



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

**“DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA Y FORMACIÓN
DE H₂O₂ EN LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE O₂ EN
COMPUESTOS DE Pd/C, PdCu/C Y Pd₅Cu₄Pt/C”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

PRESENTA:

JOSÉ ANTONIO OLIVER TOLENTINO

ASESOR:

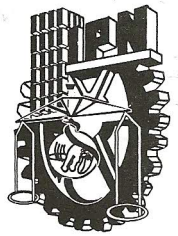
DRA. ROSA DE GUADALUPE GONZÁLEZ HUERTA

MEXICO; D.F. NOVIEMBRE 2013





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-057-13

México, D. F., 20 de septiembre del 2013.

Al C. Pasante:
JOSÉ ANTONIO OLIVER TOLENTINO
PRESENTE

Boleta:
2008320683

Carrera:
IQI

Generación:
2008-2012

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

“Determinación de la actividad catalítica y formación de H_2O_2 en la reacción de reducción de O_2 en compuestos Pd/C, PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Ing. Jesús Lázaro Lucero Guerrero
Presidente

Dr. Omar Solorza Fera
Vocal

Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
Secretario

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-057-13

México, D. F., 22 de mayo del 2013.

Al C. Pasante:
JOSÉ ANTONIO OLIVER TOLENTINO
Edificio A-4 Departamento 302
Granjas COR
Coacalco
Estado de México.
C.P. 55720


Boleta: Carrera: Generación:
2008320683 IQI 2008-2012


Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta** sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Determinación de la actividad catalítica y formación de H_2O_2 en la reacción de reducción de O_2 en compuestos Pd/C, PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C"

Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Desarrollo experimental.
III.- Análisis de resultados.
Conclusiones y perspectivas.
Referencias.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Arturo Manzo Robledo
Presidente de la Academia de
Ingeniería de Procesos.


Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta
Directora de Tesis
Ced. Prof. 7497225


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino

c. c. p.- Control Escolar.
GATA/ams



DEDICATORIAS.

- Primeramente doy gracias a dios por permitirme cumplir uno de mis objetivos de vida.
- A mis padres por la fe y la confianza que siempre han depositado en mí y por sus sabios consejos que me han guiado ha siempre salir adelante.
- A mi hermano que ha sido parte fundamental en el cumplimiento de este objetivo que gracias a sus consejos y la confianza que deposito en mí me impulsaron día a día a seguir adelante y por enseñarme que no existen obstáculos que no se puedan vencer.
- A mis amigos (Ana, Neri, Armi, Carlitos, Martín) que vivieron el día a día esta aventura que decidimos vivir.
- A la familia Oliver y a la familia Tolentino por los consejos que me dieron y me ayudaron a cumplir este objetivo.



AGRADECIMIENTOS.

- Agradezco a la Dra. Rosa por la gran oportunidad que me brindo al dejarme ser parte de su equipo de investigación, por compartir sus conocimientos y su experiencia, y sobre todo por el tiempo que me brindo para poder realizar este proyecto.
- A la Dra. Diana Martínez Casillas y Dr. Omar Solorza Feria por proporcionar los materiales catalíticos que sirvieron para realizar esta tesis.
- Al Dr. José Fernando Godínez Salomón, por sus aportaciones en la técnica de disco anillo rotatorio.
- A los sinodales por sus valiosos comentarios que enriquecieron esta tesis, Dr. Omar Solorza Feria e Ing. Jesús Lucero Guerrero.
- A la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del DF (SECITI DF) por el apoyo otorgado para el desarrollo de este trabajo, convenio ICYTDF/127/2012.



Índice	IV
Introducción	VI
Resumen	VII
CAPITULO 1 Antecedentes	1
1.1. Celda de combustible de intercambio protónico.....	2
1.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO).....	3
1.3. Electrocatalisis.....	6
1.4. Materiales bimetálicos.....	8
1.5. Cinética de electrodo.....	9
1.5.1. Transferencia de electrones.....	9
1.5.2. Transporte de masa.....	12
1.6. Técnicas electroquímicas.....	13
1.6.1. Voltamperometría cíclica.....	13
1.6.2. Voltamperometría lineal, sistema difusión-convección.....	15
1.6.3. Electrodo de disco rotatorio.....	17
1.6.4. Electrodo de disco anillo rotatorio.....	18
CAPITULO 2 Desarrollo Experimental	24
2.1. Síntesis de los materiales.....	25
2.1.1. Síntesis de nanopartículas de metálicas.....	25
2.1.2. Síntesis de materiales metal/carbón.....	25



2.2. Caracterización Física.....	26
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	26
2.2.2. Microscopia electrónica de transmisión.....	26
2.2.3. Área BET.....	28
2.3. Caracterización Electroquímica.....	28
2.3.1 Preparación de electrodos de trabajo.....	28
2.3.2 Montaje Electroquímico.....	31
2.3.3. Voltamperometría cíclica.....	33
2.3.4. Electrodo de disco rotatorio (EDR).....	35
2.3.5. Electrodo de disco anillo rotatorio (EDAR).....	36
CAPITULO 3 Análisis de Resultados.....	39
3.1. Caracterización Física.....	40
3.1.1. Difracción de Rayos X.....	40
3.2. Microscopia electrónica de Transmisión (MET).....	42
3.3. Caracterización Electroquímica.....	43
3.3.1. Voltamperometría cíclica.....	44
3.3.2. Cálculo del área activa.....	45
3.3.3. Técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR).....	47
3.3.4. Técnica de Electrodo Disco Anillo Rotatorio (EDAR).....	52
CONCLUSIONES.....	62
REFERENCIAS.....	63



INTRODUCCIÓN.

Uno de los grandes retos que se tiene a nivel mundial es satisfacer la cada vez mayor demanda de energía y, al mismo tiempo, reducir su impacto ambiental. Actualmente, 80% de la energía primaria producida proviene de hidrocarburos, los cuales son cada vez más escasos, y han contribuido a acelerar el cambio climático que pone en riesgo la sustentabilidad misma de nuestro planeta. En nuestro país, esta dependencia es todavía más fuerte, pues aproximadamente 90% de la energía primaria proviene de estas fuentes. Desafortunadamente, al ritmo actual de producción, se estima que el abastecimiento de las reservas de hidrocarburos es de aproximadamente 10 años, de ahí la urgente necesidad de racionalizar su consumo e incorporar fuentes alternas de energía.

En este contexto, las celdas de combustible han mostrado resultados prometedores, este tipo de sistemas son dispositivos electroquímicos que están proyectados a tener una gran aplicación como fuentes alternativas de energía con respecto a los combustibles fósiles. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas estriba en su limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias obtenidas en la transformación de energía química a energía eléctrica. Por ello en este trabajo se presenta la caracterización de tres electocatalizadores (Pd/C, PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C) los cuales son parte fundamental para la construcción de las celdas de combustible.



RESUMEN.

El estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en la tecnología de celda de combustible de membrana polimérica es importante. Durante la RRO puede formarse peróxido de hidrógeno como intermediario de ésta reacción. El H_2O_2 deteriora los componentes de la celda, por lo que es importante su detección y cuantificación en los nuevos materiales propuestos como electrocatalizadores para estas celdas. Se ha reportado que el Pd presenta actividad catalítica para la RRO en medio ácido. En este trabajo se estudió Pd para determinar los parámetros cinéticos de la RRO, así como la producción de H_2O_2 . Los materiales estudiados fueron sintetizados mediante la reducción química del PdCl_2 con NaBH_4 , en THF. La caracterización física se llevó a cabo por difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y área BET. Para la caracterización electroquímica se utilizaron las técnicas de disco rotatorio (EDR) y técnica de electrodo disco-anillo rotatorio (EDAR), en 0.5M H_2SO_4 saturada con O_2 , a temperatura ambiente. Mediante un análisis de las respuestas de las curvas de EDAR se determinó el % de H_2O_2 generado. Se determinó que la generación máxima de peróxido en los tres electrocatalizadores (Pd/C, PdCu/C y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt/C}$) analizados está en un rango (10-20)% a un potencial de 0.5V vs ENH.

El presente trabajo se divide en tres capítulos, el primer capítulo hace referencia a los fundamentos teóricos de la electrocatálisis y sus diversas aplicaciones en la industria. Se describe la cinética de la reacción de reducción de oxígeno y los catalizadores más activos. También se hace mención de las técnicas que se utilizan para la caracterización electroquímica de distintos materiales catalíticos como es el electrodo de disco rotatorio (EDR), electrodo de disco anillo rotatorio (EDAR) y la Voltamperometría cíclica. En el segundo capítulo se describe como se llevaron a cabo los estudios electroquímicos y las condiciones de operación del sistema. Se describen las técnicas de caracterización física que se utilizaron, microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X y área BET. En el tercer capítulo se lleva a cabo el análisis de los resultados obtenidos a partir de la caracterización electroquímica y caracterización física de los materiales analizados. Por último, se presentan las conclusiones de este trabajo.



CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



1.1. Celdas de combustible de intercambio protónico.

Los dispositivos de conversión de energía tradicionales han contribuido mucho a la contaminación y al efecto invernadero, por las emisiones al medio ambiente de CO_2 y NO_x y partículas suspendidas; por lo anterior, actualmente, se ha dado gran importancia a la investigación y desarrollo para encontrar alternativas tecnológicas que mejoren la eficiencia de la conversión combustible-energía, minimizando su impacto ambiental. Una celda combustible es un convertidor energético electroquímico, que transforma la energía química de un combustible en energía eléctrica directamente, sin la mediación de procesos mecánicos y térmicos. La virtud más importante de la celda de combustible es que genera corriente directa (DC) limpia, por la electro-oxidación del hidrógeno (H_2) y la electro-reducción del oxígeno (O_2), produciendo solamente desechos no contaminantes (vapor de agua y calor)[1].

En una celda de membrana de intercambio protónico (o de electrolito polimérico) hidrógeno/oxígeno (PEMFC, por sus siglas en inglés protonexchange membrane fuel cell), una membrana polimérica conductora de protones (el electrolito) separa el ánodo del cátodo [2], Figura 1.1.

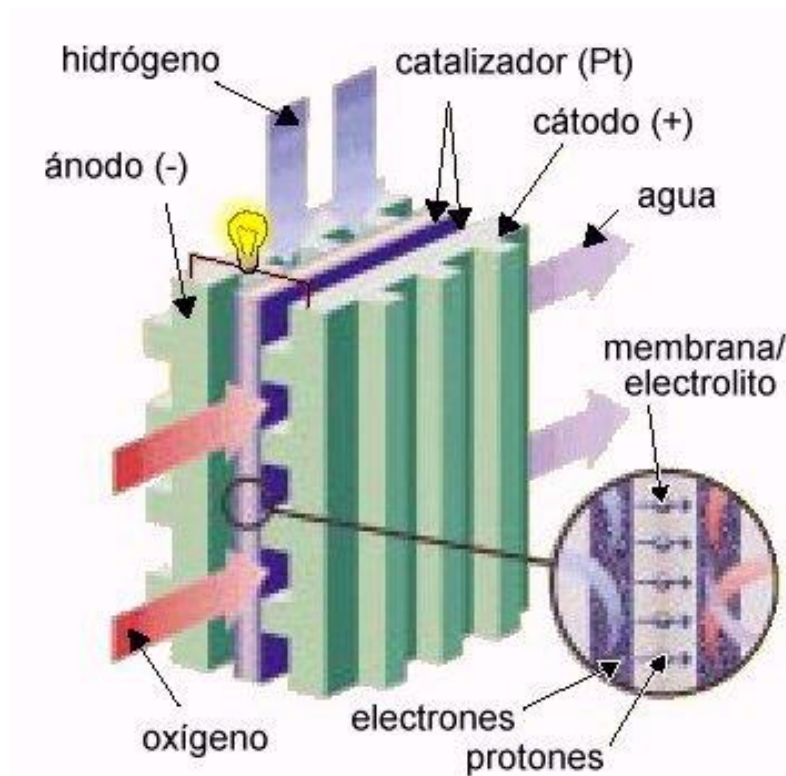


Figura 1.1. Esquema de funcionamiento de una Celda de Combustible de Membrana de Intercambio de Protones.



En el lado del ánodo, el hidrógeno que llega al catalizador se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana hacia al cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía) ya que la membrana es un aislante eléctrico. En el catalizador del cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar el agua. En este ejemplo, el único residuo es vapor de agua o agua líquida. Es importante mencionar que para que los protones puedan atravesar la membrana, esta debe estar humidificada dado que la conductividad protónica de las membranas poliméricas utilizadas en este tipo de celdas depende de que exista agua en su estructura. Por lo tanto, es habitual humidificar los gases antes de su ingreso a la celda.

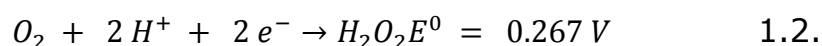
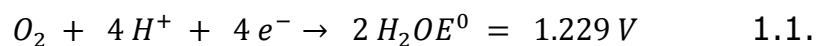
El potencial de la celda depende de la corriente generada por la carga eléctrica. El potencial ideal ó termodinámico, a circuito abierto es de 1.23 V, pero en la realidad solo se alcanza 1 V. Para crear suficiente potencial, las celdas se agrupan combinándolas en serie y en paralelo, en lo que en inglés se denomina "Fuel CellStack" (arreglo de celdas de combustible). El número de celdas usadas puede ser desde 1 hasta varias decenas según el diseño.

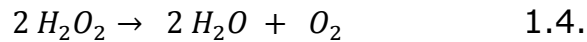
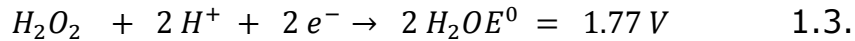
Las placas de distribución de gases se hacen generalmente de un metal como el níquel o de carbón, deben ser resistentes a la corrosión y a las condiciones de operación de la celda, conductoras de la electricidad e impermeables a los gases de reacción para evitar fugas y mezclas explosivas[2,3].

1.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Una prioridad en la investigación de las celdas de combustible es la relativa a la reacción catalítica de reducción de oxígeno (O_2), ya que es la que limita el desempeño de la CC (Celda de combustible). Esta es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada y sin embargo, debido a su complejidad, el mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno, RRO, sigue siendo controversial[4,5]. Como consecuencia de lo anterior, varios modelos de reducción se han propuestos, además se han publicado varios trabajos respecto a la cinética y mecanismo de la RRO. Generalmente, se ha observado que la cinética y mecanismo de la RRO dependen de varios factores: electrocatalizador, tipo de electrodo, tamaño de partícula, etc.

Se ha establecido que para la RRO en medio ácido ocurren las siguientes reacciones:





En estas ecuaciones, los valores E^0 corresponden a los potenciales estándar de cada reacción con excepción de la reacción 1.4, la cual es una descomposición no electroquímica del peróxido de hidrógeno.

La ruta o trayectoria denominada directa de 4 electrones, reacción 1.1, involucra varias etapas en la que el O_2 es reducido directamente a agua, las etapas elementales pueden involucrar un intermediario peróxido reducido pero esta especie no produce peróxido en solución. Por otro lado, la trayectoria indirecta de 2 + 2 electrones, reacción 1.2 y 1.3, involucra especies peróxido que están presentes en solución. Hay que hacer notar que la trayectoria por la ruta de 2 electrones, generando peróxido, hace ineficiente la reacción global de reducción de oxígeno además del carácter corrosivo del peróxido hacia los componentes, con los cuales este en contacto en una celda de combustible [5].

El electrodo de disco anillo rotatorio, EDAR, es comúnmente empleado como un método para monitorear el peróxido producido en la reducción y consecuentemente para diferenciar entre las dos trayectorias mencionadas.

Dependiendo del material del electrodo, la reducción puede llevarse a cabo por la ruta directa o la indirecta, así la trayectoria de cuatro electrones es predominante en varios metales de transición, como Pd, Pt, Ru, entre otros, algunos de sus compuestos, macrociclos; y en algunos óxidos metálicos [6,7].

Por el contrario, la ruta indirecta es predominante en la reducción sobre diferentes tipos de carbón, metales como oro, mercurio y óxidos metálicos simples. Sin embargo a pesar de esta generalización, no existe una regla definida del comportamiento catalítico y cualquier electrocatalizador propuesto para la RRO debe caracterizarse, para saber a través de cual trayectoria se lleva a cabo la reacción.

De las reacciones antes señaladas, la reacción 1.1 es la más importante por razones energéticas y es la preferida en las aplicaciones de conversión de energía en las celdas de combustible. Como resultado, los esfuerzos en este campo se dirigen a sintetizar electrocatalizadores para lograr que la RRO tenga alta velocidad y con el menor sobrepotencial posible. No obstante, la reacción directa es altamente irreversible y como consecuencia, los potenciales teóricos reversibles de 1.229 V para medio ácido, no se alcance en la práctica. La razón principal de esta dificultad, estriba en la competencia de las reacciones 1.1 y 1.2 por las diferentes reacciones de oxidación del metal en los materiales y corrientes parasitas existentes en la interface lo que resulta en un potencial mixto menor



hasta en 400 mV respecto al reversible. Los potenciales más altos alcanzados para la RRO, son en electrodos de Pt (platino), en los cuales se han mantenido estrictas condiciones de limpieza: en los electrodos y en el electrolito, utilizando técnicas específicas de polarización para evitar la formación de óxidos en el metal, sin embargo, salvo raras excepciones que han sido criticadas por no ser reproducibles, el potencial alcanzado, en medio ácido, solo ha sido cercano a 1.0 V. Algunos modelos coinciden en que el modo de adsorción del O₂ sobre la superficie del electrodo y particularmente sobre los sitios reactivos, es un factor determinante en la secuencia de pasos seguida para la RRO. Existen al menos tres modelos de adsorción descritos en la literatura y que se muestran en la Figura 1.2:

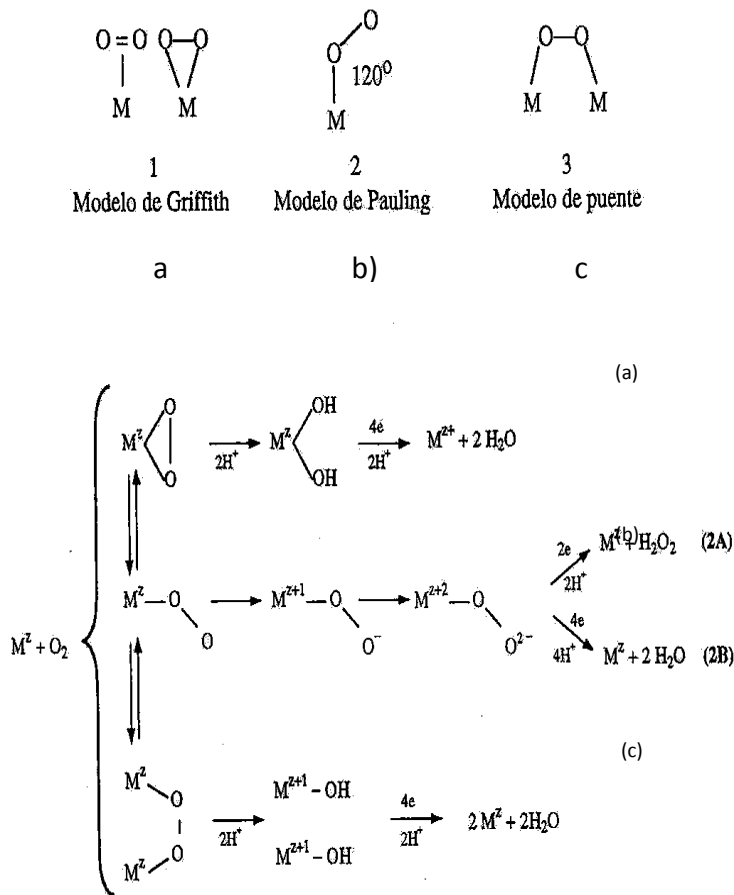


Figura 1.2. a) Modelo de Griffiths; b) Modelo de Pauling; c) Modelo de Puente.

1. Modelo de Griffiths: La molécula de oxígeno interactúa de forma lateral mediante sus orbitales π con los orbitales d_{x^2} vacíos del metal de transición (Figura 1.2 a).



2. Modelo de Pauling: La molécula de oxígeno interactúa de modo que un átomo de oxígeno queda frente a un átomo de metal (Figura 1.2 b).

3. Modelo de Puente: La molécula de oxígeno interactúa en forma lateral con dos sitios de adsorción en el material (Figura 1.2 c).

La RRO se asocia con la adsorción del oxígeno en un sitio activo o en un par de sitios, o quimisorbido ya sea verticalmente en un sitio activo u horizontalmente a uno o a un par de sitios activos, como se presenta en la Figura 1.3 La asociación con un par de sitios activos podría ser propicia para la disociación del enlace O-O y dar, eventualmente, los productos intermedios -OH_{ads} propuesto por Griffiths, que podría resultar en una producción rápida de H_2O . La adsorción en un solo sitio activo favorece la transferencia de dos electrones para producir H_2O_2 [8].

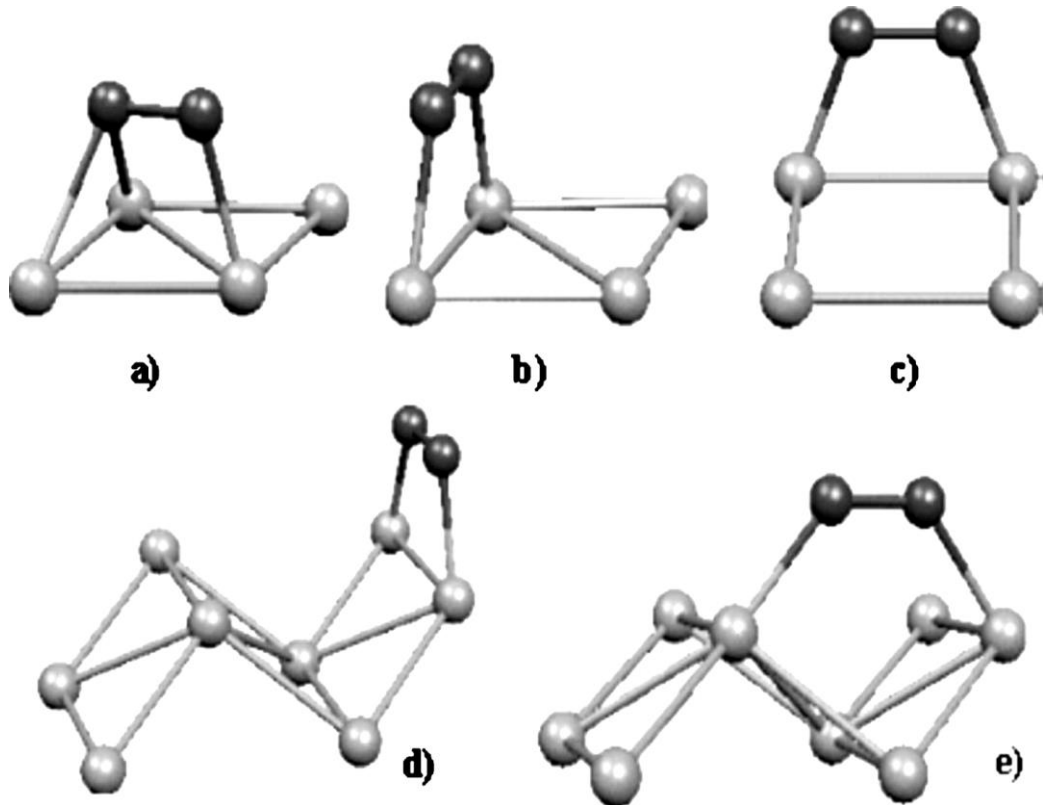


Figura 1.3 Adsorción de O_2 sobre a) y b) Pt (111); c) Pt (100); d) y e) Pt (110) [8].



1.3. Materiales bimetálicos.

Desde los últimos años del siglo anterior, el desarrollo de nanopartículas ha sido esencial en diversas industrias, incluyendo la farmacéutica, la petroquímica y la catalítica. La meta es encontrar materiales que promuevan en forma efectiva las reacciones químicas, con una velocidad controlada y selectiva, buscando que el catalizador no se consuma fácilmente durante el proceso. Para ello, se debe tener especial cuidado en que se preserve un área específica elevada en el soporte con el fin de que las partículas metálicas estén bien dispersas evitando su aglomeración; en este proceso, la selección de un soporte catalítico es de gran importancia. El sistema se tornará aún más eficiente si se emplean nanopartículas de más de una especie química, pues se pueden crear nanopartículas que tengan un efecto sinérgico, aprovechando las mejores propiedades de cada átomo que las componen. Es de particular interés, determinar cómo las distintas especies químicas se distribuyen sobre la superficie del soporte, pues es posible que por esta ruta algún día se tenga un estricto control de la actividad electroquímica, la selectividad y el tiempo de vida del catalizador [9].

En este contexto, durante la última década se han desarrollado por varios métodos distintos tipos de materiales bimetálicos que han demostrado ser muy eficientes en reacciones tan importantes como la hidrogenación, isomerización y otras reacciones químicas. En la actualidad, existen diversos métodos para la síntesis de NP (nanopartículas) como son: reducción química, sonoquímica, síntesis asistida con microondas, métodos coloidales, fotoquímica, condensación con gas inerte, evaporación, métodos litográficos, electro-depósito, deposiciones física y química de vapor, plasma, termólisis y métodos de pulsos laser entre otros. Entre todos estos la reducción química es el método más extensamente usado en fase líquida, incluyendo medios acuoso o no acuoso. Como regla, los componentes metálicos están representados por sus sales, mientras que hidruros de aluminio, borohidruros, hipofosfitos, formaldehído y sales de ácidos oxálico y tartárico sirven como agentes reductores. La amplia aplicación de este método deriva de su disponibilidad y simplicidad, cualidades necesarias para producir electrocatalizadores a nivel masivo y a bajo costo; características por las cuales este método fue seleccionado para sintetizar las nano-partículas electrocatalíticas.

Muchas investigaciones se enfocan en el desarrollo de catalizadores con alta actividad catalítica, entre los metales que se están probando son nanopartículas base paladio, las cuales han mostrado una gran interacción con el oxígeno y alta selectividad para la formación de agua con una transferencia multielectrónica de cuatro electrones [10]. Algunos estudios recientes han reportado que la combinación del paladio con otros metales mejoran la actividad y estabilidad de los catalizadores bimetálicos y



trimetálicos, los metales utilizados han sido Ni [11], Fe [11], Sn [12], Rh [13] y Cu [14]. La mejora en la actividad catalítica se atribuye a la interacción del oxígeno con el compuesto bi y tri metálico, generando un enlace M-O más estable. Existe un estudio de una aleación PdCu preparado por sputtering, el cual presenta un aumento en la actividad catalítica del material en la RRO, lo anterior se justifica debido a las propiedades de la banda d de los metales de transición, que favorecen la adsorción disociativa del oxígeno sobre los sitios activos, la cual es considerada la etapa determinante de la RRO.

1.4. Electrocatálisis.

La catálisis es un proceso mediante el cual se incrementa la velocidad de una reacción química en presencia de un catalizador, este es una sustancia que reacciona, se regenera y puede ser recuperada al final del proceso. El catalizador está compuesto de diminutas partículas para tener mayor área activa y acelerar la reacción. La electrocatálisis es la catálisis aplicada a la electroquímica y estudia las reacciones heterogéneas en las que se genera una interface electrolito-electrodo, aquí es donde se lleva a cabo la transferencia de electrones, el electrocatalizador es el responsable de aumentar la velocidad de las reacciones electroquímicas sin sufrir cambios durante la reacción. Distinguidos especialistas en el área otorgan su versión de electrocatálisis tal es el caso de Bockris, el cual establece que "La electrocatálisis puede ser definida como la aceleración de una reacción electródica por una sustancia la cual no se consume en la reacción total". Entonces la electrocatálisis puede definirse como el estudio o determinación de la cinética de una reacción en función de parámetros macroscópicos como el potencial aplicado al electrodo, concentración y temperatura.

Es importante mencionar que existe una similitud en las definiciones de catálisis heterogénea y electrocatálisis. Sin embargo dos aspectos principales las diferencian:

1.- En la electrocatálisis se puede variar la energía de activación de la reacción modificando el potencial de la interface electrodo-electrolito y en ella participan procesos de transferencia de carga. La transferencia de electrones es asistida por la diferencia de potencial en la correspondiente región interfacial que determina, junto con otros parámetros, la velocidad de transferencia de carga.

2.- La estructura de la zona de reacción es diferente, por lo tanto, la cinética del proceso electrocatalítico está determinada en un alto grado por la estructura de la interface electrocatalítica y a su vez ésta estructura depende de las interacciones entre la superficie del electrocatalizador y los componentes del electrolito como son: solvente y moléculas neutras



presentes en solución y en forma de iones. Además, se sabe que en la práctica generalmente se observa que una reacción electroquímica no se lleva a cabo cerca del potencial termodinámico reversible del sistema, ó se lleva a cabo a velocidades más lentas, pero si se cambia el material del electrodo o se modifica su superficie, la velocidad de reacción puede cambiar considerablemente, por lo que existe una relación directa, entre la velocidad de una reacción electroquímica y el material del electrodo, debido a la actividad catalítica de su superficie.

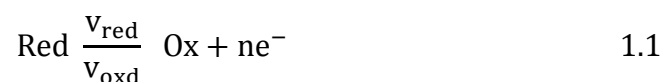
El objetivo de la electrocatálisis es la optimización del proceso de preparación de los electrodos a través de una cuidadosa selección del material y de su método de síntesis. Se establece que la energía de activación intrínseca de una reacción de electrodo puede cambiar, a potencial constante, variando la constitución o material del electrodo. De esta manera se complementa la definición de electrocatálisis, como la disciplina que estudia los efectos que causa el material del electrodo a la velocidad de una reacción electroquímica. Estos efectos pueden ser primarios y secundarios, los primarios son: la interacción de los reactivos, productos y/o intermediarios con la superficie del electrodo. Esta interacción involucra la relación entre la formación y rompimiento de enlaces a través de una energía de activación; y los secundarios: están relacionados con las diversas estructuras de la interface electrodo-electrolito, que se deben a un re-arreglo iónico en la vecindad del electrodo y a fuerzas electrostáticas [15].

1.5. Cinética de electrodo.

La velocidad de reacción en electrocatálisis depende fundamentalmente de dos factores: 1) la velocidad a la cual los electrones se transfieren del electrodo a las especies en solución o viceversa, proceso conocido como transferencia de electrones y 2) la velocidad con que las especies llegan y se alejan del electrodo del o hacia el seno de la solución, proceso conocido como transporte de masa [16].

1.5.1. Transferencia de electrones.

Considerando la reacción general de transferencia de carga, que ocurre en la interfase electrodo/electrolito, en la que un componente reducido (Red) es oxidado (Ox) perdiendo n electrones, o en el proceso inverso de reducción, como se indica en la ecuación 1.1:



Donde v_{Red} y v_{Ox} son las velocidades de reacción de reducción y oxidación respectivamente. Considerando que la velocidad de reacción es de primer orden con relación a las concentraciones de reactantes y productos, la velocidad está dada por la expresión:



$$v = kC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad 1.2$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, C_0 es la concentración de la solución y la velocidad es igual a:

$$V = V_{Ox} - V_{red} \quad 1.3$$

Expresando la velocidad de reacción, v , en función de la densidad de corriente, j , aplicando la ley de Faraday:

$$j = FkC_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad 1.4$$

Donde F es la constante de Faraday y j es la densidad de corriente (corriente por unidad de área) generada por los procesos de reducción y de oxidación, es decir:

$$j = j_{Red} - j_{Ox} \quad 1.5$$

Recordando que la interface electrodo/electrolito se caracteriza por la ecuación (1.5) donde existe la presencia de un intenso campo eléctrico entre el electrodo y la solución electrolítica. Una reacción electroquímica involucra especies cargadas eléctricamente (iones y electrones), la zona de reacción se sitúa dentro del dominio del campo eléctrico y la energía de activación del proceso depende de la magnitud de la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito. Esta diferencia de potencial entre el electrodo y la solución aparece naturalmente en la interface electroquímica y puede alterarse externamente, aumentándose o disminuyéndose, con la ayuda de un potenciostato.

Relacionando la velocidad de reacción, la energía libre de activación y la diferencia de potencial, en función de la densidad de corriente de intercambio del sistema, se tiene como resultado la ecuación de Butler-Volmer expresada por:

$$j = j_0 \left[\exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right] \quad 1.6$$

Esta ecuación describe la relación exponencial corriente-potencial, en las condiciones de un proceso de transferencia de carga, que determina la velocidad de reacción, donde: η , es el sobrepotencial; j_0 , es la densidad de corriente de intercambio; y α , es el coeficiente de transferencia de carga. Cuando el sistema se aleja del equilibrio en la dirección catódica, es decir, cuando $\eta \ll 0$, el término con exponente positivo de la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 1.6), se hace muy pequeño:

$$\exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \gg \exp\left(\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \quad 1.7$$



De esta forma, la ecuación de Butler-Volmer se simplifica a:

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \quad 1.8$$

Expresando la ecuación anterior en función de la densidad de corriente, se obtiene el sobre potencial de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln j_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln j \quad 1.9$$

Como se puede observar, la ecuación anterior tiene la forma de una línea recta, resumiéndose a la siguiente expresión:

$$\eta = a - b \ln j \quad 1.10$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Tafel, la cual es ampliamente utilizada para interpretar los resultados de la polarización electroquímica, controlada la cinética de reacción por la transferencia de carga. Al obtener los valores de las constantes a y b de esta ecuación, se puede describir la actividad catalítica de una reacción específica, estableciendo de esta manera su mecanismo de reacción. Expresando la ecuación de Tafel con logaritmos de base diez:

$$\eta = a - b \log(j) \quad 1.11$$

Las constantes empíricas a y b se expresan como:

$$a = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \log j_0 = b \log j_0 \quad 1.12$$

$$b = \frac{2.3 RT}{\alpha F} \quad 1.13$$

Donde b es la pendiente de Tafel y a es la ordenada al origen y representa el valor del sobrepotencial por unidad de densidad de corriente y depende de j_0 y b . Expresada en un gráfico, la ecuación de Tafel se observa en la Figura 1.4.

Las definiciones de las principales variables de la ecuación de Tafel se describen con mayor detalle a continuación:

- 1) Sobrepotencial, η , es la diferencia que existe entre el potencial aplicado, E , y el potencial reversible, E_r , ($\eta = E - E_r$). Esta diferencia o alejamiento de E_r resulta por diversas causas como son la 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, etc.



- 2) Corriente de intercambio, j_0 , es una medida del intercambio de electrones entre el conductor electrónico y las especies redox, en el potencial de equilibrio, es una medida del balance de carga que existe cuando un electrodo se pone en contacto con un electrolito, en este caso o existe una corriente farádica, no sé está llevando a cabo ninguna reacción de óxido-reducción.

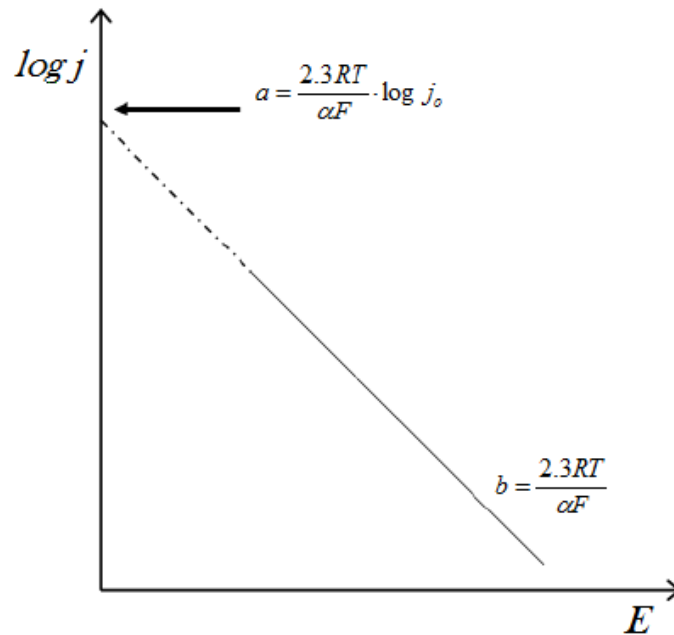


Figura. 1.4. Grafica de Tafel.

- 3) Coeficiente de transferencia, α , se define como "factor de simetría" en procesos de una sola etapa con la transferencia de un electrón, su valor se determina de la relación de pendientes de las curvas de energía en el punto de intersección. En una reacción multietapas indica que tanto del potencial aplicado fue utilizado para incrementar la velocidad de reacción de reactivos a productos
- 4) La pendiente de Tafel b , es una forma de diagnóstico para determinar mecanismos de reacción. Valores determinados de b están relacionados con mecanismos de reacción definidos. El análisis de un mecanismo de reacción multietapas se basa en la existencia de una etapa determinante de la velocidad de reacción (EDVR), con una secuencia de etapas antes y después. Bajo estas condiciones, cualquier mecanismo de reacción propuesto debe presentar una pendiente de Tafel determinada, cuyo valor es estrictamente dependiente de las etapas del mecanismo de reacción.



1.5.2. Transporte de masa.

Los fenómenos de transporte de masa que se pueden llevar a cabo en un proceso electroquímico son los siguientes:

a) Difusión. Ocurre cuando existe un cambio químico en la interface electrodo- electrolito. Dicho cambio se manifiesta por el movimiento de las especies causado por la diferencia de concentración entre la superficie del electrodo y el seno de la solución. En la reacción electródica la especie Ox que al inicio es un reactivo, se transforma en una especie Red, esto sucede en las cercanías del electrodo y en esa región las concentraciones de Ox y Red varían dependiendo de la distancia del electrodo (sucede lo mismo al tener inicialmente especies Red).

b) Migración. Esta ocurre cuando existe un gradiente de potencial en la celda, y a su vez se presenta movimiento de las especies cargadas en la solución. El movimiento de dichos iones en la solución, balancea la corriente de electrones al circuito exterior o sea los cationes al cátodo y los aniones al ánodo. Debido a que las fuerzas en este fenómeno son electrostáticas, las cargas pueden transportarse por cualquier especie iónica presente en exceso en la solución electrolítica.

c) Convección. La convección es el movimiento de las especies iónicas que se debe a fuerzas mecánicas (movimiento hidrodinámico). Esta se presenta como convección natural o convección forzada. Las dos formas de convección, cuando se presentan, tienen una influencia marcada en la densidad de corriente total. La convección natural surge por una diferencia de densidad en la solución.

1.6. Técnicas electroquímicas.

En el estudio de la cinética de electrodo y para determinar cómo se lleva a cabo la transferencia de electrones y el transporte de masa, se utilizan distintas técnicas electroquímicas, en el caso de la RRO, las técnicas más utilizadas son la voltamperometría cíclica y línea.

1.6.1. Voltamperometría cíclica y lineal.

La voltamperometría cíclica (VC) consiste en variar de una manera cíclica el potencial a una velocidad de barrido específica, el electrodo está estacionario e inmerso en una solución en reposo, se mide la corriente resultante. La señal de excitación es un barrido de potencial lineal con una onda de forma triangular. Las velocidades de barrido simétricas triangulares pueden variar desde unos cuantos milivolts por segundo



hasta cientos de volts por segundo. Esta señal de excitación triangular de potencial barre el potencial del electrodo de trabajo en dirección de ida (por ejemplo barrido anódico) y vuelta (barrido catódico) entre dos valores designados. El triángulo regresa a la misma velocidad y permite la visualización de un voltamperograma completo con las formas de las ondas anódicas (oxidación) y catódicas (reducción), unas sobre la otra como se muestra en la Figura 1.5. La corriente en el electrodo de trabajo se mide en condiciones de transferencia de masa por difusión [17].

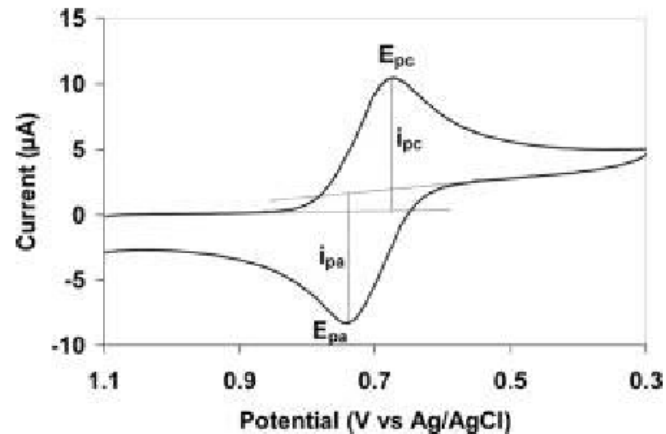


Figura 1.5. Voltamperograma para VC.

En este trabajo, la VC se usa para activar la superficie de los electrocatalizadores, para determinar la estabilidad de los materiales y analizar las señales de óxido-reducción que se presenten en el intervalo de potencial estudiado. Como resultado del proceso de activación, existe un aumento de la actividad de los electrocatalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO). Durante la activación con VC existe una modificación de la superficie activa del electrocatalizador, ya que este proceso implica una limpieza electroquímica eliminando algunos óxidos presentes, así como la reducción de oxígeno adsorbido y otras impurezas. Un material no activado con VC presenta respuestas poco estables en experimentos de electrodo de disco rotatorio (EDR) y de electrodo de disco-anillo rotatorio (EDAR). Cuando el material es sometido al proceso de activación, las densidades de corriente obtenidas en el EDR y del EDAR son mayores y más reproducibles.

La mayor parte de los resultados obtenidos en electroquímica se reportan como densidad de corriente, es decir en corriente por unidad de área. Se requiere, y varios electrocatalizadores muestran un área activa de su superficie mayor que el área geométrica, esta área activa muchas veces dependiendo el metal activo se determina usando VC. Por lo general se considera que en los electrodos existen sitios activos, los cuales son lugares específicos de la superficie del catalizador que tienen una mayor



capacidad para que se realice la adsorción de manera favorable de la especie y se lleve a cabo la reacción electroquímica. El método comúnmente usado para cuantificar el área activa de los electrocatalizadores base platino y algunos otros metales nobles, se basa en determinar el área bajo la curva de un voltamperograma cíclico en la región de adsorción-desorción del H_2 . En la Figura 1.6. Se muestra el voltamperograma típico de un catalizador de platino, la región de hidrogeno se encuentra entre 0.35 y 0 V/ENH.

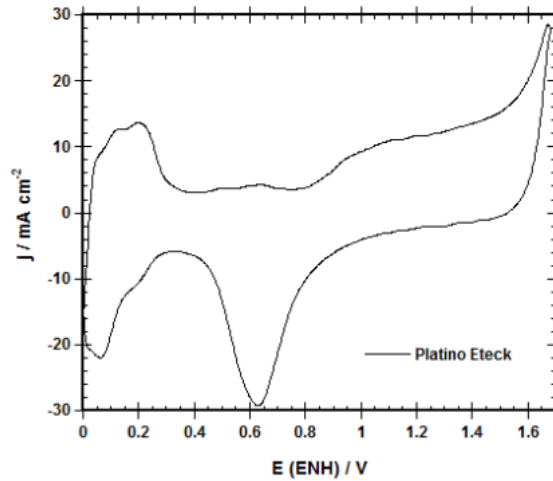


Figura 1.6. VC de platino en medio ácido.

1.6.2. Voltamperometría lineal, sistema difusión-convección.

En la voltamperometría de barrido lineal (VL), el potencial del electrodo se aumenta o disminuye a velocidades entre 2 y 5 mV s^{-1} , (figura 1.7a.), midiéndose la intensidad de la corriente para los distintos potenciales aplicados, operando sobre una disolución en reposo ó en movimiento. La curva intensidad-potencial obtenida se denomina voltamperograma (Figura1.7b.).

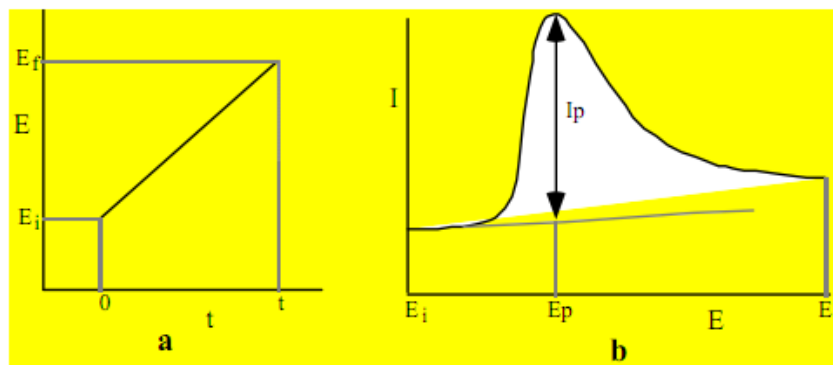


Figura 1.7 (a,b). Voltamperometría de barrido lineal. a) barrido de potenciales. b) Voltamperograma.



Los parámetros más importantes son el potencial de pico (E_p) y la intensidad de pico (I_p), de los que no solo se obtiene información típicamente analítica, sino que también pueden utilizarse para estudiar la reversibilidad del proceso y determinar constantes químico-físico.

Considérese un electrodo de un área determinada sumergido en una disolución, carente de perturbaciones térmicas o mecánicas (en reposo), que contiene una especie electro-activa y a suficiente concentración de electrolito soporte para poder eliminar la migración. Cuando se aplica un potencial adecuado, las especies electro-activas que están sobre la superficie del electrodo se transforman y, si el potencial aplicado y la velocidad de transferencia de cargas son suficientemente grandes, la concentración de las especies electro-activas sobre la superficie del electrodo se hace cero (figura 1.8a.). El gradiente de concentración es pronunciado al principio y la capa de difusión, δ , en la que tiene lugar ese gradiente es estrecha. A medida que transcurre el tiempo, se incrementa el espesor de la capa de difusión, el gradiente de concentración se hace menos pronunciado y la velocidad de difusión disminuye. En consecuencia, la intensidad de la corriente disminuye con el tiempo, como se muestra en la Figura 1.8 b., donde, se observan las curvas para diferentes concentraciones de sustancia electro-activa y distintas superficies.

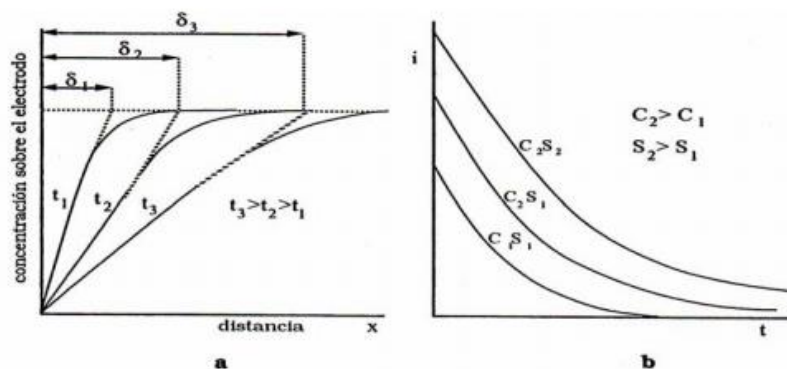


Figura 1.8 (a, b). a). Perfiles de concentración para la difusión en función del tiempo, b). Variación de la intensidad con la concentración.

Teóricamente, la intensidad de la corriente se anularía para un valor de tiempo infinito. Esto significa que la concentración de especie electro-activa sobre la superficie del electrodo disminuye lentamente con el tiempo hasta hacerse cero. Sin embargo, si la disolución está agitándose, la concentración de sustancia electro activa en la superficie del electrodo alcanza un valor constante en un tiempo relativamente corto, como se muestra en la figura 1.9a. En estas condiciones, se alcanza un régimen estacionario, transformándose la sustancia a medida que llega al electrodo a través de la capa de difusión, con un perfil de concentraciones como el indicado en la Figura 1.9b [18].

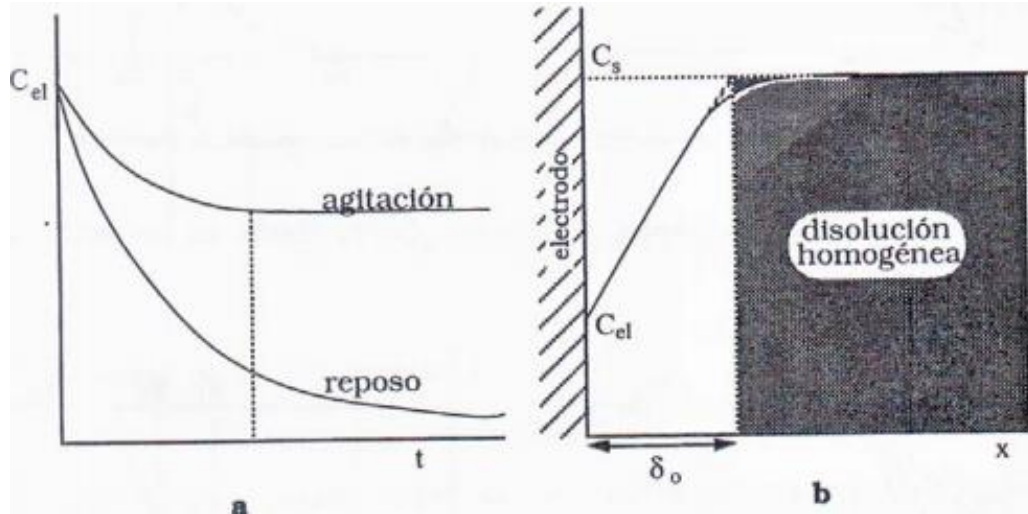


Figura 1.9(a,b). Fenómenos de difusión y convección.

1.6.3. Electrodo de disco rotatorio (EDR).

Existen dos formas principales de crear movimiento dentro de una celda electroquímica. La primera de ellas puede ser fijando un electrodo y haciendo circular fluido sobre la superficie por acción de una fuerza (generalmente presión). El segundo método consiste en mover el electrodo por rotación, para hacer que el fluido se mueva por agitación. De esta forma se pueden crear patrones de flujo desde condiciones laminares hasta turbulentas. El electrodo de disco rotatorio (EDR) es un dispositivo que ayuda a mantener un patrón de flujo muy bien definido; consta de un disco en el extremo de un eje que gira a una velocidad angular controlada [16].

Si la reacción es limitada por la velocidad de transporte de especies hacia la superficie, la distribución de corriente sobre el disco será uniforme y la densidad de corriente promedio en el electrodo puede ser descrita por la ecuación 1.14 o ecuación de Levich.

$$i_{lim} = 0.62 nFC_b D^{0.67} \nu^{-0.167} \omega^{0.5} \quad 1.14$$

Donde:

i_{lim} = es corriente límite, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, C_b es la concentración de la especie reaccionante, D es el coeficiente de difusión, ν es la viscosidad cinética y ω es la velocidad de rotación del electrodo (velocidad angular).

Esta ecuación expresa la existencia de una corriente límite o meseta, para una reacción controlada solamente por el transporte de masa. Si existieran varios procesos consecutivos, se presentarían varias mesetas correspondientes a las reacciones llevadas a cabo en el electrodo.



Mediante la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), es posible también obtener parámetros cinéticos a partir de los datos obtenidos en la zona de inicio de la corriente (lejos de la corriente límite de difusión), utilizando la ecuación (1.15).

$$\ln i_k = \ln(nFC_bK^0) - \alpha n_a F \left(\frac{E - E^0}{RT} \right) \quad 1.15.$$

Está técnica del EDR permite calcular parámetros cinéticos como: densidad de corriente de intercambio (j_0), pendiente de Tafel (b) y coeficiente de transferencia de carga (α).

1.6.4. Electrodo de disco anillo rotatorio (EDAR).

La técnica de Electrodo de disco anillo rotatorio es un sistema de dos electrodos, muy utilizado en diversas reacciones en las que el producto de reacción es electro-activo, como es el caso de la reacción de reducción de oxígeno. El dispositivo, en general, consiste de un disco de material conductor y un anillo concéntrico a este, hecho también de un material conductor, separados entre sí por un material aislante, como se puede ver en el esquema de la Figura 1.10. Donde r_1 es el radio del disco, r_2 es el radio interior del anillo y r_3 es el radio exterior del anillo [8, 16].

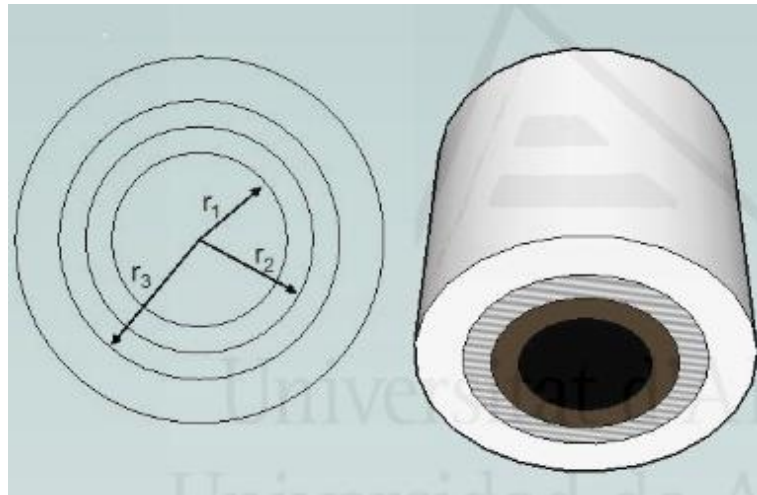


Figura 1.10. Dibujo de un electrodo de disco anillo rotatorio (EDAR).

Contando solo con un disco, no es posible detectar productos de reacción, ya que dichos productos son eliminados continuamente de la superficie de reacción debido al flujo convectivo que se crea al rotar el electrodo. En estas condiciones, si la velocidad de rotación es suficientemente grande comparada con la velocidad de barrido de la Voltamperometría, se obtiene solo la contribución correspondiente al proceso que sufre el reactivo en unas condiciones en las que el proceso de transporte de masa está



controlado por la difusión. La información sobre los productos que se generan se puede obtener añadiendo un anillo independiente que rodee al disco, respecto a un electrodo de referencia común (bipotenciostato). Midiendo la corriente en el anillo cuando el potencial del anillo se mantiene constante, los productos de la reacción formados sobre la superficie del disco serán enviados hacia el anillo, donde podrán sufrir la reacción inversa (o bien se puede buscar otra reacción característica del producto).

La hidrodinámica de los procesos sobre el disco ha ido resuelta exactamente y se han obtenido expresiones analíticas tanto de flujo radial (paralelo a la superficie) como del normal a la superficie, así como el valor de la concentración de la especie respecto a la distancia del electrodo Figura 1.11. Lo que se obtiene es que la velocidad normal disminuye conforme lo hace la distancia al electrodo y la velocidad radial por un máximo para luego volver a disminuir, lo que nos da una capa de difusión cuasi-estacionaria en las inmediaciones del electrodo.

Resolviendo las ecuaciones del flujo convectivo-difusivo para las condiciones límite, en las que el reactivo se consume totalmente sobre la superficie del electrodo.

$$y = 0, C_j = 0 \quad \text{Ec. 1.16} \quad \text{y} \quad \lim_{y \rightarrow \infty} C_j = C_j^* \quad 1.16$$

Donde C_j es la concentración de la especie j que sufre la reacción, y es la distancia al electrodo, y C_j^* es la concentración en el seno de la disolución, obtenemos la llamada ecuación de levich ecuación 1.14.

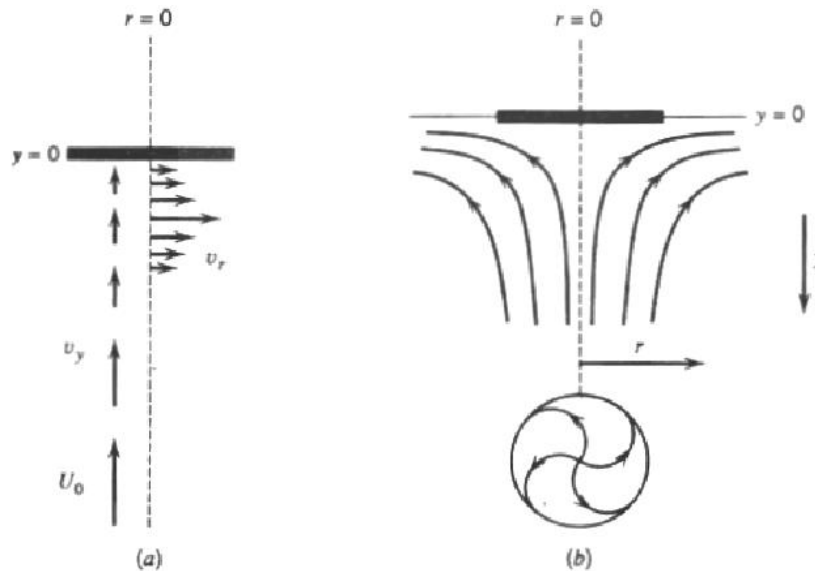


Figura 1.11.(a,b). a). Esquema cualitativo de las velocidades tangenciales y radial del fluido, b). Líneas de flujo en las inmediaciones de un electrodo de disco rotatorio.



El carácter cuasi-estacionario de la disolución en las inmediaciones del electrodo hace posible la aplicación del modelo de la capa estacionaria de difusión, que establece para la corriente límite de difusión la ecuación:

$$i_{lim}i_{lim} = nFa \left(\frac{D_j}{\delta_j} \right) C_j^* \quad 1.17$$

Donde δ_j es el espesor de la capa de difusión para la especie j , que comparándola con la ecuación de Levich nos permite obtener una expresión sencilla para el espesor de la zona de difusión estacionaria:

$$\delta_j = D_j^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6} \quad 1.18.$$

Que varía según la especie, ya que la diferente movilidad de las moléculas hará que para una cierta velocidad de flujo, unas moléculas difundan hacia el electrodo más rápido que otras. Las especies no electroactivas no sufrirán este proceso y su concentración se mantendrá constante en todos los puntos de la disolución. Hasta ahora no se han tomado en cuenta los efectos de una transferencia electrónica lenta, que afecta a la forma de la onda voltamétrica. Si el proceso presenta una cinética de primer orden se podrá aplicar estrictamente la ecuación de Kouteky-Levich.

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{l,j}} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{0.62 nFD_j^{2/3} \nu^{1/6} \omega^{0.5} C_j^*} \quad 1.19.$$

Siendo I_k la corriente cinética e I_j es la corriente debida al transporte de masa en la zona de difusión.

Cuando se realizan experimentos de colección en el sistema disco-anillo. La reacción en el disco de la especie j da lugar a una especie i , en el momento en que la especie resulte i alcance el anillo será convertida de nuevo rápidamente en j de forma que la concentración de i en la superficie sea prácticamente la de j , de forma que la concentración de i en la superficie sea prácticamente cero si el potencial del anillo es el adecuado, produciendo una corriente en el anillo de signo contrario a la obtenida en el disco, Figura 1.12. Lo que interesa es hallar que fracción de las especies i generada en el disco se recoge en el anillo [8,16]. La relación entre la corriente del disco y la corriente del anillo se llama factor de colección o eficiencia de colección, N , dada por la ecuación 1.21.

$$N = \frac{-I_R}{I_D} \quad 1.20.$$

Donde I_D es la corriente del disco debido a la formación de i , e I_R es la corriente en el anillo, debida a la reacción de i para dar de nuevo j .

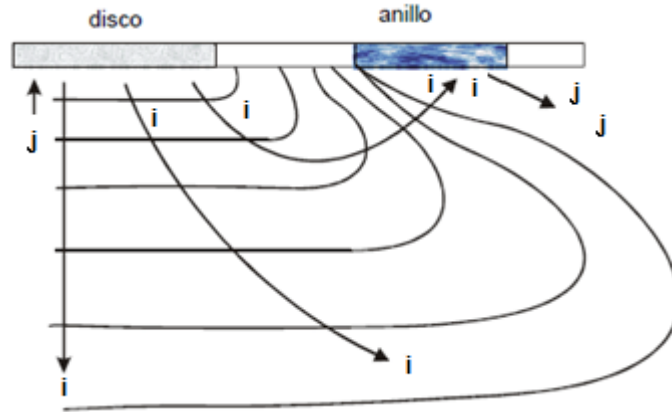


Figura. 1.12 Contornos de distribución de un intermediario, i , formado en el disco y transportado parcialmente hacia el anillo para formar j .

La resolución de las ecuaciones de flujo convectivo-difusivo para la colección es más compleja que para un anillo simple, para obtenerla son necesarias las siguientes condiciones de contorno:

- En el disco, ($0 \leq r < r_1$) la ecuación de conservación de flujo, lo que aparece de una especie desaparece de otra

$$D_j \left(\frac{\partial C_j}{\partial dy} \right)_{y=0} = - D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial dy} \right)_{y=0} \quad 1.21$$

- En el espacio de material aislante ($r_1 \leq r < r_2$) no hay paso de corriente.

$$\left(\frac{\partial C_j}{\partial dy} \right)_{y=0} = 0 \quad 1.22$$

- El anillo ($r_2 \leq r < r_3$) está bajo condiciones de corriente limite.

$$C_j(y = 0) = 0 \quad 1.23$$

La resolución de estas ecuaciones nos da una expresión compleja que solo depende de r_1 , r_2 y r_3 y es independiente de ω , C_j^* , D_j , D_i , por lo que se trata de un parámetro puramente de diseño del sistema y su valor es constante para cualquier proceso electroquímico que se quiera estudiar. Las conexiones eléctricas son hechas de forma que los dos electrodos pueden ser controlados independientemente, requiriéndose de un bipotenciostato de cuatro electrodos para controlar simultáneamente el potencial del disco y del anillo y medir separadamente la corriente que fluye a través de cada uno de ellos. La manera más común de emplear el EDAR es realizando "experimentos de colección", los cuales consisten en registrar simultáneamente las curvas I-E (Figura 1.13), tanto en el disco



como en el anillo, variando el potencial del disco en la región de interés, mientras se mantiene constante el potencial en el anillo con un valor en el cual el intermediario es adecuadamente oxidado o reducido para su detección.

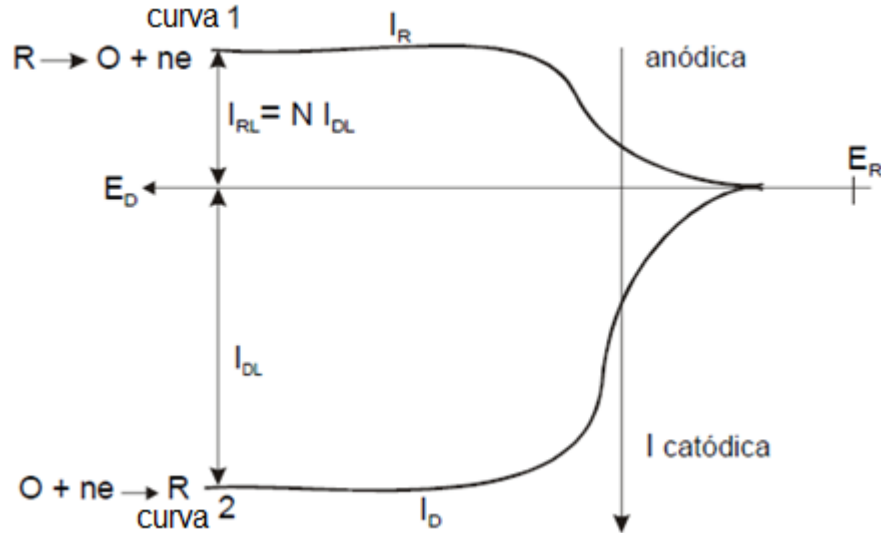


Figura 1.13 Voltamogramas obtenidos para un EDAR en un experimento de colección donde se genera un intermediario en forma reducida, la curva 1 representa la corriente de anillo I_R en función del potencial de disco E_D . La curva 2 muestra la corriente de disco contra el potencial del disco.

Este tipo de experimento permite la definición exacta del intervalo de potencial del electrodo de disco donde el intermediario se produce. En cada experimento, la velocidad de rotación es una variable independiente y ciertas funciones de los valores de corriente de disco, I_D y de anillo, I_R respecto a la frecuencia angular de rotación, ω , otorgan valiosa información acerca del mecanismo de reacción.

Debido a la forma de los contornos generados de la concentración de intermediarios, (Figura 1.12), no todas las especies formadas en el disco pueden alcanzar la superficie del anillo. Esto implica que algunos de los intermediarios formados en el disco sean dispersos hacia el seno de la solución, introduciendo el concepto de factor de colección en el anillo.

Una manera experimental confiable de determinar N , es empleando un par redox que presente una reacción óxido-reducción simple y se encuentran los valores de corriente de disco y anillo para emplear directamente la ecuación (1.21). Con este fin se han usado distintos pares como son: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Br}^- / \text{Br}_2$, y quinona/hidroquinona. Se ha señalado que es preferible el cálculo de N en forma experimental ya que este factor depende marcadamente de la separación entre disco y anillo ($r_2 - r_1$) la cual



generalmente no puede ser medida en forma teórica. Una buena correlación entre el valor teórico y el calculado experimentalmente habla de una buena construcción del electrodo de disco-anillo rotatorio. Este diseño hace posible una gran variedad de experimentos. Por ejemplo, un complejo puede ser oxidado en el disco y después reducirse de nuevo en el anillo al material de partida. Es fácil predecir cuales son las relaciones entre las corrientes anillo/disco si este proceso está totalmente controlado por el flujo de la solución. Al variar la velocidad de rotación es posible determinar el factor de colección.

El EDAR es una herramienta importante para caracterizar las propiedades electrocatalíticas de materiales usados en las celdas de combustible (CC). Por ejemplo, en una CC, la reducción de oxígeno en el cátodo a menudo es mejorada por un electrocatalizador compuesto de nanopartículas de platino ó paladio. Cuando el oxígeno se reduce usando un electrocatalizador, se puede producir un no deseado y dañino subproducto, el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno puede dañar los componentes internos de una celda de combustible PEM, por lo que los electrocatalizadores para la RRO están diseñados de tal manera que se limite la cantidad de peróxido formada a un 5% máximo en el potencial de operación de la celda de combustible. Una "colección de experimentos" EDAR se han utilizado para explorar las tendencias a la generación de peróxido en distintos electrocatalizadores. En este experimento, el disco está recubierto con una película delgada de electrocatalizador y ajustado a un barrido de potencial que reduce el oxígeno. Cualquier producto generado en el electrodo de disco pasa luego por delante del anillo. El potencial del anillo está ajustado para detectar el peróxido de hidrógeno que pudiera haber sido generado en el disco y lo oxida a oxígeno molecular nuevamente.

En general, la reducción del paso entre el diámetro exterior del disco y el diámetro del anillo interior permite sondear sistemas de cinética muy rápida. Un paso estrecho reduce el "tiempo de tránsito" necesario para que una especie intermedia generada en el disco alcance con éxito el anillo y sea detectada. Utilizando técnicas de mecanizado de precisión, es posible hacer pasos entre 0.1 y 0.5 milímetros, y se han creado pasos más estrechos utilizando técnicas a micro escala.

Es deseable para un EDAR que tenga una gran eficiencia de colección aunque sólo sea para asegurar que la señal de la corriente medida en el electrodo de anillo sea detectable. Por otra parte, es también deseable para un EDAR que tenga un pequeño tiempo de tránsito a fin de que los productos intermedios de corta vida (inestables) generados en el disco perduren el tiempo suficiente para ser detectados en el anillo. La elección de las dimensiones reales de un EDAR es a menudo un compromiso entre una gran eficiencia de colección o un tiempo de tránsito corto.



CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

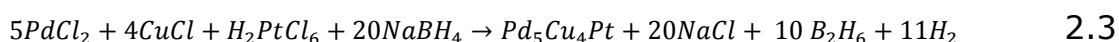
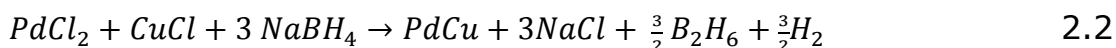
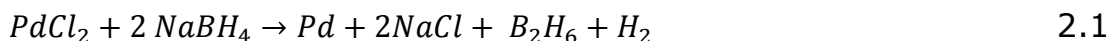


2.1. Síntesis de Materiales.

Estas muestras fueron sintetizadas en el CINVESTAV como parte de una tesis de doctorado [19] y en este trabajo se realizaron los estudios de electrodo de disco rotatorio y electrodo de disco anillo rotatorio para complementar la caracterización electroquímica.

2.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas.

Las nanopartículas metálicas fueron sintetizadas mediante la reducción química con NaBH_4 (Borohidruro de sodio) en THF (Tetrahidrofurano), utilizando una técnica previamente reportada en la literatura [3,4,19], según la estequiometría descrita en las ecuaciones 2.1, 2.2. y 2.3. Las sales precursoras (PdCl_2 Dicloruro de paladio), PtCl_2 (Dicloruro de platino) y CuCl_2 (Dicloruro de cobre) fueron disueltas en THF a agitación constante hasta asegurar la completa homogenización de la solución. Posteriormente, el NaBH_4 se agregó para reducir los iones metálicos, el cambio en el color de la solución inicial indica que se ha completado la reacción. El polvo obtenido se lavó con H_2O desionizada y acetona para eliminar los Na^+ y Cl^- . Los materiales obtenidos se secaron a $60\text{ }^\circ\text{C}$.



2.1.2 Síntesis de materiales Metal/Carbón.

Las nanopartículas metálicas fueron soportadas al 20% en peso sobre carbón Vulcan XRC-72 empleando una sonda ultrasónica. Brevemente, una suspensión que contenía las nanopartículas, carbón Vulcan, solución de etilenglicol y agua fue introducido en un reactor, la solución etilenglicol-agua fue burbujeadada con N_2 durante 15 minutos, previo a la sonicación. Posteriormente, la suspensión fue irradiada con ultrasonido (US) de alta intensidad (20 kHz, 750 watts) durante 1 hora; manteniendo el flujo de nitrógeno sobre la solución para evitar la formación de óxidos. El polvo resultante se lavó, filtró, secó y guardó en recipientes cerrados para su posterior caracterización.

En la Tabla 2.1 se describen las muestras analizadas y la nomenclatura que se manejará durante este trabajo.



Tabla 2.1 Catalizadores analizados

Catalizador	Descripción	Método de síntesis
M1	20%Pd/C	impregnación
M2	20%PdCu/C	impregnación
M3	20%Pd ₅ Cu ₄ Pt/C	impregnación

2.2. Caracterización física.

2.2.1 Difracción de Rayos X.

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica que proporciona información acerca de la composición química local en una muestra haciendo posible un mapeo espacial de los elementos que la componen, debido a que los electrones dispersados inelásticamente representan herramientas para el análisis químico en un microscopio electrónico. La DRX se basa en el hecho de que la interacción inelástica de los electrones incidentes con las muestras inicia una serie de procesos, característicos de la composición y estructura electrónica de cada material. Los electrones dispersados inelásticamente pierden parte de su energía en la muestra durante estos procesos, y la mayor parte de esta energía es convertida en rayos X característicos de cada elemento, los cuales son usados para análisis cuantitativos. La DRX se empleó para determinar la composición de las nano-partículas sintetizadas, así como para conocer la distribución de los metales en la superficie de cada electrocatalizador.

Para las mediciones se empleó un difractómetro Panalytical (X'Pert PRO) con radiación de Cu ($K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$), operado a 40 kV y 20 mA. El intervalo de medición analizado en 2θ fue de 20° a 100° . Los espectros obtenidos fueron analizados con el software MDI Jade 5.0 para determinar y comparar el tamaño promedio de los cristalitos.

2.2.2. Microscopia electrónica de Transmisión.

La microscopia electrónica de transmisión (MET) es una técnica fundamental que 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 microscopio de transmisión es un sistema de lentes electromagnéticas, con un arreglo parecido al de un microscopio óptico, pero en lugar de utilizar un haz de



luz, se aplica un haz de electrones generado por un filamento de tungsteno. Para interpretar la información de un patrón de difracción proporcionado por MET es importante especificar la longitud de cámara, L , como se observa en la Figura 2.1.

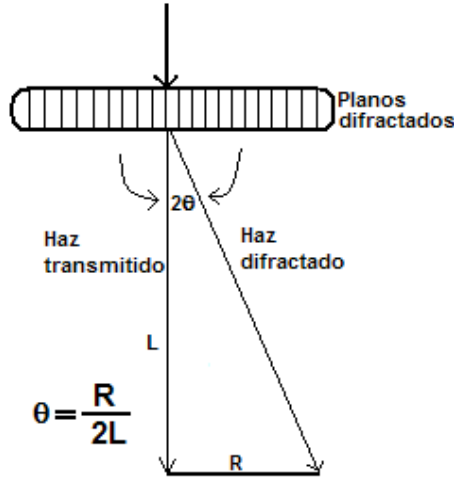


Figura 2.1 Simulación de los patrones de difracción obtenidos por MET.

La MET opera a altos voltajes y las muestras deben ser delgadas, puesto que la imagen se forma por los electrones que atraviesan el sistema. La resolución depende de la naturaleza y método de preparación de la muestra. La MET se empleó con el fin de determinar la morfología y el tamaño de las nano-partículas mono, bi y trimetálicas sintetizadas. Las imágenes MET fueron obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM-2010, Figura 2.2, operado a 200 kV y 100 μ A, con una longitud de cámara de 100 mm y operado a vacío 1×10^{-5} Pa.



Figura 2.2 Microscopio electrónico de barrido.



2.2.3 Área BET.

Se llevó a cabo la determinación del área superficial, conocida como área BET (método Brunauer-Emmett-Teller, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). La superficie específica es una propiedad de los sólidos la cual es la relación entre el área superficial total y la masa del sólido. La teoría en que se basa esta técnica es una extensión de la teoría de Langmuir, la cual establece que existe una monocapa molecular adsorbida sobre la superficie del sólido y esta es equivalente a su área.

Se llevaron a cabo las isotermas de adsorción/desorción de N_2 utilizando un equipo Micromeritics Instrument Corporation Gemini VII 2390 V1.03 (V1.03 t), Figura 2.3. Las isotermas representan la cantidad de N_2 adsorbido como función de la presión relativa a 77 K y el área superficial específica fue calculada mediante la ecuación BET.



Figura 2.3 Micromeritics Instrument Corporation Gemini VII 2390 V1.03

2.3 Caracterización electroquímica

2.3.1 Preparación de electrodos de trabajo.

Como electrodo de trabajo para las pruebas de Voltamperometría cíclica (VC) y electrodo de disco rotatorio (EDR) se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo de 0.196 cm^2 de área geométrica con un soporte de teflón, Figura 2.4.



Figura 2.4 Electrodo de trabajo.

Se trata la superficie del carbón vítreo expuesta con una lija #600, hasta lograr una superficie plana junto con el soporte de teflón, para que la película delgada de tinta se adhiera al carbón vítreo, posteriormente se limpia la superficie con alcohol etílico para quitar impurezas que se encuentren en la superficie. El electrodo de trabajo consta de una base de acero inoxidable que hace contacto con una flecha giratoria, la cual está conectada al potencióstato.

Las tintas catalíticas se prepararon de acuerdo al siguiente procedimiento:

- a) En un vial se pesó 1 mg de catalizador, se añadieron 60 μL de alcohol etílico como diluyente y 8 μL de Nafión[®] líquido (5% peso de etanol) como adherente para el electrodo de película delgada.
- b) El vial con la mezcla se homogenizó en un baño de ultrasonido, durante 15 minutos hasta formar una suspensión uniforme denominada "tinta catalítica". Se utilizó un ultrasonido modelo BRANSON 1510 Figura 2.5.



Figura 2.5 Ultrasonido.



- c) De la tinta catalítica se tomaron 8 μL con una micropipeta y se depositaron en el centro del electrodo abarcando toda el área geométrica del carbón vítreo, dando una carga metálica de $0.123 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.
- d) Se dejó secar la tinta a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta observar una película delgada homogénea en la superficie, no se deben observar grietas, ni cúmulos, ni agregados heterogéneos, ni zonas descubiertas de carbón vítreo. Si se presenta cualquiera de estas características se debe preparar nuevamente el electrodo.
- e) Antes de acoplar el electrodo de trabajo en la flecha del EDR se agregan unas gotas de agua destilada sobre la superficie de la película de tinta, para verificar que la capa delgada no se desprenda y este húmeda para evitar la formación de burbujas sobre dicha superficie, cuando tenga contacto con el electrolito. Así, el electrodo queda listo para utilizarse en las pruebas electroquímicas.

En los estudios de electrodo de disco- anillo rotatorio (EDAR) se utilizó un electrodo comercial MT28 Pine con disco de carbón vítreo de 4.57 mm de diámetro y anillo de platino de 4.93 mm de diámetro interno y 5.38 mm de diámetro externo, con factor de colección nominal teórico de 0.22, Figura 2.6.

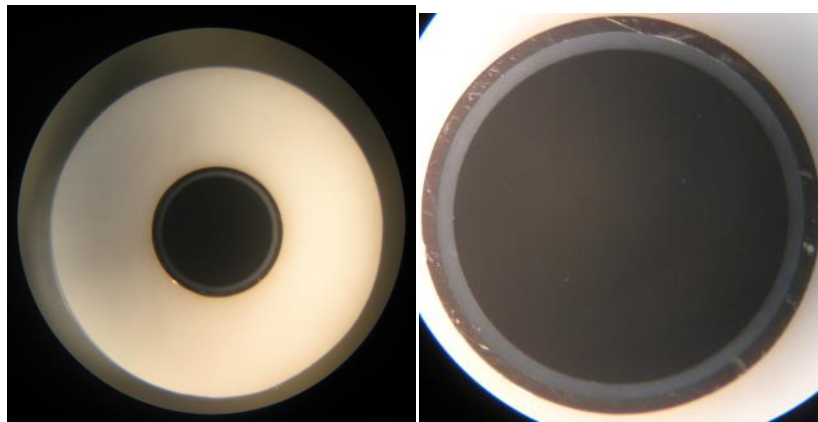


Figura 2.6 (a) Electrodo para EDAR.

En una primera etapa las tintas catalíticas para el EDAR se prepararon siguiendo el procedimiento que se describe a continuación, según lo reportado en trabajos previos [20]

- a) Se preparó una tinta catalítica con 1mg del catalizador, 100 μL de alcohol etílico como disolvente, 100 μL de agua destilada como dispersante y 14 μL de Nafion® líquido (5% w en alcohol etílico) para que el catalizador se fije en la superficie del electrodo. La tinta se homogenizó por 15 min en un baño de ultrasonido.



- b) Se depositaron 8 μL de la tinta en la superficie del carbón vítreo, dando una carga metálica de $0.039 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se debe tener cuidado de no depositar la tinta sobre la superficie del anillo de platino ó sobre el anillo de teflón, que separa el disco de grafito y el anillo de platino.
- c) Fue necesario dejar secar la tinta depositada sobre el electrodo a temperatura ambiente por 45 min antes de ser usado como electrodo de trabajo.

Como los resultados no fueron adecuados por las características de los catalizadores, en una segunda etapa los electrodos para EDAR se prepararon con el siguiente procedimiento como se reporta en la literatura [21]:

- a) Se preparó una tinta catalítica con 5mg del catalizador y 1ml de alcohol etílico.
- b) La tinta se homogenizó por 15 min en un baño de ultrasonido.
- c) En otro vial se preparó una mezcla con $10\mu\text{l}$ de Nafion[®] y $990 \mu\text{l}$ de alcohol etílico.
- d) Se depositaron $7\mu\text{L}$ de la tinta en la superficie del carbón vítreo, dando una carga metálica de $0.036 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Cuidar que no depositar la tinta sobre la superficie del anillo de platino y el anillo de teflón
- e) Se dejó secar la tinta depositada sobre la superficie del carbón vítreo a temperatura ambiente por 20 min y se agregan $5\mu\text{L}$ de la mezcla de Nafion[®] y alcohol sobre la tinta catalítica depositada en el carbón vítreo.
- f) Se dejó secar la capa de Nafion[®] líquido depositada sobre el electrodo a temperatura ambiente por 20 min. Antes de ser usado como electrodo de trabajo

2.3.2 Montaje electroquímico.

Con el objetivo de realizar la caracterización de las respuesta electroquímica de los catalizadores analizados, se utilizó una celda de tres electrodos, Figura 2.7, el electrodo de referencia fue de sulfatos ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M, $E=0.680 \text{ V}/\text{ENH}$), como contraelectrodo una malla de platino con un área superficial mayor a 10 cm^2 y el electrodo de trabajo fue de carbón vítreo, preparado como se indicó en la apartado 2.3.1, el electrodo fue de película delgada, para simular las condiciones presentes en una celda de combustible. Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo.

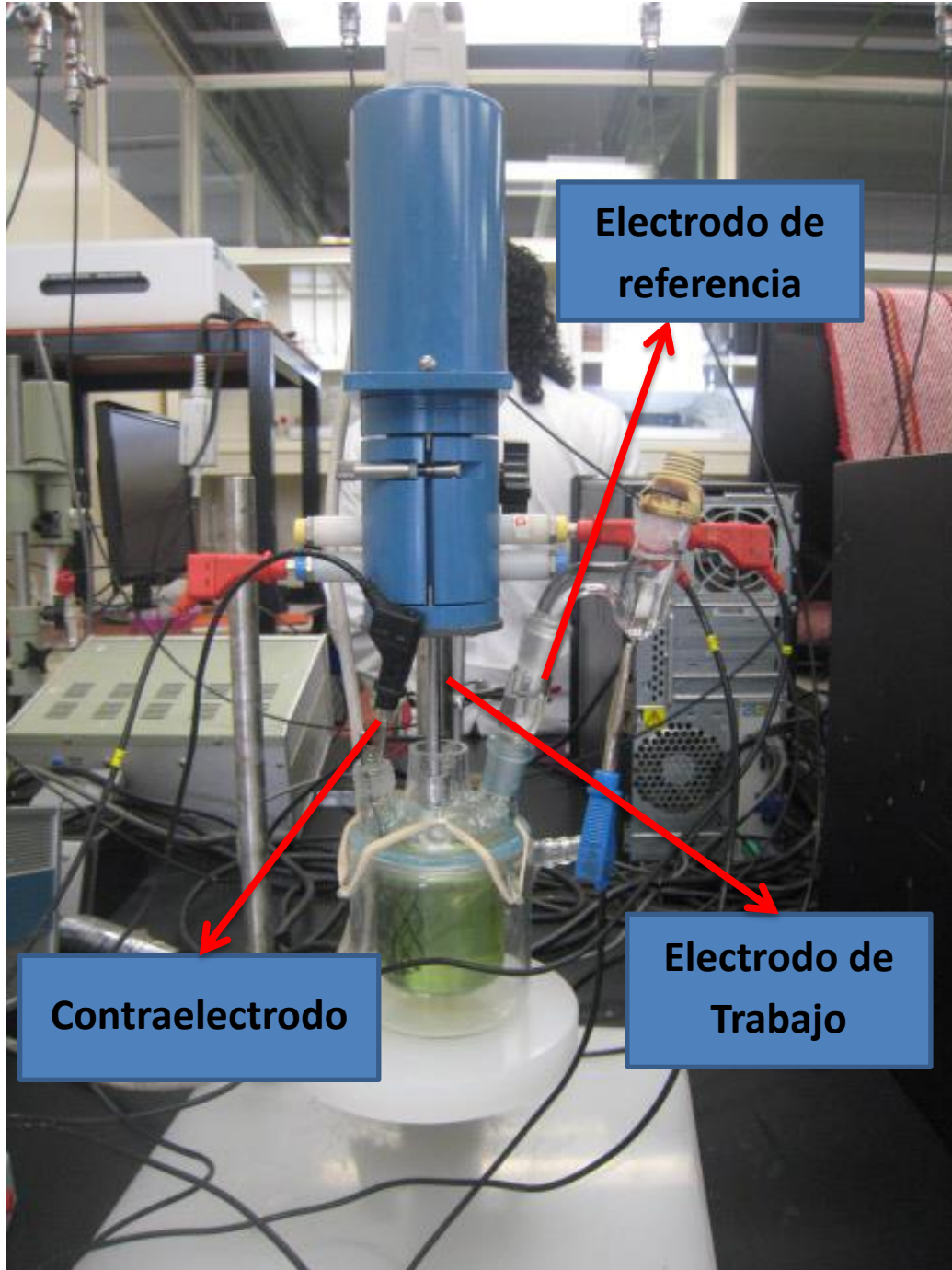


Figura 2.7. Celda de tres electrodos.

El electrolito empleado fue una solución 0.5M de H_2SO_4 preparada con agua destilada. Las características i-E fueron obtenidas en un potenciostato-galvanostato Autolab Diferencia Electrometer Amplifier PGSTAT12/30/302, Figura 2.8; las mediciones se registraron en un software GPES Manager para su análisis.



Figura 2.8. Imagen del Potensiostato-galvanostatoAutolab

2.3.3 Voltamperometría cíclica.

Previo a los estudios de Voltamperometría lineal se emplea la técnica de Voltamperometría cíclica, la cual tiene como finalidad activar el electrodo de trabajo, eliminar óxidos superficiales y oxígeno adsorbido durante la preparación del electrodo. El proceso de reducción-oxidación de la superficie aumenta las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Esta técnica además de activar la superficie de los catalizadores también se utilizó para analizar las señales características de óxido-reducción que se llevan a cabo en ciertos metales, como el paladio que se está estudiando en este trabajo. Finalmente se utilizó para determinar el área activa por la técnica de oxidación de CO.

La Figura 2.9 muestra los parámetros más importantes que se introducen en el software para llevar a cabo la Voltamperometría cíclica, los cuales son:

- El potencial a circuito abierto (Startpotential), es el voltaje experimental que se observa cuando la corriente es cero.
- Potencial superior para invertir el barrido (Firstvertexpotential, V).
- Potencial inferior para invertir el barrido (Secondvertexpotential, V).
- El número de ciclos que se realizarán en el experimento (Number of scan).
- La velocidad a la cual se llevará el barrido (Scanrate).

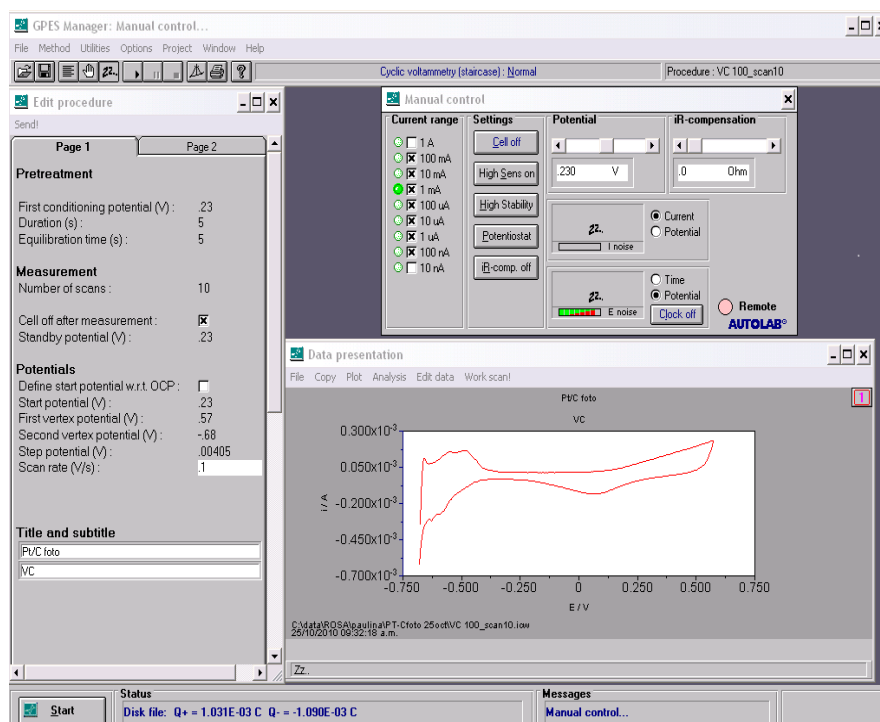


Figura 2.9 Condiciones de la Voltamperometría Cíclica.

Para efectuar la activación y análisis de señales se realizaron los siguientes pasos:

- Se burbujeó argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min.
- Se fijaron los parámetros experimentales en el software del equipo para esta técnica, Figura 2.9, los potenciales de esta figura están referidos al electrodo de sulfatos ($E=0.680\text{V}/\text{ENH}$).
- Se llevaron a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de 0 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} para limpiar el electrodo y 2 barridos a una velocidad de 50 mV s^{-1} , en el mismo rango de potencial para analizar los procesos de oxido-reducción que ocurren en la superficie del electrodo.

Para determinar el área activa por oxidación de CO se realizaron los siguientes pasos:

- Después de la activación del electrodo, se burbujeó CO durante 10 min a un potencial de 0.05 V, para que se adsorba una monocapa de CO sobre el electrodo.
- Se programan dos ciclos, el primer ciclo en un intervalo de potencial de -0.1 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de 5 mV s^{-1} . En el segundo ciclo se realizó el barrido de -0.05 V a 1.2 V (ENH) a la misma velocidad. La primera Voltamperometría cíclica electro-óxida el CO adsorbido (Stripping) y la segunda Voltamperometría muestra si todo



el CO adsorbido se óxido, con esto se determina si estuvo bien realizado el experimento, Figura 2.10.

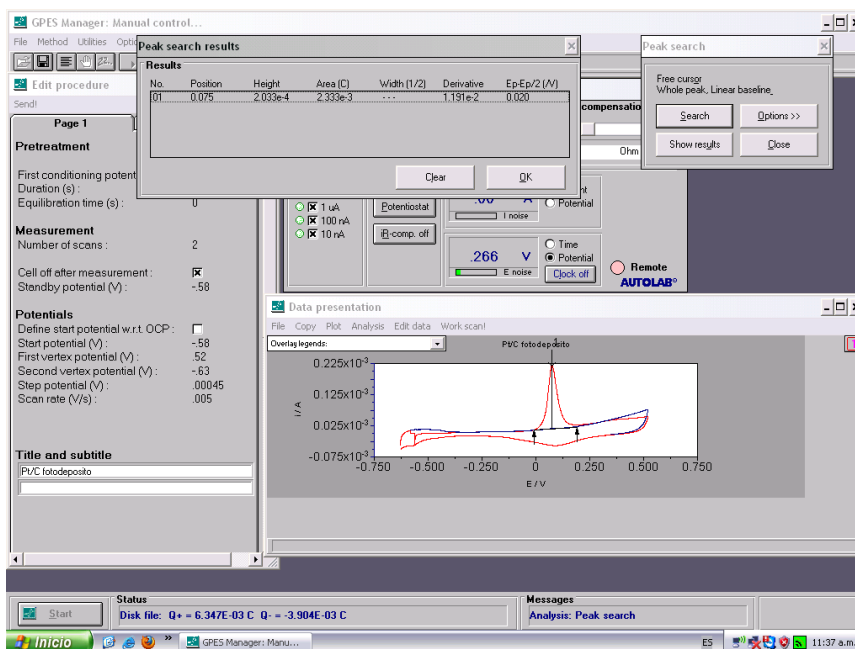


Figura 2.10 Condiciones para determinar el área activa por CO stripping

El área superficial electroquímicamente activa se calculó mediante el mismo software, asumiendo una monocapa de CO adsorbido de forma lineal y teniendo en cuenta que la carga necesaria para su oxidación es de $420 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La pantalla que se muestra en la figura 2.10 muestra los parámetros tomados en cuenta para realizar la Voltamperometría cíclica y determinar el CO stripping, también en esta misma imagen se observa la ventana que da el cálculo del área electroquímicamente activa del electrodo preparado. El pico que se observa en el primer ciclo del voltamperograma representa la cantidad de CO adsorbido por la superficie del electrodo, o lo que es equivalente el área activa de la superficie del electrocatalizador que se colocó en el electrodo de trabajo.

2.3.4 Técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

Una vez activado el electrodo se realizan Voltamperometrías lineales a diferentes velocidades de rotación para el estudio de la RRO.

La Figura 2.11 muestra los parámetros más importantes que se introducen en el software para llevar a cabo la Voltamperometría lineal, en esta figura los potenciales están reportados respecto al electrodo de sulfatos.

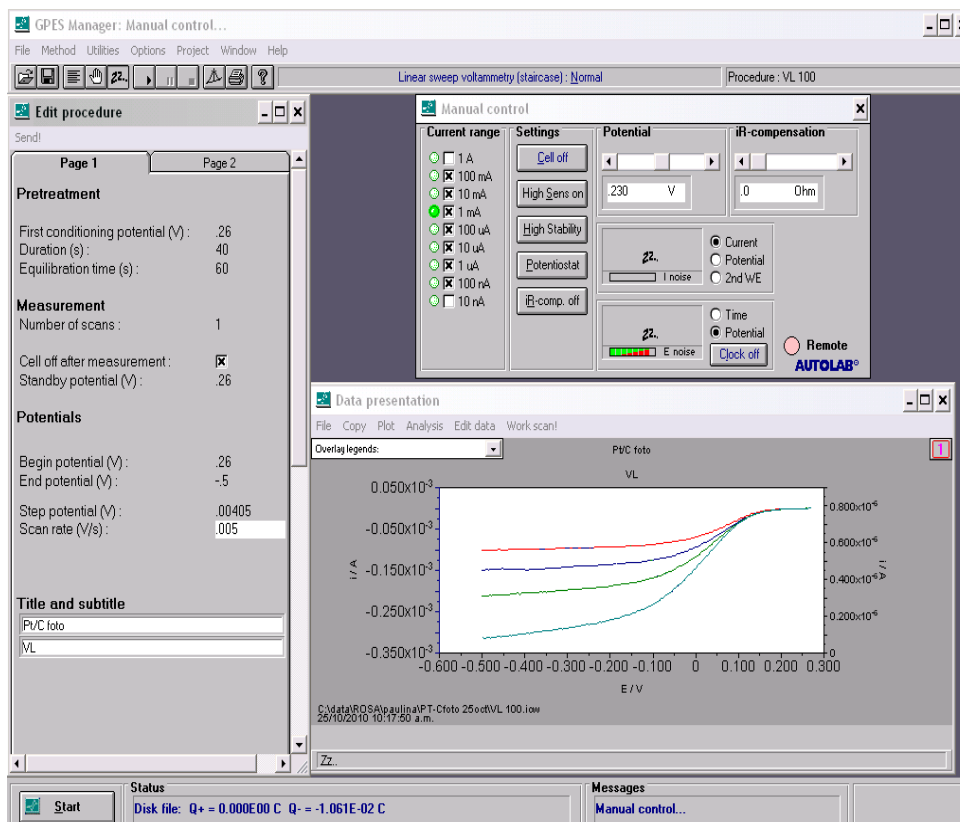


Figura 2.11. Voltamperometría Lineal para EDR a distintas velocidades de rotación

- Potencial a circuito abierto, E_{ca} (Begin potential), en esta técnica el E_{ca} es un parámetro muy importante, se debe monitorear y verificar en cada corrida experimental de Voltamperometría lineal a las distintas velocidades de rotación del electrodo, se analiza si es estable y el tiempo que tarda en alcanzar el valor esperado, también se debe anotar que siempre alcance el mismo valor, si entre cada corrida no se alcanza el voltaje de la primera corrida es un indicador de inestabilidad del catalizador.
- Potencial final (Stop potential).
- La velocidad a la cual se llevará el barrido (Scanrate).

La metodología seguida para realizar las pruebas de EDR fue la siguiente:

a) La solución electrolítica fue burbujeada con oxígeno por 15 minutos para saturar la solución electrolítica, hasta alcanzar un potencial a circuito abierto estable.

- Se seleccionó la técnica de Voltamperometría lineal.



- La velocidad de barrido fue de 5 mVs^{-1} .
- El intervalo de potencial utilizado fue del potencial a circuito abierto a un potencial de 0.18 V (ENH), en la figura 2.12 los potenciales están reportados respecto al electrodo de sulfatos.
- Las velocidades de rotación utilizadas para las corridas de los diferentes experimentos fueron: 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, iniciando del valor mayor al valor menor, posteriormente se realiza otra corrida de la menor velocidad de rotación hacia la mayor.
- Entre cada barrido se permite al sistema alcanzar el E_{ca} inicial, se burbujea con oxígeno la solución electrolítica, una vez alcanzado el potencial a circuito abierto inicial el flujo de oxígeno es retirado de la solución, pero se queda en la parte superior de la celda electroquímica para asegurar la saturación de oxígeno en el sistema y se inicia el experimento.

2.3.5 Técnica de Electrodo de Disco Anillo Rotatorio (EDAR).

Después de la activación, se burbujeó oxígeno durante 10 min hasta alcanzar un potencial a circuito abierto estable (E_{ca}), posteriormente el electrodo de trabajo se colocó en rotación y se realizó un barrido catódico a 5 mV/s , en un rango de potencial de circuito abierto hasta 0.2 V , el potencial del anillo de platino se mantuvo a 1.4 V/ENH .

Los experimentos de EDAR, se realizaron en dos etapas, en la primera se utilizaron velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, pero las respuestas no fueron adecuadas. En la segunda etapa se utilizaron velocidades de rotación del electrodo de 20, 30, 50, 70 y 80 rpm, con estas velocidades se obtuvo la respuesta característica de EDAR. Para obtener el factor de colección experimental se utilizó el par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, de una solución de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.005 M en K_2SO_4 0.1 M . Primeramente, en el disco se dio una activación realizando 10 barridos cíclicos en un intervalo de potencial de 1.18 V a 0.78 V (ENH), observando que la respuesta característica del sistema reversible fuera estable. La Voltamperometría lineal se aplicó entre 0.68 y 0.18 V (ENH), el anillo se mantuvo a un potencial de 1 V (ENH), las velocidades de rotación del electrodo fueron 20, 30, 50, 70 y 80 rpm. En la Figura 2.12 se muestran los parámetros del anillo y se ejemplifican los resultados obtenidos utilizando la técnica de EDAR en el laboratorio.

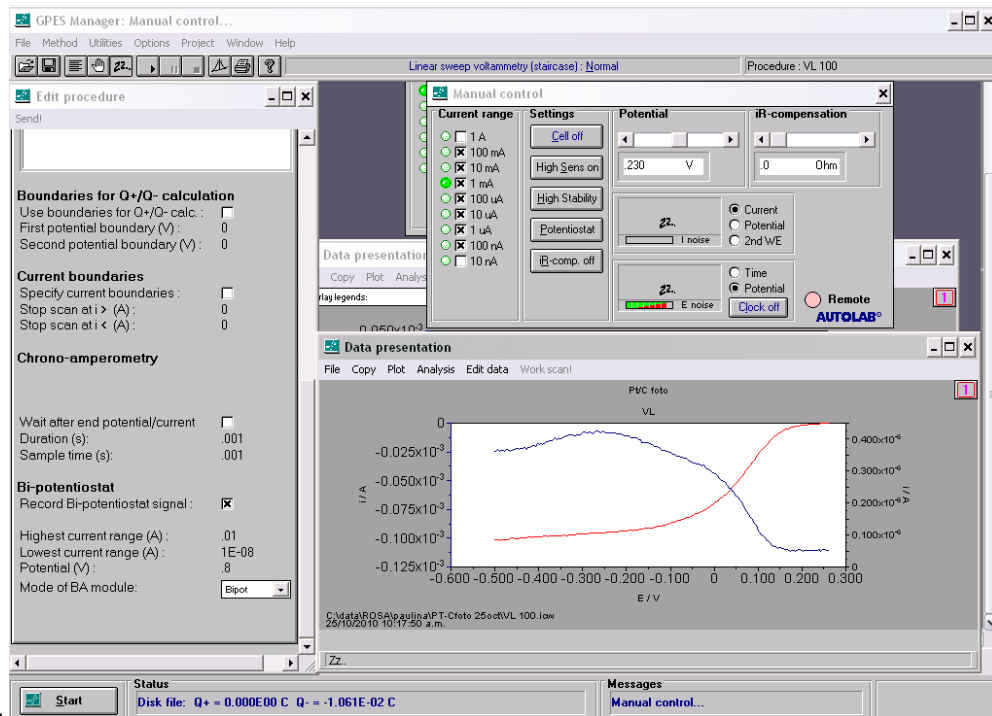


Figura 2.12 Voltamperometría lineal para EDAR a una velocidad de rotación.



CAPÍTULO III

ANÁLISIS

DE

RESULTADOS



3.1 Caracterización Física.

La caracterización física de los materiales es muy importante ya que en conjunto con la caracterización electroquímica pueden mejorar los métodos de síntesis y obtener mejores catalizadores, en este caso para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y su aplicación en celdas de combustible.

3.1.1 Difracción de Rayos X.

La Figura 3.1. muestra los patrones de difracción de rayos X, la (curva a) (Pd/C) presenta los picos de difracción en las caras cristalográficas (111), (200), (220), (311) y (222) en 40° , 46° , 66° , 83° y 87° respectivamente, los cuales son característicos de la fase cristalina hexagonal (fcc, cubica centrada en las caras) del paladio (JCPD tarjeta 65-2867) [22-23].

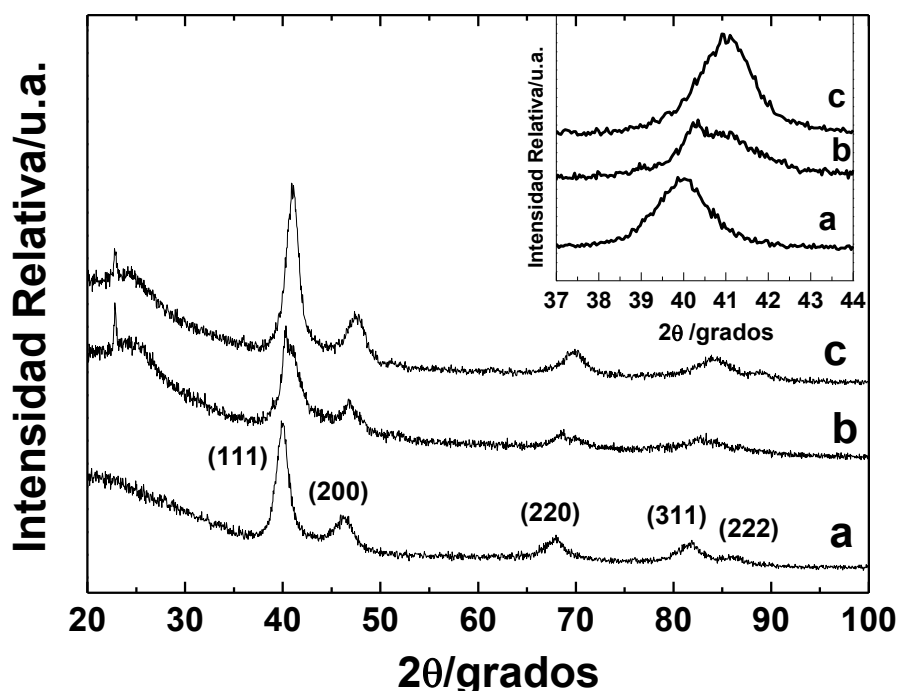


Figura 3.1. DRX de Pd/C (a), PdCu/C (b) y Pd₅Cu₄Pt/C (c)

En las muestras de PdCu/C (curva b) y Pd₅Cu₄Pt/C (curva c), se indican las fases del Cu y Pt (JCPD cards 04-0836 y 65-2868, respectivamente), se observa que los picos no corresponden a ninguna de estas fases, lo que indica la formación de partículas bi y trimetálicas. Los picos de difracción son anchos lo que revela la presencia de partículas de tamaño nanométrico y una solución sólida donde los átomos de cobre y/o platino se encuentran dentro de la estructura cristalina del paladio de manera homogénea, que se formó durante la síntesis [24]. Se observa que la



adición de un segundo y tercer metal disminuye el tamaño de partícula, evidenciado por un aumento en el ancho de los picos principales.

Los espectros obtenidos fueron analizados con el software Topas Academic® para determinar y comparar el tamaño promedio de los cristalitas y el porcentaje de cristalinidad. El software realiza una deconvolución del patrón de difracción y estima el tamaño de cristalito a través de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{\kappa\lambda}{b\cos\theta} \quad 3.1$$

Conocida como ecuación de Scherrer, donde t es el tamaño de cristalito, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo donde se localiza el pico de difracción, κ es un factor de forma del cristal (se considera con un valor de 0.9 a 1.0) y b es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. La determinación del porcentaje de cristalinidad se realizó por el método de grado de cristalinidad (DOC, por sus siglas en inglés) éste consiste en calcular el área de las fases amorfa y cristalina para después con la ecuación 3.2 determinar el porcentaje de cristalinidad, basado en que la fase cristalina comprende la suma de todas las áreas que no están marcadas como amorfas y viceversa.

$$DOC = \frac{\text{Área Cristalina}}{\text{Área Cristalina} + \text{Área Amorfa}} \quad 3.2$$

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.1. Se confirma que los tres materiales tienen tamaños de cristalito de orden nanométrico (menores a 5 nm) y que el Pd es el de mayor tamaño, así como, que la adición del Cu y Pt producen una disminución en el tamaño. Respecto al porcentaje de cristalinidad se aprecia que todos los materiales tienen valores cercanos y son policristalinos con fases amorfas y cristalinas[19].

Tabla 3.1. *Parámetros estructurales de los patrones de DRX.*

Electrocatalizador	Cristalinidad / %	Tamaño de cristalito / nm
Pd/C	66.45	4.43
PdCu/C	52.26	3.95
Pd₅Cu₄Pt/C	56.52	2.34



3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

Con la finalidad de estudiar la forma, tamaño y estructura de las nanopartículas, se emplea la microscopia electrónica de transmisión (MET). La resolución depende de la naturaleza y método de preparación de la muestra. Los microscopios de transmisión hacen posible la obtención de patrones de difracción, los cuales proveen información sobre la estructura cristalina de los materiales bajo estudio. En este trabajo la MET se empleó con el fin de determinar la morfología y el tamaño de las nano-partículas mono, bi y trimetálicas sintetizadas por reducción química [25].

En las Figuras 3.2, 3.3 y 3.4 se muestran las micrografías de las nanopartículas (NP) analizadas, se observan aglomerados de algunas centenas de nanómetros constituidos por partículas esféricas de hasta decenas de nm en tamaño. También se observa que el paladio (Figura 3.2) forma los aglomerados de mayor tamaño hasta 200 nm, en la parte del inserto de la figura 3.2 se presenta el patrón de difracción de electrones típico para un material policristalino que consiste en cuatro anillos concéntricos difusos centrados en un punto central brillante, el cual representa los electrones no difractados, asociados a los planos de reflexión (111), (200), (220) y (311), característicos de la estructura cristalina fcc del Pd. Debido a que los granos en un material policristalino están orientados aleatoriamente, los puntos de difracción dan la apariencia de anillos continuos, si muchos granos caen dentro de la trayectoria del haz de electrones [4], este resultado concuerda con lo determinado en el patrón de DRX.

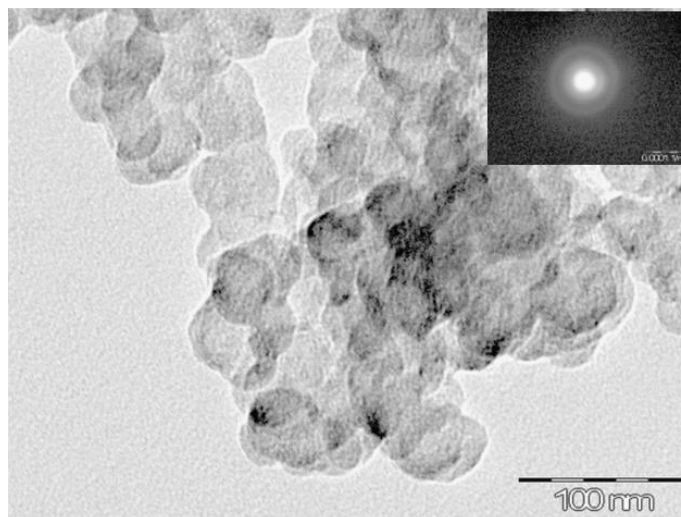


Figura 3.2. Imagen TEM de Pd/C y patrón de difracción de electrones.

La micrografía del PdCu/C se muestra en la figura 3.3., se aprecia que las partículas que constituyen los aglomerados tienen forma esférica con diámetros cercanos a los 15 nm, las de mayor tamaño. El patrón de difracción electrónica (recuadro negro dentro de la Figura 3.3.) indica que al igual que el paladio se trata de un electrocatalizador policristalino.

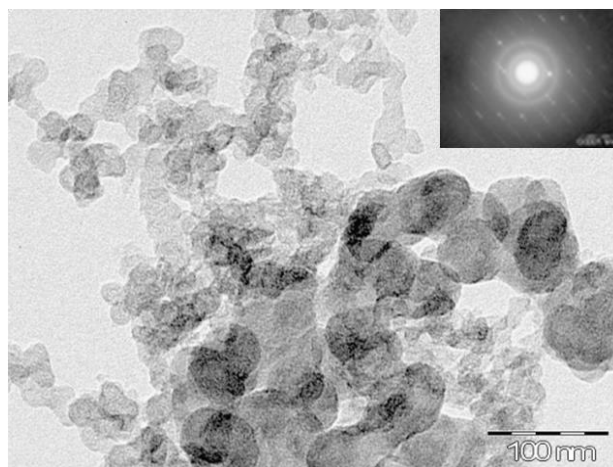


Figura 3.3. Imagen TEM de PdCu/C y patrón de difracción de electrones.

En la Figura 3.4 se presenta la imagen TEM del Pd₅Cu₄Pt/C, se observan resultados parecidos a los otros dos electrocatalizadores, la formación de aglomerados de alrededor de 50 nm conformados por partículas de menor tamaño. En el recuadro se aprecia el patrón de difracción de electrones que muestra que este electrocatalizador también es policristalino como los dos anteriores y corresponde a lo determinado mediante la DRX; esto es atribuible al método de síntesis.

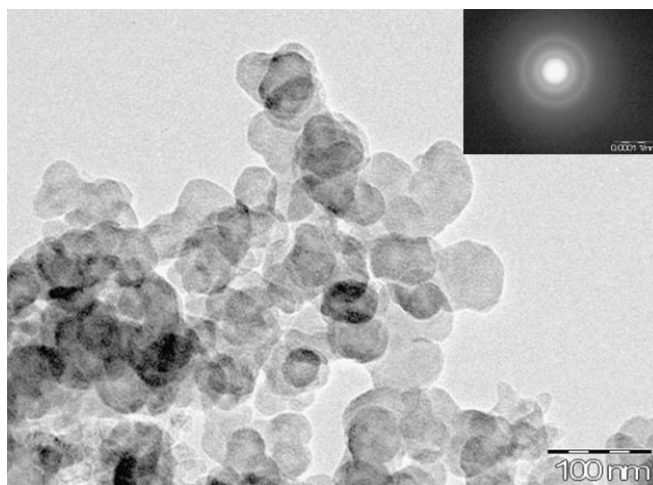


Figura 3.4. Imagen TEM del Pd₅Cu₄Pt/C y patrón de difracción de electrones.

3.3. Caracterización Electroquímica.

Se caracterizaron las muestras de Pd/C, PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C electroquímicamente para obtener los parámetros cinéticos y determinar cómo influye la integración de un segundo ó tercer metal en la actividad catalítica del material en la reacción de reducción oxígeno.



3.3.1. Voltamperometría cíclica.

La Figura 3.5 muestra las voltamperometrías cíclicas (VC) a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} obtenidas durante la activación de los compuestos de paladio-carbono (Pd/C), paladio-cobre-carbono PdCu/C y paladio-cobre-platino ($\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt/C}$).

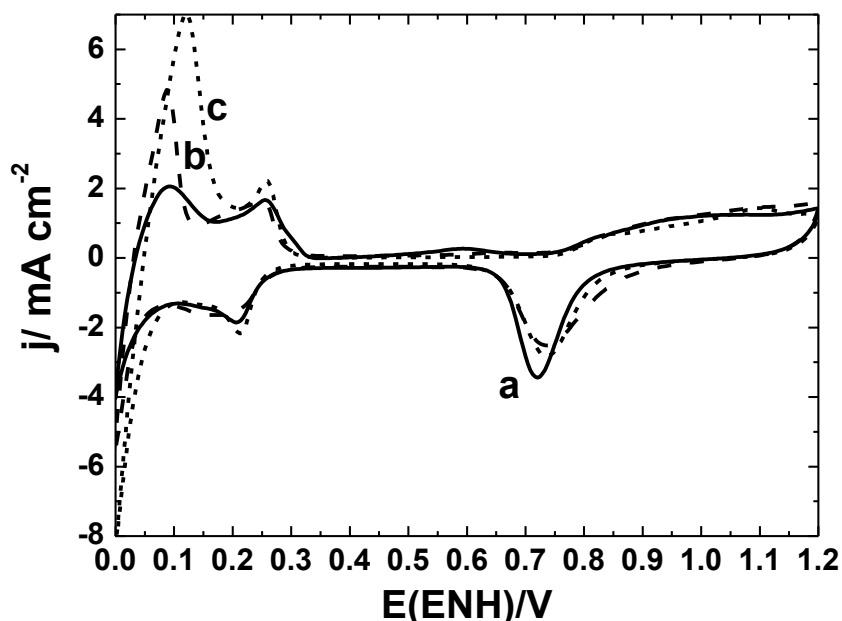


Figura 3.5. Perfiles j - E , de los materiales base paladio, en una solución 0.5M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} de Pd/C (a), PdCu/C (b) y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt/C}$ (c).

Los resultados de la figura 3.5 presentan el comportamiento electroquímico característico de los compuestos de paladio [5-8], hacia el barrido anódico los picos atribuidos a la desorción de protones es evidente entre 0.05 - 0.3 V/ENH , el Pd/C presenta señales hasta de 2 mAcm^{-2} , mientras que el material PdCu/C presenta una mayor densidad de corriente seguido por el material $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt/C}$, este comportamiento está asociado al menor tamaño de partícula del catalizador bi y tri metálico, lo que genera más sitios de adsorción. La zona capacitiva en los tres materiales se encuentra entre 0.3 y 0.6 V/ENH mostrando un comportamiento similar, lo que indica que existe la misma actividad interfacial y regenerabilidad de la superficie en todos los electrodos de trabajo y que estos fueron preparados en las mismas condiciones. Por otro lado, la formación de óxidos de los compuestos de paladio ocurre a partir de 0.7 V/ENH hasta 1.2 V/ENH , a potenciales arriba de 1.5 comienza la reacción de evolución de oxígeno, en esta caso no se llega a este potencial para no dañar los catalizadores. Durante el barrido catódico el material de Pd/C exhibe la reducción de los óxidos formados comenzando aproximadamente a un potencial de 0.85 V/ENH , centrando la señal a máxima densidad de corriente en 0.72 V/ENH , aunque este material



presenta un ligero aumento en la densidad de corriente, el material PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C presentan un desplazamiento del máximo de corriente a potenciales más positivos, cercanos a 0.75 V/ENH en cada uno de estos materiales, sugiriendo que la energía necesaria para que ocurra el proceso de reducción de óxidos es menor en los materiales bi y tri metálicos. A un potencial, menor de 0.3V está la zona de adsorción de protones-absorción de hidrogeno, en esta zona se observa un comportamiento similar en todos los electrodos. Es importante destacar que la característica del paladio de adsorber y absorber protones e hidrógeno genera que en el intervalo de potencial de 0 y 0.3 V/ENH no sea simétrica la desorción [14,26,27].

3.3.2 Calculo del área activa.

Con el propósito de determinar los sitios activos de los electrodos base paladio, se realizaron experimentos de adsorción y oxidación de monóxido de carbono (CO), en los que se burbujeó CO en la solución y se polarizó el electrodo para que se forme una monocapa de monóxido de carbono adsorbido (CO_{ads}), posteriormente durante el barrido anódico el CO_{ads} se oxida a CO₂ (ecuación 3.3) el cual sufre un proceso de desorción de la superficie del electrodo [28]. La Figura 3.6 muestra la Voltamperometría cíclica del electrodo de Pd/C en H₂SO₄ (0.5M). Cabe mencionar que para compuestos de paladio, como se mencionó anteriormente no se puede utilizar la zona de adsorción-desorción de protones para el cálculo del área activa, porque existe también el fenómeno de absorción.

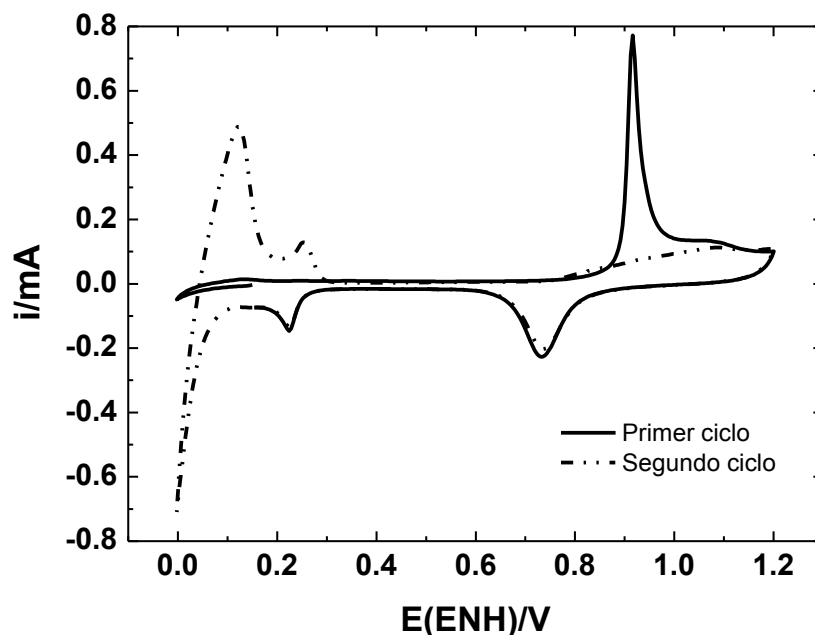
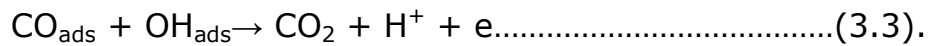


Figura 3.6. Experimento de adsorción-oxidación del CO sobre el electrodo de Pd/C, en 0.5M de H₂SO₄ a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹.



En el primer ciclo es evidente que el barrido de potencial comienza en 0.18 V/ENH, donde el electrodo fue polarizado y ocurrió la adsorción del CO; durante el barrido anódico se observa el pico atribuido a la oxidación del CO_{ads} , en el segundo ciclo no se observa el pico de oxidación y se presenta el comportamiento electroquímico característico de la activación del Pd como fue descrito anteriormente, esto verifica que todas las moléculas de CO se oxidaron y desorbieron del electrodo durante el primer ciclo 1 [29].



La Figura 3.7 exhibe los resultados de oxidación del CO_{ads} en los diferentes electrodos, para el Pd/C el proceso anódico ocurre cercano a 0.92 V/ENH, mientras que en los electrodos de PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C el potencial de oxidación se desplaza a potenciales más catódicos aproximadamente 15 mV. Este comportamiento indica que en los materiales bimetálicos y trimetálicos es necesaria menos energía para poder realizar el proceso de oxidación, el área bajo la curva de la oxidación del CO está asociada al área activa, la cual puede ser relacionada directamente con los sitios activos del electrodo en los que se llevan a cabo los procesos farádicos, en la tabla 3.2 se resumen y analizan los resultados [30].

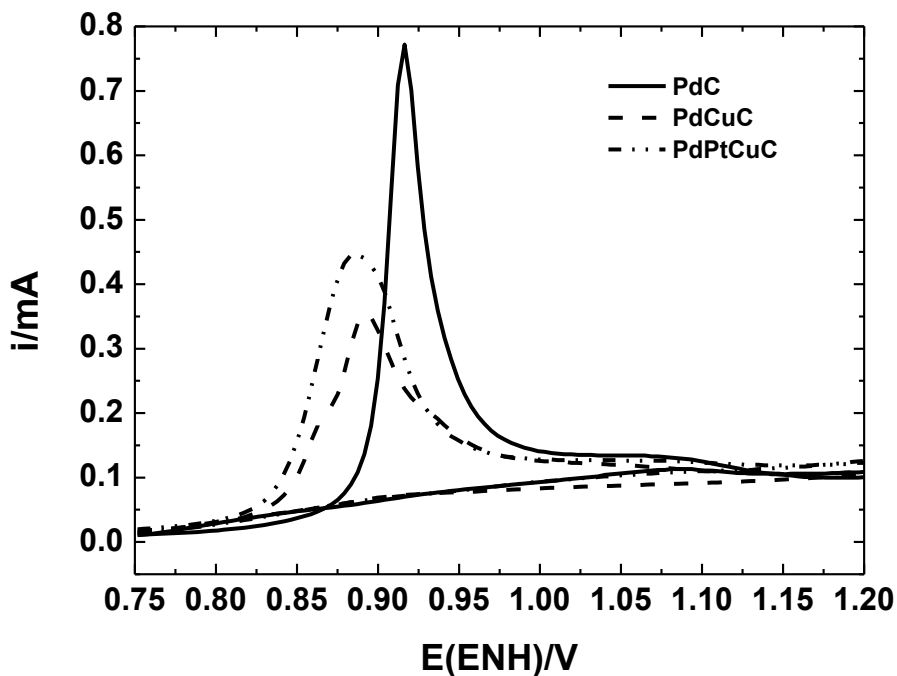


Figura 3.7. Experimento de adsorción-oxidación del CO sobre el electrodo de materiales base paladio, en una solución 0.5M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .



3.3.3. Técnica de Electrodo Disco Rotatorio (EDR).

La Figura 3.8, muestra las curvas de polarización catódica del material Pd/C a diferentes velocidades de barrido, los experimentos se realizaron en H_2SO_4 0.5M saturado de oxígeno a $25^\circ C$. Primeramente se observa que el potencial a circuito abierto (E_{ca}) está alrededor de 0.87V/ENH, varía entre cada corrida y es ligeramente menor de 0.9 V/ENH, potencial esperado para un electrodo de paladio, esto da un indicio de cierta inestabilidad del material. La zona de transferencia de carga, donde la corriente es independiente de la velocidad de barrido, abarca un pequeño intervalo de potencial entre 0.82 a 0.86V/ENH; entre 0.2 y 0.78 V/ENH se exhibe la zona de control difusional o transporte de masa, donde la corriente depende de la velocidad de barrido, no se alcanzan mesetas completamente horizontales, lo que indica que siempre existe una contribución de la transferencia de carga en la velocidad de reacción, provocada por una lenta transferencia de electrones, pero existe una clara diferencia en la densidad de corriente entre cada velocidad de rotación. La densidad de corriente alcanzada a 1600 rpm es de 2.8 mA cm^{-2} . La zona mixta, donde los fenómenos de transferencia de carga y transporte de masa ocurren al mismo tiempo, se ubica entre los potenciales de 0.78 a 0.82V/ENH, en esta muestra la zona mixta abarca un gran intervalo de potencial, lo que indica una cinética lenta de la RRO sobre este material [31].

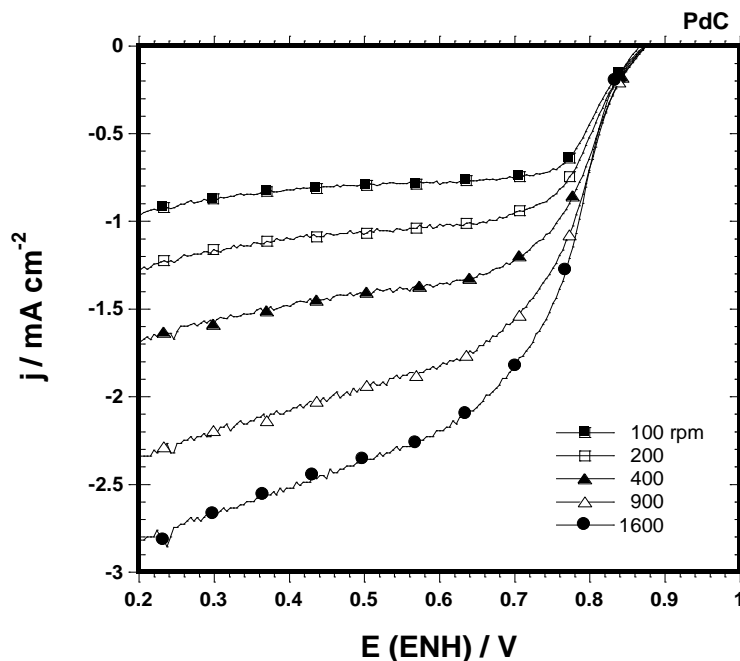


Figura 3.8. Polarización catódica de Pd/C a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.5M de H_2SO_4 saturada de oxígeno a 5 mV s^{-1}

Para el material bimetálico PdCu/C, Figura 3.9, primeramente se observa que el E_{ca} es de 0.9V/ENH, mas alto que la muestra anterior, además



entre cada corrida se alcanza el mismo valor, lo que indica estabilidad en el material. En segundo lugar se observa la zona de transferencia de carga, entre 0.8 y 0.9V/ENH, el intervalo de potencial de esta zona es mayor que el analizado en la muestra de Pd/C, lo que indica una mejor estabilidad y mejor control de la experimentación, así como una cinética más rápida. En tercer lugar la zona mixta se encuentra en un intervalo de potencial de 0.6 a 0.8V/ENH. Finalmente la zona de transporte de masa se observa entre 0.2 a 0.6 V/ENH, donde se alcanzan mesetas más horizontales y en cada velocidad de rotación están bien definidas, la densidad de corriente de reducción es de 2.82mA cm^{-2} a 1600 rpm, ligeramente mayor a la observada en el electrodo de Pd/C. Mesetas casi horizontales indican una buena difusión del oxígeno disuelto en el electrolito, sobre los sitios activos distribuidos sobre el electrodo [31].

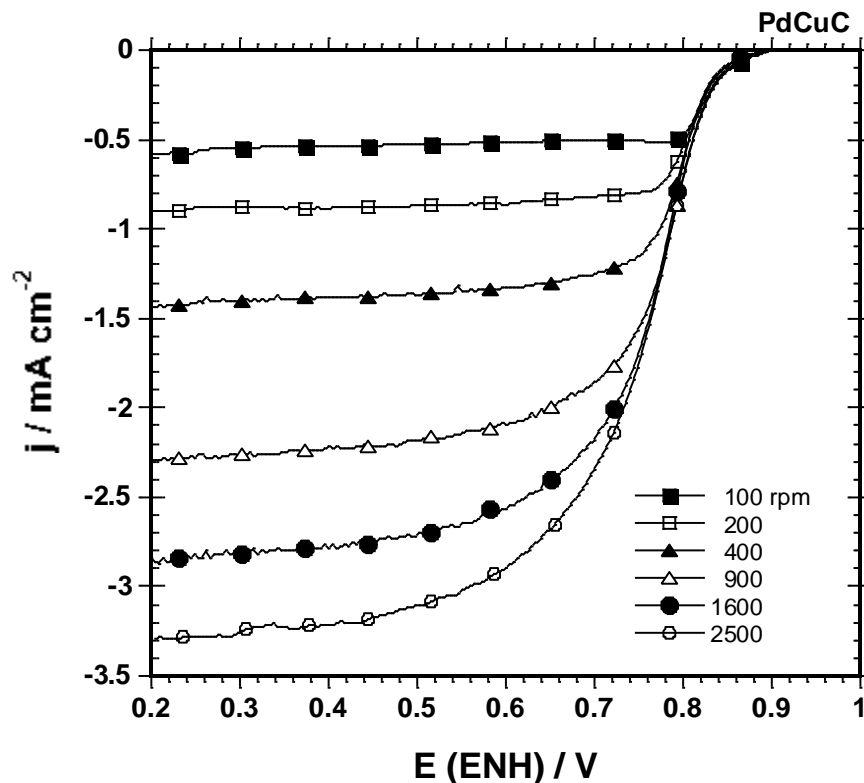


Figura 3.9. Polarización catódica de PdCu/C a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.5M de H_2SO_4 saturada de oxígeno a 5 mV s^{-1} .

Por último en la Figura 3.10, se puede observar que la incorporación del Pt en el material trimetálico $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}/\text{C}$ produce un E_{ca} desplazado a potenciales más positivos, alrededor de 20mV, logrando 0.92 V/ENH, el cual es el mayor de todas las muestras analizadas. En el caso de la RRO este valor es muy importante ya que es un indicativo de la capacidad que tiene el catalizador para adsorber el oxígeno disuelto en el electrolito, lo que se busca es un E_{ca} más cercano al potencial termodinámico de la RRO que es de 1.23 V. En el intervalo de 0.82 a 0.92V/ENH se encuentra la



zona de transferencia de carga, la cual está bien definida, posteriormente la zona mixta se observa entre 0.82 y 0.76V/ENH, finalmente la zona de transporte de masa es evidente entre los potenciales de 0.2 y 0.76V/ENH, se observan mesetas horizontales bien definidas en un amplio rango de potencial, lo que indica una mejor actividad hacia la RRO, una cinética más rápida y una mejor difusión del oxígeno sobre los sitios activos del electrodo. La densidad de corriente obtenida es de 2.8 mA cm^{-2} a 1600 rpm, la cual está en el mismo intervalo de las muestras anteriormente analizadas [27].

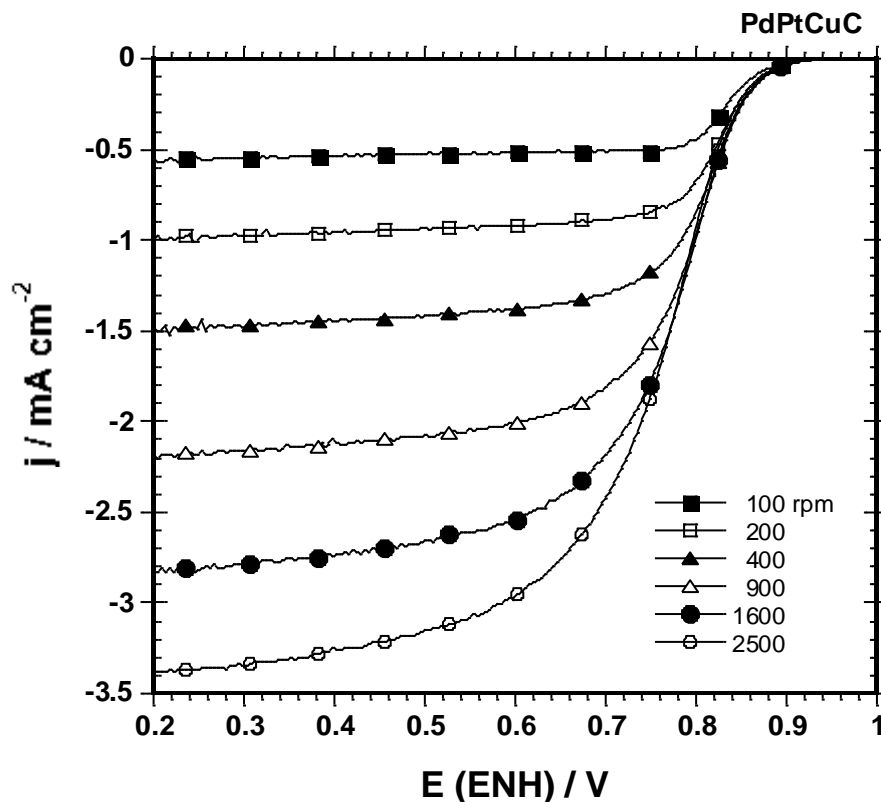


Figura 3.10. Polarización catódica de Pd₅Cu₄Pt/C a diferentes velocidades de rotación en una solución 0.5M de H₂SO₄ saturada de oxígeno a 5mVs⁻¹.

La Figura 3.11 muestra la comparación de la respuesta corriente-potencial empleando el disco rotatorio a una velocidad de rotación de 1600 rpm. En esta figura se observa una densidad de corriente cercana a 2.8 mA cm^{-2} , lo que indica que los electrodos se prepararon bajo las mismas condiciones y que tienen el mismo material soporte. La muestra de Pd/C muestra un menor E_{ca} y no se observan mesetas horizontales en la zona difusional, lo que indica una influencia en la velocidad de transferencia de electrones en todo el intervalo de potencial analizado. Los materiales de PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C muestran un comportamiento similar en la zona difusional pero en la zona de transferencia electrónica se observa mejor



definida en la muestra de Pd₅Cu₄Pt/C y ligeramente recorrida a potenciales más positivos, lo cual es mejor para la RRO.

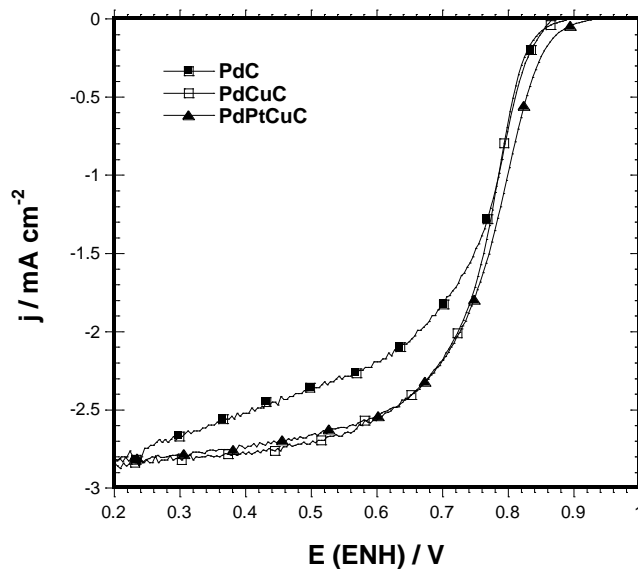


Figura 3.11. Polarización catódica de Pd₅Cu₄Pt/C a 1600 rpm en una solución 0.5M de H₂SO₄ saturada de oxígeno a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹

A partir de los datos de densidad de corriente vs potencial se obtuvieron las graficas de Koutecky-Levich. La Figura 3.12 muestra una relación lineal entre $\omega^{-1/2}$ contra j^{-1} , lo que indica que el electrodo con el material Pd/C sigue una cinética de primer orden con respecto a la RRO, en el rango de potencial considerado.

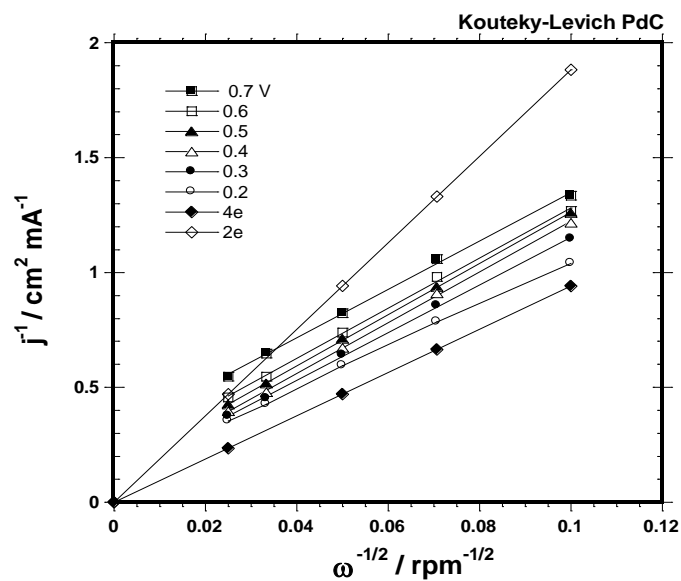


Figura 3.12. Gráficas de Koutecky -Levich de la muestra Pd/C.



En la figura 3.12 también se presentan las rectas teóricas para la RRO con la transferencia global de dos ($n=2$) y cuatro electrones ($n=4$), la pendiente exhibida por los datos experimentales son similares al de la recta teórica de 4 electrones, lo que sugiere que la reacción de reducción de oxígeno sobre Pd/C favorece la formación de H_2O , con respecto al peróxido de hidrógeno. Un comportamiento similar fue exhibido por los materiales PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C, en el que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo mediante la transferencia de $4e^-$.

En la cinética de la RRO, involucrada en la conversión de energía, existe una etapa determinante de la velocidad de reacción global. Para encontrar ésta etapa se debe determinar la pendiente de Tafel, complementando el estudio cinético con la determinación del coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio. La Figura 3.13 muestra una relación semi-logarítmica, para los materiales base paladio en 0.5M H_2SO_4 saturado con oxígeno. Estas pendientes se obtuvieron a partir de los datos de las curvas de polarización de la Figura 3.8, 3.9 y 3.10, corrigiendo la contribución del transporte de masa a través de la ecuación de Koutecky-Levich, mostrando solo la contribución cinética (I_k) despejando de la ecuación 1.19. los parámetros cinéticos se describen en la tabla 3.1.

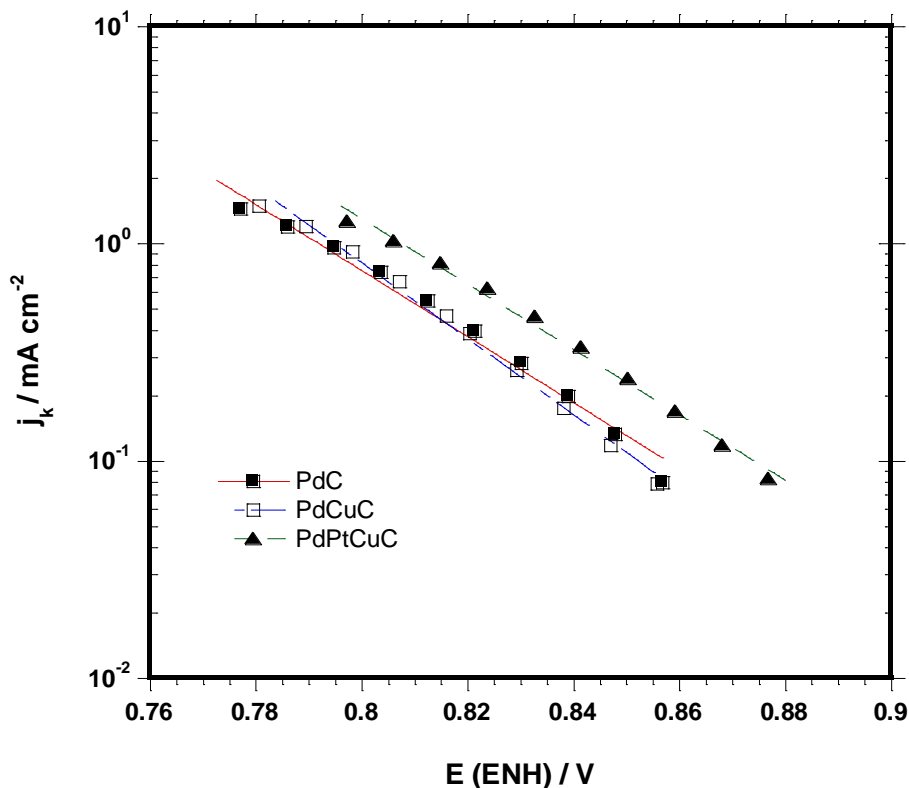


Figura 3.13. Pendientes de Tafel en 0.5M de H_2SO_4 saturada de O_2



3.3.4. Técnica de Electrodo Disco Anillo Rotatorio (EDAR).

Como se demostró en el análisis de Koutecky-levich la reacción de reducción de oxígeno ocurre principalmente mediante la transferencia de cuatro electrones, sin embargo una de las reacciones secundarias que se lleva a cabo durante la RRO es la formación de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , mediante la transferencia de dos electrones. La producción de H_2O_2 es una reacción paralela y en el mejor de los catalizadores siempre existe un porcentaje de peróxido generado, lo deseable es que este sea menor del 5% para evitar daños en la celda de combustible, ya que es un sistema cerrado donde su eliminación es complicada y se realiza por medio de purgas. En este contexto con el objetivo de determinar la cantidad de H_2O_2 producido durante la RRO, se realizaron experimentos de Electrodo de Disco Anillo Rotatorio (EDAR) empleando un electrodo de carbón vítreo con un anillo de platino, cuyo factor de colección teórico es de 0.22. Para determinar el factor de colección experimental (N) se llevaron a cabo experimentos de EDAR usando una solución Red-Ox reversible de ferricianuro de potasio ($K_3Fe(CN)_6$) con K_2SO_4 como electrolito soporte utilizando carbón vítreo como electrodo de trabajo, los resultados se exhiben en la Figura 3.14.

En esta figura se presentan las curvas corriente-potencial (curvas j-E) para el disco (parte inferior) y para el anillo (parte superior) a diferentes velocidades de rotación. Las curvas de j-E en la parte inferior representan la reducción del ferricianuro al ferrocianuro mediante la siguiente reacción, ecuación 3.4.



En el disco se llevo a cabo un barrido de potencial entre 0.680 V/ENH y 0V/ENH; mientras que en la parte superior (el anillo) se impuso un potencial anódico constante de 1 V/ENH para oxidar a ferricianuro. Parte del ferrocianuro producido en el disco, alcanzando una corriente máxima de $-0.55 \mu A$ a 2500 rpm, es oxidado en el anillo, observándose una corriente de $0.12 \mu A$ a la misma velocidad de rotación. El inserto de la figura 3.14 muestra, la relación de la corriente del disco (i_d) con respecto a la corriente del anillo (i_a) a un potencial de 0.2 V/ENH, el factor de colección se determinó a partir de la pendiente encontrada en el ajuste de datos, mediante el uso de un polinomio de primer orden, el factor obtenido fue de 0.215, indicando que el electrodo de disco anillo está en



buenas condiciones y es adecuado para emplearse en los experimentos para determinar el porcentaje de peróxido.

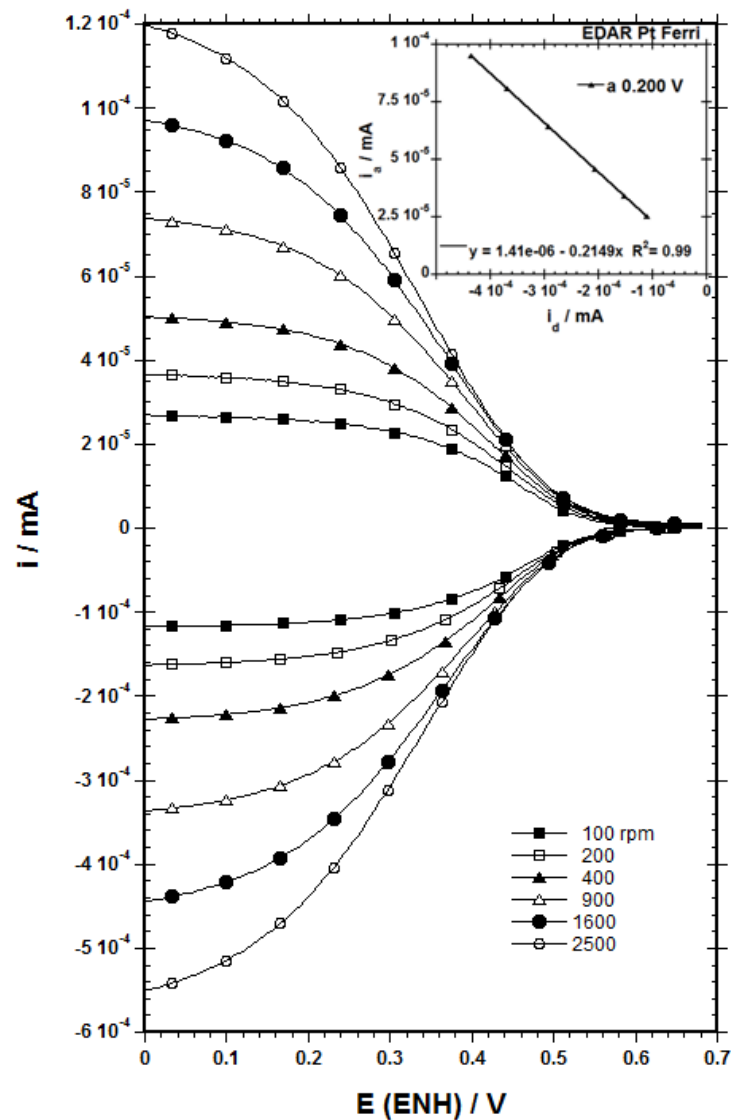


Figura 3.14. Graficas del EDAR empleando un electrodos de disco de carbón vítreo y anillo de Pt; parte inferior respuesta del disco y parte superior respuesta del anillo, en una solución de 0.005 M de $K_3Fe(CN)_6$ y 0.1M de K_2SO_4 ; Inserto: Factor de colección obtenido de la relación de la corriente del disco vs corriente de anillo.

Como primera etapa del desarrollo experimental, se prepararon las tintas como había sido reportado en trabajos previos, utilizando las velocidades de rotación de 100 a 1600 rpm [8, 10, 20]. En la Figura 3.15 se puede observar la respuesta de la RRO del PdCu/Cen medio ácido, donde la corriente del disco aumenta al incrementar la velocidad de rotación, no se observan mesetas horizontales en la zona de difusión, esto se atribuye a



la baja cantidad de material catalítico depositado sobre el electrodo (0.19 mg cm^{-2} , en los experimentos de EDR se depositan 0.62 mg cm^{-2}). En esta figura se observa que en el anillo la corriente disminuye al aumentar la velocidad de rotación, este fenómeno puede ser atribuido a la preparación del electrodo, donde el espesor de la película aplicada con una carga grande de catalizador y Nafión líquido ($2.27 \text{ } \mu\text{l cm}^{-2}$) genera inestabilidad en las respuestas del anillo. [32]. Se observa que a mayor velocidad de rotación del EDAR, la cantidad de peróxido que llega al anillo disminuye, ya que el peróxido generado a mayor velocidad de rotación en el disco, no difunde rápidamente hacia afuera del electrodo por la capa de Nafión, y una menor cantidad de este intermediario llega al anillo, generando que la corriente de éste disminuya. Estas respuestas no son favorables e implican una mala experimentación para este tipo de catalizadores, todos los materiales presentaron el mismo comportamiento.

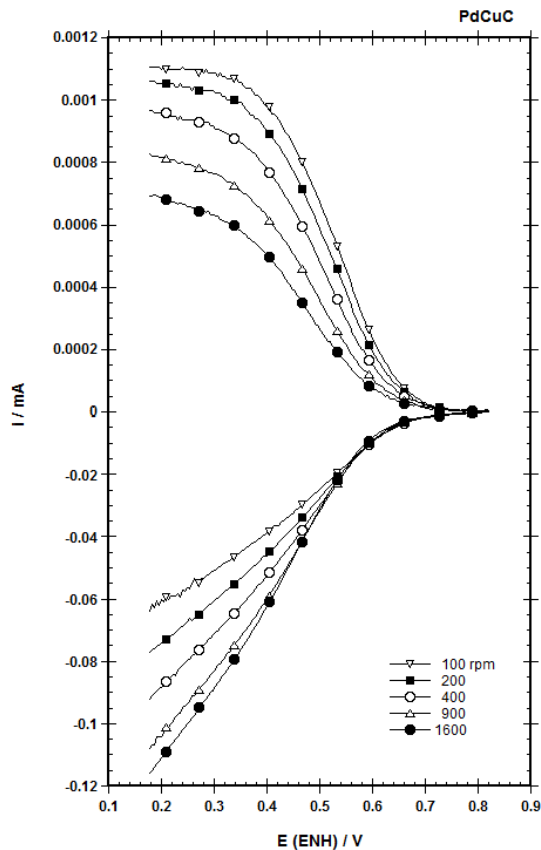


Figura 3.15. Graficas del EDAR empleando la tinta catalítica de PdCu/C parte inferior respuesta del disco y parte superior respuesta del anillo. En una solución $0.5M$ de H_2SO_4 saturada de O_2

Con el objetivo de mejorar la respuesta del EDAR, la tinta catalítica fue preparada en dos etapas consecutivas, en la primera se mezcló el material catalítico con etanol y la suspensión obtenida fue depositada sobre el carbón vítreo dejando secar a temperatura ambiente (0.18 mg cm^{-2}), en la segunda etapa se preparó una solución diluida de Nafion con etanol que



posteriormente fue agregada sobre la superficie del electrodo previamente preparado ($0.26 \mu\text{l cm}^{-2}$) [21]. Para asegurar la respuesta correcta de EDAR se disminuyeron las velocidades de rotación, utilizando un intervalo de 20 a 80 rpm. Cabe destacar que en el disco se observó la respuesta característica, con las tres zonas bien definidas, zona de transferencia de carga, zona mixta y zona de difusión. En esta última se definieron mesetas horizontales y aumenta la corriente como aumenta la velocidad de rotación. Para saber si el electrodo está bien preparado, el factor de colección con la tinta catalítica debe estar del mismo orden que el experimental calculado con el carbón vítreo y debe ser similar en cada muestras e independiente del potencial y de la velocidad de rotación [32], lo anterior para que los datos se puedan comparar y que solo la actividad intrínseca de cada una de los materiales sea el factor determinante en el % de H_2O_2 formado durante la RRO. La Figura 3.16, muestra las respuestas del potencial vs corriente del disco y del anillo con tinta catalítica de Pd/C.

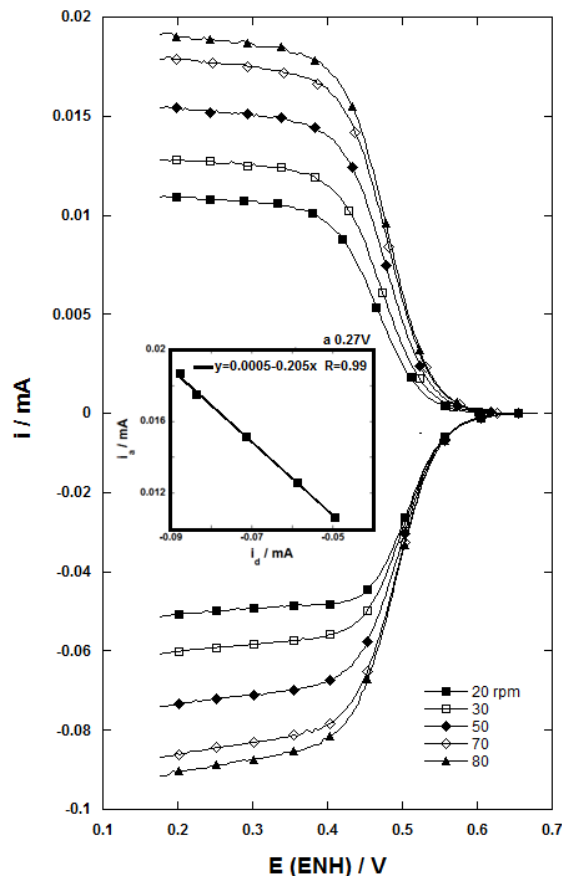


Figura 3.16. Grafica de EDAR, disco de Pd/C y anillo de Pt; parte inferior respuesta del disco y parte superior respuesta del anillo, solución de 0.005 M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ y 0.1M de K_2SO_4 ; Inserto: factor de colección.

En la figura 3.16 el factor de colección se calculó en las mismas condiciones que el experimental con carbón vítreo. Se utilizó una solución



red-ox, 0.005 M de $K_3Fe(CN)_6$ y 0.1M de K_2SO_4 . Se obtuvo un factor de colección de 0.205, la corriente máxima obtenida en el disco fue de -0.9 mA, mientras que en el anillo fue de 0.02 mA; el valor del factor de colección calculado será empleado en los cálculos de EDAR para determinar el porcentaje de peróxido de cada muestra. Es importante mencionar que este procedimiento fue realizado cada vez que se preparó un electrodo de trabajo con los distintos catalizadores analizados y se calculó después de los experimentos de la RRO en medio ácido.

Una vez preparado el electrodo de trabajo se llevaron a cabo los experimentos de EDAR, en una solución 0.5 M de H_2SO_4 saturada de oxígeno, Figura 3.17.

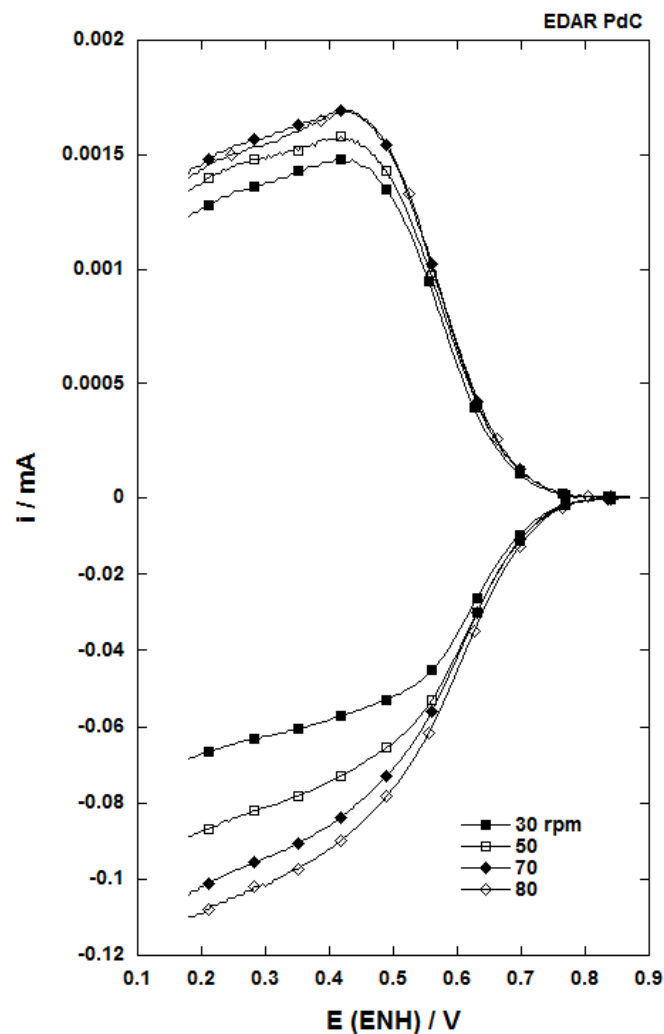


Figura 3.17. Graficas del EDAR empleando Pd/C en el disco; parte inferior respuesta del disco y superior respuesta del anillo, en 0.5M de H_2SO_4 .

El material Pd/C exhibe un potencial a circuito abierto (E_{ca}) de 0.87 V/ENH, el electrocatalizador Pd/C exhibe en el disco el comportamiento



típico de EDR con sus tres zonas definidas. En el anillo se aprecia que conforme se incrementa la velocidad de rotación se incrementa la corriente, logrando una corriente máxima de 0.0015 mA a 80 rpm.

En la Figura 3.18 se observa la respuesta de EDAR de la muestra PdCu/C, el E_{ca} fue de 0.89 V/ENH mejor que el monometálico y consistente con lo observado en EDR. La corriente en el disco es similar en ambas muestras, pero en el anillo la densidad de corriente a 80 rpm es de solo 0.0005 mA, lo que refleja una menor producción de peróxido.

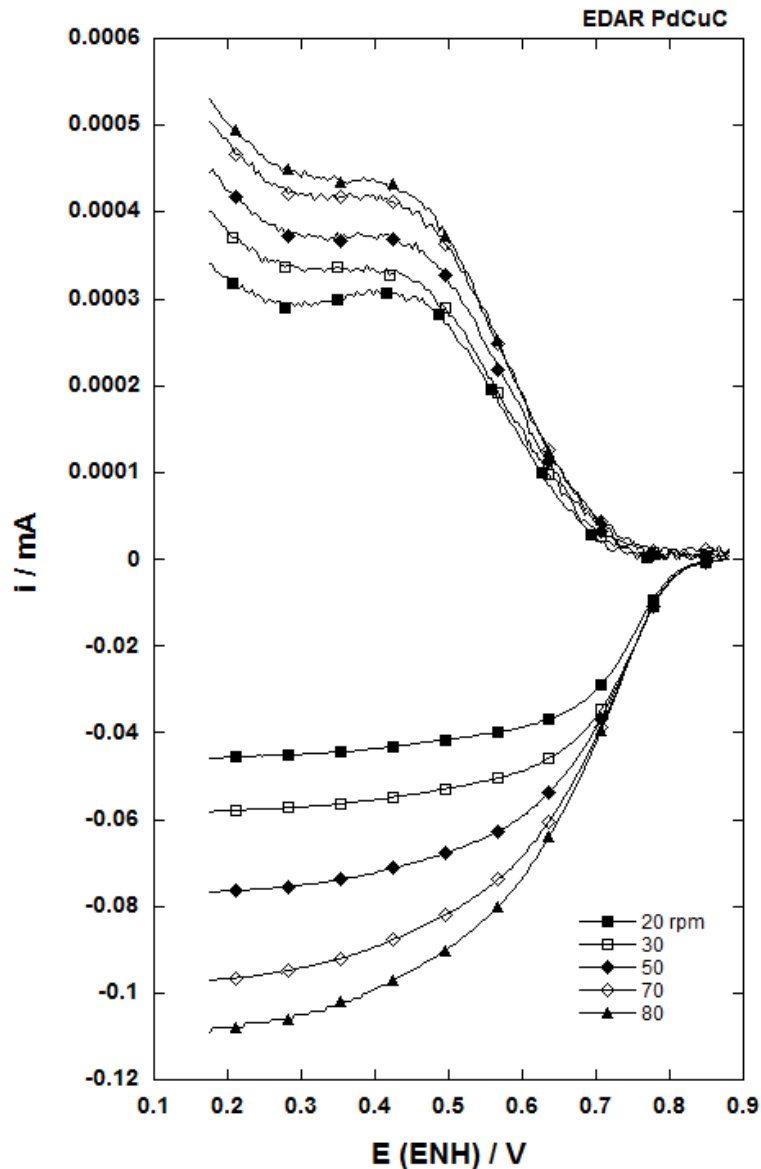


Figura 3.18. Graficas del EDAR empleando PdCu/C en el disco; parte inferior respuesta del disco y superior respuesta del anillo, en 0.5M de H_2SO_4 .



En la Figura 3.19 se observa la respuesta de EDAR de la muestra $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}/\text{C}$, el E_{ca} fue de 0.9 V/ENH mejor que las anteriores muestras consistente con lo observado en EDR.

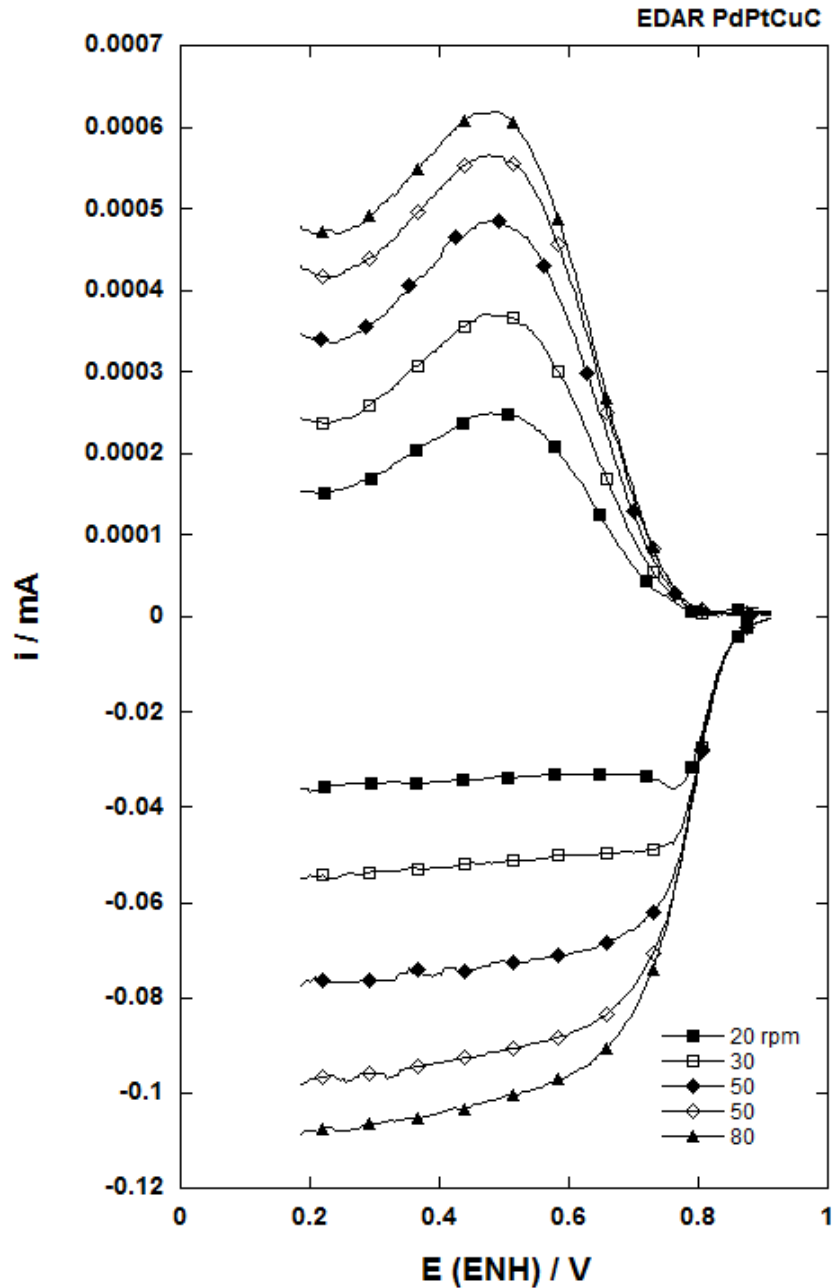


Figura 3.19. Graficas del EDAR empleando $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}/\text{C}$ en el disco; parte inferior respuesta del disco y superior respuesta del anillo, en 0.5M de H_2SO_4 .

La corriente en el disco es similar a las muestras anteriores, en el anillo la densidad de corriente a 80 rpm es de 0.0005 mA, similar a lo observado en la muestra de PdCu/C , pero tiene una tendencia diferente a potenciales mayores de 0.5 V, donde la corriente disminuye, lo que quiere decir que



se genera un menor porcentaje de peróxido. Este comportamiento se puede atribuir principalmente a un factor, que es un cambio de la etapa determinante de la reacción en función del potencial, lo que implica un cambio del mecanismo de dos a cuatro electrones dependiendo el potencial que se analice [19].

Debido al efecto perjudicial que tiene el H_2O_2 en la estabilidad de la membrana polimérica de las celdas de combustible, la formación de este compuesto está en función del potencial por lo que es necesario verificar que el porcentaje de H_2O_2 sea el menor posible en el intervalo de potencial de 0.6 a 0.7 V/ENH, ya que este es el potencial de operación de una celda de combustible. Para determinar el % H_2O_2 en función del potencial se emplea la corriente total del disco (I_d), la cual es la suma de la corriente de reducción asociada a la formación de agua (I_{H_2O}) y a la corriente de reducción atribuida a la formación del peróxido ($I_{H_2O_2}$), ecuación 3.5 [32].

$$I_d = I_{H_2O} + I_{H_2O_2} \quad \text{donde } I_{H_2O_2} = I_a N^{-1} \dots\dots\dots (3.5)$$

Posteriormente a partir del uso del factor de colección y del balance de masa del modelo de Damjanovic se obtiene la ecuación 3.6, la cual expresa la cantidad H_2O_2 formado en forma porcentual con respecto a la cantidad de agua y peróxido formados durante la RRO [32].

$$\%H_2O_2 = \frac{200 I_a/N}{I_d + I_a/N} \dots\dots\dots (3.6)$$

Donde I_d es la corriente del disco, I_a es la corriente del anillo, N es el factor de colección y 200 es una constante obtenida por Paulus, la cual involucra las fracciones mol de agua y peróxido generados durante la reacción multiplicado por 100 para dar el porcentaje.

La Figura 3.20 muestra el porcentaje de peróxido formado en cada catalizador en función del potencial, cabe mencionar que por la propia naturaleza de la formula a potenciales cercanos al E_{ca} los valores de peróxido generado son indefinidos por eso se reportan los porcentajes a partir de 0.8 V/ENH el material Pd/C presentó la mayor producción de peróxido, a un potencial cercano a 0.45V/ENH con un 20%, mientras que los materiales PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C los potenciales de mayor producción de H_2O_2 fueron de 0.47 y 0.5V/ENH para cada catalizador, presentando una disminución considerable del porcentaje de producción de H_2O_2 de 10 y 7% respectivamente, comparado con lo observado en el catalizador



Pd/C. Cabe mencionar, que en el intervalo de 0.7 y 0.6 V/ENH, que es el intervalo de operación de una celda, es evidente que el material bi y trimetálico exhibe un % H_2O_2 menor de 5, observándose a 0.7 V/ENH solo el 1% para ambas muestras. La muestra de Pd_5Cu_4Pt/C muestra una disminución en la producción de peróxido a potenciales menores de 0.45 V, lo que implica un mejor comportamiento que el PdCu/C. Lo anterior indica que el PdCu/C y Pd_5Cu_4Pt/C , presentan una alta selectividad hacia la formación de agua durante la RRO mediante la transferencia de $4e^-$.

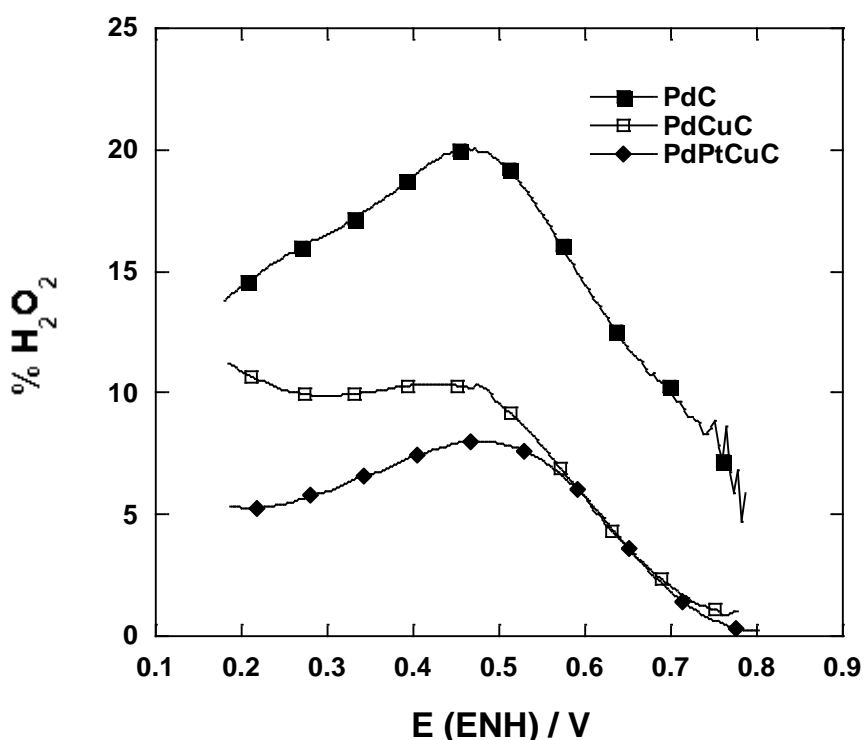


Figura 3.20. Porcentaje de peróxido de hidrógeno formado en cada electrocatalizador.

En la Tabla 3.2 se muestran los diferentes parámetros cinéticos deducidos de la técnica de EDR en la RRO, calculados para las muestras Pd/C, PdCu/C y Pd_5Cu_4Pt/C , examinados en 0.5 M H_2SO_4 a 25 °C. Los dos compuestos finales presentan una pendiente de Tafel semejante, alrededor de -90 mV dec^{-1} , lo que corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del electrón inicial del catalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo, ecuación 3.7. La mayor pendiente de Tafel la presenta la muestra Pd/C, lo que indica una misma cinética pero con un proceso de adsorción menos eficiente reflejado un, E_{ca} menor, lo que genera en una velocidad de reacción más lenta, debido principalmente al tamaño de partícula mayor, como se determinó en TEM y DRX.



Los coeficientes de transferencia (α) están entre 0.8 y 0.9 lo que indica un aprovechamiento del potencial aplicado y una velocidad de transferencia electrónica eficiente. Los valores de la corriente de intercambio, j_0 están dentro del intervalo de los catalizadores de metales nobles para la RRO, lo que indica que existe un adecuado balance de cargas en la interface electrodo-electrolito.

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos obtenidos de la reacción de reducción de oxígeno en compuestos de Paladio, en 0.5M H₂SO₄ a 298 K.

Catalizador	Área Langmuir (m ² /g)	CO stripping	E _{ca} (V)	b (V dec ⁻¹)	α	j ₀ (mA cm ⁻²)	E (V) a 0.1 mA cm ⁻²	% H ₂ O ₂
Pd/C	257.09	0.7516	0.86	0.125	0.47	3.0x10 ⁻⁶	0.85	20
PdCu/C	258.27	0.7516	0.90	0.098	0.6	7.2x10 ⁻⁶	0.855	10
Pd ₅ Cu ₄ Pt/C	252.83	0.7501	0.92	0.089	0.65	6.8x10 ⁻⁶	0.87	7

En la Tabla 3.2 se incluyen también valores de potencial para cada electrocatalizador de Pd a una densidad de corriente de 0.1 mA cm⁻². Se puede ver que el material que presenta el potencial más cercano al potencial termodinámico es el Pd₅Cu₄Pt/C.

El área superficial de Langmuir fue calculado a partir de las isothermas de adsorción del nitrógeno, los resultados son presentados también en la Tabla 3.2, el valor del área de Langmuir exhibido en los electrocatalizadores es aproximadamente de 250 m² g⁻¹, esto es debido a que el modelo de langmuir propone que la fisisorción del nitrógeno ocurre en una monocapa sobre los sitios activos del material, por lo que los sitios de adsorción de las nanopartículas a base de paladio son similares[33], este resultado fue corroborado con la técnica de CO stripping donde el área calculada es alrededor de 0.75 en todos los materiales.



Conclusiones.

- » Se analizaron materiales (Pd/C, PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C) propuestos como electrocatalizadores para celdas de combustible sintetizados por la técnica de reducción química, el tamaño nanométrico se determinó por la técnica de microscopia electrónica de Transmisión MET dando como resultado un tamaño de partícula de (200 nm a 15 nm).
- » La técnica de CO stripping reveló que el área activa es similar en todos los electrocatalizadores base Pd.
- » Los datos de densidad de corriente vs potencial obtenidos de la técnica de EDR, sirvieron para obtener las pendientes de Koutecky-Levich, estas pendientes exhibidas por los datos experimentales son similares al de la recta teórica de 4 electrones, lo que sugiere que la reacción de reducción de oxígeno sobre Pd/C favorece la formación de H₂O, con respecto al peróxido de hidrógeno. Un comportamiento similar fue exhibido por los materiales PdCu/C y Pd₅Cu₄Pt/C, en el que la reacción de reducción de oxígeno se lleva a cabo mediante la transferencia de $4e^-O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$.
- » Mediante la técnica de EDAR se determinó el porcentaje de peróxido generado, el electrocatalizador que generó menor cantidad de peróxido fue el material tri-metálico, Pd₅Cu₄Pt/C.



Referencias.

1. R.G. González Huerta, A. Manzo Robledo: *Descripción General de Celdas de Combustible* en F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza Fera, E. Hernández Pacheco (Eds.), *Celdas de Combustible*, Cap. 2; CONACYT & SMH, 2010.
2. S. Durón Torres: *Celda de Combustible principios y perspectivas* en R.G. González Huerta, E. López Chávez, B. Velázquez Morales (Eds.), *Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia*, Cap. 6; UACM, 2009.
3. S. Gottesfeld: *Electrocatalysis of Oxygen Reduction in PolymerElectrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics* en M. T.M. Koper (Eds.), *Fuel Cell Catalysis A Surface Science Approach*, Cap 1; John Wiley & Sons, England, 2003.
4. K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Cap. 2; John Wiley & Sons, Inc., 1992.
5. A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, **45**, 4057 (1966).
6. K.L. Hsueh, D.T. Chin, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, **153**, 79 (1983).
7. E. Yeager, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527 (1984).
8. O. Solorza Fera, K. Suarez Alcántara: *Reacción de Reducción de Oxígeno* en J. Rodríguez Varela, O. Solorza Fera, E. Hernández (Eds.), *Celdas de Combustible*, Cap. 2; CONACYT & SMH, 2010.
9. V.R. Stamenkovic, N.M. Markovic: *Electrochemistry at well-characterization Bimetallic Surfaces* en M. T.M. Koper (Eds.), *Fuel Cell Catalysis A Surface Science Approach*, Cap 8; John Wiley & Sons, England, 2003.
10. A.T. Hubbard, *Chem. Rev.*, **88**, 633 (1998).
11. F.I. Pires, H.M. Villullas, *Electrochim Acta*, **37**, 17052, (2012).
12. C.T. Hsieh, Y.Y. Liu, W.Y. Chen, Y.H. Hsieh, *Int. J. Hydroge. Energy*, **36**, 15766, (2011).
13. V.D. Noto, E. Negro, K. Vezzu, L. Toniolo, G. Pace, *Electrochim. Acta*, **57**, 257, (2011)
14. H. Zhang, Q. Hao, H. Geng, C. Xu, *Int. J. Hydroge. Energy*, **38**, 10029, (2013).
15. N. Alonso-Vante: *Generalidades sobre electrocatálisis* en N. Alonso-Vante (Eds.), *Electroquímica y Electrocatalisis, Materiales: Aspectos fundamentales y aplicaciones*, Cap 1; e-libro.net, Argentina, 2003.
16. A.J. Bard, L.R. Faulkner: *Electrochemical Methods Fundamentals and Application*, Cap 3; John Wiley & Sons, England, 2001.
17. M.T. Oropeza Guzmán, C. Ponce de León Albarrán, I. González-Martínez, *Principios y Aplicaciones de los procesos electroquímicos*, México, UAM (2000)



18. P. Zanello, *Inorganic electrochemistry*, Cap. 2; Royal Chemical Society, England 2003.
19. D.C. Martínez-Casillas, "Síntesis, caracterización experimental y teórica de nanopartículas electrocatalíticas base Pd para celda de combustible polimérica", Tesis Doctoral, CINVESTAV, México, D.F. Julio 2013
20. Paulina Mercedes González Puente (Acta de examen 16840), "Actividad catalítica y formación de peróxido en la reacción de reducción de oxígeno en compuestos de Pd y Pt", Tesis de licenciatura ESQIE, agosto del 2011.
21. Jose Luis Reyes Rodriguez, Síntesis y caracterización de nanopartículas tipo Core - Shell, Cobalto - Platino como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno, tesis de licenciatura, ESQIE, Marzo 2013.
22. S.J. Kim, S.D. Oh, S. Lee, S.H. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 449, (2008).
23. F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, *J. Electroanal. Chem.*, **636**, 1, (2009).
24. D.H. Jung, S.J. Bae, S.J. Kim, K.S. Nahm, P. Kim, *Int. J. Hydroge. Energy*, **36**, 9115, (2011).
25. R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM & AEM*, Cap. 4; Springer Science + Business Media Inc., (2005).
26. J.J. Salvador-Pascual, V. Collins-Martínez, A. López-Ortíz, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **195**, 3374, (2010).
27. D.C. Martínez-Casillas, H.A. Calderon, V. Collins-Martínez, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydroge. Energy*, En prensa.
28. T. Vidakovic, M. Christova, K. Sundmacher, *Electrochimica Acta*, **52**, 5606, (2007).
29. A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **579**, 1, (2005).
30. A. López-Cudero, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **586**, 204, (2006).
31. D.C. Martínez-Casillas, G. Vazquez-Huerta, J.F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, **196**, 4468, (2011).
32. U.A. Paulus, T.J. Schmidt 1, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134, (2001).
33. S. Brauner, P.H. Emmet y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).