes son muy dúctiles, se genera un balance durante la deformación plástica entre los fenómenos de soldado en frío y fractura, conformando entre ambos materiales la microestructura fina de la aleación<sup>[222]</sup>.



La naturaleza del proceso genera una microestructura del tipo lamelar. En este caso el aleado mecánico termina cuando el refinamiento de la microestructura es tal que ésta no puede ser vista en un microscopio óptico, aunque el proceso podría seguir para obtener un tamaño de partícula menor (refinamiento).

Así, al lograr este refinamiento se puede obtener lo que se le conoce como un material avanzado, considerando que su elaboración se realizará mediante una síntesis sistemática y control de su estructura, con el fin de proveer un ajuste en sus propiedades de aplicaciones demandantes.

Muchos esfuerzos se han realizado para tratar de lograr un mejor entendimiento de la técnica de AM a través de algunos modelos<sup>[223]</sup>, se han encontrado diversas ventajas del AM sobre otros procesos, tales como:

- Producción de dispersión muy fina de partículas de segunda fase (usualmente óxidos).
- Extensión de los límites de solubilidad de sólidos.
- Refinamiento de tamaño de grano abajo del intervalo nanométrico.
- Síntesis de fases cuasi y cristalinas.
- Desarrollo de fases amorfas (vidrio).
- Obtención de orden y desorden intermetálicos.
- Posibilidad de alear materiales difícilmente aleables por otras técnicas.
- Inducción de reacción química (desplazamiento) a bajas temperaturas, con buena reproducibilidad.



---

---

### **A.1.1 Variables de Control de Procesos de AM**

El aleado mecánico es un proceso complejo que involucra la optimización de un gran número de variables para lograr el producto en la fase deseada y/o la microestructura. Estas variables pueden agruparse en 3 grupos:

- Materias Primas
- Tipo de Molino
- Condiciones de operación

#### **a) Materias Primas**

Los materiales utilizados en el aleado mecánico se encuentran en un intervalo muy amplio ya que pueden utilizarse polvos de tamaño de partículas desde 1 hasta 200  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, el tamaño de partícula no es tan crítico a menos que sea tan pequeño para que no se efectúe una molienda adecuada debido al tipo de bolas de acero utilizadas.

Esto es porque el tamaño de partícula de los polvos, disminuye exponencialmente con el tiempo y alcanza un valor crítico de unos micrones pocos minutos después del inicio de la molienda. Por otro lado, la velocidad de rotación óptima durante el proceso de molienda varía con el inverso de la raíz cuadrada del diámetro de las bolas, de aquí que el volumen de bolas y del material a moler deben ocupar aproximadamente el 50 % del volumen del contenedor.

#### **b) Tipo de molino**

Diferentes tipos de molino de alta energía se utilizan para la producción de polvos mecánicamente aleados. La diferencia radica en la capacidad, eficiencia del molino y arreglos adicionales obtenidos por enfriamiento,



calentamiento etc. Los equipos comúnmente utilizados para el proceso de AM son: SPEX (molino espolvoreador), Molino de bolas (planetario), Atricionador y otros diseños para tamaños de partículas cercanos a 200  $\mu\text{m}$ . La elección del equipo a utilizarse depende del tipo de polvos, cantidad y constitución final requerida.<sup>[217]</sup>

### **c) Condiciones de operación**

Los parámetros más importantes durante la operación de la molienda mecánica, que tendrán un efecto directo, sobre la forma y constitución de los polvos que al final se obtendrán son: material y forma del contenedor del molino, velocidad de molienda, tipo, tamaño y distribución de los polvos metálicos durante la molienda, relación bolas/peso de la muestra, atmósfera de la molienda, agente de control de proceso (lubricante o surfactante), temperatura de molienda y tiempo de molienda.

Adicionalmente, dado que el AM es un proceso de molienda de polvos en seco se requiere adicionar a los polvos una cantidad pequeña de un surfactante como agente de control de procesos (PCA). Los agentes de control de proceso son usualmente compuestos orgánicos tales como el ácido esteárico, metanol y etanol.<sup>[224,225]</sup>

El PCA tiene la finalidad de establecer un balance entre la unión en frío y la fractura de los polvos, evitar la formación de óxidos, impedir la aglomeración de polvos en la superficie del molino y las bolas, estabilizar el tamaño fino del grano y contribuir al endurecimiento de la aleación.

Sin embargo, el PCA no se incorpora perfectamente a los polvos después de una hora de iniciada la molienda y se puede descomponer y formar especies gaseosas, lo cual podría constituir una fuente de contaminación de los polvos metálicos aleados por ésta técnica.<sup>[225]</sup>

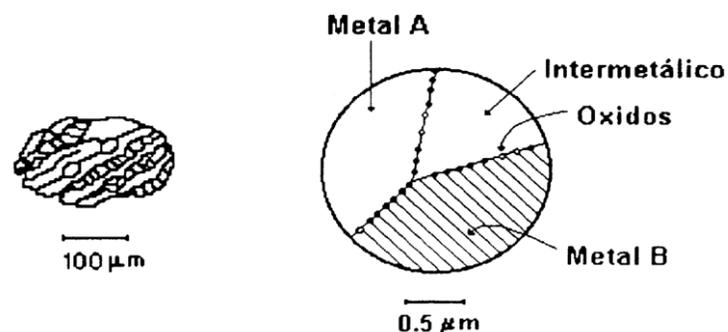
Otra fuente de contaminación de los materiales obtenidos por AM es el hierro que se desprende durante la molienda debido al desgaste de las paredes del molino y de las bolas. Cuando los polvos se someten a tiempos de molienda mayores a 30 h, las concentraciones de hierro pueden alcanzar un 5 % ó más.<sup>[226]</sup>

### **A.1.2 Etapas de Proceso**

Algunos investigadores han clasificado al proceso de AM por etapas, en base a la evolución de la morfología de los polvos, los cambios que presenta el material en su microestructura y por el endurecimiento del mismo.<sup>[227]</sup> Estas etapas son:

#### **a) Etapa inicial**

El proceso inicia en un período intenso de unión en frío de las capas, laminillas y compósitos, los cuales se forman por el intermezclado de los constituyentes de la mezcla inicial.



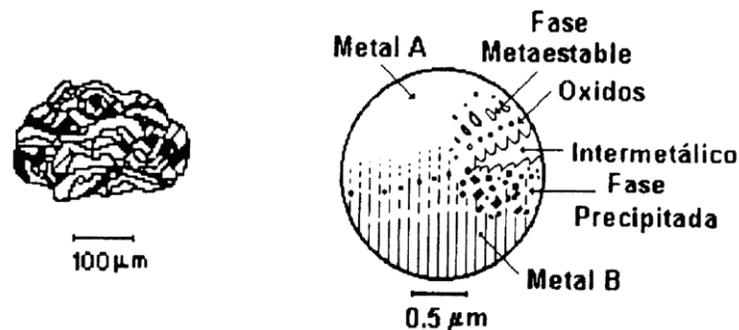
**Figura A.2 Etapa inicial del proceso de AM.**<sup>[227]</sup>

En la Figura A.2 se muestra que las capas formadas tienen un espesor entre 10 y 20 μm. Durante esta etapa se inicia la fragmentación y unión en frío de los polvos conduciendo a la disminución del tamaño de los mismos.

El intermezclado entre los constituyentes de la mezcla inicial no es homogéneo por lo que la composición química de las partículas es muy variable.

### **b) Etapa intermedia**

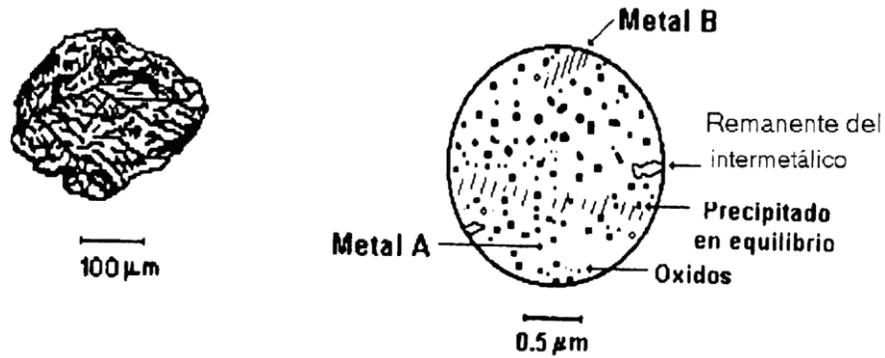
Esta etapa es un período intenso de fractura y unión en frío, en el cual se reduce el tamaño de las partículas formadas en la etapa inicial. En esta parte el proceso las laminillas del compuesto coalescen tal como se observa en la Figura A.3. En esta etapa también se inicia la disolución del soluto, por lo que se lleva a cabo la formación de algunas zonas de solución sólida y se presenta la precipitación de fases, la formación de fases metaestables, compuestos intermetálicos y óxidos.



**Figura A.3 Etapa intermedia del proceso de AM.**<sup>[227]</sup>

### **c) Etapa final**

Esta etapa es un período moderado de unión en frío, el tamaño de las laminillas de los compósitos se refina y el espacio interlaminar se reduce a menos de una micra, como se observa en la figura A.4.<sup>[228]</sup>



**Figura A.4 Etapa final del proceso de AM.**<sup>[227]</sup>

En esta etapa la composición química de las partículas individuales corresponde a la composición química de la mezcla inicial en cualquier punto, pero es posible encontrar algunas zonas pequeñas con una concentración rica en algún componente de la aleación así como algunos remanentes de intermetálicos y óxidos, sin embargo, en general el intermezclado de los componentes es homogéneo.



---

## ANEXO B

### B.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X de polvos es una poderosa técnica usada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales estudiados y para medir propiedades estructurales como: tamaño de cristal, composición, orientación preferencial, defectos en las estructuras, etc. [229] Cada compuesto tiene una estructura cristalográfica propia, la cual produce un patrón de difracción único que lo identifica.

La difracción se genera cuando una radiación monocromática en el intervalo de los rayos X, incide sobre los átomos de la muestra estudiada. Si el material posee una estructura cristalina, la radiación difractada estará compuesta de un gran número de ondas que se refuerzan mutuamente, produciendo así un patrón de difracción, descrito por la ecuación de Bragg (3.1):<sup>[185]</sup>

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{B.1})$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es el orden de difracción,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos adyacentes. En el método de difracción de polvos  $\lambda$  y  $\theta$  son parámetros, experimentales, donde la longitud de onda se mantiene fija mientras el ángulo  $\theta$  se varía.

Para estimar el tamaño de las cristalitas en los materiales de tamaño nanométrico, se utiliza el método de Scherrer, que consiste en



determinar el ensanchamiento de los picos de intensidad máximos, obtenidos por difracción de rayos X, ya que cuando el tamaño de cristalita es del orden de los nanómetros, los picos presentan un ensanchamiento muy apreciable. En este método la presencia de esfuerzos y otras imperfecciones son despreciables y el ensanchamiento de los perfiles de difracción se debe exclusivamente al tamaño del cristal. El método consiste en medir el ancho a la mitad de la altura de los picos de difracción obtenidos y a aplicar la ecuación de Scherrer

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{B.2})$$

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $B$  es el ancho medio del pico máximo en radianes,  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg en el cual se encuentra la máxima difracción y  $t$  es el tamaño medio del cristal.

## **B.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

La microscopía electrónica de barrido es una técnica fundamental para el estudio de la morfología superficial, el tamaño y distribución de los materiales<sup>[229]</sup>. Cuando se realiza el análisis por MEB, un haz de electrones (en alto vacío) interactúa con la superficie de los compuestos, los electrones atraviesan la muestra y ocurren interacciones que resultan en la emisión de electrones o fotones desde la superficie emitiendo información en forma de imágenes de los compuestos en un rango de 50 nm a 1  $\mu\text{m}$ .

Las señales generadas por MEB son: Rayos X (composición del material), Electrones retrodispersados (número atómico e información morfológica), Electrones secundarios (información morfológica),



---

Electrones Auger (identificación) y Energía de electrones (composición del material). Aunque todas las señales están presentes en el MEB, no todas ellas son detectables o usan para proporcionar información, pero las que más se utilizan son los electrones secundarios, retrodispersados y rayos X.

### **B.3 Análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDS)**

La técnica de MEB se puede combinar con técnicas de análisis químico elemental mediante la técnica de dispersión de energía de rayos X que se produce cuando un electrón primario choca y permite la salida de un electrón cercano al núcleo de un átomo de la muestra. El orbital desocupado regresa a su estado basal emitiendo rayos X o electrones Auger. Los rayos X emitidos sirven para determinar los elementos presentes en una muestra de forma cualitativa y cuantitativa.

A esta técnica se le conoce como análisis elemental por espectrometría de rayos X (EDAX o EDS por sus siglas en ingles).<sup>[229]</sup> Mediante esta técnica se determinaron las composiciones químicas promedio de los electrocatalizadores.

### **B.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)**

Esta técnica proporciona información referente al tamaño de partícula, arreglo estructural, forma de los cristales e información de composición elemental de un compuesto. El principio de un MET es similar al de barrido, el sistema de lentes electromagnéticas utiliza un haz de electrones generados por un filamento de tungsteno y son enfocados sobre una muestra muy delgada, de menos de 200 nm de espesor.



---

La imagen en MET es obtenida a partir de los electrones desviados y no desviados (que atraviesan completamente la muestra). Las lentes magnéticas por arriba y debajo de la muestra son responsables de hacer llegar la señal a un detector. El detector es usualmente una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara de video.

El MET ofrece dos modos para observar la muestra: modo de difracción y modo de imagen. En el modo de difracción se obtiene un patrón de difracción de electrones equivalente a la difracción de rayos X. Un monocristal produce un patrón de puntos; un policristal produce un patrón en forma de anillos y un material amorfo produce halos difusos. En el modo de imagen se pueden obtener tres tipos de imágenes: la de campo brillante o claro, campo oscuro y de alta resolución.<sup>[229]</sup>

### *B.5 Técnica de Voltametría Cíclica*

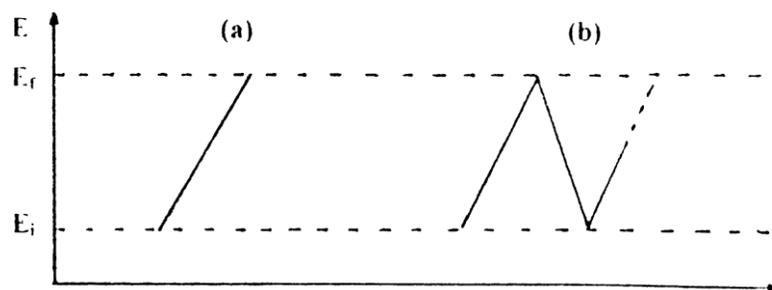
Es la técnica electroanalítica más efectiva y versátil disponible para llevar a cabo determinaciones cualitativas y cuantitativas de parámetros termodinámicos y procesos cinéticos en reacciones electroquímicas. Su campo de aplicación es amplio e incluye el estudio de procesos redox sencillos en química orgánica e inorgánica y en la caracterización de procesos multielectrónicos en bioquímica macromolecular.

La VC permite el estudio de especies electroactivas (solubles e insolubles), por lo que tiene un uso muy extenso en el campo de la electroquímica. La VC es generalmente el primer experimento ejecutado en un estudio electroquímico de una superficie electrónica (electrodo). La efectividad de la VC resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento global redox en un amplio rango de

potencial. La VC es un método electroquímico transitorio, permite la caracterización "in situ" de metales, La determinación del área metálica real del catalizador, el controlar del depósito de diferentes especies sobre el metal y evaluar la cantidad de especie depositada, entre otras.

La voltametría cíclica consiste en aplicar a un electrodo de trabajo una diferencia de potencial, variándola linealmente con el tiempo entre dos límites, un límite inferior y un límite superior, obteniéndose así una respuesta de la variación de corriente en función del potencial impuesto, conocido como voltamperograma. Los voltamperogramas que resultan son análogos a un espectro convencional en el que se lleva información como una función de un barrido con energía.

En este método se estudian curvas del tipo  $I = f(E')$  con  $E' = E_i \pm vt$ , donde  $v$  es la velocidad de barrido y  $t$  el tiempo. Llamando a  $E_f - E_i$  a la amplitud de la señal. Se tienen dos casos presentados en la Figura B.1, el caso (a) se tiene una voltametría de barrido lineal y en el caso (b) una voltametría cíclica.



**Figura B.1 Perfil potencial-tiempo usado en: (a) Voltamperometría de barrido lineal y (b) Cíclica.**

El potencial se cambia a una velocidad constante  $v = dE/dT$  y la corriente resultante es seguida como una función del tiempo. Aunque en muchos

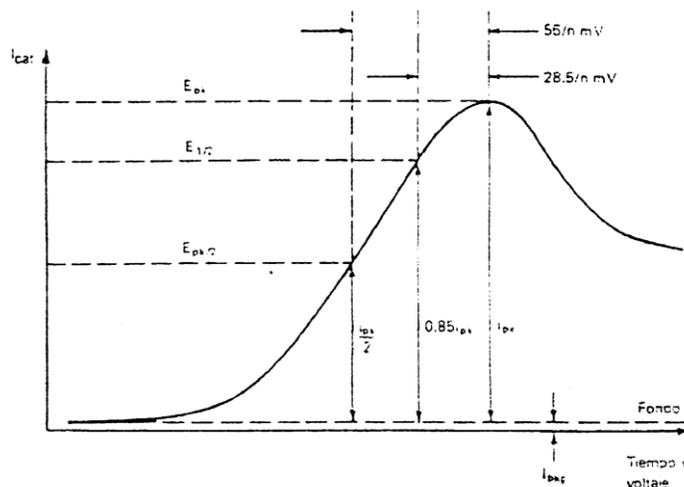


casos, la corriente se grafica como una función del potencial en un plano X-Y. Esto es particularmente útil cuando el potencial es barrido en ida y vuelta entre dos valores fijos. De esta manera, la corriente medida a un potencial particular sobre un barrido anódico, puede ser fácilmente comparada con la corriente medida al mismo potencial en un barrido catódico.

Los voltamperogramas obtenidos, son fundamentales en su aspecto cualitativo, y sobre todo, para el estudio de reacciones sucesivas o simultáneas ya que por cada reacción aparece un pico y cuando existen reacciones químicas asociadas a las reacciones electroquímicas, este método podría detectar las etapas intermedias e informar si son químicas o electroquímicas. Permite determinar también el estado físico de las especies electroactivas en la interfase.

En la Figura B.2 se muestra un ejemplo de la corriente resultante que corresponde a un sistema reversible. Se obtiene una curva característica, destacando que  $E_{1/2}$ , se ubica aproximadamente a la mitad entre el potencial máximo relativo  $E_{pk/2}$  y el potencial máximo absoluto  $E_{pk}$ ; el valor  $E_{1/2}$  se puede estimar en base a una curva de polarización de barrido lineal.

La parte descendente de la curva sigue una dependencia de  $1/t^{1/2}$ , de manera que en los casos de velocidad de barrido alta, la curva decae menos que con un barrido más lento. La altura máxima cambia en proporción a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, así como en proporción a la concentración de la especie activa.



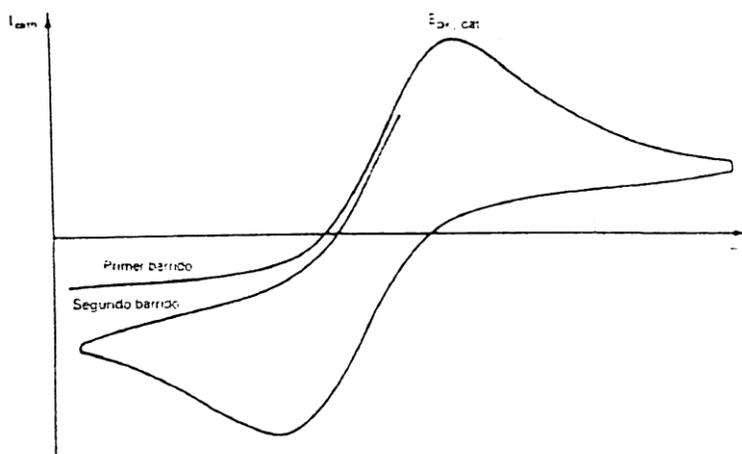
**Figura B.2 Voltamperograma típico de barrido lineal para un sistema reversible a 25 °C.**

En el caso de la voltametría cíclica se continúa el barrido en la dirección inversa, desde el potencial final  $E_f$  hasta el potencial inicial  $E_i$  y el resultado es una curva que va hacia abajo. La práctica común consiste en representarla en la misma gráfica como se muestra en la Figura B.3, en donde la corriente se grafica contra el voltaje más que con el tiempo. Los dos máximos que se encuentran en la Figura B.3 describen la reducción y la oxidación y están separados aproximadamente 60 mV. Las dos pequeñas transiciones verticales que ocurren en  $E_i$  y  $E_f$  representan la contribución de la corriente de carga.

$$I_{carga} = CA dE / dt = CA \nu \quad (B.3)$$

En donde  $C$  es la capacitancia del electrodo por unidad de área y  $A$  es el área del electrodo. Al final del barrido, el valor de  $\nu$  cambia súbitamente a  $-\nu$  y se observa un salto de corriente de  $2I_{carga}$ .

El efecto es más pronunciado en las velocidades de barrido más elevadas. Los ciclos siguientes dejan de dar corrientes idénticas a causa de los cambios en las concentraciones en la superficie del electrodo.<sup>[9,230]</sup>



**Figura B.3 Voltamperograma cíclico para un sistema reversible.**

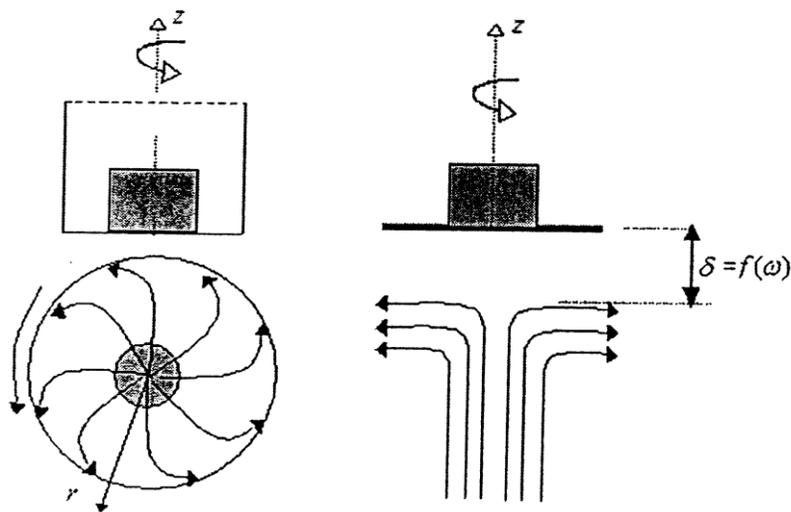
## **B.6 Técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR)**

En una reacción electroquímica, la transferencia de carga y el transporte de masa son procesos consecutivos y algunos de los dos es la etapa determinante de la reacción. En el estudio de la cinética y el mecanismo de reacción, el interés se enfoca en la etapa de la transferencia electrónica. Para que otros factores no interfieran, la experimentación se debe realizar en un régimen de transporte de masa donde el flujo de especies hacia y desde la superficie del electrodo se conozca y se controle en forma precisa. Los métodos hidrodinámicos, ofrecen esta alternativa.

El dispositivo con un electrodo de disco rotatorio produce un sistema de convección, cuyas ecuaciones hidrodinámicas y difusionales están rigurosamente establecidas, ya que se logra un régimen de transporte de masa eficiente y reproducible.<sup>[35]</sup>

### **B.6.1 Características del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)<sup>[75]</sup>**

El disco rotatorio consiste en un cilindro del material de electrodo inmerso en un material aislante (zona activa y zona aislante), cuyo propósito es mantener la contribución de concentraciones constante en el sentido radial; tal electrodo debe estar perfectamente centrado y funcionar libre de vibraciones y oscilaciones a fin de asegurar un flujo laminar para que sean válidas las ecuaciones hidrodinámicas. En la Figura B.4 se muestra la estructura y el perfil hidrodinámico del EDR.



**Figura B.4 Estructura y perfil hidrodinámico del EDR <sup>[35]</sup>.**



Bajo estas condiciones, la rotación provoca una aspiración del líquido hacia el electrodo y al mismo tiempo, el electrolito tiene un movimiento tangencial y radial provocando su salida del centro hacia el borde del electrodo. Las condiciones de flujo determinan la formación de una película de difusión uniforme accesible, es decir, de espesor constante, y su valor depende de la velocidad de rotación, de la viscosidad cinemática del fluido y del coeficiente de difusión de la especie que reacciona.

La discusión cuantitativa de los patrones de flujo y la solución al problema hidrodinámico tridimensional lo describió Levich.<sup>[75]</sup> La teoría del electrodo de disco rotatorio se reduce a la solución de la siguiente ecuación diferencial unidimensional:

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} = \frac{-0.51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}}{D_j} z^2 \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (\text{B.4})$$

Donde  $C_j$  es la concentración de la especie  $j$  que fluye hacia el electrodo en la dirección  $z$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $\omega$  es la frecuencia angular de rotación ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\nu$  es la viscosidad cinemática ( $\text{cm s}^{-1}$ ) y  $D_j$  es el coeficiente de difusión de la especie  $j$  ( $\text{cm s}^{-1}$ ).

La solución de la ecuación 2 se hace bajo las siguientes consideraciones generales:

1. Se establecen condiciones de estado estacionario  $\partial C_j / \partial t = 0$ .
2. El coeficiente de difusión es independiente de la concentración.



3. La concentración es independiente de la coordenada axial, esto se debe a la simetría y es independiente también de la coordenada  $r$ , dado que la concentración varía a lo largo de una línea normal a la superficie del disco.
4. La superficie del disco es plana y homogénea.

Al resolver la ecuación 2 para las condiciones límite, apropiadas se obtiene el flujo de materia hacia el electrodo por unidad de superficie:

$$J_j = Dc \left( \frac{\partial C_j}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{Dj(C^{*j} - C^o_j)}{\delta} \quad (\text{B.5})$$

**Donde:**

$$\delta = 1.61 \left( \frac{D_j}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{\nu}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

$C^{*j}$  es la concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución y  $C^o_j$  es su concentración en la superficie del electrodo.

Se define  $\delta$  como el espesor de la capa de difusión de Nernst, la cual es una capa en la cercanía del electrodo donde no hay movimiento de la solución y solo tiene lugar el transporte de la especie por difusión. Para cada velocidad angular, el sistema alcanza un estado estacionario y tiene una  $\delta$  característica, a mayor velocidad  $\delta$  disminuye y viceversa.



**En el caso de una reacción reversible de primer orden, la ecuación 1, toma la forma:**



Donde  $k_{irrev}$  es la constante de velocidad de la reducción, la reacción inversa es tan lenta que se desprecia. La densidad de corriente límite,  $i_L$ , se obtiene cuando el potencial aplicado es mucho mayor al potencial a circuito abierto y la concentración de la especie oxidada es nula en la superficie del electrodo, y se expresa como:

$$i_L = 0.2nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C^*_j \omega^{1/2} \quad (\text{B.8})$$

la cual se conoce como ecuación de Levich, donde 0.2 es una constante que se utiliza cuando la velocidad de rotación  $\omega$  está en rpm. Esta ecuación expresa una relación lineal entre  $i_L$  y  $w^{1/2}$  siempre y cuando  $i$  esté controlada completamente por transporte de masa, los otros parámetros se consideran constantes. En contraste, para un proceso que es controlado solo por la transferencia de carga, la corriente  $ik$  es independiente de  $w$  y está dada por:

$$i_k = nFk_{irrev} C^*_j \quad (\text{B.9})$$

**Si en el proceso están presentes ambos fenómenos transferencia de carga y transporte de masa, existe un control mixto y la densidad de corriente es igual a la suma de los recíprocos de cada una de estas contribuciones.**

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} \quad (\text{B.10})$$



donde  $i_k$  es la corriente que se produce por la transferencia de carga e  $i_L$  es la corriente por el transporte de masa. Como  $i_L$  es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular de rotación, la ecuación B.9, se escribe:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (\text{B.11})$$

donde

$$B = 0.2nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^*_j \quad (\text{B.12})$$

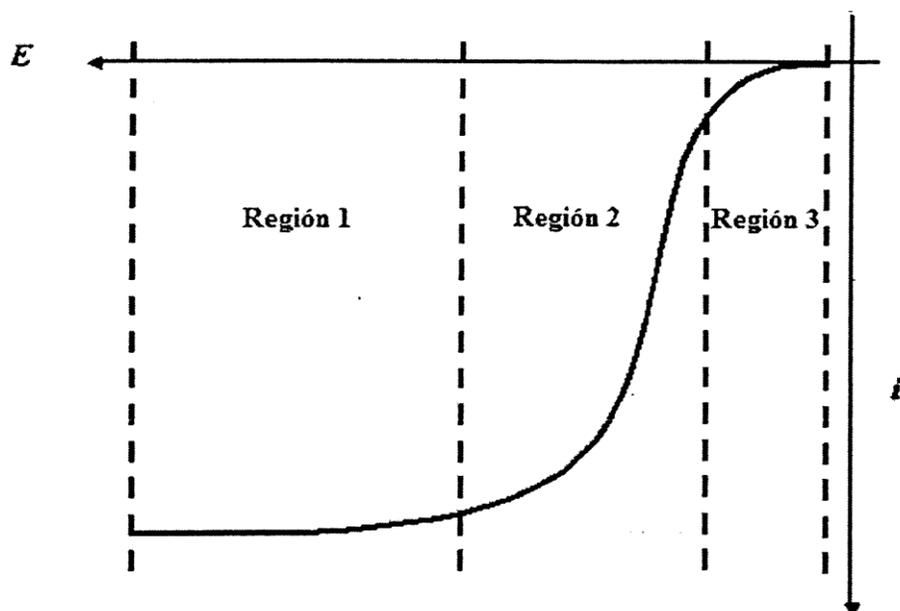
La ecuación B.12, se conoce como la ecuación de Koutecky-Levich<sup>[35]</sup> donde  $n$ , es el número de electrones relacionados con la RRO,  $F$  es la constante de Faraday (96500 C),  $C^*_j$  se refiere a la concentración de oxígeno disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M ( $1.03 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión del oxígeno disuelto ( $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) y  $\nu$  se refiere a la viscosidad cinemática del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M ( $1.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).<sup>[195]</sup>

La curva i-E característica de un experimento con EDR para una reacción electroquímica tiene la forma sigmoideal que se presenta en la Figura B.5. La curva muestra la dependencia de la densidad de corriente con el potencial en función de la velocidad de rotación del electrodo. Esta se puede dividir en 3 regiones:

Región 1. La densidad de corriente depende solo del transporte de masa y la corriente total es proporcional a  $\omega^{1/2}$  de acuerdo a la ecuación B.8. La meseta corresponde a la corriente límite,  $i_L$ .

Región 2. Es la zona intermedia o de control mixto donde la densidad de corriente es controlada tanto por la transferencia de carga como por el transporte de masa, de modo que la corriente total depende de ambos fenómenos, según la ecuación B.10.

Región 3. La densidad de corriente está controlada por la velocidad de transferencia electrónica, y el transporte de masa no tiene efecto en la corriente total, es decir,  $i$  es independiente de  $w$ , según la ecuación B.9.



**Figura B.5 Forma de las curvas de polarización en un EDR. Región 1, controlada por el transporte de masa. Región 2, control mixto, transferencia electrónica y el transporte de masa están presentes. Región 3, controlada por transferencia electrónica.<sup>[35]</sup>**

Para un determinado potencial, un gráfico de  $1/i$  en función de  $1/w^{1/2}$  será lineal con una pendiente de  $1/B$  y ordenada igual a  $1/i_k$ . De esta manera es posible utilizar las pendientes  $1/B$  para calcular las corrientes límites



( $i_L$ ) a partir de la ecuación B.11 y posteriormente calcular las corrientes cinéticas ( $i_k$ ) de:

$$i_k = \frac{i i_L}{i_L - i} \quad (\text{B.13})$$

Si se toman los datos a diferentes potenciales se obtiene la dependencia de  $i_k$  respecto al potencial, lo que permite calcular la pendiente de Tafel ( $b$ ), el coeficiente de transferencia ( $\alpha$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ), empleando ecuación de Tafel (Ecuación 7).

La ecuación B.8, se obtuvo suponiendo una reacción de primer orden, la linealidad de los gráficos  $i$  contra  $w^{1/2}$  es un indicio de que la reacción estudiada es de orden 1. Un método más preciso, para evaluar el orden de la reacción se basa en la utilización de la expresión:<sup>[195,231]</sup>

$$\log i = m \log\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) + \log i_k \quad (\text{B.14})$$

donde  $m$  es el orden de reacción determinada de la pendiente de la recta al graficar  $\log i$  contra  $\log(1 - i/i_L)$  a un potencial determinado y a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Los valores de potencial que se escojan deben ser de la zona mixta ya que al elegir valores cercanos a  $i_L$ , se pierde la precisión numérica del método.