

FACULTAD DE CIENCIAS, UDELAR

Laboratorio de Electroquímica Fundamental

**MODIFICACIÓN DE LA ACTIVIDAD
ELECTROCATALÍTICA DE
CATALIZADORES SOPORTADOS EN
CARBONO FRENTE A LA
OXIDACIÓN DE MONÓXIDO DE
CARBONO EN CELDAS DE
COMBUSTIBLE**

Tesis de Maestría

Erika Teliz

2012

Tutor: Fernando Zinola

MAESTRÍA EN QUÍMICA. FAC. DE QUÍMICA. UDELAR

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis está especialmente dedicada a Fernando Zinola y Verónica Díaz, quienes desde el comienzo me brindaron su apoyo incondicional y me dieron la oportunidad de aprender y crecer como investigadora y como persona.

Quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio, quienes me han acompañado durante todo este período y con quienes he compartido muchos momentos difíciles (largas horas en jurídica, en la ANII y en la seccional). A todos ellos que soportaron y soportan mis cambios de humor y mi acelerado cotidiano, aún antes de mi embarazo.

Al Dr. Ricardo Faccio por los estudios de DRX y por su continua disposición. A todo el equipo de trabajo del SEM (Virginia, Silvia y Alejandro), que siempre estuvieron disponibles para todas las consultas y con los que resultó muy agradable trabajar.

A la Facultad de Ciencias, a la Facultad de Química y a Pedeciba Química por apoyarme en la realización de la tesis. Agradezco a la Comisión Académica de Posgrado por financiar mis estudios, a la Comisión Sectorial de Investigación Científica y a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por financiar diversos proyectos en los que se enmarcó esta tesis.

Agradezco a mi familia que me ha acompañado siempre y en todo momento, que me ha contenido para que disfrute del trabajo y no me ahogue en dificultades que nada tienen que ver con la ciencia. Especialmente a mis amores, Daniel y Ezequiel quienes me hacen feliz cada día y a Pierina por estar conmigo los últimos 8 meses.

ÍNDICE

Capítulo 1- Introducción	1
1.1- Antecedentes	2
1.1.1- <i>Matriz energética mundial</i>	4
1.2- Fundamentación	8
1.2.1- <i>Celdas de combustible: generalidades</i>	9
1.2.2- <i>Desempeño de las celdas de combustible</i>	14
1.2.3- <i>Desempeño ideal de la celda</i>	16
1.2.4- <i>Eficiencia termodinámica de la celda</i>	17
1.2.5- <i>Desempeño real de la celda</i>	19
1.3- PEMFC Hidrógeno/aire	26
1.4- PEMFC Metanol/aire	30
1.5- Estado del arte	34
1.6- Objetivos	37
1.6.1- <i>Objetivos específicos</i>	37
Referencias	38
Capítulo 2- Materiales y métodos	45
2.1- Procedimiento experimental.....	46
2.1.1- <i>Preparación de electrodos</i>	46
2.1.2- <i>Caracterización electroquímica de electrodos</i>	47
2.1.3- <i>Caracterización física de electrodos</i>	48
2.1.4- <i>Estudio de la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol y CO</i>	49
2.2- Técnicas electroquímicas	49
2.2.1- <i>Voltamperometría cíclica</i>	49
2.2.2- <i>Cronoamperometría</i>	62
2.2.3- <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	65
2.2.4- <i>Electrodo de disco rotante</i>	75
2.3- Técnicas de caracterización física	79
2.3.1- <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	79
2.3.2- <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	82

2.3.3- <i>Espectroscopia de dispersión de energía</i>	84
2.3.4- <i>Difracción de rayos X</i>	88
Referencias	93
Capítulo 3- Resultados y discusión	95
3.1- Síntesis de catalizadores y activación de electrodos soportados en carbono	96
3.1.1- <i>Efecto de la catodización sobre platino alambre</i>	97
3.1.2- <i>Catodización sobre catalizadores soportados en carbono</i>	99
3.1.3- <i>Determinación de la relación atómica y del orden de impregnación de los diferentes catalizadores</i>	112
3.2- Caracterización electroquímica	115
3.3- Caracterización física	121
3.3.1- <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	121
3.3.2- <i>Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de dispersión de energía</i>	122
3.3.3- <i>Difracción de rayos X</i>	125
3.4- Desempeño electrocatalítico frente a la electrooxidación de metanol y monóxido de carbono	126
Referencias	150
Capítulo 4- Conclusión	157
Conclusiones.....	158
Proyecciones a futuro	160
Publicaciones y presentaciones.....	161

Resumen

El objetivo de la presente tesis fue diseñar y sintetizar catalizadores soportados en carbono con mayor actividad electrocatalítica frente a la oxidación de monóxido de carbono en celdas de combustible metanol/aire y hidrógeno/aire. Posteriormente se estudió el efecto del agregado de molibdeno en la actividad electrocatalítica de catalizadores soportados en carbono. Se sintetizaron catalizadores de Pt/C, PtRu/C, PtIr/C, PtMo/C, PtRuIr/C y PtRuMo/C con una carga metálica de 20% en masa mediante reducción química.

La caracterización física de los catalizadores en polvo se realizó mediante estudios de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido con una sonda de espectroscopía de dispersión de energía con el fin de determinar el tamaño de cristalita, la dispersión y la composición atómica de los catalizadores, respectivamente. La caracterización y el desempeño electrocatalítico de los electrodos se estudió mediante diversas técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (Electrochemical Impedance spectroscopy, EIS), cronoamperometría, voltamperometría cíclica, stripping anódico y curvas de polarización con y sin electrodo de disco rotante a temperatura ambiente. Todos los electrodos soportados en carbono fueron pre-tratados mediante catodización potencioestática, generando una superficie con mayor actividad electrocatalítica debido al aumento de la presencia de escalones y esquinas que aumenta la velocidad de formación de COOH_{ads} .

Los valores de las pendientes de Tafel con electrodo de disco rotante para Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C fueron de 60 mV dec^{-1} , donde el paso químico es el paso determinante de la velocidad, a saber, la formación de COOH_{ads} . Por otro lado, el catalizador PtRu/C presenta un valor de pendiente de Tafel de 120 mVdec^{-1} , lo que indica que el paso determinante de la velocidad estaría asociado a una transferencia de carga monoeléctronica, este paso respondería a la electrooxidación de COOH_{ads} o CO_{ads} . A partir de los estudios de EIS, se observan dos comportamientos diferentes, por debajo y por encima de 0.55 V. Por debajo de 0.55 V se observa un circuito de Randles simple con una constante de tiempo asociada a la deshidrogenación de metanol mientras que en la segunda región se observa además, un comportamiento pseudo-inductivo con una segunda constante de tiempo asociada a la liberación de sitios activos para posteriores actos de reacción.

El efecto de la adición de molibdeno a catalizadores en base platino se atribuye principalmente a un efecto electrónico y/o morfológico, efecto que se

observa en los estudios de voltamperometría de stripping anódico de CO. Esto permite sustituir paulatinamente la masa superficial de platino y disminuir los costos de elaboración de los catalizadores industriales. El efecto del rutenio es favorecer la descarga del agua en especies hidroxiladas capaces de favorecer el mecanismo bifuncional de Langmuir-Hinshelwood frente a los otros. En conclusión, la fabricación de aleaciones binarias y ternarias mejora el desempeño de catalizadores anódicos frente a la oxidación de metanol y de monóxido de carbono.

INTRODUCCIÓN

1.1- Antecedentes

Actualmente en el contexto mundial, la demanda de fuentes de energías limpias y sustentables se ha convertido en una fuerza impulsora en el desarrollo económico, y como consecuencia en la mejora de las condiciones de vida humana. En el caso de Uruguay, la implementación de energías renovables está contribuyendo a la diversificación de la matriz energética nacional en función de su potencial, tanto para la generación de electricidad como en la sustitución de combustibles. Nuestro país no posee (hasta el momento) reservas de hidrocarburos, por lo que la sustitución de combustibles fósiles por fuentes alternativas favorece la independencia energética a la vez que colabora con la mitigación del cambio climático. En este marco se realizó una consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología e Innovación a cargo del Director Nacional de Energía y Tecnología Nuclear Dr. Ramón Méndez Galain en cuyo informe final comienza diciendo: *“El problema energético pone en juego una variedad de aspectos, todos ellos relevantes: el acceso a las fuentes de energía primaria y a la tecnología para transformarla en energía útil, el uso de la energía de manera eficiente, el respeto por el medio ambiente, su incidencia en las inequidades sociales a escala tanto local como global. La matriz energética mundial se encuentra dominada por los combustibles fósiles (85%), cada vez menos abundantes y fuertes emisores de gas de efecto invernadero. En nuestro país, el peso del petróleo es aún mayor que el del promedio mundial, aunque al mismo tiempo existe un número interesante de fuentes de energía autóctona, fundamentalmente renovables. Sin embargo, su introducción en el país plantea escollos técnicos, económicos y culturales, entre otros. Uruguay posee dos empresas energéticas públicas que dominan el sector. La comunidad académica trabajando en estos temas es muy pequeña. Las empresas que podrían apoyar la introducción de nuevas tecnologías son pocas y precisan reglas claras, apoyo técnico y acceso a financiación (...)”*¹ dejando en clara evidencia la importancia del estudio y desarrollo de nuevas tecnologías vinculadas con el tema.

Desde la revolución industrial, el consumo energético mundial ha aumentado en dos órdenes de magnitud, por un lado debido al aumento poblacional y por otro debido al aumento del consumo per cápita. La determinación de una matriz energética más adecuada para satisfacer esta demanda, tanto desde el punto de vista económico como tecnológico y geopolítico, es entonces uno de los aspectos centrales de la problemática

¹ Ramón Méndez Galain, *Consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología e Innovación*. 2008.

energética. Sin embargo, no es el único. De hecho, varios fenómenos entrelazados inciden, o deberían incidir, en cualquier decisión ligada al tema de la energía. [1]

En primer lugar, la energía disponible para el hombre es un bien cada vez más escaso: el 90% de la energía consumida en el mundo proviene de fuentes no-renovables, de las cuales se poseen reservas limitadas. El desarrollo tecnológico de fuentes energéticas renovables o sustentables resulta, por lo tanto, capital. En este mismo sentido, la energía es un bien que debe ser preservado, por lo cual resulta tan importante la investigación e innovación en relación a la generación de energía como mejorar la eficiencia en el uso de la misma. [1]

A los compromisos a nivel social, se unen otros, los medioambientales. La actividad humana no solo puede tener consecuencias negativas para el entorno medioambiental local (contaminación de aguas, suelos y/o entornos atmosféricos), sino que también puede incidir a nivel global. Los excesos de emisión de gases de efecto invernadero (*GEI*) impactan sobre todo el planeta y, como se han demostrado varias investigaciones recientes, las consecuencias a nivel medioambiental podrían ser catastróficas. La mayor parte de las emisiones humanas de CO₂ se realizan durante la producción y el uso de varios tipos de energía.

En último lugar, no es menos importante destacar que el acceso y el uso de la energía puede ser un importante factor de desarrollo y de democratización de la sociedad, pero también, como ocurre habitualmente, puede resultar un fuerte generador de inequidad. A escala mundial, el acceso a la energía no solo ha provocado tensiones y guerras, sino que profundiza aún más las diferencias entre países ricos y pobres. Estas mismas inequidades se manifiestan en el seno de cada país. Más aún, la problemática energética es al mismo tiempo causa y consecuencia del desarrollo económico de una sociedad. [1] *“Por estas razones, un plan de ciencia, tecnología e innovación en materia energética tiene que estar fuertemente ligado a un proyecto nacional de energía y éste, a un proyecto de país”.*²

² Galain, Ramón Méndez. *Consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología e Innovación*. 2008.

1.1.1- Matriz Energética Mundial

En el mundo se consume anualmente unos 10 Gtep³ de energía primaria que podemos dividir en dos grandes tipos: renovables y no renovables. Estas últimas aportan cerca del 90% de la energía primaria consumida actualmente. Las energías no renovables pueden a su vez dividirse en las fósiles, esencialmente el petróleo (36% de la matriz energética mundial), el carbón (26%) y el gas natural (23%), que contribuyen en total con cerca del 85%, y la nuclear (que consume uranio) que contribuye con un 6%.

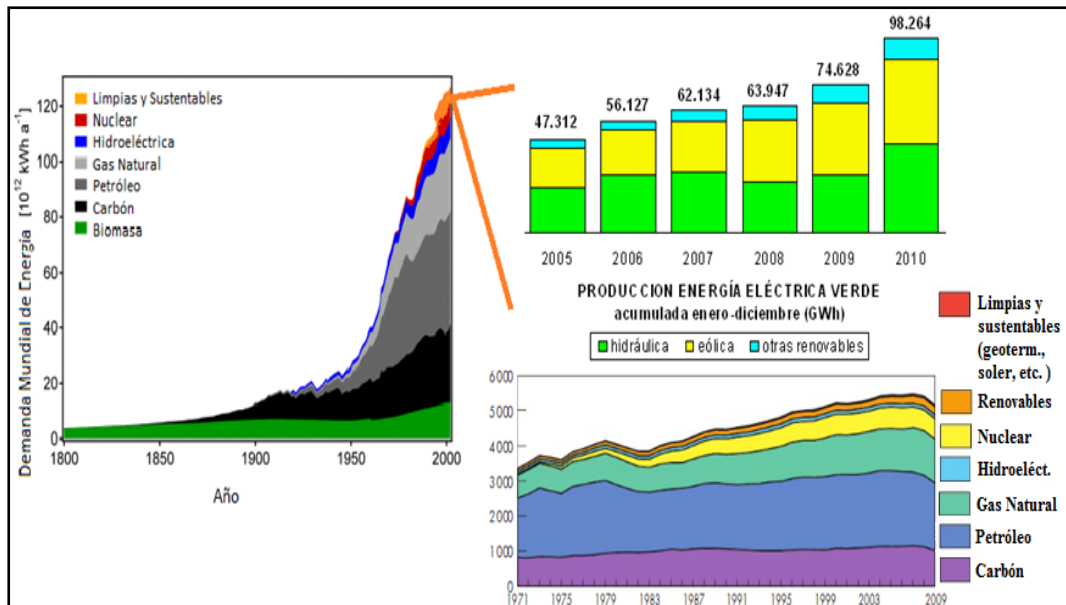


Fig. 1.1- Crecimiento de la demanda energética mundial (índice de producción de energías limpias y sustentables).⁴

En cuanto a las energías renovables, es posible diferenciarlas en las naturales y las sustentables. Las primeras comprenden a aquellas energías directamente disponibles en la naturaleza, como la hidroeléctrica, la eólica, la solar, la geotérmica, así como las diversas formas de energía ligadas al mar. Las sustentables comprenden todas las energías basadas en biomasa o en residuos industriales. La principal energía renovable es la leña (entre el 5 y el 10% de la matriz energética mundial), que es la única fuente de energía a la que pueden acceder miles de millones de habitantes de muchos países pobres, seguida de las represas hidroeléctricas (sólo el 2% de la matriz primaria mundial). En cuanto a las otras formas de energía renovable (eólica, solar, geotérmica, biomasa, biocombustibles, minihidroeléctricas), a pesar del rápido

³ 1 Gtep equivale a mil millones de tep. El tep es la unidad más utilizada para medir la energía primaria, es la tonelada equivalente petróleo que da cuenta de la cantidad de energía química contenida en una tonelada típica de petróleo. Un tep equivale aproximadamente a 10 millones de kilocalorías y a 11000 kWh (kilowatt-hora).

⁴ Fuente: IEA – The International Energy Agency – Energy Key Stats 2010

crecimiento de los últimos años, aún ni siquiera alcanzan a cubrir el 1% de las necesidades primarias de energía a nivel mundial. [1]

La inversión mundial en energías renovables se ha superado año a año. En 2007 se estimó un gasto de más de cien mil millones de dólares⁵, que se distribuyen en centrales hidroeléctricas, generadores eólicos, plantas de producción de paneles solares e inversiones publico-privadas en investigación. Antes de la aprobación del protocolo de Kyoto (1997), las inversiones mundiales para la instalación de generadores renovables (excluyendo las grandes hidroeléctricas) no alcanzaban los diez mil millones de dólares anuales, multiplicándose por un factor superior a 6 en sólo 10 años. Sin embargo, a pesar de las preocupaciones recientes por el problema energético y de las fuertes inversiones, el uso de las diversas fuentes primarias permanece inalterado desde hace un par de décadas: la contribución relativa de cada fuente a la matriz mundial, mostradas en la figura 1.2, no ha cambiado más de 1% en 20 años. Esto se debe mayormente a que los países principales en emisiones industriales no han querido firmar este Protocolo.

Estos primeros números desnudan la fragilidad de la situación energética mundial.

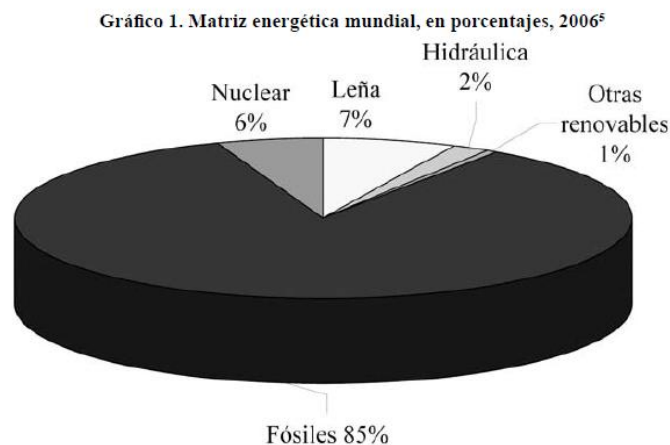


Fig. 1.2- Matriz energética mundial en porcentajes al año 2006. Datos tomados de la *Consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología e Innovación*. 2008.

En la actualidad, uno de los métodos de generación de energía alternativa que ha alcanzado mayor grado de desarrollo es la conversión electroquímica de energía, dada su alta eficiencia de generación directa de energía química en eléctrica (sin transducción mecánica). Las celdas de combustible convierten

⁵ Resumen preliminar de "Renew able 2007 – Global status report – REN21", Bali, Indonesia, Diciembre de 2007

una fuente de energía primaria como los combustibles líquidos o gaseosos con aire, en energía eléctrica continua y agua, sin partes mecánicas móviles, sin polución química o sonora, funcionando con alta eficiencia en forma independiente a otro generador.

El principio de funcionamiento de la celda de combustible fue desarrollado en base a las ideas de Michael Faraday por el científico Christian Friedrich Schönbein en 1838 y publicado en la edición de enero de 1839 del "*Philosophical Magazine*". La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, juez y científico galés que demostró que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor. En la *Real Academia de Ciencias y Filosofía* Grove decide doctorarse en física e imparte clases de Electroquímica entre 1840 y 1847. Para ello estudió la pila de platino/cinc y produce energía eléctrica en conjunto con una celda de combustible de hidrógeno/oxígeno. Su trabajo filosófico "*On the Correlation of Physical Forces*" (1846) enuncia el principio de la conservación de la energía un año antes que el físico alemán Hermann von Helmholtz en su famoso trabajo "*Ueber die Erhaltung der Kraft*".

El verdadero interés en las celdas de combustible como un generador práctico de energía vino hacia comienzos de los años sesenta, cuando el programa espacial de los Estados Unidos utilizó celdas de combustible para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo, basándose en los trabajos actualizados de Sir Francis Bacon en Inglaterra. Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico, puesto que las celdas de combustible están alcanzado una etapa tecnológica que les permite estar en posición de competir cada día más con las tecnologías convencionales de generación eléctrica, ofreciendo enormes ventajas sobre ellas. [2] En 1959, un equipo encabezado por Harry Ihrig construyó un tractor basado en una celda de combustible de 15 -30 kW para Allis-Chalmers que fue expuesto en USA en las ferias del estado. Este sistema utilizó hidróxido de potasio como electrolito e hidrógeno y oxígeno comprimidos como reactivos. En 1959, Bacon fue contratado por la NASA y con sus colegas (Bockris, Conway, etc) fabricaron una unidad de 5 kW capaz de accionar una máquina de soldadura. La misma condujo, en los años 60 a que las patentes licenciadas por Pratt & Whitney en USA fueran promovidas para proveer a los astronautas de electricidad y agua potable a partir del hidrógeno y oxígeno disponibles en los tanques de la nave espacial.

Las primeras unidades fueron creadas en cambio para propulsión, con licencia de General Electric, y así se desarrolló la primera *pila de membrana de*

intercambio de protones (PEMFCs) para las misiones espaciales Gemini. La primera misión que utilizó PEMFCs fue la *Gemini V*.

A diferencia de las máquinas de combustión química cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada por las leyes de Faraday, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la cantidad de combustible. La mayor ventaja de las celdas de combustible se basa en el hecho de que no están limitadas por la temperatura, lo cual les otorga el gran beneficio de alcanzar altas eficiencias. Así, en teoría, cada molécula de hidrógeno gas producirá dos electrones libres y junto con un átomo de oxígeno reducido se generará una molécula de agua. Tal reacción electroquímica es exotérmica, por lo que además el calor desprendido puede ser utilizado y así aumentar la eficiencia de las celdas de combustible. Estas características de lograr alta eficiencia durante la generación de electricidad y la ventaja de presentar cero emisiones contaminantes cuando el combustible es hidrógeno, hacen de las celdas de combustible una excelente candidata para la generación de energía eléctrica. Por otra parte, también ofrecen la posibilidad de utilizar casi cualquier combustible que contenga hidrógeno, aunque hidrocarburos como el gas natural, metanol, etanol, biogás y propano, así como el diesel y la gasolina son los que mayor atención han recibido por razones de tipo práctico. [2]

UTX, subsidiaria de UTC Power fue la primera compañía en fabricar y comercializar un sistema de celdas de combustible estacionario a gran escala, para su uso como central eléctrica de cogeneración en hospitales, universidades, y grandes edificios de oficinas.

UTC Power continúa comercializándola bajo el nombre de PureCell 200, un sistema de 200 kW, y sigue siendo el único proveedor para la NASA para su uso en vehículos espaciales. Además está desarrollando celdas de combustible para automóviles, autobuses, y antenas de telefonía móvil.

En el mercado de automóviles, UTC Power fabricó la primera celda capaz de arrancar a bajas temperaturas: la celda de membrana de intercambio de protones. Los materiales utilizados eran extremadamente caros y las celdas de combustible requerían hidrógeno y oxígeno muy puros. Las primeras celdas de combustible solían requerir temperaturas muy elevadas, causando problemas en ciertos usos.

1.2- Fundamentación

El crecimiento económico y la ausencia de medidas de eficiencia energética son la causa principal del aumento del consumo energético. La crisis energética mundial ha llevado a que se desarrollen sistemas más eficientes para la conversión de energía, ejemplo de esto son las celdas de combustible de hidrógeno o directas de metanol. Estos dispositivos convierten la energía de los combustibles (energía química) directamente en energía eléctrica continua.

Las energías renovables podrían hacer una contribución a la matriz energética nacional en función de su potencial, tanto para la generación de electricidad como en la sustitución de combustibles. Aumentar esta participación contribuiría con la reducción de las emisiones, utilizaría fuentes renovables o sustentables contribuyendo a la sostenibilidad de la oferta energética y aumentaría los grados de autonomía nacionales.

El objetivo principal del presente trabajo es contribuir al estudio del desarrollo de tecnología propia para la construcción de ánodos estables y eficientes para celdas de combustible de hidrógeno y metanol. Para este fin se diseñarán nuevos catalizadores (aleaciones ternarias) adecuados para soportar la presencia de hidrocarburos, CO, etc., de manera que la eficiencia se mantenga en el tiempo y con una magnitud similar a la inicial. Como combustible se puede utilizar el hidrógeno generado de la electrolisis del agua mediante la utilización de una fuente primaria de energía (solar o eólica) con celdas fotovoltaicas por ejemplo o usar el hidrógeno producido del reformado de fuel oil para el caso de celdas de combustibles de H₂/aire; o utilizar metanol para celdas de metanol/aire.

Uno de los mayores inconvenientes de la utilización del hidrógeno de reformado en celdas de combustible es la presencia de CO, ya que el mismo se adsorbe fuertemente al catalizador bajando la eficiencia de la misma, tal como sucede con el metanol. La síntesis de catalizadores adecuados tiene como fin lograr por un lado, minimizar la formación de venenos catalíticos (CO_{ad}) y por otro acelerar la desorción oxidativa de los mismos mejorando el desempeño de la celda. La presencia de un tercer metal en el catalizador permite favorecer el proceso de eliminación de los venenos catalíticos que se forman, comparados con aleaciones dobles platino-rutenio conocidas hasta ahora en relación estequiométrica 1:3 o 1:1. Estos metales presentan la característica de que pueden aportar oxígeno superficial a potenciales menores formando aleaciones con mayor eficiencia que platino puro. Se espera que

estos electrodos sean estables mecánicamente y resistentes a la corrosión para poder ser efectivos en las celdas de esta naturaleza.

Se buscará determinar la composición y el método de preparación de catalizadores que presenten mayor tolerancia a los venenos catalíticos. Como consecuencia serán capaces de operar con un rendimiento adecuado utilizando como alimentación el hidrógeno obtenido de los procesos de reformado o utilizando metanol como combustible en los casos más convenientes. A mediano plazo, esto permitirá el uso de la corriente de hidrógeno proveniente de las refinerías para la generación de energía eléctrica. En el largo plazo, si bien este hidrógeno no proviene de una fuente renovable de energía, todos los avances en este sentido podrán ser luego utilizados para celdas que operen con hidrógeno de otras fuentes renovables (electrólisis a partir de energía eólica o fotovoltaica por ej.) o utilizando metanol dependiendo del interés.

1.2.1.- Celdas de Combustible: Generalidades

	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Membrana polimérica intercambiador a de protones	KOH movilizado o inmovilizado en matrices de asbestos	H ₃ PO ₄ líquido inmovilizado en SiC	Carbonato fundido inmovilizado en LiAlO ₂	Perovskitas (Cerámicos)
Electrodos	Soportados en carbono	Metales de transición	Soportados en carbón	Ni y óxido de níquel	Perovskitas
Catalizador	Platino	Platino	Platino	Material del Electrodo	Material del Electrodo
Interconexión	Carbón o Metal	Metal	Grafito	Acero inox. o níquel	Níquel, cerámicas, o acero
Temp. de Funcionamiento	40 – 80 °C	65°C – 220 °C	205 °C	650 °C	600 -1000 °C
Portador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁼	O ⁼
Convertidor externo para hidrocarburos	Si	Si	Si	No, para algunos combustibles	No, para algunos combustibles y diseños
Conversión externa de CO a hidrógeno	Si, además necesita remover trazas de CO	Si, además necesita para remover trazas de CO y CO ₂	Si	No	No
Componente principal	Carbono	Carbono	Grafito	Acero	Cerámicos

Tabla 1.1- Características principales de las celdas de combustible, clasificadas según el electrolito que utiliza. [3]

Las celdas de combustibles son habitualmente clasificadas según el electrolito que utilizan. Dentro de las más comunes encontramos la celda de combustible de electrolito polimérico (proton exchange membrane fuel cells, PEMFC), celda de combustible alcalina (*alkaline fuel cell*, AFC), celda de combustible de ácido fosfórico (*phosphoric acid fuel cell*, PAFC), celda de combustible de carbonato fundido (*molten carbonate fuel cell*, MCFC) y celda de combustible de óxidos sólidos (*solid oxide fuel cell*, SOFC). Las principales características de cada tipo de celda se mencionan en la tabla 1.1.

Actualmente, la popularidad de la PEMFC, un tipo relativamente nuevo de celda, está superando rápidamente a los demás. En paralelo a la clasificación según electrolito, algunas celdas de combustible se clasifican según el tipo de combustible que utilizan, ejemplo de estas son las celdas de combustible directas de carbón (*Direct Carbon Fuel Cell*, DCFC) y celdas de combustibles directas de alcohol (*Direct Alcohol Fuel Cell*, DAFC). Dentro de las últimas, la más común es la celda de combustible directa de metanol (direct methanol fuel cell, DMFC) que utiliza metanol sin un convertidor adicional. Principalmente, estas son celdas de combustible del tipo PEMFC, en el que el metanol u otro alcohol se utilizan directamente. [3]

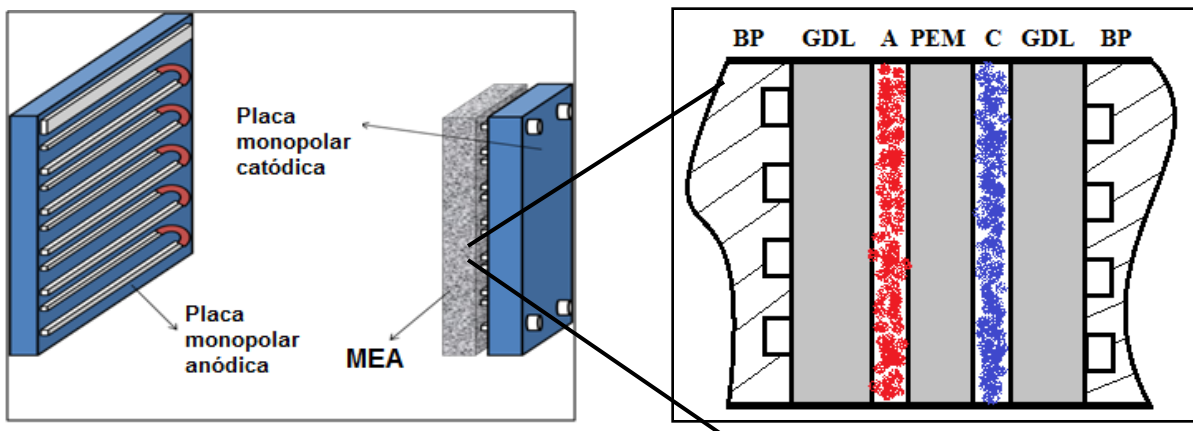


Fig. 1.3- A la izquierda esquema de la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC). A la derecha diagrama esquemático de la estructura de la MEA. BP: placa bipolar; GDL: Capa Difusora de Gases; A: ánodo; C: cátodo; PEM: membrana intercambiadora de protones.

La estructura de las PEMFCs a grandes rasgos, consiste en una membrana polimérica conductora de protones de ácido trifluoretilensulfónico entre dos electrodos de platino, los cuales ofician de catalizadores, impregnados en carbón poroso. Este sistema, junto con la capa difusora de gases es conocido como MEA, *membrane electrode assembly* (fig 1.3). La membrana polimérica es comercializada por Dupont®. En el lado anódico, el combustible (hidrógeno, metanol, etc.) que llega al catalizador (platino) se

disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana al cátodo y los electrones circulan 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 en el conductor electrónico disperso y con protones en el conductor iónico sólido simultáneamente para formar el agua en el caso del hidrógeno puro o dióxido de carbono en el caso del metanol [3]. Además de hidrógeno puro, también se lo obtiene a partir del reformado de hidrocarburos, principalmente de metano, el residuo producido en este caso además de agua es dióxido de carbono, entre otros. El hidrógeno gaseoso se ha convertido en el combustible de elección para la mayoría de las aplicaciones, dado su alta reactividad cuando se utiliza un catalizador conveniente. Similarmente, el oxidante más comúnmente usado es el oxígeno gaseoso, el cual es de fácil y económica extracción. [3]

En la actualidad, existen dos tipos de celdas de combustible tipo PEM que son las más prometedoras para la comercialización: PEMFC de H_2 /aire(O_2), una candidata importante para aplicaciones automovilísticas para sustituir los motores de combustión interna dependientes de petróleo; y las PEMFC de metanol/aire, la cual muestra un gran potencial para aplicaciones en dispositivos electrónicos portátiles. [4]

Una interfase de tres fases (trifásica) se establece entre los reactivos, el electrolito y el catalizador en la región porosa del electrodo. La naturaleza de esta interfase juega un rol crítico en el desempeño electroquímico de la celda de combustible, particularmente en las celdas con electrolitos líquidos o poliméricos. En estos casos, los reactivos gaseosos difunden a través de un fino film de electrolito que moja la parte porosa del electrodo y reacciona electroquímicamente en la superficie del electrodo correspondiente. Por lo tanto, un delicado balance se debe mantener entre el electrodo, el electrolito y la fase gaseosa en la estructura porosa del electrodo. Gran parte de los recientes esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías en celdas de combustible se han dedicado a reducir el espesor de los componentes de la misma, mientras que la disminución y la mejora de la estructura de los electrodos y el electrolito se han realizado con el fin de obtener un mayor y más estable rendimiento electroquímico, ampliando también el rango de temperaturas a la cual operan al tiempo que se reducen los costos.

Además de dar lugar y optimizar las reacciones electroquímicas, cada uno de los componentes de la celda tiene otras funciones críticas. El electrolito no sólo transporta los reactivos disueltos hacia el electrodo, sino que también

conduce la carga iónica entre los electrodos y por tanto, completa el circuito eléctrico de la celda. Además, provee una barrera física que previene que el combustible y el flujo de gas oxidante se mezclen directamente. [3]

Las funciones de los electrodos porosos en las celdas de combustible, además de proveer una superficie para que ocurran las reacciones electroquímicas, son:

- 1) Conducir los electrones desde o hacia la triple interfase una vez que se forman (por lo tanto un electrodo debe estar hecho de materiales que tengan una buena conductividad eléctrica) y proporcionar captación de corriente eléctrica, primero acumulando carga eléctrica.
- 2) Garantizar que los reactivos gaseosos se distribuyan igualmente en la celda para aumentar el factor de conversión global.
- 3) Garantizar que los productos de reacción son eficientemente transportados hacia el seno del gas para su re uniformización.

Consecuentemente, los electrodos son típicamente porosos y hechos de un material conductor. A bajas temperaturas, sólo algunos materiales relativamente costosos poseen suficiente actividad electrocatalítica, por lo que por ejemplo algunos catalizadores son depositados en pequeñas cantidades en la interfase donde se necesitan. En las celdas PEM se utiliza platino disperso sobre diversos soportes (nanotubos de carbón, carbono Vulcan, etc.), aumentando la superficie activa y disminuyendo la relación masa/sitios activos, y como consecuencia disminuyen los costos. A altas temperaturas las celdas de combustibles poseen una mejor actividad electrocatalítica y menos problemas respecto a la presencia de venenos catalíticos, ya que ellos se descomponen químicamente.

Aunque un amplio rango de geometrías de celdas de combustibles han sido consideradas, la mayoría de las celdas en desarrollo actualmente son planares o tubulares.

Existe una variedad de celdas de combustibles que se encuentran en diferentes etapas de desarrollo como se mencionó anteriormente. En términos generales, la elección se realiza en función del fin para el que se utilice y el rango de temperatura de operación de la celda (ver tabla 1.2). La temperatura de trabajo y la vida útil de la celda es dictada por las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los materiales utilizados (electrodos, electrolito, colector de corriente, etc.). En el caso de electrolitos acuosos, la

temperatura se limita a 200°C o más baja aún, debido a la alta presión de vapor y rápida degradación a altas temperaturas. La temperatura de funcionamiento también juega un rol importante en dictaminar el grado de procesamiento necesario del combustible. En las celdas de combustibles a bajas temperaturas algunos combustibles deben ser previamente tratados antes de entrar a la celda, ya que los catalizadores poseen una cinética muy lenta a bajas temperaturas y son más susceptibles al envenenamiento, bajando rápidamente la eficiencia de conversión de energía. Un ejemplo de esto son los ánodos de las celdas PEM (generalmente platino), que cuando se utiliza hidrógeno reformado, el catalizador es fuertemente envenenado por CO. En celdas de combustible a altas temperaturas, el CO y el CH₄ pueden ser internamente convertidos a hidrógeno o directamente ser electroquímicamente oxidados.

Potencia	Tipo de aplicación	Ejemplos	Tipo de Celda
< 1kW	Básica, estacionaria y portátil	Iluminación, refrigeración, bombeo, radio comunicación y telefonía celular.	PEM
1kW - 10kW	Estacionaria	Uso residencial, estaciones de trabajo y computadoras personales, equipo digital.	PEM / SOFC
10kW - 25kW	Estacionaria (generación distribuida) y transporte	Pequeñas comunidades, uso comercial como oficinas, bancos y hospitales, autos y autobuses.	PAFC / PEM / SOFC
250kW - 1MW	Estacionaria (generación distribuida)	Residencial, comercial, industrial.	SOFC / MCFC
> 1MW	Estacionaria (generación distribuida y centralizada)	Cualquier uso. Mayormente Industrial	SOFC / MCFC

Tabla 1.2- Ejemplo de aplicaciones de celdas de combustible de acuerdo al tipo de celda. PEM = Celda de Membrana de Intercambio Protónico (80 °C), PAFC = Celda de Ácido Fosfórico (200 °C), MCFC = Celda de Carbonatos Fundidos (600 °C), SOFC = Celda de Óxido Sólido (1000 °C) [5]

Las celas PEM presentan una limitación importante: la circulación de agua en la membrana es crítica para la eficiencia del desempeño de la celda. Esta, debe operar en condiciones en la que el agua no se evapore más rápido de lo que se produce, ya que la membrana debe estar hidratada. Dado esto, el electrolito impone una limitación en el rango de temperatura de funcionamiento, más bajas de 100°C, pero más típicamente entre 60 y 80°C.

1.2.2.- Desempeño de las celdas de combustible

Existen diferentes condiciones de funcionamiento que afectan la performance de la celda, alejándola del comportamiento ideal, como por ejemplo la temperatura, la presión, los constituyentes gaseosos, etc.

El trabajo eléctrico máximo que se puede obtener en una celda de combustible a temperatura y presión constante está dado por la variación de energía libre de Gibbs (ΔG) derivado del teorema del trabajo y la energía total:

$$W_{el} = -\Delta G = -nFE \quad \text{Ec. (1.1)}$$

donde n es el número de electrones que participan en la reacción por mol de sustancia, F es la constante de Faraday ($96,487 \text{ Cmol}^{-1}$) y E es el potencial ideal reversible termodinámico de la celda. La variación de energía libre de Gibbs también está dada por la siguiente función de estado:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ec. (1.2)}$$

donde ΔH es el cambio de entalpia y ΔS corresponde a la variación de entropía reversible. La energía térmica total disponible en forma reversible es ΔH .

La cantidad de calor producida por una celda de combustible que opera reversiblemente es $T\Delta S$. Las reacciones en las celdas que poseen un cambio de entropía negativo pues generan calor (como por ejemplo la oxidación del hidrógeno), mientras en las que el cambio de entropía es positivo (como en la oxidación directa de carbón sólido). Se puede extraer calor del medio si la generación irreversible de calor es más pequeña que la absorción reversible del mismo. En ese caso se dice que se genera entropía y un calor no compensado surge en forma sustractiva al calor reversiblemente intercambiado. Estos factores pueden producir “artefactos termodinámicos”, esto es eficiencias mayores que la unidad.

Para la reacción general de la celda:



el cambio de energía libre de Gibbs estándar esta dado por:

$$\Delta G^\circ = \gamma \underline{G}_C^\circ + \delta \underline{G}_D^\circ - \alpha \underline{G}_A^\circ - \beta \underline{G}_B^\circ \quad \text{(II)}$$

donde G_i° es la energía libre de Gibbs molar parcial (que se conoce con el nombre de potencial químico, que es lo que se maneja en cálculos termodinámicos en equilibrio, ya que el equilibrio químico entre dos sistemas implica la igualdad de potenciales químicos) para las especies i a la temperatura T , $G_i^\circ = (\partial G / \partial n_i)_{T,P}$. Este potencial químico se puede calcular a partir de las capacidades caloríficas (C_p) de las especies involucradas en función de la temperatura y a partir de los valores de ΔS° y ΔH° a la temperatura de referencia. Empíricamente, la capacidad calorífica de las especies se puede expresar como:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{Ec. (1.3)}$$

donde a , b y c son constantes empíricas, que surgen del desarrollo analítico de la función capacidad calorífica, esto es, las derivadas parciales con respecto a la temperatura, presión, etc. El cambio de entalpía y la variación de entropía están dados por las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H = \sum n_i H_i |out - \sum n_i H_i |in \quad \text{Ec. (1.4)}$$

$$\Delta S = \sum n_i S_i |out - \sum n_i S_i |in \quad \text{Ec. (1.5)}$$

donde H_i y S_i son la entalpía específica (para algunas especies presentes durante la reacción) y la entropía específica (a presión constante) a una temperatura dada respectivamente. Estos valores se calculan a partir de los valores tabulados de H° y S° .

Una vez calculados ΔH y ΔS es posible calcular ΔG y E a la temperatura T . La variación de energía libre de la reacción se puede expresar entonces como:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{f_C^c f_D^\delta}{f_A^\alpha f_B^\beta} \quad \text{Ec. (1.6)}$$

donde ΔG^0 es la variación de energía libre de Gibbs estándar de la reacción (a una presión de 1 atm y a la temperatura T) y f_i son los coeficientes de fugacidad o coeficientes de actividad de las especies i . Sustituyendo la ecuación 1.1 en la anterior obtenemos la forma general de la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod [fugacidad \text{ de reactivos}]}{\prod [fugacidad \text{ de reactantes}]} \quad \text{Ec. (1.7)}$$

El potencial reversible de una celda de combustible a una temperatura T , E° , se calcula a partir del ΔG° de la reacción de la celda a esta temperatura.

Las celdas de combustible operan generalmente a presiones lo suficientemente bajas en las cuales la fugacidad se puede aproximar a la presión parcial de las especies. [3]

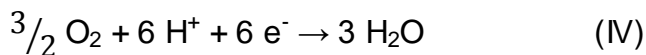
1.2.3.- Desempeño ideal de la celda

El potencial de Nernst, E , representa el potencial de circuito abierto (reversible termodinámico) de la celda. Este potencial establece el límite superior o el máximo desempeño alcanzable por una celda de combustible.

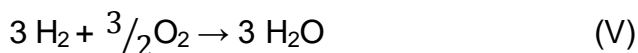
La ecuación de Nernst proporciona una relación entre el potencial estándar teórico (E°) para la reacción de la celda y el potencial de circuito abierto (E) a otra presión parcial de reactivos y productos. Para el conjunto de reacciones de la celda, el potencial de la misma aumenta con un aumento en la presión parcial (concentración) de los reactivos y disminución de la presión parcial de los productos. En el caso de la celda de combustible con electrolito polimérico con H_2 como combustible, la reacción anódica y catódica son:



y



Respectivamente, por lo que la reacción global es:



La ecuación de Nernst es por lo tanto:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{P_{H_2} (P_{O_2})^{1/2}}{P_{H_2O}} \right] \quad \text{Ec. (1.8)}$$

El potencial estándar teórico (E°) a 298K para una celda de combustible en el cual H_2 y O_2 reaccionan es 1.229 V con agua líquida como producto, o 1.18 V con agua gaseosa como producto (valor del potencial de oxidación del H_2). [8]

El potencial eléctrico es el cambio de energía libre de Gibbs resultante de la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, por unidad de carga intercambiada

en forma estequiométrica. La diferencia entre 1.229 V y 1.18 V representa la variación de energía libre de Gibbs de la vaporización de agua en condiciones estándar. El potencial de circuito abierto de la celda de combustible es fuertemente influenciado también por las concentraciones de reactivo. El potencial ideal máximo se obtiene cuando los reactivos en el ánodo y el cátodo son puros.

La *performance* ideal de una celda de combustible depende de las reacciones electroquímicas que ocurren entre los diferentes combustibles y el oxígeno.

Las celdas de combustibles que trabajan a baja temperatura, como la PEMFC, requieren de un metal noble electrocatalítico para lograr una proporción práctica entre las reacciones del ánodo y el cátodo. En el caso de las celdas de combustible que trabajan a altas temperaturas, el requerimiento del catalizador es menos exigente, y el número de potenciales combustibles es más amplio. Mientras que el monóxido de carbono (CO) generalmente envenena la superficie del catalizador anódico de metal noble como el platino (Pt) en las celdas que operan a bajas temperaturas, en las celdas que trabajan a altas temperaturas (mayor de 300°C) el CO es un reactivo y metales no nobles como el níquel (Ni) pueden utilizarse como catalizador. [3]

1.2.4.- Eficiencia termodinámica de la celda

La eficiencia termodinámica de un dispositivo de conversión de combustibles se define como el cociente entre la cantidad de energía utilizable producida y la variación de entalpía, ΔH , entre los productos y los reactivos a presión constante:

$$\eta = \frac{\text{energía utilizable}}{\Delta H} \quad \text{Ec. (1.9)}$$

Convencionalmente, la energía química es convertida en calor en primer lugar, el cual es convertido en energía mecánica, la cual puede ser convertida en energía eléctrica en forma posterior. Para la conversión de energía térmica a mecánica generalmente se utiliza un motor térmico. Carnot demostró que la eficiencia máxima de un motor está limitada por la relación de la temperatura absoluta en la que el calor es absorbido y rechazado, respectivamente.

Las celdas de combustible convierten la energía química directamente en energía eléctrica. En el caso ideal de un convertidor electroquímico, como la celda de combustible, el cambio de energía libre de Gibbs, ΔG , de la reacción

está disponible para ser utilizada como energía eléctrica a la temperatura de conversión. Por lo tanto la eficiencia ideal de una celda de combustible, operando reversiblemente, está dada por la siguiente expresión

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad \text{Ec. (1.10)}$$

Por conveniencia, la eficiencia termodinámica de una celda de combustible se expresa en términos de relación entre el potencial de funcionamiento de la celda en forma reversible, que es vinculado al ΔG , y el *potencial termoneutro* de la misma, que es el vinculado al ΔH . Sin embargo, en forma práctica el potencial real de funcionamiento es menor que el potencial ideal reversible termodinámico debido a las pérdidas asociadas con la polarización de la celda y las pérdidas óhmicas.

La eficiencia termodinámica de una celda hidrógeno/oxígeno se puede expresar por lo tanto, en término del potencial real de la celda (0.83 es la eficiencia ideal de la celda):

$$\eta = \frac{\text{energía utilizable}}{\Delta H} = \frac{\text{energía utilizable}}{(\Delta G/0.83)} = \frac{E_{real} \times Corr}{E_{ideal} \times Corr / 0.83} = \frac{(0.83)(E_{real})}{E_{ideal}} \quad \text{Ec. (1.11)}$$

Como se mencionó anteriormente, el potencial ideal de una celda operando reversiblemente con hidrógeno y oxígeno puro a 1 atm y a 25°C es 1.229 V. Dado lo anterior, podemos calcular la eficiencia real de una celda de combustible que opera a un potencial de E_{celda} :

$$\eta_{ideal} = 0.83 \times E_{celda} / E_{ideal} = 0.83 \times E_{celda} / 1.229 = 0.675 \times E_{celda} \quad \text{Ec. (1.12)}$$

Debido a que la actividad de los reactivos en los combustibles gaseosos cae a medida que la utilización de la celda aumenta, y debido a que el potencial de la celda no puede ser más alto que el potencial local más bajo de la celda, la eficiencia real de la celda es más limitada aún.

En la figura 1.4 se observa el impacto que tiene la utilización del combustible en el potencial de Nernst, la eficiencia del potencial y la eficiencia máxima global de la celda en condiciones típicas para una SOFC (800 °C, 50% de concentración inicial de hidrógeno). La misma muestra que para lograr un 90 % de utilización del combustible, el potencial de la celda debe caer 200 mV. Como consecuencia, la eficiencia máxima de la celda no es 62 % como se predice a partir del potencial ideal sino que es 54 %. Por supuesto, en la práctica efectos operativos y celdas no ideales reducen aún más la eficiencia en la vida real. [3]

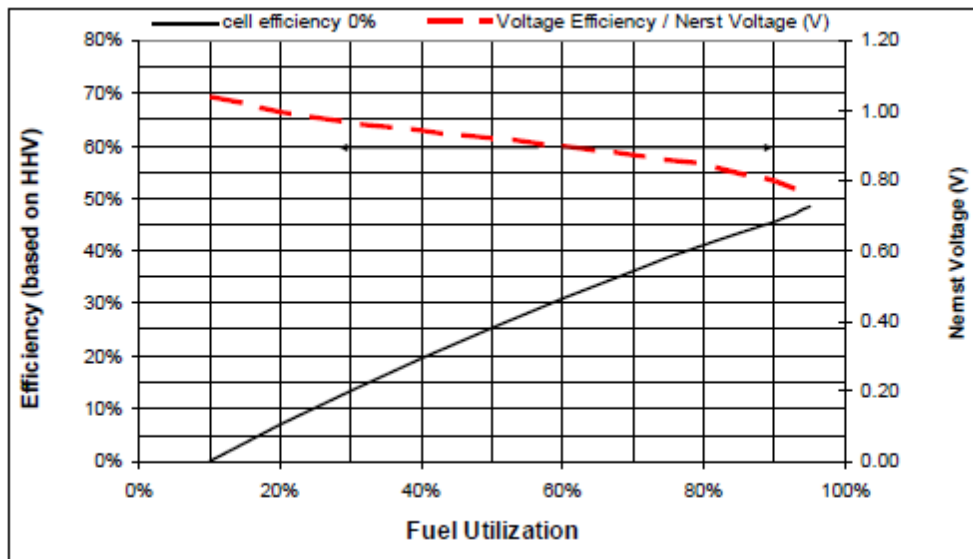


Fig. 1.4 - Representación de las pérdidas de la eficiencia de la celda como consecuencia de la utilización del combustible. Se observa que para lograr un 90 % de utilización del combustible, el potencial de celda debe caer 200 mV.

1.2.5.- Desempeño real de la celda

El potencial real de la celda es menor que el potencial ideal debido a la presencia de procesos irreversibles, que tal como se muestra en la figura 1.5 b son consecuencia de la polarización de los electrodos. Estas pérdidas son usualmente debido a la polarización de la interfase por activación electrónica, a los fenómenos de transferencia de masa y las caídas óhmicas del propio armado de la pila o de los mismos procesos en los soportes carbonosos. Los sobrepotenciales (η) representan de manera cuantitativa estas pérdidas, habiendo un sobrepotencial asociado a cada tipo de pérdida: η de transferencia de carga, η de transferencia de masa y η de caída óhmica.

Múltiples fenómenos contribuyen a las pérdidas irreversibles en la celda de combustible real:

- Pérdidas asociadas a la activación: se derivan de la energía de activación de las reacciones electroquímica en los electrodos. Estas pérdidas dependerán de las reacciones que ocurran, del material electrocatalítico y su microestructura, las actividades de los reactivos y débilmente de la densidad de corriente (solamente cuando las dependencias con el potencial eléctrico no son lineales)

- Pérdidas óhmicas: las pérdidas óhmicas son causadas por la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, la resistencia generada por los electrodos, los colectores de corriente e interconectores, y la resistencia de

contacto. Las pérdidas óhmicas son proporcionales con la densidad de corriente, depende de los materiales seleccionados y la geometría, y de la temperatura.

➤ Pérdidas asociadas al transporte de masa: esto es resultado de los límites finitos del valor del transporte de masa de los reactivos y depende fuertemente de la densidad de corriente, la actividad de los reactivos y la estructura del electrodo.

En los diagramas V-I, especialmente para celdas de combustibles a baja temperatura, el efecto de estos tres tipos de pérdidas es usualmente fácil de distinguir, como se observa a continuación:

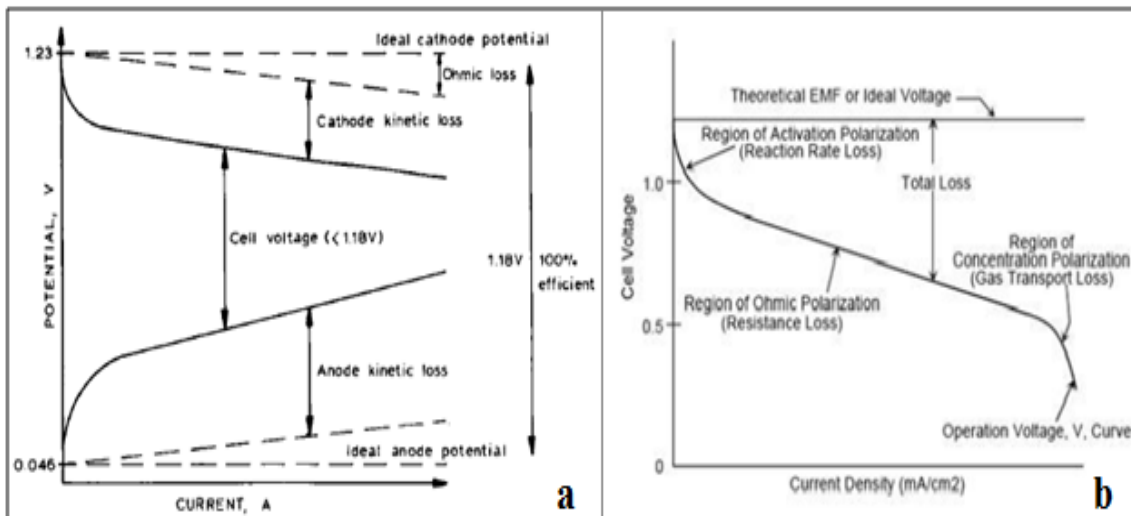


Fig. 1.5- a - Curva potencial vs. corriente para una DMFC donde se observan las desviaciones del comportamiento ideal de la celda debido a pérdidas cinéticas y óhmica, disminuyendo la eficiencia de la misma. **b** - Diagrama de potencial vs. densidad de corriente donde pueden observarse claramente los tres tipos de pérdidas mencionadas en el texto.

Las pérdidas óhmicas dependen de la geometría de la celda, los materiales usados y de la temperatura de funcionamiento. Los otros tipos de pérdidas dependen fuertemente de la concentración de reactivos.

Debido a que tanto el electrolito como los electrodos de las celdas de combustible cumplen con la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas se pueden expresar como:

$$\eta_{ohm} = iR \tag{Ec. (1.13)}$$

donde i es la corriente que circula en el sistema y R es la resistencia total, lo que incluye resistencias electrónicas, iónicas y de contacto:

$$R = R_{electronicas} + R_{ionicas} + R_{contacto} \tag{Ec. (1.14)}$$

La resistencia óhmica normalizada por el área activa de la celda es la resistencia específica por unidad de área (*ASR*, *Area Specific Resistance*). Las unidades de *ASR* por lo tanto son Ωcm^2 . La *ASR* va a depender del diseño de la celda, de los materiales elegidos, de las técnicas de manufactura y de las condiciones de operación de la celda (ya que algunas de las propiedades de los materiales cambian con la temperatura).

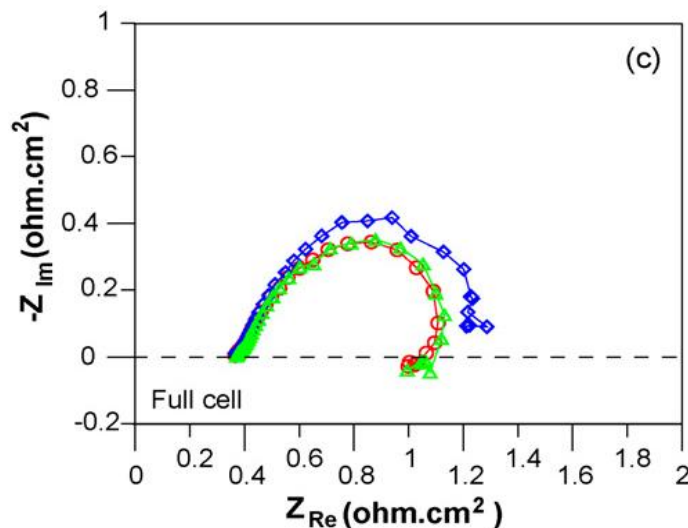


Fig 1.6.- Diagrama de Nyquist de una celda directa de metanol obtenida por Shu-Han Yang, Charn-Ying Chen, Wen-June Wang en el trabajo “*An impedance study of an operating direct methanol fuel cell*” del 2010. En rojo se muestra el estado inicial, en azul la medida antes de una purga con nitrógeno y en verde luego de la purga.⁶

La *ASR* es un parámetro clave en el desempeño de la celda, especialmente en las celdas de alta temperatura, donde los sobrepotenciales de caída óhmica generalmente controlan el proceso.

Experimentalmente, la *ASR* se puede determinar a partir de la pendiente de la zona central de las curvas *V-I*. Otra técnica más adecuada para determinar experimentalmente la resistencia de caída óhmica es a partir de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). La resistencia óhmica es el valor real de la impedancia en el punto donde el valor de la impedancia imaginaria es cero. A partir de estos estudios se puede obtener otro tipo de información, tales como constantes de tiempo de una reacción dada, mecanismos de reacción, etc.

⁶ Shu-Han Yang, Charn-Ying Chen, Wen-June Wang. “*An impedance study of an operating direct methanol fuel cell*” .*Journal of Power Sources* 195 (2010) 2319–2330.

Cuando el sobrepotencial, η , se refiere exclusivamente a un fenómeno de transferencia de carga, es decir, al pasaje neto de cargas en un sentido definido en la interfase conductor electrónico / conductor iónico, el proceso se encuentra controlado por este fenómeno y el sobrepotencial se conoce como sobrepotencial de transferencia de carga o activación. Las pérdidas asociadas a la activación son causadas por la lenta cinética de los electrodos. Existe una estrecha similitud entre las reacciones químicas y electroquímica dado que ambas involucran una energía de activación la cual debe ser superada por las especies reactantes. En realidad, las pérdidas asociadas a la activación son el resultado de los complejos pasos de las reacciones electroquímicas que ocurren sobre la superficie del electrodo, cada uno de los cuales tiene su propia velocidad de reacción y energía de activación. Usualmente, los parámetros de velocidad y la energía de activación de uno o más pasos limitantes de velocidad controla la caída de potencial de celda causada por la polarización de un electrodo particular bajo condiciones específicas. Sin embargo, en el caso de las reacciones electroquímicas con sobrepotenciales de activación, $\eta_{act} \geq 120/n$ mV a temperatura ambiente (siendo n el número de electrones), es posible aproximar la caída de potencial debido a la activación mediante una ecuación semi-empírica llamada ecuación de Tafel. Para el caso de una reacción anódica:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad \text{Ec. (1.15)}$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga de la reacción en el electrodo en estudio, y i_0 es la corriente de intercambio (j_0 densidad de corriente de intercambio en Acm^{-2}). Las curvas de Tafel se utilizan para calcular la densidad de corriente de intercambio (la cual se obtiene extrapolando la curva a $\eta_{act} = 0$) que es una medida del máximo de corriente que se puede extraer con una polarización insignificante y el coeficiente de transferencia de carga (a partir de la pendiente). La forma usual en la que se expresa la ecuación de Tafel es:

$$\eta_{act} = a + b \log j \quad \text{Ec. (1.16)}$$

Donde para una reacción de electrooxidación $a = (-RT/\alpha nF) \ln j_0$ y $b = RT/\alpha nF$. Al término b se lo denomina pendiente de Tafel y se lo obtiene de la curva η_{act} en función de $\ln j$. Existe un fuerte incentivo para el desarrollo de electrocatalizadores que generen una menor pendiente de Tafel para las reacciones electroquímicas de la celda, a fin de aumentar la densidad de corriente y trabajar a menores sobrepotenciales a la vez de aumentar la densidad de corriente de intercambio.

Como se mencionó anteriormente, el potencial real generado por la celda es menor que el ideal debido a la presencia de sobrepotenciales asociados a la activación de los electrodos, la caída óhmica propia del sistema y de los procesos de transporte de masa. El sobrepotencial de transferencia de masa aparece cuando el suministro de reactivos a la interfase, o la remoción de los productos de reacción es una de las etapas determinantes de la velocidad. Para que ocurra una reacción electroquímica, las especies que intervienen en el proceso deben alcanzar el electrodo. Cuando la reacción va transcurriendo se consumen los reactivos por lo que es necesario un exceso de energía para lograr el transporte de materia hacia la superficie del electrodo. La diferencia de potencial en la interfase depende de la actividad del reactivo en la misma. A medida que transcurre la reacción se consumen los reactivos y la actividad disminuye con respecto a la inicial. Si el transporte de materia es suficientemente rápido comparado con la velocidad de reacción, la concentración en la superficie del electrodo se mantendrá igual a la inicial, y lo mismo sucederá con la diferencia de potencial en la interfase. Si la difusión del reactivo no es suficiente para reponer lo que consume la reacción electroquímica, la diferencia de potencial se apartará de su valor de equilibrio en una cantidad η_{conc} [6].

El término η_{conc} se denomina sobrepotencial de concentración, si la difusión es el único mecanismo de transporte que gobierna el proceso. Un ejemplo de esto son las celdas SOFC, donde el transporte de masa es controlado por el proceso de difusión de gases. En las celdas PEM de H_2/O_2 , la eliminación de los productos representa una limitante mayor que el suministro de combustible debido a la diferencia entre la difusividad del hidrógeno y la del vapor de agua. A bajas densidades de corriente y altas concentraciones de reactivo, los sobrepotenciales de concentración son despreciables, no obstante, bajo condiciones prácticas (altas densidades de corriente y bajas concentraciones combustible y aire) generalmente contribuyen significativamente a las pérdidas de potencial de la celda. [3]

El flujo de transporte de masa hacia la superficie del electrodo puede ser descrito por la primera ley de Fick:

$$J_{i,dif} = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. (1.17)}$$

Donde D_i es el coeficiente de difusión para la componente i-sima del sistema electrolítico o difusividad expresada en m^2s^{-1} y C_i es la concentración volumétrica del componente i. Sabiendo que:

$$|j| = nFJ_{i,dif} \quad \text{Ec. (1.18)}$$

Siendo j la densidad de corriente, n el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday:

$$j = -nFD_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad \text{Ec. (1.19)}$$

Donde

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \approx \left(\frac{C_i^o - C_{i,x=0}}{\delta} \right) \quad \text{Ec. (1.20)}$$

δ es el espesor de la capa de difusión [6]. Se denomina capa de difusión a la región cercana a la superficie del electrodo en donde las concentraciones son diferentes de las existentes en el seno de la disolución y esa diferencia se debe exclusivamente a la difusión del reactivo o el producto. El espesor de la capa de difusión se puede definir como la distancia desde la superficie del electrodo hasta la posición donde la concentración alcanza el valor de la concentración en el seno del electrolito. C_i^o y $C_{i,x=0}$ representan la concentración en el seno del electrolito y sobre la superficie del electrodo, respectivamente. De esta manera sustituyendo 1.20 en 1.19 obtenemos la siguiente expresión:

$$|j| = nFD_i \left(\frac{C_i^o - C_{i,x=0}}{\delta} \right) \quad \text{Ec. (1.21)}$$

Para un valor dado de la concentración en el seno de la disolución, el gradiente de la concentración dependerá del valor de la misma en la interfase y será máximo cuando éste sea igual a cero.

$$C_{i,x=0} = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{x=0} = C_i^o / \delta \quad \text{Ec. (1.22)}$$

El valor máximo del gradiente de concentración corresponde a un valor máximo de la densidad de corriente para la reacción. A este valor se lo denomina densidad de corriente límite y se define como:

$$|j_{lim}| = \frac{nF D_i C_i^o}{\delta} \quad \text{Ec. (1.23)}$$

La densidad de corriente límite representa la máxima velocidad a la que puede ocurrir la reacción electroquímica limitada por el transporte de materia.

Si relacionamos la ecuación 1.21 y la ecuación 1.23 obtenemos que:

$$\frac{C_{i,x=0}}{C_i^o} = 1 - \frac{j}{j_{lim}} \quad \text{Ec. (1.24)}$$

Recordando que la ecuación de Nernst para las especies reactivas en circuito abierto es:

$$E_{j=0} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_i^o \quad \text{Ec. (1.25)}$$

Cuando en el sistema circula corriente (donde el potencial tiene un valor de E_j), la concentración en la superficie del electrodo es menor que en la concentración en el seno de la solución, por lo que la diferencia de potencial producida por los cambios de concentración en la superficie del electrodo (sobrepotencial de concentración η_{conc}) queda definida como:

$$\eta_{conc} = E_j - E_{j=0} \quad \text{Ec. (1.26)}$$

Si sustituimos los potenciales por las expresiones en función de la concentración llegamos a la siguiente relación:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{i,x=0}}{C_i^o} \quad \text{Ec. (1.27)}$$

Sustituyendo la ecuación 1.24 en la anterior obtenemos:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{j}{j_{lim}} \right) \quad \text{Ec. (1.28)}$$

El sobrepotencial total del electrodo es la suma de η_{act} y η_{conc} para el ánodo y el cátodo:

$$\eta_{\text{ánodo}} = \eta_{act,a} + \eta_{conc,a} \quad \text{Ec. (1.29)}$$

$$\eta_{\text{cátodo}} = \eta_{act,c} + \eta_{conc,c} \quad \text{Ec. (1.30)}$$

La presencia de los sobrepotenciales hace que el potencial del electrodo se desplace del valor ideal calculado a partir de la ecuación de Nernst ($E_{j=0}$), por lo que el potencial de electrodo cuando la densidad de corriente es diferente de cero tiene un valor (E_j):

$$E_j = E_{j=0} + \eta_{\text{electrodo}} \quad \text{Ec. (1.31)}$$

Para el ánodo,

$$E_{j,\text{and}} = E_{j=0, \text{and}} + \eta_{\text{and}} \quad \text{Ec. (1.32)}$$

Y para el cátodo,

$$E_{j,\text{cat}} = E_{j=0, \text{cat}} - |\eta_{\text{cat}}| \quad \text{Ec. (1.33)}$$

A partir de las ecuaciones anteriores se puede observar que cuando existe un flujo de corriente neta en una celda de combustible, el potencial del ánodo aumenta y potencial del cátodo disminuye. Como consecuencia de esto, el potencial total de la celda disminuye.

El potencial que entrega la celda incluye la contribución del potencial anódico y catódico y de la caída óhmica (iR):

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} - iR \quad \text{Ec. (1.34)}$$

Cuando sustituimos las ecuaciones de los potenciales anódicos y catódicos obtenidos 1.18 y 1.19 obtenemos:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - (E_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{ánodo}}|) - iR \quad \text{Ec. (1.35)}$$

o

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{celda a } j=0} - |\eta_{\text{cátodo}}| - |\eta_{\text{ánodo}}| - iR \quad \text{Ec. (1.36)}$$

donde $E_{\text{celda a } j=0} = E_{\text{cátodo a } j=0} - E_{\text{ánodo a } j=0}$, que corresponde al valor del potencial del celda a circuito abierto ($i_{\text{neto}}=0$). En la ecuación 1.36 se observa que el flujo de corriente en la celda de combustible resulta en una disminución del potencial de la celda debido a la presencia de los sobrepotenciales. La meta de los investigadores que desarrollan nueva tecnología para celdas de combustibles es poder minimizar los sobrepotenciales para que el potencial que entregue la celda se aproxime al potencial de circuito abierto, que en el caso de las celdas PEM de hidrógeno/oxígeno puro se aproxima a 1.23 V. Esto se obtiene mediante modificaciones en el diseño de la celda (mejora en la estructura de los electrodos, mejorando el electro-catalizador, utilizando un electrolito con mayor conductividad, utilizando componentes más delgados etc.). [3]

1.3- PEMFC Hidrógeno/aire

Respecto a este tipo de celdas, la mayoría de las investigaciones se han centrado en el desarrollo de catalizadores catódicos [7-11], ya que la cinética de la reacción de reducción de oxígeno es mucho más lenta que la de

oxidación de hidrógeno. Dicho de otra manera, la caída de potencial de la celda de combustible es consecuencia principalmente del sobrepotencial de la reacción catódica. De hecho, es uno de los mayores problemas a la hora de comercialización de este tipo de tecnología, numerosas investigaciones han reportado que el Pt dopado con algún metal de transición como PtCo [12], PtNi [12], PtFe [12-13], PtCr [14] y PtTi [15] aumentan notoriamente la actividad electrocatalítica. Sin embargo, en algunos casos la reacción anódica puede también contribuir en gran proporción a la caída del potencial. Por ésto la electrocatálisis de la HOR (*hydrogen oxidation reaction*) sobre los catalizadores anódicos de celdas de combustible está siendo abordada. [16]

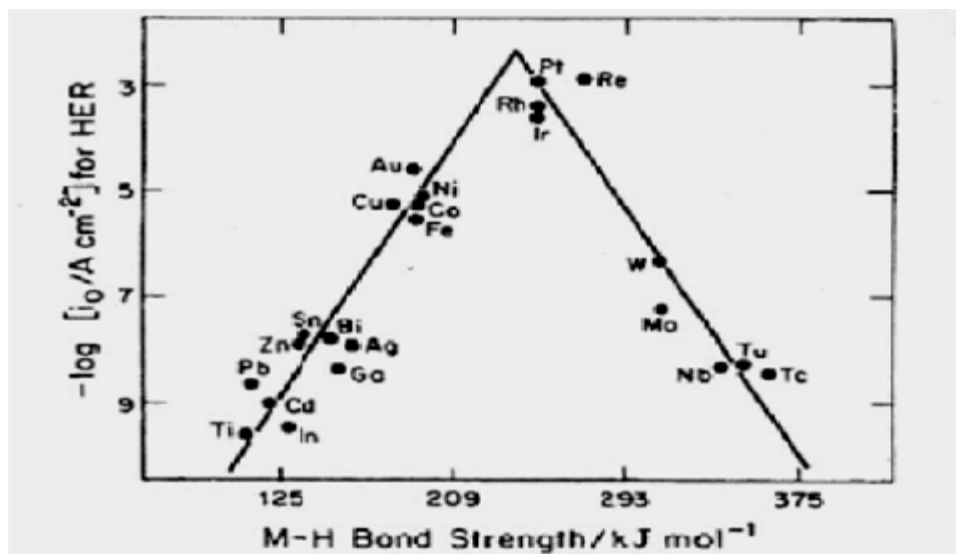


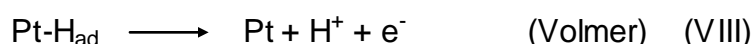
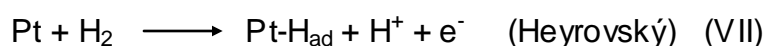
Fig 1.7- Curva volcán $-\log j_0$ vs. ΔH enlace M-H para la reacción de oxidación de hidrógeno sobre varios catalizadores

En general, la electrocatálisis se puede considerar como un tipo específico de catálisis heterogénea con aplicación de un campo eléctrico. Los reactivos, activados por la interacción con la superficie catalítica, son rápidos y selectivamente convertidos a productos adsorbidos. Luego, estos productos dejan la superficie mediante un paso de desorción, liberando la superficie del catalizador para un próximo ciclo. La velocidad intrínseca de una reacción electroquímica (medida por la densidad de corriente de intercambio) depende fuertemente de la diferencia de potencial entre la superficie del catalizador y del electrolito, tanto como del tipo de catalizador.

Para la HOR sobre el electrodo, la densidad de corriente de intercambio (j_0) varía de 10^{-3} Acm^{-2} en platino a $10^{-12} \text{ Acm}^{-2}$ en electrodos de mercurio. Tanto la adsorción como la desorción de los reactivos sobre la superficie de los catalizadores pueden afectar la actividad electrocatalítica de la misma, una *curva de tipo Volcán* (figura 1.7) es utilizada para correlacionar la densidad de corriente de intercambio de la HOR con la entalpía de adsorción de átomos de

hidrógeno. Si la entalpía es muy pequeña, resulta una cinética de adsorción lenta y como consecuencia limita la velocidad de la reacción global; si la entalpía es muy alta, se dificulta la desorción de hidrógeno. Por lo tanto, el paso de desorción de hidrógeno será el paso determinante de velocidad (*rds*, *rate determining step*). En conclusión, se requiere un valor intermedio de entalpía para la adsorción de hidrógeno con el fin que sea un catalizador activo. El platino, rutenio, iridio, osmio, etc., metales platinoides, poseen valores intermedios de entalpía para la adsorción de hidrógeno y exhiben una alta actividad catalítica, además son buenos catalizadores para las reacciones anódicas y catódicas. El hidrógeno quimisorbido puede fácilmente remover el oxígeno adsorbido con la formación de agua a temperatura ambiente, lo cual no ocurre normalmente con los metales de transición ya que se enlazan fuertemente al oxígeno. Otra característica de este grupo de metales es su habilidad para disociar hidrógeno en presencia de agua. Dentro de estos metales, el platino es el que presenta mayor actividad electrocatalítica con relación al HOR. La bibliografía indica que la morfología a escala atómica de los electrodos de platino es un factor determinante para la cinética de HOR. [4]

El mecanismo para la HOR sobre electrodos de platino en medio ácido se da a través de dos caminos: Tafel-Volmer y Heyrovský-Volmer. En ambos casos existe un paso de adsorción de hidrógeno (H_{ad}), el cual puede ser químico o electroquímico, seguido por un paso rápido de transferencia de carga:



Respecto a este mecanismo, está bien establecido que el H_{ad} es el intermediario de la reacción y que la cinética de la misma queda determinada por la interacción entre la especie adsorbida y los átomos superficiales de platino. Existen dos tipos de adsorbatos de hidrógeno: H_{upd} (*underpotential deposited hydrogen*), el cual se adsorbe fuertemente a la superficie a potenciales más positivos que el potencial de Nernst; y el H_{opd} (*overpotential deposited hydrogen*) el cual se adsorbe débilmente a potenciales iguales o negativos respecto al potencial de Nernst. Se ha propuesto que el intermediario reactivo es el H_{opd} , pero el H_{upd} puede afectar el estado del H_{opd} y por lo tanto la cinética de HOR sobre Pt (hkl). Esto se puede dar de dos maneras: el H_{upd} puede bloquear la adsorción del H_{opd} en los sitios activos del platino, ya que el H_{upd} compite por los mismos sitios; o el H_{upd} altera la energía

de adsorción del H_{upd} sobre platino. Dependiendo de la estructura de la superficie del platino (110), (100) o (111) la influencia del H_{upd} en la cinética de la HOR, resultando en un mecanismo diferente. [4]. Es más, el valor del factor de recubrimiento (θ) por parte de la especie H_{upd} es también el factor determinante del mecanismo de reacción que define si la etapa de recombinación química de Tafel o la nueva descarga (si el recubrimiento es bajo) de Heyrovský, es la que ocurre.

A pesar de que la HOR tiene una rápida cinética sobre platino puro, se observa un importante envenenamiento de la superficie cuando se utiliza hidrógeno con trazas de monóxido de carbono (CO), teniendo como consecuencia una disminución de la actividad electrocatalítica. Un ejemplo de esto es el hidrógeno proveniente del reformado de hidrocarburos tales como el gas natural, gasolina y/o diesel, mediante la cual, se alcanza un gas reformado con aproximadamente las siguientes proporciones: 40-75% de H_2 , 15-25% de CO_2 y 1-2% de CO [17-18]. El CO se adsorbe fuerte e irreversiblemente a los sitios activos del platino, mayormente a través de una configuración puente. Esto no solo afecta la reactividad de la superficie del electrodo frente a la adsorción de H_2 (ya que se bloquean sitios activos) sino que también reduce la actividad de los sitios restantes a través de interacciones dipolo y captura electrónica. Por lo tanto, en las últimas décadas la investigación se ha focalizado en desarrollar catalizadores de aleaciones de platino con otros metales para incrementar la tolerancia al CO.

La tolerancia al CO se define como el nivel máximo de CO en el cual la cinética de HOR permanece inalterada [19-29]. Generalmente, la aleación de platino con un metal secundario aumenta la actividad catalítica a través de uno o más de los siguientes efectos:

- (I) Efecto bifuncional, por el cual el segundo metal provee uno de los reactivos necesarios, especies hidroxiladas co-adsorbidas;
- (II) Efecto ligando o electrónico, en el cual el segundo componente actúa como promotor alterando las propiedades electrónicas del platino afectando la adsorción/desorción de reactivos, intermediarios y/o venenos; y
- (III) Efecto morfológico, en el cual la aleación produce un cambio en la distribución de sitios activos, lo cual modifica los caminos de reacción. [4]

La actividad catalítica para la HOR depende fuertemente del área activa total, por lo cual los catalizadores dispersos han sido desarrollados para

maximizar el área catalítica. Comparado con el platino *bulk*, los catalizadores soportados en carbono por ejemplo, presentan una mayor actividad y estabilidad debido a la dispersión, la alta utilización y la estabilidad de las partículas metálicas a escala nanoscópica [30].

1.4- PEMFC Metanol/aire

Las celdas metanol/aire presentan la ventaja respecto a las de hidrógeno, que utilizan un combustible líquido el cual es fácilmente almacenado, manipulado y producido. El metanol está ampliamente disponible y es relativamente barato. El potencial reversible de la celda metanol/oxígeno (1.21V) es cercano al de hidrógeno/oxígeno (1.23V), sin embargo el potencial de operación es mucho más bajo para metanol como resultado de dos problemas principalmente. El primero, es la permeación de metanol a través de la membrana (metanol *crossover*), fenómeno que causa un potencial mixto en el cátodo, resultando en una caída de potencial [31-34]. El segundo, es la cinética relativamente lenta de la oxidación de metanol en el ánodo, lo cual conduce a un alto sobrepotencial. [35]

La electrooxidación de metanol ha sido estudiada por más de 30 años y todos los catalizadores desarrollados con alta eficiencia son basados en platino. El problema principal que presenta este metal es que uno de los intermediarios de la reacción de oxidación de metanol, el CO adsorbido (CO_{ad}), se adsorbe fuertemente a la superficie, bloqueando la superficie catalítica y causando un sobrepotencial anódico significativo. Para sortear este inconveniente, al igual que para la utilización de hidrógeno reformado como combustible, se han desarrollado aleaciones de platino con un metal secundario con el fin de aumentar la tolerancia al CO [35]. Como se describió para la celda de H_2 /aire la aleación aumenta la actividad catalítica por uno a más de los siguientes efectos: efecto bifuncional, efecto ligando o electrónica y efecto morfológico. La sensibilidad estructural de la electrooxidación de metanol se demostró usando electrodos monocristalinos de platino. Bagotzky et al. [36-37] demostraron que las caras cristalinas de platino con un empaquetamiento atómico más denso producen mayores velocidades de oxidación del metanol. En la década de 1980 Clavilier manifestó que el Pt(110) es el plano más activo, pero también muy sensibles al “*envenenamiento*” por CO_{ad} (tanto lineal como puente). El Pt(111) por otro lado se ve menos afectado a la formación de venenos catalíticos, mientras que el Pt (100) está bloqueado por intermedios adsorbidos sobre un rango amplio potencial, pero pueden ser limpiados a altos potenciales anódicos [38-39]. Esto se debe a razones de poblaciones electrónicas de Muelliken para los compuestos adsorbidos que se

forman, las cuales no completan el mínimo necesario para conducir a la formación estable de un compuesto adsorbido que pueda llegar a ser establecido como veneno.

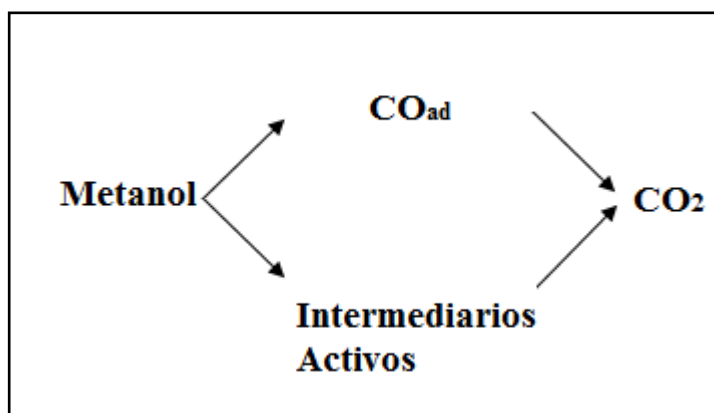
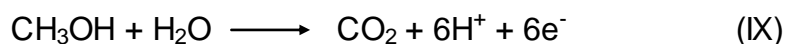


Fig. 1.7- Diferentes vías para la oxidación de metanol con la participación de especies OH_{ad} .

En la celda de combustible directa de metanol, el metanol reacciona electroquímicamente con el agua (se oxida) en el ánodo, produciendo dióxido de carbono, protones y electrones como se muestra a continuación:



La electrooxidación del metanol a dióxido de carbono requiere de la transferencia de 6 electrones, pero es muy poco probable que estos electrones se transfieran simultáneamente. También es poco probable que la transferencia parcial de electrones diera lugar a la formación de intermediarios estables en solución. Claramente, debe haber intermediarios que se adsorben en la superficie del electrocatalizador (platino) en el rango de potencial de trabajo de la celda, y estas especies son las responsables de la actividad del platino frente a la electrooxidación del metanol [40]. El éxito en el avance de la reacción de electrooxidación de metanol sobre cualquier superficie radica en evitar la aparición (o aumentar la velocidad de su desorción) de los intermediarios que bloquean la actividad de la superficie para subsecuentes actos de reacción. La estructura y configuración del llamado “veneno catalítico” puede ser predeterminada para la electrooxidación de metanol por técnicas espectroelectroquímicas como la espectroreflectancia por modulación de la señal de luz polarizada, la espectroscopía infrarroja por modulación de potencial, etc [41-42]. No obstante, el mecanismo de electro-oxidación del veneno no puede ser esclarecido totalmente y tampoco su relación con las especies similares de monóxido de carbono que constituyen los intermediarios en la reacción de interés. De acuerdo con esto, es importante estudiar la electrooxidación de metanol para comprender la formación del “veneno

catalítico” y su relación con la propia reacción de oxidación de monóxido de carbono. Si bien la formación de los venenos es compleja la oxidación completa de metanol sobre platino ocurre mediante un mecanismo Langmuir-Hinshelwood donde las especies realmente activas son dos especies adsorbidas contiguas del tipo:



Actualmente se reconoce que la oxidación del metanol sobre electrodos de platino se da por mecanismos paralelos. En la figura 1.8 se muestran diferentes vías para la oxidación de metanol en las que participa especies hidroxiladas adsorbidas.

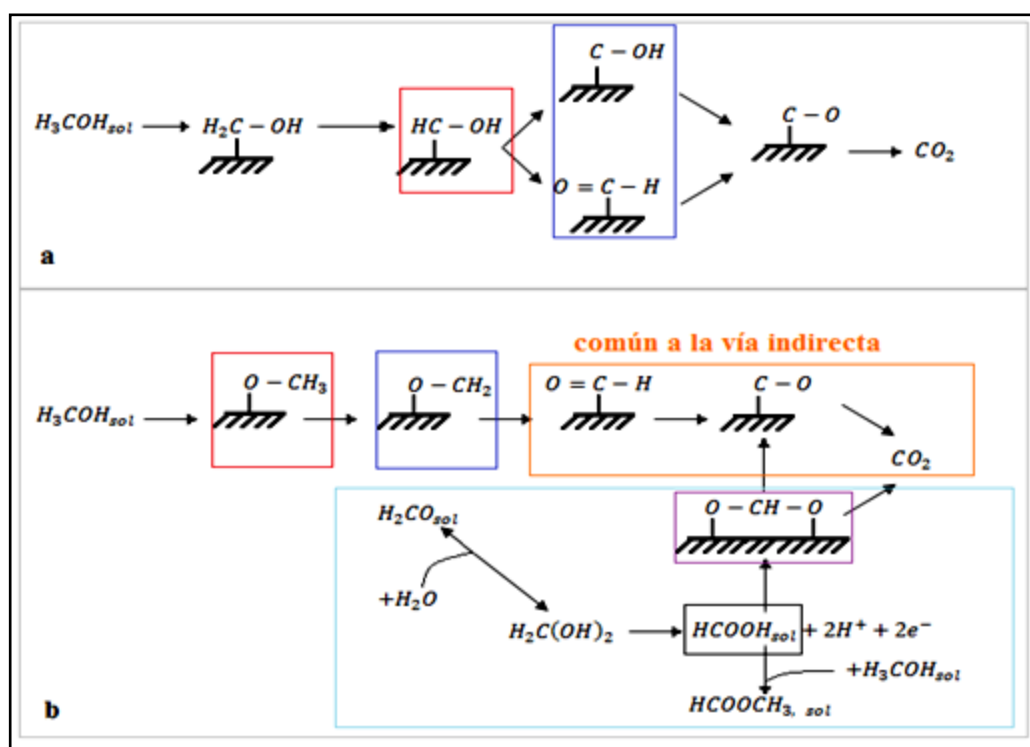
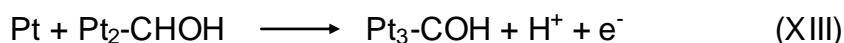
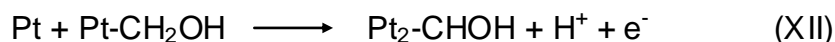
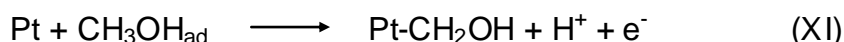
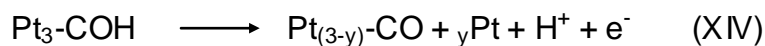


Fig 1.8- a – Mecanismo indirecto de electrooxidación de metanol sobre electrodos de Pt.

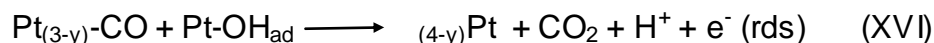
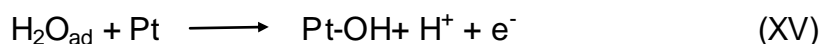
b – Mecanismo directo de electrooxidación de metanol. Posibles vías de reacción.

La reacción *vía* monóxido de carbono adsorbido involucra varios pasos de deshidrogenación, las cuales pueden producirse a través de especies de carbono adsorbido a la superficie tal como lo sugiere Bagotsky [36,40]:

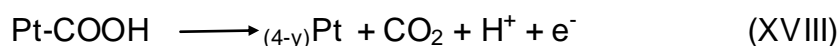
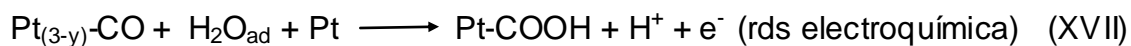




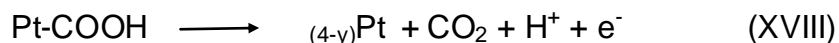
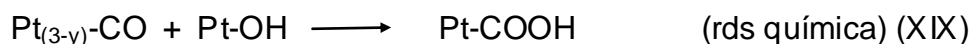
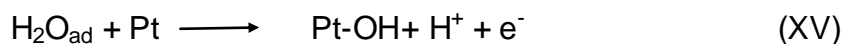
Donde $y = 0, 1$ o 2 dependiendo si la conformación es multicordinado puente o lineal, [43, 44], involucrando tres, dos o un átomo de Pt por adsorbato de CO, respectivamente. Como se ya se mencionó, la oxidación del CO_{ad} ocurre a través de un paso que involucra OH_{ad} el cual se forma a partir de la descarga de agua:



Si bien está consensuado dentro de la comunidad científica que la oxidación de CO_{ad} a CO_2 se da a mediante de un mecanismo del tipo Langmuir-Hinshelwood, el mecanismo no está totalmente esclarecido, proponiéndose las siguientes opciones [45-47] además de la mencionada anteriormente:



O



Gran parte de los estudios a nivel electroquímico se centran en elucidar el mecanismo de oxidación de metanol, determinando cual es el paso determinante de velocidad. No obstante, hay que tener en cuenta que el mismo depende de la naturaleza del catalizador que se utilice (material, orientación superficial, etc.).

El efecto bifuncional, consecuencia de la aleación de platino con otro metal, consiste en la formación de especies OH_{ad} a menores potenciales que sobre platino solo. Actualmente, la aleación que presenta mejor actividad electrocatalítica para la oxidación de metanol es la de PtRu. Watanabe y Motoo [48] demostraron de manera inequívoca el efecto bifuncional del rutenio en el mecanismo de oxidación del metanol, el cual que aumenta la actividad catalítica en comparación al platino puro, favoreciendo la ruta de oxidación de 6e^- . Basados en el paso determinante de velocidad de Langmuir-Hinshelwood

entre dos especies adsorbidas, el rol del rutenio se relaciona con la quimiosorción disociativa del H_2O formando OH_{ad} , el cual oxida los intermediarios adsorbidos de la oxidación de metanol como el CO_{ad} . [4]

Desde el punto de vista de la aplicación de las celdas de combustible, es importante destacar las contribuciones hechas en las décadas de los 70' y 80' de Oxford (Goodenough & Hamnett) y Shell Groups (McNicol & Short) destinadas a mejorar los catalizadores dispersos de platino soportados en carbono (o aleaciones de platino soportadas en carbono) y su actividad electrocatalítica. Estas investigaciones se llevaron a cabo mediante estudios sistemáticos relacionados con la interacción del catalizador/carbono, su impacto en el tamaño de las partículas del mismo, el área de superficie activa, la carga del catalizador, estabilidad a largo plazo y la actividad en condiciones de funcionamiento.

1.5- Estado del Arte

Los catalizadores dispersos se han desarrollado inicialmente para disminuir la carga de platino tanto en el ánodo como el cátodo, bajo ideas originales de los Proyectos de NASA de la década del sesenta. Los mismos presentan una mayor área catalítica y estabilidad debido a la dispersión. En el presente, los materiales de carbono *black* son los más comúnmente usados para la síntesis de catalizadores soportados en carbono para PEMFC.

El carbono *black* presenta varias ventajas:

- (i) una alta estabilidad en términos de aglomeración bajo las condiciones de operación de la celda;
- (ii) la porosidad del carbono *black* asegura una mejor difusión a los sitios activos;
- (iii) la buena conducción eléctrica del carbono permite la transferencia electrónica desde los sitios catalíticos a los electrodos de carbono conductores y luego al circuito externo; y
- (iv) la dimensión de las partículas de catalizador (nanoescala) dispersas sobre el soporte de carbono puede maximizar el área de contacto entre el catalizador y los reactivos.

Existen muchos tipos de carbono *black*, los cuales son usualmente obtenidos por pirólisis de hidrocarburos. Los diferentes tipos de carbono *black* poseen diferentes propiedades física y química [49-52]. Estas propiedades

tienen un fuerte efecto en las propiedades del catalizador metálico soportado en carbono, tales como en el tamaño de partícula del metal, la morfología, la distribución, el grado de aleación, la estabilidad y en la elección del tipo de método de síntesis [4,53-56].

Como se comentó anteriormente, para promover la formación de especies oxigenadas (OH_{ad}) a menores potenciales que los que ofrece el platino, se agrega un segundo metal de menor nobleza como: rutenio (Ru), osmio (Os), estaño (Sn), plomo (Pb), molibdeno (Mo), tungsteno (W) rodio (Rh), etc. Actualmente es aceptado dentro de la comunidad científica que la aleación PtRu es una de las que presenta la mejor tolerancia de CO, principalmente para las celdas directas de metanol [56-58]. El rutenio es un ejemplo de metal secundario que aumenta la actividad catalítica a través de más de un efecto, ya que disminuye la energía de adsorción de CO al platino y aumenta la velocidad de oxidación de CO debido a que el OH se adsorbe fuertemente en sus sitios activos [30,60].

En la actualidad se están desarrollando catalizadores de aleaciones ternarias con base en catalizadores PtRu de forma de utilizar todas las posibilidades que ofrecen las combinaciones de estos metales [58,61]. En ellos se busca un aumento en las propiedades catalíticas mediante el agregado del tercer metal; usualmente es un metal oxofílico: W, Os, Mo, iridio (Ir), niobio (Nb) o cobalto (Co), entre otros [62]. Sin embargo, no existe común consenso en cuanto a la proporción de estos metales con respecto a la aleación PtRu (puede ser desde trazas a considerables cantidades) ni a cuál de ellos presenta mejor performance [63]. La diferencia de los resultados experimentales se debe en gran medida a la diferencia en los métodos de síntesis de los catalizadores (precipitación química a baja temperatura, método coloidal, sol-gel, impregnación, microemulsiones, síntesis electroquímica, spray pirolisis, deposición química y física por vapor, etc.) y de sus precursores, lo cual varía la relación atómica, el tamaño de grano y la morfología de las aleaciones [60]. No hay ningún método que sea superior a los otros, va a depender del fin de la aplicación del catalizador y de los instrumentos disponibles cual de los métodos sea más ventajoso. [4]

Una de las aleaciones ternarias más estudiadas es la de PtRuMo/C. Diversos estudios de *stripping* de CO indican que disminuye el envenenamiento de la superficie, ya que el mismo se oxida a potenciales menores con respecto a otras aleaciones. Existen trabajos que demuestran que la aleación PtRuMo/C aumenta 3 veces la performance de la celda de combustible de H_2 (100 ppm CO)/ O_2 comparado con la aleación bimetálica de rutenio [64]. Esta aleación

triple muestra mejor tolerancia al CO a temperaturas de entre 50 y 90°C [65]. Resultados similares se obtuvieron con niobio como tercer metal y levemente mayores con niobio como metal adicional a la aleación triple de PtRuMo [64]. La bibliografía reporta un aumento considerable de la catálisis de CO respecto a la aleación PtRu (incluso al catalizador comercial E- Tek) cuando se dopa la misma con Iridio (Ir) en un 2 % [59]. Este aumento en la performance se atribuye a la habilidad del iridio a formar oxi-especies [66]. Otros estudios proponen que el Ir promueve la oxidación de CO_{ads} debido a la interacción del óxido de rutenio e iridio. Si bien los estudios de tolerancias al CO tanto para las aleaciones con iridio como molibdeno realizan en una primera etapa *stripping* de CO mostrando en ambos casos resultados prometedores, los mismos presentan diferente actividad electrocatalítica para la oxidación de hidrógeno reformado o metanol. El molibdeno presenta mayor actividad para la oxidación de H₂ y el iridio para la de metanol.

En este proyecto se pretende sintetizar electrocatalizadores multimetálicos para lograr una alta eficiencia energética en la reacción anódica en celdas de combustible tipo PEM (H₂ reformado/aire y metanol/aire), aumentando la tolerancia al CO. Se estudiarán las respuestas electroquímicas de los catalizadores multimetálicos soportados en carbono, sintetizados en laboratorio mediante reducción química.

1.6- Objetivos

El objetivo de la investigación es diseñar y sintetizar catalizadores ternarios soportados en carbono con mayor actividad electrocatalítica frente a la oxidación de monóxido de carbono en celdas de combustible H₂ reformado/aire y metanol/aire.

1.6.1.- *Objetivos específicos*

1. **Diseño:** Elegir los precursores de los metales, morfología y dispersión de los mismos con el fin de lograr superficies catalizadoras con óptima performance frente a la oxidación del combustible.
2. **Síntesis:** Elegir el mejor método de preparación de electrocatalizadores ternarios y estandarizarlo para cada una de las aleaciones de estudio.
3. **Desempeño electrocatalítico:** Estudio potencioestático, potenciodinámico y de impedancia electroquímica para caracterizar los catalizadores sintetizados en el punto anterior. Obtención de curvas de polarización para determinar parámetros cinéticos (corriente de intercambio, orden de reacción y coeficiente de transferencia de carga) con el electrodo de disco rotante.

Referencias

- [1].- R. Méndez Galain. *Consultoría sobre Energía en el marco del Plan Estratégico Nacional en Ciencia Tecnología e Innovación*. 2008.
- [2].- U. Cano Castillo. *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas. México:1999.
- [3].- Laboratory, National Energy Technology. *Fuel Cell Handbook*. Morgantown, West Virginia : EG&G Services. Parson, 2004.
- [4].- JiuJun Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Springer, 2008.
- [5].- U. Cano Castillo, L. Rejón García y M. Ojeda Hernández. *Infraestructura de uso de hidrógeno y materiales para celdas de combustible: clave para su pronto uso*. Boletín del Instituto de Investigaciones Eléctricas, México: 2000.
- [6].- C. F. Zinola. *Electroquímica Fundamental*. Montevideo : D.I.R.A.C., 1999.
- [7].- Min Ku Jeon, Paul J. McGinn. *Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions*. Journal of Power Sources, 195 (2010) 2664–2668.
- [8].- Min Ku Jeon, Yuan Zhang, Paul J. McGinn. *A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction*. Electrochimica Acta, 55 (2010) 5318–5325.
- [9].- Gisela C. Luque, José L. Fernández. *Electrocatalysis of oxygen reduction at electrodeposited molybdenum phosphate-based films*. Journal of Power Sources, (2011) In press.
- [10].- A. Maghsodi, M.R. Milani Hoseini, M. Dehghani Mobarakeh, M. Kheirmand, L. Samiee, F. Shoghi, M. Kameli. *Exploration of bimetallic Pt-Pd/C nanoparticles as an electrocatalyst for oxygen reduction reaction*. Applied Surface Science, 257(2011) 6353–6357.
- [11].- K. Fugane, T. Moria, D. Rong Oub, A. Suzuki, H. Yoshikaw, T. Masuda, K. Uosakia, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi, N. Okazaki, I. Matolinov, V. Matolin. *Activity of oxygen reduction reaction on small amount of amorphous CeOx promoted Pt cathode for fuel cell application*. Electrochimica Acta, 56 (2011) 3874–3883.

- [12].- S. Mukerjee, S. Srinivasan, M.P. Soriaga, J. McBreen. *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction*. J. Electrochem. Soc., Vol. 142 (1995) 1409.
- [13].- T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe. *Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys*. J. Electroanal. Chem., 460 (1999) 258.
- [14].- E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez. *Carbon Supported Pt-Cr Alloys as Oxygen-Reduction catalysts for Direct Methanol fuel cells*. J. Appl. Electrochem., 36 (2006) 355.
- [15].- M.K. Jeon, P.J. McGinn. *Effect of Ti addition to Pt/C catalyst on methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction reactions*. J. Power Sources, 195 (2010) 2664.
- [16].- M.A. Montero, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo. *Electrocatalytic activity of core-shell Au@Pt nanoparticles for the hydrogen oxidation reaction*. International journal of hydrogen energy 36 (2011) 3811- 3816.
- [17].- Mughal A, Li X. *Experimental diagnostics of PEM full cells*. Int. J. Environ. Stud., 63 (2006) 377-389.
- [18].- Hohlein B, Boe M, Bogild-Hansen J, Brockerhoff P, Colman G, Emonts B, et al. *Hydrogen from methanol for full cells in mobile systems: development of a compact reformer*. J. Power Sources, 61 (1996) 143-147.
- [19].- S.J Lee, S Mukerjee, E.A Ticianelli, J McBree. *Electrocatalysis of CO tolerance in hydrogen oxidation reaction in PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 44 (1999) 3283-3293.
- [20].- Yongfu Tang, Huamin Zhang, Hexiang Zhong, Zhuang Xu. *In-situ investigation on the CO tolerance of carbon supported Pd-Pt electrocatalysts with low Pt content by electrochemical impedance spectroscopy*. International journal of hydrogen energy (2011) In press.
- [21].- Alexander N. Simonov, Pavel A. Pyrjaev, Pavel A. Simonov, Boris L. Moroz, Svetlana V. Cherepanova, Dmitry A. Zyuzin, Valery I. Bukhtiyarov, Valentin N. Parmon. *Enhanced catalytic activity for hydrogen electrooxidation and CO tolerance of carbon-supported non-stoichiometric palladium carbides*. Journal of Molecular Catalysis A, 353 (2012) 204– 214.

- [22].- G. Avgouropoulos, T. Ioannides. *CO tolerance of Pt and Rh catalysts: effect of CO in the gas-phase oxidation of H₂ over Pt and Rh supported catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 56 (2005) 77–86.
- [23].- Dong Jin Ham, Young Kwon Kim, Seung Hyun Han, Jae Sung Lee. *Pt/WC as an anode catalyst for PEMFC: Activity and CO tolerance*. Catalysis Today, 132 (2008)117-122.
- [24].- Lei Zhang, Jenny Kim, Hao Ming Chen, Feihong Nan, Karleen Dudeck, Ru-Shi Liu, Gianluigi A. Botton, Jiujun Zhang. *A novel CO-tolerant PtRu core-shell structured electrocatalyst with Ru rich in core and Pt rich in shell for hydrogen oxidation reaction and its implication in proton exchange membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 196 (2011) 9117– 9123.
- [25].- Pietro P. Lopes, Edson A. Ticianelli. *The CO tolerance pathways on the Pt–Ru electrocatalytic system*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 644 (2010) 110–116.
- [26].- J.M. Jaksic, Lj. Vracar, S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, N.V. Krstajic, M.M. Jaksic. *Structural effects on kinetic properties for hydrogen electrode reactions and CO tolerance along Mo–Pt phase diagram*. Surface Science, 598 (2005) 156–173.
- [27].- Luis G. S. Pereira, Valdecir A. Paganin, Edson A. Ticianelli. *Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell*. Electrochimica Acta, 54 (2009)1992-1998.
- [28].- N.R. Elezovi, Lj.M. Gaji Krstaji, Lj.M. Vracar, N.V. Krstajic. *Effect of chemisorbed CO on MoO_xPt/C electrode on the kinetics of hydrogen oxidation reaction*. International journal of hydrogen energy, 35 (2010) 12878-12887.
- [29].- Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee. *Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 157 (2006) 128–135.
- [30].- Chieh-Hao Wan, Qing-Huang Zhuang. *Enhancing the CO tolerance of PEMFC MEAs by combining sputter-deposited and direct-printed composite anode catalyst layers*. International journal of hydrogen energy, 32 (2007) 4402-4411.
- [31].- Liu Shibin, Cheng Bianping, Chi Yongqing, Zhang Zhonglin, Hao Xiaogang, Li Yibing, Duan Donghong. *Performance of Pt/C Doped with Ni for*

Oxygen Electro-Reduction in Alkaline Media. Rare Metal Materials and Engineering, 38 (2009).

[32].- Min Ku Jeon, Ki Rak Leea, Won Su Lee, Hideo Daimon, Akemi Nakahara, Seong IhWoo. *Investigation of Pt/WC/C catalyst for methanol electro-oxidation and oxygen electro-reduction*. Journal of Power Sources, 185 (2008) 927–931.

[33].- Yuhao Lu, Ramana G. Reddy. *The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC*. Electrochimica Acta, 52 (2007) 2562–2569.

[34].- E. Borja-Arco, O. Jimenez Sandoval, J. Escalante-Garcia, A. Sandoval-Gonzalez, P.J. Sebastian. *Microwave assisted synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous metanol*. International journal of hydrogen energy, 36 (2011) 103 - 110.

[35].- A. Lima, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy. *Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation*. Journal of Applied Electrochemistry, 31 (2001) 379-386.

[36].- Bagotsky VS, Vasil'ev YuB, Pyshnogaeva II. *Role of structural factors in electrocatalysis. I. Smooth platinum electrodes*. Electrochim Acta, 16 (1971) 2141–67.

[37].- Pyshnogaeva II, Vasil'ev YuB, Bagotsky VS. *Adsorption and electrooxidation of methanol on different faces of a platinum single crystal*. Elektrokhimiya, 6 (1970) 433–436.

[38].- J Clavilier, C Lamy, J-M Leger. *Electrocatalytic oxidation of methanol on single crystal platinum electrodes. Comparison with polycrystalline platinum*. J Electroanal Chem, 125 (1981) 249–254.

[39].- C Lamy, J-M Leger, J Clavilier, R Parsons. *Structural effects in electrocatalysis. A comparative study of the oxidation of carbon monoxide, formic acid and methanol on single crystal platinum electrodes*. J Electroanal Chem, 150 (1983) 71–77.

[40].- E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita. *New mechanistic aspects of methanol oxidation*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 571 (2004) 273–282.

- [41].- A.Pons, B.S.Bewick. *Infrared and Raman Spectroscopy*. R.J.H Clark & R.E. Hester. Weyley Heyden London, 1985.
- [42].- B. Lamy, C. Beden. *Spectroelectrochemistry: Theory and Practice*. New York : R. J. Gale, 1988.
- [43].- J.-S. McEwen, S.H. Payne, H.J. Kreuzer, M. Kinne. *Adsorption and desorption of CO on Pt(111): a comprehensive analysis*. Surf. Science, 545 (2003) 47-69.
- [44].- S. Wilhelm, T. Iwasita, W. Vielstich. *COH and CO as adsorbed intermediates during methanol oxidation on platinum*. J. Electroanal Chem., 238 (1987) 383-391.
- [45].- S. C. S. Lai, N. P. Lebedeva, T. H. M. Housmans, M. T. M. Koper. *Mechanisms of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-crystal Electrodes*. Top Catal, 46 (2007) 320–333.
- [46].- Enrique Herrero and Juan M. Feliu Sonia Blais, Zorana Radovic-Hrapovic, and Gregory Jerkiewicz. *Temperature Dependence of CO Chemisorption and Its Oxidative Desorption on the Pt(111) Electrode*. Langmuir, 16 (2000) 4779-4783.
- [47].- Marc T. M Koper. *Introductory Lecture Electrocatalysis: theory and experiment at the interface*. Faraday Discussions, 140 (2008) 11–24.
- [48] M. Watanabe, S. Motoo. *Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on Platinum by ruthenium ad-atoms*. Journal of electroanalytical Chemistry and Interfacial Chemistry. 60 (1975) 275-283.
- [49].- QI Jing, GAO Ying, TANG Shuihua, JIANG Luhua, YAN Shiyou, GUO Junsong, XIN Qin, SUN Gongquan. *Synthesis and Characterization of Carbon Nanoribbons as Electrocatalyst Supports for Direct Methanol Fuel Cells*. Chinese journal of catalysis, 27 (2008).
- [50].- D. Sebastian, J.C. Calderon, J.A. Gonzalez-Exposito, E. Pastor, M.V. Martinez-Huerta, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lazaro. *Influence of carbon nanofiber properties as electrocatalyst support on the electrochemical performance for PEM fuel cells*. International journal of hydrogen energy, 35 (2010) 9934 – 9942.

- [51].- Z.H. Zhou, W.S. Li, Z. Fu, X.D. Xiang. *Carbon nanotube-supported Pt-HxMoO3 as electrocatalyst for methanol oxidation*. International journal of hydrogen energy, 35 (2010) 936 – 941.
- [52].- F. Alcaide, G. Álvarez, Oscar Miguel, M. Jesús Lázaro, R. Moliner, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz. *Pt supported on carbon nanofibers as electrocatalyst for low temperature polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochemistry Communications, 11(2009) 1081–1084.
- [53].- Sung Jong Yoo, Tae-Yeol Jeon, Yong-Hun Cho, Kug-Seung Lee, Yung-Eun Sung. *Particle size effects of PtRu nanoparticles embedded in TiO2 on methanol electrooxidation*. Electrochimica Acta, 55 (2010) 7939–7944.
- [54].- Xiaoxia Li, Xinping Qiu, Huiping Yuan, Liquan Chen, Wentao Zhu. *Size-effect on the activity of anodic catalysts in alcohol and CO electrooxidation*. Journal of Power Sources, 184 (2008) 353–360.
- [55].- T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen. *Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 382 (1995) 65–72.
- [56].- Zhuang Xua, Huamin Zhanga, Hexiang Zhong, Qihong Lu, Yunfeng Wang, Dangsheng Su. *Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane*. Applied Catalysis B: Environmental, 111-112 (2012) 264– 270.
- [57].- J.S. Spendelow, P.K. Babu, A. Wieckowski. *Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 9 (2005) 37-48.
- [58].- E. Antolini. *Platinum-based ternary catalyst for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics*. Applly Catalysis B, 74 (2007) 324-336.
- [59].- P. Sivakumar, V. Tricoli. *Pt-Ru-Ir nanoparticles prepared by vapor deposition as very efficient anode catalyst for methanol fuel cells*. Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (2006) A167-A170.
- [60].- V. Mehta, J. S. Cooper. *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 114 (2003) 32-53.

- [61].- S. Pasupathi, V. Tricoli. *Effect of third metal on the electrocatalytic activity of PtRu/Vulcan for methanol electro-oxidation*. Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 1093-1100.
- [62].- C. D. Lee, S. Hwang, I. Lee. *A study on composite PtRu(1:1)-PtSn(3:1) anode catalyst for PEMF*. Journal of Power Sources, 145 (2005) 147-153.
- [63].- J.S. Cooper, P.J. McGinn. *Combinatorial screening of thin film electrocatalysts for a direct methanol fuel cell anode*. Journal of Power Sources, 163 (2006) 330-338.
- [64].- A. Bauer, E. L. Gyenge, C. W. Oloman. *Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt*. Journal of Power Sources, 167 (2007) 281-287.
- [65].- D. C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F. A. de Bruijn. *The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes*. Electrochimica Acta, 48 (2002) 197-204.
- [66].- Y. Liang, H. Zhang, H. Zhong, X. Zhu, Z. Tian, D. Xu, B. Yi. *Preparation and characterization of carbon-supported PtRu catalyst with excellent CO-tolerance performance for proton-exchange fuel cell*. Journal of catalysis, 238 (2006) 468-476.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1- Procedimiento experimental

2.1.1- Preparación de electrodos

En esta tesis se estudió la actividad electrocatalítica de catalizadores soportados en carbono frente a la oxidación de metanol y monóxido de carbono. Se utilizaron catalizadores binarios (PtM, siendo M= Rutenio, Molibdeno e Iridio) y ternarios (PtRuMo y PtRuIr) en diferentes relaciones atómicas. Los resultados obtenidos se compararon con la actividad electrocatalítica de Pt/C sintetizado en el laboratorio.

Todos los catalizadores utilizados fueron soportados en carbono Vulcan XC-72 con una carga metálica de 20% en peso utilizando el método de borohidruro [1]. Primeramente, se dispersó 0.04 g de carbono Vulcan en 40 ml de agua Millipore-MilliQ[®] (18.2 MΩcm de resistividad) y se lo sonicó durante 40 minutos. A continuación se le adicionó una solución de 10 ml del/los precursor/es metálico/s en agua Millipore-MilliQ[®] en la relación atómica deseada y se lo sonicó por 1 hora. Se utilizó en todos los casos, ácido cloroplatinico hidratado (Aldrich 99,9% de pureza), cloruro de molibdeno (V) (Aldrich 95% de pureza), cloruro de Iridio (III) hidratado (Aldrich 99,9% de pureza) y cloruro de rutenio (III) (Aldrich 99,98% de pureza) como precursores de platino, molibdeno, iridio y rutenio, respectivamente. Finalmente, el catalizador soportado en carbono se obtiene por reducción química mediante el agregado de borohidruro de sodio en exceso a la solución de carbono + precursores metálicos. La solución permaneció 80 minutos en baño de ultrasonido a temperatura ambiente. El precipitado obtenido por centrifugación fue lavado y secado a 80 °C durante 24 horas. En el caso del PtRuMo/C, el catalizador fue sintetizado cambiando el orden en el que el carbono fue impregnado con los precursores metálicos.



Fig. 2.1- Electrodo utilizado como electrodo estacionario y electrodo de disco rotante con tips intercambiables.

Los electrodos se prepararon por mezclado en ultrasonido de 2 mg del catalizador sintetizado, con 15 μL de NAFION[®] y 485 μL de agua Millipore. Se depositaron 20 μL de la solución sobre un disco de Au y posteriormente secado al aire. Los electrodos fueron pre-tratados mediante la aplicación de un programa de perturbación de potencial-tiempo (tratamiento catódico) y luego ciclados de 0.05 V a 1.45 V a 0.10 Vs^{-1} en el electrolito soporte. El tratamiento catódico (CT) implica la aplicación de un potencial catódico constante (cronoamperometría -0.10 V) por un determinado período de tiempo (de 30 minutos) con burbujeo de nitrógeno en solución. Este pre tratamiento asegura la completa reducción de los precursores metálicos y también una eventual restructuración de la superficie. Los resultados del tratamiento catódico sobre electrodos de platino fueron estudiados en la tesis doctoral de la Dra. Verónica Díaz y publicados en varios artículos científicos [2-3].

2.1.2- Caracterización electroquímica de los electrodos

Las experiencias se realizaron en celda de tres electrodos. Como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino de gran área y un electrodo reversible de hidrógeno con un capilar de Luggin-Haber fue utilizado como electrodo de referencia. Los potenciales en el texto son reportados en la escala del electrodo de referencia de hidrógeno (RHE, *reference hydrogen electrode*). Como electrolito soporte se utilizó en todos los casos ácido sulfúrico 1M, el cual fue preparado utilizando agua Millipore.



Fig. 2.2- Celda de tres electrodos utilizada para todas las medidas electroquímicas

La caracterización electroquímica de los catalizadores, se realizó mediante voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico 1 M barriendo el potencial a 0.10 Vs⁻¹ entre 0.05 V y 1.45 V. Posteriormente se realizó un stripping anódico de CO para determinar el área activa de los electrodos. La voltamperometría de stripping anódico permite luego de la adsorción de monóxido de carbono a 0.250 V durante 15 minutos obtener el pico de oxidación del mismo. A partir de la integración del mismo se obtiene el área efectiva del electrodo.

Todas las experiencias electroquímicas fueron realizadas utilizando un Potenciostato-galvanostato-impedancia Voltalab[®] PGZ 301 utilizando el Voltmaster 4 como software.

2.1.3- Caracterización física de los electrodos

El tamaño de cristalita, la dispersión y la composición atómica de los catalizadores se obtuvieron mediante difracción de rayos X de polvo (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con una sonda de espectroscopía de dispersión de energía (EDE), respectivamente.

Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados con un difractómetro convencional de laboratorio Rigaku ULTIMA IV de 285 mm de radio, empleando radiación monocromatizada Cu-K α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y operando en geometría Bragg-Brentano. Los datos se obtuvieron entre 39 y 90 grados en el rango de 2θ en escalones de 0.02° y 0.01°. La posición de los picos se obtuvo a partir del difractograma utilizando el programa POWDERX [4]. Se tomaron varios datos de cada muestra con el fin de obtener valores representativos. El tamaño medio de cristalita se obtuvo a partir de los difractogramas utilizando la ecuación de Debye-Scherrer.

La dispersión de los catalizadores metálicos sobre el soporte carbonoso se observó a partir de micrografías electrónicas de transmisión. Se utilizó un MET con una aceleración media de 80 a 100 KV y una magnificación de 300000 y 600000.

A partir de los datos obtenidos por de EDE se obtuvo la relación atómica real de los catalizadores y la dispersión superficial relativa de cada uno de los componentes metálicos. Dichos datos se obtuvieron utilizando un MEB JEOL JSM 5900 con una sonda de EDE.

2.1.4- Estudio de la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol y CO.

El desempeño electrocatalítico de los catalizadores, se estudió mediante diversas técnicas electroquímicas en medio 1 M de ácido sulfúrico/0.1 M de metanol con ausencia de oxígeno. Se realizaron las siguientes técnicas electroquímicas: espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), voltamperometría cíclica, curvas de polarización con y sin electrodo de disco rotante, cronoamperometría y voltamperometría de stripping anódico. Todas las experiencias fueron realizadas en un medio libre de oxígeno en una solución de 0.1 M de metanol en 1M de ácido sulfúrico como electrolito soporte.

Las curvas de polarización se realizaron a 0.0005 Vs^{-1} de 0.05 a 0.9 V con y sin electrodo de disco rotante. A partir de las mismas se graficaron las curvas de Tafel para estudiar los parámetros cinéticos. Los transitorios de corriente se efectuaron durante 20 minutos a 0.45, 0.50, 0.55 y 0.60 V, potenciales de interés desde el punto de vista del mecanismo de la oxidación electroquímica de metanol. La densidad de carga se calculó a partir de los mismos con la finalidad de comparar el desempeño entre los diferentes catalizadores. Los estudios de impedancia electroquímica se realizaron a 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65 V.

2.2- Técnicas electroquímicas

2.2.1- Voltamperometría cíclica [5]

El comportamiento electroquímico completo de un sistema se puede obtener mediante una serie de medidas a diferentes potenciales en los cuales se registran curvas de corriente-tiempo, con el fin de obtener una superficie tridimensional i - t - E (corriente-potencial-tiempo) (Figura 2.3 a). Sin embargo, la acumulación y análisis de estos datos puede ser tedioso, especialmente cuando se utiliza un electrodo estacionario. Además, no es fácil de reconocer la presencia de diferentes especies de las curvas i - t solamente, y los escalones de potencial deben ser poco espaciados entre sí para lograr la obtención de curvas i - E representativas. Por lo tanto, se puede obtener mayor información en un solo experimento mediante el barrido de potencial con el tiempo y registrando la curva i - E directamente.

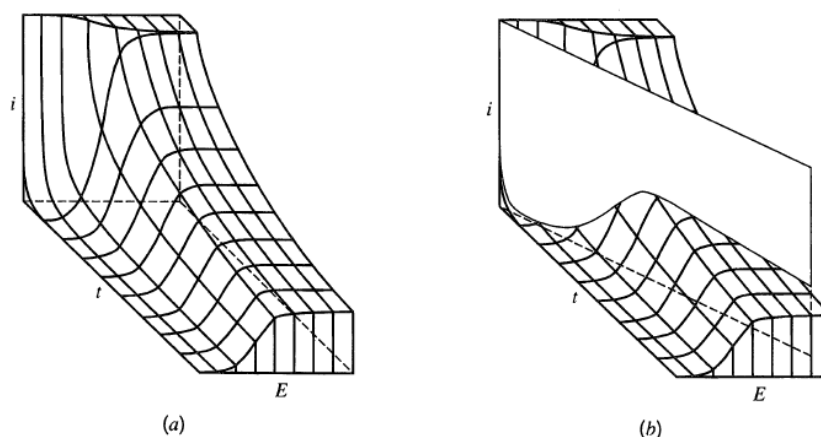


Fig. 2.3- a) Superficie tridimensional i - t - E para una reacción nernsiana. El potencial se encuentra en unidades de $60/n$ mV. b) Barrido lineal de potencial a través de la superficie.¹

Consecuentemente, esto equivale en forma cualitativa, a recorrer el campo en tres dimensiones i - t - E (Figure 2.3 b). Usualmente el potencial varía linealmente con el tiempo (por ejemplo, la señal aplicada es una rampa de potencial) a una velocidad de barrido v que varía en el rango de 0.01 mV/s a 1000 V/s. En este tipo de experimentos se acostumbra registrar la corriente en función del potencial, lo cual es obviamente equivalente a registrar la corriente versus el tiempo. Formalmente el nombre de esta técnica es *cronoamperometría de barrido lineal de potencial*, aunque normalmente se la conoce como barrido lineal voltamperométrico (*LSV, linear sweep voltammetry*)

En la figura 2.4 b se muestra una típica curva *LSV* para un sistema A/A^{*} .

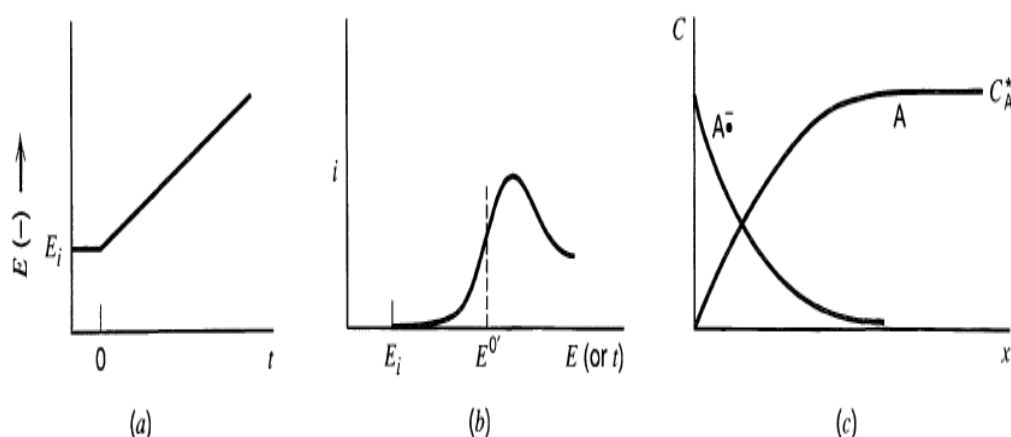


Fig. 2.4- a) barrido lineal de potencial comenzando a E_i . b) Curva resultante de i - E . c) Perfil de concentración de A y A^* después del pico.¹

¹ A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, J. Wiley & Sons Inc., NY, 1980. W.H.Reinmuth. *Anal. Chem.*, 32, 1509(1960).

Si para la electroreducción la medida comienza a potenciales más positivos que E^0 solo se observan corrientes no faradaicas. Cuando el potencial del electrodo se aproxima a E^0 la reducción comienza y por lo tanto se observa una corriente faradaica. A medida que el potencial se hace más negativo, la concentración superficial de **A** debe disminuir; por lo tanto la corriente aumenta. A medida que el potencial es mayor que E^0 , la concentración superficial de **A** cae a valores cercanos de cero y la velocidad de transporte de masa hacia la superficie del electrodo alcanza su valor máximo, luego está decae debido al agotamiento del reactivo. Lo que se observa es un pico en la curva corriente-potencial como se muestra en la figura. En este punto, el perfil de concentración cerca del la superficie del electrodo es similar al que se muestra en la Figure 2.4 c.

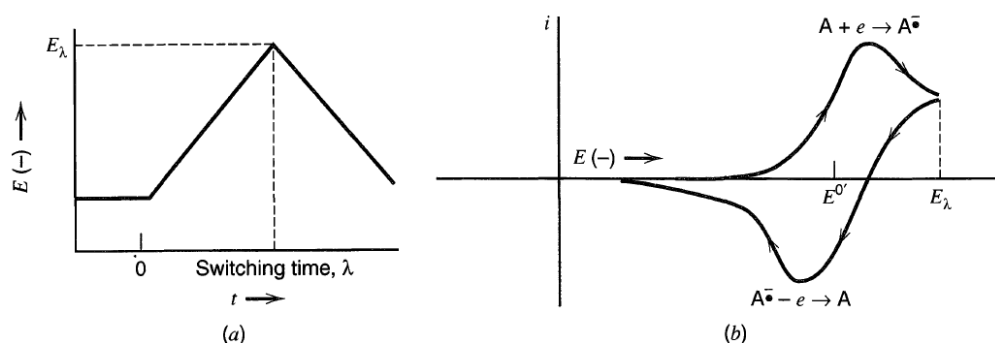


Fig. 2.5- a) barrido cíclico de potencial. b) voltamperograma cíclico resultante.²

Ahora consideremos que sucede si se revierte el barrido de potencial (ver figura 2.5). El potencial se barre en dirección positiva, y sobre la superficie del electrodo comienza a aumentar la concentración de **A**. A medida que el potencial se acerca a E^0 , la formación de **A** se hace más favorable, por lo tanto el radical aniónico tiende a oxidarse observándose un aumento de la corriente anódica. La curva voltamperométrica muestra un pico similar al catódico (ver figura 2.5 b). Este tipo de experiencias se denominan voltamperometría cíclica (*cyclic voltammetry*). Esta técnica es de por sí muy potente para la evaluación, tanto cualitativa como cuantitativa, de los productos formados y de especies adsorbidas en una reacción electroquímica. Para especies adsorbidas, el perfil potenciodinámico de la interfase en un electrolito soporte representa el espectro electroquímico del metal y para el caso de los metales nobles se puede obtener además, información sobre la topología. Distinto tipo de

¹ Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

² Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

información puede ser obtenido empleando esta técnica. Para el caso de los metales nobles es posible caracterizar tanto el estado de la superficie como el de la disolución debido a la naturaleza electrocatalítica del sistema. Así, es posible realizar la caracterización interfacial de una superficie monocristalina.

Por otro lado, con respecto a la disolución, la adsorción específica de aniones queda evidenciada en las experiencias voltamperométricas, a través de las curvas pseudocapacitivas. En este caso, la representación de la relación corriente eléctrica/velocidad de barrido en función del potencial es equivalente a una capacidad interfacial, siendo posible obtener información acerca de las propiedades interfaciales del electrodo.

Para el caso de metales no nobles, en cambio, la detección de los primeros estadios de formación de óxidos metálicos e hidróxidos queda evidenciada por voltamperometría cíclica a velocidades de barrido bajas. Sin embargo, a diferencia de los metales nobles, no es posible caracterizar la topología de la superficie debido a que la presencia de óxidos e hidróxidos no resulta diferenciadora sobre el estado superficial del metal por constituir una nueva fase, pero sí en su composición general.

El estudio de relaciones entre las corrientes de pico con la velocidad de barrido, permite obtener el tipo de control sobre el proceso electroquímico ya que es el resultado de leyes analíticas de los perfiles de concentración y corriente eléctrica. Si la relación es directamente lineal, el control es puramente de adsorción de especies electroadsorbidas. Pero si la relación es con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido el control del proceso es difusional y, finalmente, para una vinculación de la corriente con el logaritmo de la velocidad el control de la reacción es por la transferencia electrónica propiamente dicha [6].

Como se mencionó anteriormente, la técnica de voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo, registrando simultáneamente la respuesta de corriente que circula por el sistema. Cuando el barrido se inicia hacia potenciales positivos ($0 < t < \tau$), la variación del potencial con el tiempo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = E_i + vt \quad \text{Ec. (2.1)}$$

y para el barrido de retorno hacia potenciales negativos ($t > \tau$), como:

$$E = E_i + 2v\tau - vt \quad \text{Ec. (2.2)}$$

siendo E_i el potencial inicial, v la velocidad de barrido de potencial ($v = dE/dt$), t el tiempo transcurrido, y τ el tiempo de inversión del sentido del potencial. Gráficamente se representa en la Figura 2.6 como:

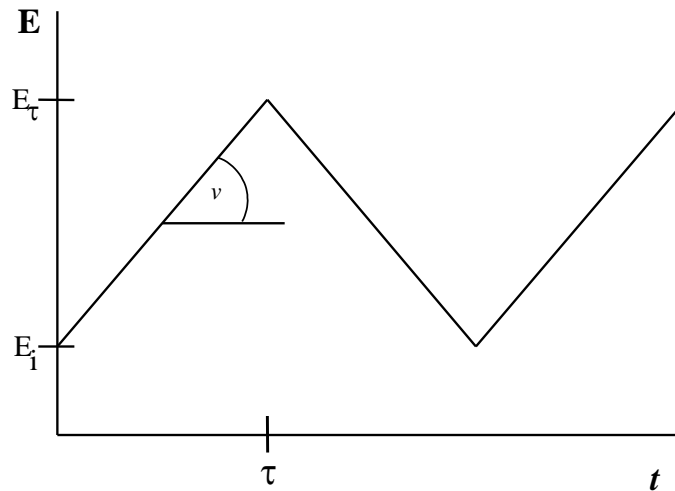


Fig. 2.6- Programa de potencial en función del tiempo correspondiente a la voltamperometría cíclica

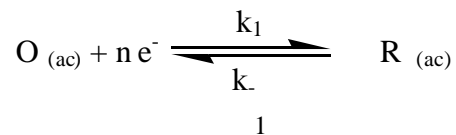
El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. En ciertas condiciones de perturbación, con determinados procesos electroquímicos, se puede lograr un verdadero estado estacionario. A medida que aumenta la velocidad de barrido, disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción, que ocurren en la interfaz.

Como dijimos anteriormente, los perfiles corriente – potencial se denominan voltamperogramas, y en el caso particular de procesos de electroadsorción/desorción, exentos de efectos difusivos por parte de la disolución, constituyen los espectros electroquímicos de la interfaz perturbada. Para estos últimos, la magnitud de las cargas puestas en juego cubre desde una fracción de monocapa hasta multicapas. Los perfiles corriente – potencial correspondientes presentan máximos de corriente a potenciales característicos de electroadsorción /desorción de intermediarios y productos de reacción. A

partir de la forma, la altura, carga y posición de los picos de corriente, se puede deducir el mecanismo probable de cada reacción.

La forma del perfil corriente – potencial, voltamperograma cíclico (VC), depende de la naturaleza de la interfaz electroquímica. Aplicando diferentes programas de potencial es posible obtener información acerca de los procesos que tienen lugar sobre la superficie del electrodo de trabajo en diferentes regiones de potencial.

Para realizar un tratamiento teórico de los principales mecanismos de transferencia electrónica, es posible plantear un sistema donde la especie oxidada (O) como la reducida (R), sean solubles [7]:



siendo n el número de electrones involucrados en la reacción.

Ecuaciones relacionadas a los distintos procesos de transferencia de carga

i) *Procesos reversibles controlados por difusión (Ecuación de Randles-Sevcik)[5]:*

Suponiendo difusión lineal semi-infinita, que la solución inicialmente contiene sólo especies O y que la velocidad de transferencia del electrón es rápida en la superficie del electrodo, de tal manera que la relación entre las especies O y R es la determinada por la ecuación de Nernst, se obtiene:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} AC_0^* D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

$$E_p = E_{1/2} - 1.109 \frac{RT}{nF} \text{ mV a } 25^\circ\text{C} \quad \text{Ec. (2.4)}$$

ii) *Procesos irreversibles difusionales:*

Para una reacción totalmente irreversible, en un paso, unielectrónica (O + e⁻→R), la condición de contorno de Nernst se reemplaza por

$$\frac{i}{FA} = D_0 \left[\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k^0 \exp \left\{ - \frac{\alpha F}{RT} [E(t) - E^0] \right\} C_0(0,t) \quad \text{Ec. (2.5)}$$

La solución es análoga a la anterior y requiere nuevamente una solución numérica de la ecuación integral [5]. A partir de la misma se obtiene:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \alpha^{1/2} AC_0^* D_0^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_0^{1/2}}{k^0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha F v}{RT}\right)^{1/2} \right] \quad \text{Ec. (2.7)}$$

donde la corriente de pico (i_p) y el potencial de pico (E_p) son parámetros característicos de los voltamperogramas. En estas ecuaciones C_0^* es la concentración de la especie O en el seno de la solución, D_0 el coeficiente de difusión de O, E^0 el potencial estándar, k^0 la constante de la velocidad estándar, $E_{1/2}$ el potencial de mediaonda ($E_{1/2} = E^0 + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2}$) y α el coeficiente de transferencia electrónica.

Sin embargo, este tratamiento no es válido para procesos donde existen especies que se adsorben (procesos electrocatalíticos), como ocurre en la mayoría de los sistemas cuando se trabaja con electrodos sólidos. Para estos sistemas también existen tratamientos teóricos de procesos reversibles e irreversibles con especies adsorbidas [6].

A partir del desarrollo de Srinivasan y Gileadi [6] es posible obtener ciertas conclusiones generales sobre sistemas con especies adsorbidas, estudiando la dependencia de la corriente y potencial de pico con la velocidad de barrido. Además, la velocidad de reacción está relacionada únicamente con la activación debido a que no existe limitación alguna por difusión.

El método de barrido de potencial aplicado al estudio de la oxidación de combustibles orgánicos debe dividirse en dos clases:

a.- velocidad de barrido lenta (medidas en estado cuasi estacionario). Tiene como objeto obtener relaciones de corriente-potencial y la evaluación del mecanismo en estado estacionario de las reacciones involucradas.

b.- velocidad de barrido rápida. Se emplea para medir la concentración de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, para la determinación de los intermediarios adsorbidos formados en la interfase en los procesos de transferencia de carga.

La curva experimental V/t puede transformarse en una curva V/q simplemente cambiando las unidades de las abscisas. A corriente constante:

$$\int_{t_1}^{t_2} i \, dt = i(t_2 - t_1) = q \quad \text{Ec. (2.8)}$$

donde q es la carga asociada al proceso de adsorción que tiene lugar en el intervalo de tiempo t_1 - t_2 .

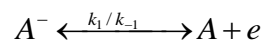
La curva i/t puede transformarse similarmente en una curva de capacitancia/potencial cambiando las unidades de ambas coordenadas; dado que $dV/dt = cte = v$, se puede escribir:

$$E = E_i + vt \quad \text{Ec. (2.1)}$$

Por otro lado se tiene que $i = Cv$ donde la capacidad efectiva de la interfase es la suma de la capacidad de la doble capa y la pseudocapacidad de adsorción.

Una desventaja aparente del método de barrido de potencial es que las tres variables involucradas cambian durante el barrido, mientras que en las experiencias de transitorios galvanostáticos y potencioestáticos, bien la corriente o el potencial se mantienen constantes. Sin embargo, durante el barrido de potencial, la relación potencial / tiempo se regula externamente y el sistema tiene por tanto una sola variable independiente como en los otros dos casos.

Vale la pena desarrollar la teoría propuesta por Srinivasan y Gileadi [6]. La misma considera un proceso simple de transferencia de carga del tipo:



dando lugar a una especie adsorbida A, ambas reacciones están controladas por activación, sin limitaciones de transferencia de masa. A sólo puede ser removido de la superficie por ionización en el rango de potencial considerado, según la reacción antes presentada. La concentración del reactivo A^- en el plano exterior de Helmholtz puede estimarse igual a la unidad y esencialmente independiente de la diferencia de potencial metal/solución.

Comenzaremos considerando un barrido en sentido positivo y un paso de adsorción reversible, donde la corriente faradaica puede expresarse como:

$$i_F = k_1(1 - \theta)e^{\beta EF/RT} - k_{-1}\theta e^{-(1-\beta)EF/RT} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

Para este caso se supone que:

$$i_F \leq k_1(1 - \theta)e^{\beta EF/RT} \quad \text{Ec. (2.10)}$$

$$|i_F| \leq k_{-1}\theta e^{-(1-\beta)EF/RT} \quad \text{Ec. (2.11)}$$

Bajo estas condiciones:

$$0 = k_1 (1 - \theta) e^{\beta EF/RT} - k_{-1} \theta e^{-(1-\beta)EF/RT} \quad \text{Ec. (2.12)}$$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_1 e^{EF/RT}; K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \text{Ec. (2.13)}$$

Entonces:

$$\theta = \frac{K_1}{e^{-EF/RT} + K_1} \quad \text{Ec. (2.14)}$$

La corriente faradaica neta puede también expresarse como:

$$i_F = k \frac{d\theta}{dt} \quad \text{Ec. (2.15)}$$

donde k es la carga requerida para formar una monocapa de intermediarios adsorbidos ($210 \mu\text{C}$ para $n=1$)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{K_1}{(e^{-EF/RT} + K_1)^2} \frac{F}{RT} e^{-EF/RT} v \quad \text{Ec. (2.16)}$$

La corriente total está dada por:

$$i = i_F + i_{DL} \quad \text{Ec. (2.17)}$$

En el rango de potencial donde la adsorción tiene lugar se puede considerar que $i_{DL} \ll i_F$ y por tanto $i \cong i_F$. De esta manera, a potencial constante, la corriente será proporcional a la velocidad de barrido; a velocidad constante la corriente será proporcional a la pseudocapacitancia de adsorción.

Para la determinación de la corriente y del potencial del pico, se cumplen las condiciones: $\frac{d^2\theta}{dt^2} = 0$; $\frac{di_F}{dt} = 0$.

Resolviendo, obtenemos ambos parámetros de pico

$$E_p = -\frac{RT}{F} \ln K_1 \quad \text{Ec. (2.18)}$$

$$i_{f,p} = \left(\frac{kF}{4RT}\right) v \quad \text{Ec. (2.19)}$$

A continuación se considera el caso de una reacción irreversible donde la velocidad total es aproximadamente igual a la velocidad de la reacción directa; bajo estas condiciones:

$$i_F = k_1 (1 - \theta) e^{\beta EF / RT} \quad \text{Ec. (2.20)}$$

$$\frac{di_F}{dt} = k_1 e^{\beta EF / RT} \left[(1 - \theta) \beta v F / RT - \frac{d\theta}{dt} \right] \quad \text{Ec. (2.21)}$$

La corriente alcanza un máximo cuando:

$$\frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) \beta v F / RT \quad \text{Ec. (2.22)}$$

Y de su anulación se encuentran los valores de corriente y potencial de pico en:

$$i_{F,p} = (1 - \theta) \beta k F v / RT \quad \text{Ec. (2.23)}$$

$$E_p = \frac{RT}{\beta F} \ln \frac{k \beta F}{k_1 RT} + \frac{RT}{\beta F} \ln v \quad \text{Ec. (2.24)}$$

Finalmente se presenta una ecuación que relaciona corriente y potencial, independiente del tiempo y del recubrimiento, bajo condiciones donde solo se considera la velocidad de la reacción directa.

$$\ln i_F = \ln k_1 - \frac{k_1 RT}{k \beta F v} e^{\beta E_i F / RT} \left[e^{\beta (E - E_i) F / RT} - 1 \right] + \beta EF / RT \quad \text{Ec. (2.25)}$$

Para el estudio de los residuos adsorbidos se utiliza la técnica de voltamperometría de *stripping* (anódico en este caso). El metanol fue adsorbido en electrodos de platino a 0,25 V (máximo recubrimiento según estudio previo donde se adsorbía metanol a diferentes potenciales y se calculaba el recubrimiento) durante 10 minutos. El electrolito de trabajo fue subsiguientemente reemplazado cambiando repetitivamente el electrolito por el soporte (1M sulfúrico), manteniendo el potencial en 0,25 V. Se detecta la presencia de un intermediario adsorbido, cumpliéndose las deducciones teóricas de Srinivasan y Gileadi para técnicas transitorias reversible o irreversible [6]. Luego, se barre el potencial a una velocidad de 0,10 Vs⁻¹ partiendo de 0,25 V hacia potenciales menores hasta 0,05V para después ciclar hasta 1,55V completando varios ciclos de oxidación/reducción en el electrolito soporte obteniendo el *stripping* anódico de los residuos de metanol. Este tipo de experimentos muestra claramente el efecto electrocatalítico de estas superficies para la reacción de oxidación de metanol porque se estudia la carga asociada al residuo adsorbido.

Determinación de parámetros cinéticos

La dependencia de la densidad de corriente, j , con el sobrepotencial, η , puede ser expresada en condiciones de control por transferencia de carga como:

$$j = j_0 [e^{\bar{\alpha}F\eta/RT} - e^{-\bar{\alpha}F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.26)}$$

donde: j_0 es la densidad de corriente de intercambio de la reacción en el equilibrio; α es el coeficiente de transferencia de carga electrónico; η es el sobrepotencial definido como la diferencia entre el potencial de electrodo para densidad de corriente neta j y el potencial a densidad de corriente nula, respectivamente. Los demás símbolos de la ecuación poseen su significado habitual.

Esta es la **ecuación de Butler–Volmer**, conocida como la **ecuación fundamental de la Electroquímica**. La misma vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma para transferencia de carga pura.

Es importante destacar que los dos términos de la ecuación de Butler–Volmer corresponden a las densidades de corriente de oxidación y de reducción, que tienen lugar en la misma interfase. Cuando esta interfase se libera de la situación de equilibrio, podrá ser ánodo o cátodo según el caso y predominará un término sobre el otro.

El sobrepotencial η es el mismo en ambos términos, ya que se trata del sobrepotencial en la misma interfase a la densidad de corriente neta j .

Cuando los sobrepotenciales son altos, uno de los términos de la ecuación de Butler–Volmer es despreciable frente al otro, y la ecuación se reduce a la hallada experimentalmente por Julius Tafel en 1903 para el electrorreducción de hidrógeno.

$$\eta = a_{an} + b_{an} \log j \quad \text{para la electrooxidación} \quad \text{Ec. (2.27)}$$

donde $a_{an} = -b_{an} \log j_0$ y b_{an} es la pendiente de Tafel.

Para una reacción neta de oxidación ($\eta > 0$) y a altos sobrepotenciales, el segundo término de la ecuación (2.26) suele ser despreciable frente al primero: $j_{ox} \gg -j_{red}$ por lo que aplicando esta restricción a la **ecuación fundamental de la Electroquímica** llegamos a:

$$j = j_0 [e^{\bar{\alpha} F \eta / RT}] \quad \text{Ec. (2.28)}$$

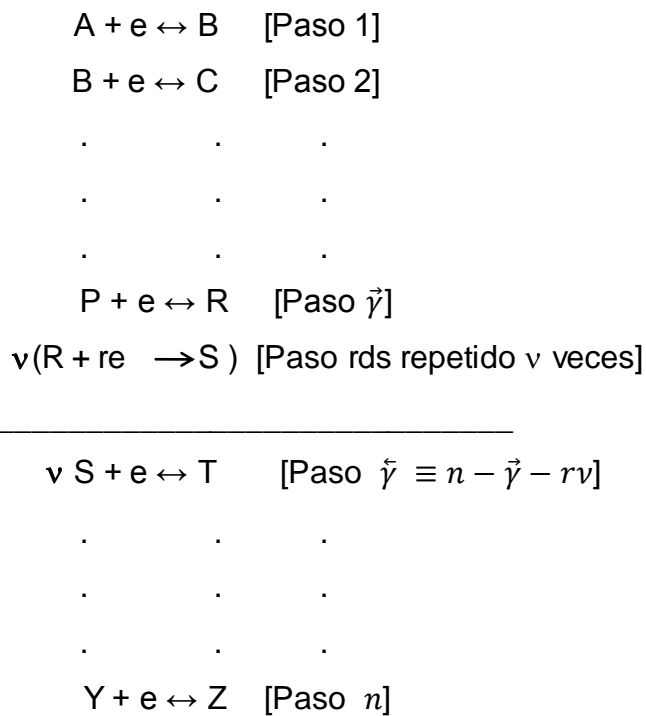
El objetivo en la resolución del problema apunta a la determinación de los parámetros j_0 , y $\bar{\alpha}$, característicos de un sistema electroquímico.

Relación entre el coeficiente de transferencia de carga y el factor de simetría de la reacción.

Vale la pena detallar en este punto la relación entre el coeficiente de transferencia de carga $\bar{\alpha}$ definido en la ecuación generalizada de Butler-Volmer para una reacción electroquímica en varios pasos y que involucra la transferencia de varios electrones y el factor de simetría β definido para una reacción en un único paso.

Dada una secuencia de reacciones, sólo hay un paso, el rds (etapa determinante de la velocidad, en inglés: rate determining step), que puede determinar la velocidad de la reacción global. El número estequiométrico ν indica que existe una correspondencia de ν unívoca entre el número de rds que se producen y la reacción general.

Consideremos un caso general de una reacción en múltiples pasos
 $A + ne^- \rightarrow Z$



En la cual $R + e \rightarrow S$ es la transferencia de un solo electrón *rds* precedida por otros $\vec{\gamma}$ pasos diferentes con transferencia de un solo electrón y seguida por $\vec{\gamma}$ pasos.

La corriente \vec{i}_r de la reacción directa en el *rds* es igual a:

$$\vec{i}_r = F\vec{k}_R c_R e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.29)}$$

En esta ecuación c_R es la concentración de un producto intermedio, esto puede dejar una impresión errónea de que la relación corriente-potencial está completamente determinada por el término exponencial $\Delta \phi$. Sin embargo, la especie R es el resultado de una serie de mecanismos de transferencia de carga, y por lo tanto su concentración, como se muestra a continuación también depende del potencial. Para resolver esta dependencia, cabe recordar que se puede asumir que todos los pasos anteriores y posteriores al *rds* se encuentran en equilibrio. Es posible por lo tanto igualar sus velocidades directas e inversas, por ejemplo para el primer paso $A + e \leftrightarrow B$

$$\vec{i}_r \cong \bar{i}_r \quad \text{Ec. (2.30)}$$

o usando la ecuación 2.29:

$$F\vec{k}_1 c_A e^{-\beta F \Delta \phi / RT} \cong F\bar{k}_1 c_B e^{(1-\beta) F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.31)}$$

Por lo tanto obtenemos:

$$c_B = K_1 c_A e^{-F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.32)}$$

donde:

$$K_1 = \frac{\vec{k}_1}{\bar{k}_1} \quad \text{Ec. (2.33)}$$

Similarmente:

$$c_C = K_2 c_B e^{-F \Delta \phi / RT} = K_1 K_2 c_A e^{-2F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.34)}$$

$$c_D = K_3 c_C e^{-F \Delta \phi / RT} = K_1 K_2 K_3 c_A e^{-3F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.35)}$$

Finalmente:

$$c_R = \left[\prod_{I=1}^{\vec{\gamma}} K_I \right] c_A e^{-\vec{\gamma} F \Delta \phi / RT} \quad \text{Ec. (2.36)}$$

Si sustituimos la ecuación anterior en la 2.29 obtenemos la siguiente relación:

$$\bar{i}_R = F \bar{k}_R \left[\prod_{l=1}^{\bar{\nu}} K_l \right] c_A e^{-(\bar{\nu}+\beta)F\Delta\phi/RT} = i'_{0,R} e^{-(\bar{\nu}+\beta)F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.37)}$$

La apóstrofe de indica que la velocidad está relacionada con la concentración del producto inicial A y no con R. La velocidad de la reacción inversa $S \leftrightarrow R + e$ puede relacionarse con la concentración del producto final Z:

$$\bar{i}_R = F \bar{k}_R \left[\prod_{l=n-\bar{\nu}-1}^n K_l \right] c_Z e^{-(\bar{\nu}+1-\beta)F\Delta\phi/RT} \quad \text{Ec. (2.38)}$$

Por lo tanto, la ecuación de Butler-Volmer para reacción de pasos múltiples se puede escribir de la siguiente manera:

$$i = n(\bar{i}_R - \bar{i}_R) = n i'_{0,R} [e^{(\bar{\nu}+1-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\bar{\nu}+\beta)F\eta/RT}] =$$

$$i_0 [e^{(\bar{\nu}+1-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\bar{\nu}+\beta)F\eta/RT}] = i_0 [e^{(n-\bar{\nu}-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\bar{\nu}+\beta)F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.39)}$$

Esta ecuación se puede escribir de una forma más general incluyendo el factor r (el cual vale 1 si el rds es un paso de transferencia de carga y vale 0 cuando el rds es un paso químico):

$$i = i_0 [e^{(\frac{n-\bar{\nu}}{v}-\beta r)F\eta/RT} - e^{-(\frac{\bar{\nu}}{v}+\beta r)F\eta/RT}] \quad \text{Ec. (2.40)}$$

A los términos $\frac{n-\bar{\nu}}{v} - \beta r$ y $\frac{\bar{\nu}}{v} + \beta r$ se les llama coeficientes de transferencia y se representan por:

$$\frac{n-\bar{\nu}}{v} - \beta r = \bar{\alpha} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

$$\frac{\bar{\nu}}{v} + \beta r = \bar{\alpha} \quad \text{Ec. (2.42)}$$

Se comprueba fácilmente que:

$$\bar{\alpha} + \bar{\alpha} = \frac{n}{v}$$

2.2.2- Cronoamperometría [5]

La figura 2.7a es un ejemplo de una onda aplicada en un experimento de escalón de potencial. Consideremos el efecto de la aplicación de esta onda sobre la interfase electrodo sólido/solución con presencia de especies electroactivas. Como ejemplo se toma un sistema del tipo **A/A***.

Como sabemos, generalmente existe una región de potencial donde no ocurre procesos faradaicos; consideremos que E_1 se encuentra en esta región. Por otro lado, podemos encontrar un potencial más negativo en el cual la cinética de reducción de **A** es tan rápida que la concentración de esta especie sobre la superficie del electrodo disminuye a valores cercanos a cero. Consideremos que E_2 se encuentra en esta región limitada por la transferencia de masa.

Por lo tanto cabe preguntarse cual es la respuesta de este sistema al escalón de potencial. Primeramente, se reduce **A** a **A**^{*}, evento que requiere una corriente muy grande ya que ocurre instantáneamente. Posteriormente, la corriente continúa circulando con el fin de mantener las condiciones de reducción sobre la superficie del electrodo. Con el comienzo de la reducción se genera un gradiente de concentración que a su vez produce un flujo continuo de **A** hacia la superficie del electrodo. Cuando el potencial del electrodo es E_2 , todo el **A** que llega al electrodo es eliminado por reducción. El flujo de **A** y por lo tanto la corriente, son proporcionales al gradiente de concentración sobre la superficie del electrodo. Es importante notar que la pendiente del perfil de concentración sobre la superficie del electrodo disminuye con el tiempo al igual que la corriente. En la figura 2.7 b y c se pueden observar ambos efectos. A este tipo de experimentos se denomina cronoamperometría, debido a que la corriente es registrada en función del tiempo.

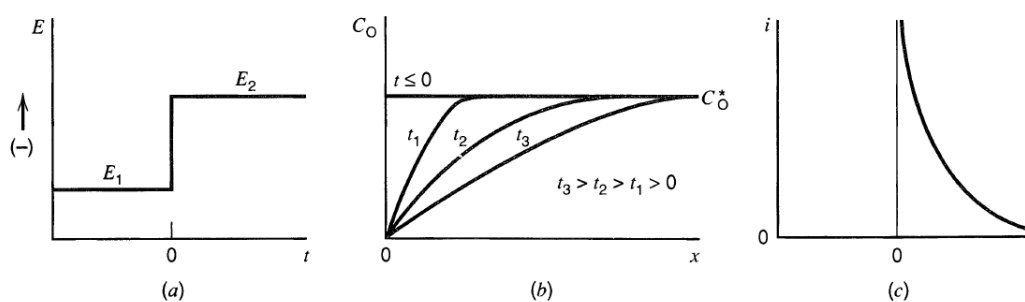


Fig. 2.7- a) Onda aplicada en un experimento de escalón de potencial en donde la especie O es electroinactiva en E_1 , pero es reducida a una velocidad limitada por difusión a E_2 . b) Perfiles de concentración para varios tiempos dentro de la experiencia. c) flujo de corriente vs. tiempo.¹

Básicamente el experimento comienza desde un potencial inicial donde no circula corriente en el sistema y se pasa instantáneamente a otro potencial

¹ Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

donde la corriente corresponde al límite difusional y obedece la ecuación de Cottrell [5]:

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nF D_0^{1/2} C_0^*}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Ec. (2.43)}$$

obteniéndose una corriente proporcional a la inversa de $t^{1/2}$.

El cálculo de la corriente límite difusional y del perfil de concentración $C_0(x,t)$ implica la resolución de la segunda ecuación de difusión de Fick unidimensional:

$$\frac{\partial C_0(x,t)}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C_0(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{Ec. (2.44)}$$

Bajo las siguientes condiciones de contorno:

$$C_0(x,0) = C_0^* \quad \text{Ec. (2.45)}$$

$$C_0(x,t) = C_0^* \quad x \rightarrow \infty \quad \text{Ec. (2.46)}$$

$$C_0(0,t) = 0 \quad t > 0 \quad \text{Ec. (2.47)}$$

Se observa que en el primer instante de aplicación del salto potencioestático, la concentración superficial de la especie reactiva se anula, produciéndose a partir de ese momento una variación del perfil de concentración en función del tiempo y en función de la distancia al electrodo.

Las curvas cronoamperométricas son representaciones gráficas de densidad de corriente vs tiempo (a nivel de transitorios) que resultan de aplicar un escalón de potencial constante, durante un tiempo t . De esta manera se dispone del valor de la densidad de corriente inicial asociada a la electrooxidación de metanol en las condiciones de la superficie limpia y la variación de la misma con el tiempo debido a los efectos producidos por el envenenamiento o el bloqueo del electrodo. A través de este análisis se evidencia la tolerancia de las superficies generadas frente a los venenos catalíticos. La presencia de picos en los transitorios nos da también la posibilidad de estudio de los fenómenos de nucleación y crecimiento asociados a los procesos electrocatalíticos. La densidad de carga involucrada en estos procesos se calcula por integración de las curvas j vs t con fenómenos descritos por diferentes controles de reacción.

2.2.3- Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica ya sea a potencial o corriente constante variando en todo momento la frecuencia de la perturbación. La Impedancia electroquímica suele medirse mediante la aplicación de un potencial AC a una celda electroquímica y de la medición de la corriente a través de la celda. Supongamos que aplicamos un potencial de excitación sinusoidal. La respuesta a este potencial es una señal de corriente AC, que contiene la frecuencia de excitación y los armónicos. La impedancia electroquímica normalmente se mide utilizando una pequeña señal de excitación logrando de esta manera respuesta pseudo-lineal. Para sistemas lineales (o pseudo-lineales), la respuesta a una señal de potencial senoidal será también senoidal a la misma frecuencia pero en fase atrasada [8-10] Figura 2.8.

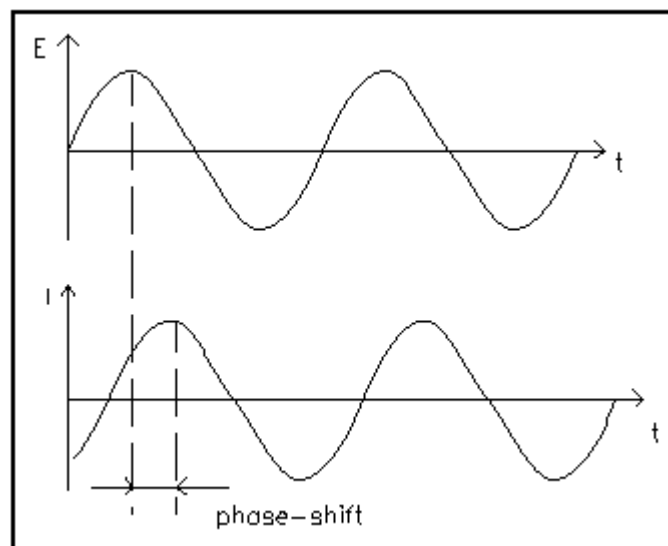


Fig. 2.8- Señal de potencial y respuesta de corriente.

La señal de excitación, expresada en función del tiempo, tiene la forma

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad \text{Ec. (2.48)}$$

donde $E(t)$ es el potencial en el tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal, y ω es la frecuencia radial. La relación entre la frecuencia radial ω (expresada en radianes / segundo) y la frecuencia f (expresada en hercios) es:

$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ec. (2.49)}$$

En un sistema lineal, la señal de respuesta, se desplaza en fase y tiene una amplitud diferente,

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \phi) \quad \text{Ec. (2.50)}$$

Una expresión análoga a la Ley de Ohm nos permite calcular la impedancia del sistema como:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \cos(\omega t)}{I_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad \text{Ec. (2.51)}$$

Cabe señalar que es posible expresar la impedancia como una función compleja. El potencial se describe como,

$$E(t) = E_0 e^{(j\omega t)} \quad \text{Ec. (2.52)}$$

y la respuesta actual como,

$$I(t) = I_0 e^{(j\omega t - j\phi)} \quad \text{Ec. (2.53)}$$

La impedancia representada como un número complejo es entonces por Euler,

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 e^{(j\phi)} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad \text{Ec. (2.54)}$$

Presentación de datos

La expresión de $Z(\omega)$ se compone de una parte real y una parte imaginaria. Si la parte real se traza en el eje X y la parte imaginaria en el eje Y de un gráfico, resulta el diagrama de Nyquist que se muestra en la Figura 2.9. Es importante tener en cuenta que el eje "y" es negativo y que cada punto del diagrama es la impedancia a una frecuencia.

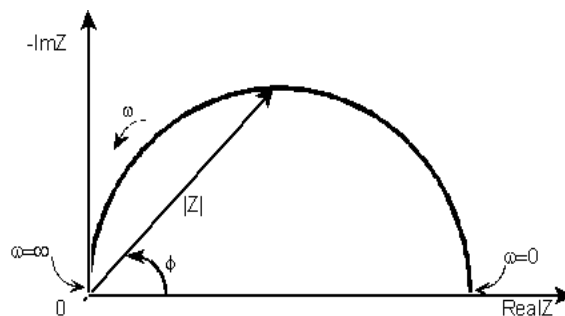


Fig. 2.9- Diagrama de Nyquist. Sobre el diagrama se muestra la impedancia representada como un vector de longitud $|Z|$ y la dirección en la cual aumenta la frecuencia.

Sobre el diagrama de Nyquist la impedancia se puede representar como un vector de longitud $|Z|$. El ángulo entre el vector y el eje "x" es ϕ . Otro método de presentación es el Diagrama de "Bode" que es el más usado en ingeniería electrónica. La impedancia se traza con registro de frecuencia en el eje "x" y tanto el valor absoluto de la impedancia como la fase de cambio en el eje "y".

El Bode para el circuito eléctrico del Diagrama de Nyquist antes presentado se muestra en la Figura 2.10. A diferencia de Nyquist el diagrama de Bode explícitamente muestra información de la frecuencia.

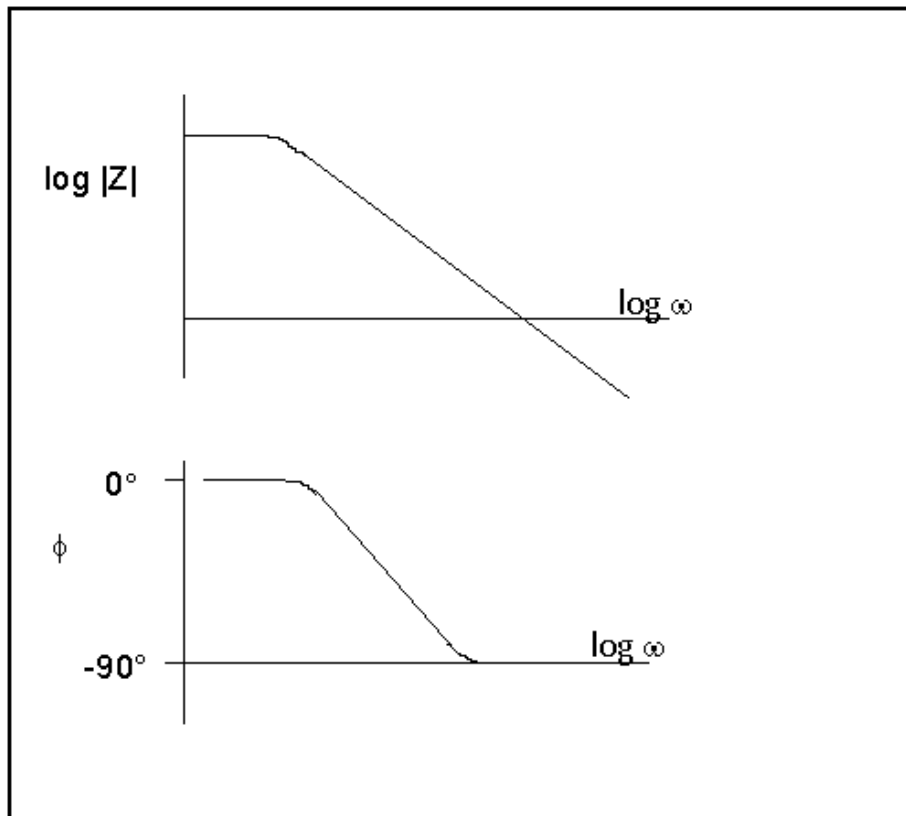


Fig. 2.10- Diagrama de Bode para sistemas con una constante de tiempo.

Circuitos equivalentes: Modelo de Randles

Los datos de EIS son comúnmente analizados ajustándolos a un modelo de circuito eléctrico equivalente o por métodos fenomenológicos. La mayoría de los elementos del circuito son elementos eléctricos comunes tales como las resistencias, capacitores e inductancias. Para ser útiles, los elementos del modelo deben tener un significado físico que coincida con el sistema electroquímico en estudio. A modo de ejemplo, la mayoría de los modelos de circuito eléctrico equivalente que se utiliza contienen una resistencia que modela la resistencia de la solución o el conductor que se utilice.

En la tabla 2.1 se muestran los elementos más comúnmente utilizados, la relación corriente –potencial y la impedancia de cada uno.

Tabla 2.1- Elementos más comúnmente utilizados en circuitos equivalentes, la relación corriente –potencial y la impedancia de cada uno.

Componente	Relación corriente - Potencial	Impedancia
Resistencia	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

Es de notar, que la impedancia de una resistencia es independiente de la frecuencia y tiene solo una componente real. Debido a que no posee una impedancia imaginaria, la corriente a través de una resistencia está siempre en fase con el potencial.

Por otro lado, la impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia y solo posee una componente impedancia imaginaria. Como resultado, la corriente del inductor está desplazada 90 grados con respecto al potencial.

Los capacitores poseen un comportamiento inverso al de los inductores, la impedancia es inversamente proporcional a la frecuencia. Los capacitores también solo poseen una componente impedancia imaginaria, por lo tanto la corriente que pasa a través de un capacitor está desplazada -90 grados con respecto al potencial.

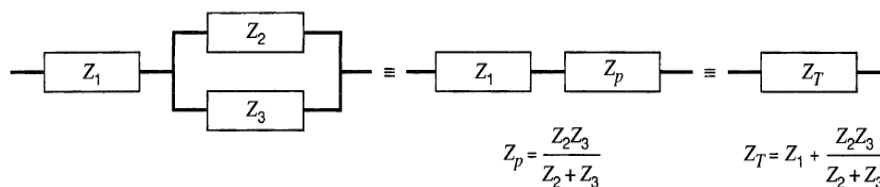


Fig. 2.11- Cálculo de la impedancia total de un sistema con varios componetes.

Los modelos de circuitos eléctricos equivalentes van a depender del sistema en estudio, usualmente consisten un arreglo en serie y paralelo de

diferentes de elementos. El cálculo de la impedancia total del sistema se puede calcular a partir de las impedancias de los componentes (ver fig. 2.11).

En la figura 2.12 se puede observar un diagrama de Nyquist y los diagramas de bode para un circuito RC en serie.

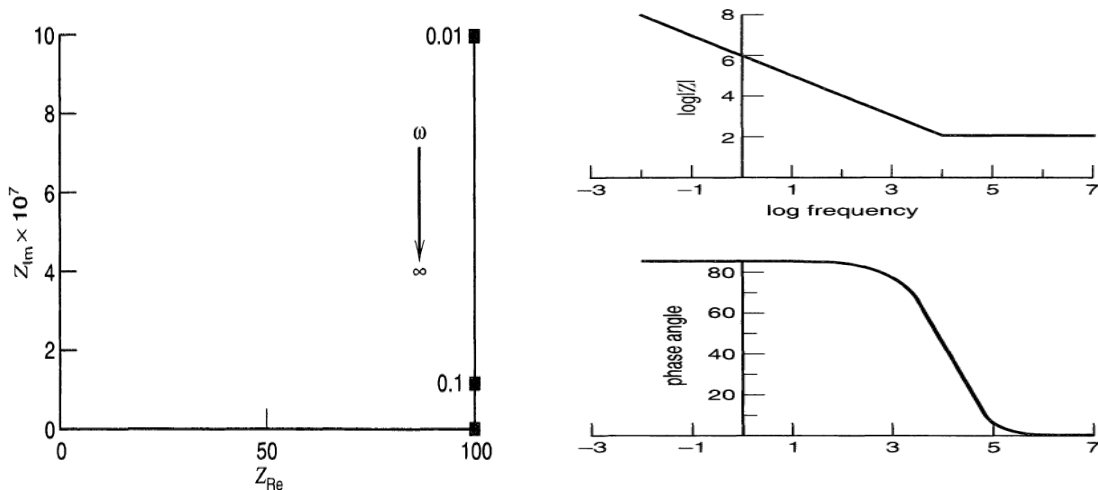


Fig. 2.12- Diagrama de Nyquist y de bode para un circuito RC en serie con una R de 100 Ω y una C de 1 μF .¹

Un modelo muy conocido y simple es el de Randles, que incluye una resistencia de la solución, un capacitor de doble capa y una resistencia de transferencia de carga o resistencia de polarización. Además de ser un modelo útil, el modelo de Randles es a menudo el punto de partida para modelos más complejos. El equivalente eléctrico para el circuito de Randles se muestra en la Figura 2.13. La capacidad de doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de transferencia de carga.

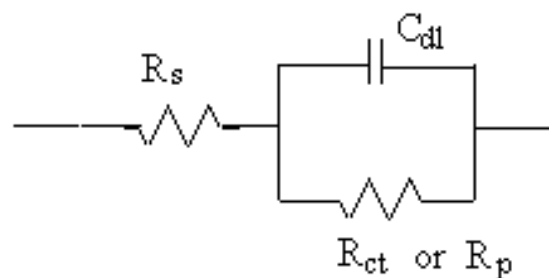


Fig. 2.13- Modelo de Randles

¹ Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

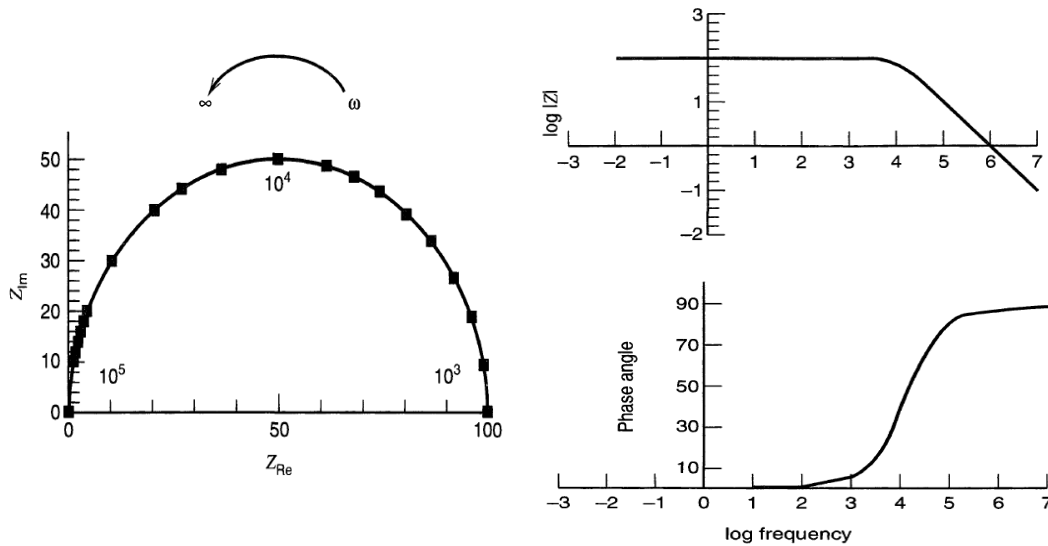
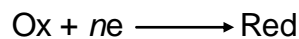


Fig. 2.14- Diagrama de Nyquist y de bode para un circuito RC en paralelo con una R de 100 Ω y una C de 1μF.¹

De todas formas cada reacción en estudio, según los componentes adsorbidos en reactivos, productos, etc, responderán a diferentes circuitos equivalentes y para el caso de un control difusional surge la Impedancia de Warburg. [11]

La impedancia total del electrodo consiste en las contribuciones del electrolito, la interfase electrodo-solución y las reacciones electroquímicas que tengan lugar sobre la superficie del electrodo. En general, es posible escribir la expresión para la impedancia de cualquier mecanismo. En el caso de sistemas con difusión lineal semi-infinita (cabe decir la expresión de corriente es general y se puede aplicar a otros tipos de procesos que involucren difusión) para una reacción del tipo:



La corriente es descrita por:

$$i = nF [k_f C_O(0) - k_b C_R(0)] \quad \text{Ec. (2.55)}$$

Donde k_f y k_b son las constantes de velocidad dependientes del potencial para las reacciones de reducción y oxidación (forward y backward):

$$k_f = k_0 e^{[-\beta n f (E - E^0)]} \quad \text{Ec. (2.56)}$$

$$k_b = k_0 e^{[(1-\beta) n f (E - E^0)]} \quad \text{Ec. (2.57)}$$

¹ Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

donde k_0 y E^0 son la constante de velocidad estándar y el potencial estándar, respectivamente. $C_O(0)$ y $C_R(0)$ son las concentraciones superficiales de las especies oxidadas y reducidas, β el factor de simetría, n el número de electrones, y $f = F/RT$. [11]

Cuando una pequeña señal de perturbación, $\Delta E = E_0 \exp(j\omega t)$, es aplicada, la corriente y la concentración oscila entre valores cercanos a los de estado estacionario:

$$i = i_{dc} + \Delta i \quad C_O = C_{O,dc} + \Delta C_O \quad C_R = C_{R,dc} + \Delta C_R \quad \text{Ec. (2.58)}$$

Donde el subíndice dc indica los parámetros que cambian lentamente con el tiempo y Δ los parámetros que oscilan periódicamente con el tiempo. Estos últimos los podemos escribir como:

$$\Delta E = \tilde{E} e^{j\omega t} \quad \Delta i = \tilde{i} e^{j\omega t} \quad \Delta C_O = \tilde{C}_O e^{j\omega t} \quad \Delta C_R = \tilde{C}_R e^{j\omega t} \quad \text{Ec. (2.59)}$$

Donde \tilde{E} , \tilde{i} , \tilde{C}_O , \tilde{C}_R representan los fasores de potencial, corriente y concentración. Lo que nos interesa es resolver los componentes ac de estos parámetros, ΔE , Δi , ΔC_O y ΔC_R . En general, la corriente es una función del potencial y la concentración, ec. 2.55 la podemos representar como una serie infinita de Taylor:

$$\Delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial E}\right) \Delta E + \left(\frac{\partial i}{\partial C_O}\right) \Delta C_O + \left(\frac{\partial i}{\partial C_R}\right) \Delta C_R + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 i}{\partial E^2}\right) (\Delta E)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 i}{\partial C_O^2}\right) (\Delta C_O)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 i}{\partial C_R^2}\right) (\Delta C_R)^2 + \left(\frac{\partial^2 i}{\partial E \partial C_O}\right) \Delta E \Delta C_O + \left(\frac{\partial^2 i}{\partial E \partial C_R}\right) \Delta E \Delta C_R + \left(\frac{\partial^2 i}{\partial C_O \partial C_R}\right) \Delta C_O \Delta C_R + \dots \quad \text{Ec. (2.60)}$$

Como la ec. 2.55 es lineal respecto a las concentraciones, solo las derivadas de primer orden respecto a las concentraciones son diferentes a cero. Para perturbaciones pequeñas esta es una buena aproximación para mantener solo los términos lineales. Esta linealización es una propiedad fundamental de la EIS, por lo tanto las amplitudes aplicadas deben ser pequeñas, $\Delta E < 8/n$ mV pico a pico, donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción. Las derivadas de la ec. 2.60 correspondientes a condiciones de estados estacionarios y obtenidos a partir de la ec. 2.55:

$$\frac{\partial i}{\partial E} = -n^2 F f [\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)] \quad \text{Ec. (2.61)}$$

$$\frac{\partial i}{\partial C_O} = n F k_f \quad y \quad \frac{\partial i}{\partial C_R} = -n F k_b \quad \text{Ec. (2.62)}$$

Con el fin de determinar la concentración, la ecuación de Fick puede ser resuelta para ΔC . Para la difusión lineal semi-infinita las siguientes ecuaciones pueden ser resueltas [11]:

$$\frac{\partial \Delta C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 \Delta C_O}{\partial x^2} \quad y \quad \frac{\partial \Delta C_R}{\partial t} = D_R \frac{\partial^2 \Delta C_R}{\partial x^2} \quad \text{Ec. (2.62)}$$

Tomando en cuenta la ec. 2.59:

$$\frac{\partial \Delta C_O}{\partial t} = j\omega \widetilde{C}_O e^{(j\omega t)} \quad \text{Ec. (2.63)}$$

La ec. 2.62 puede escribirse como:

$$j\omega \widetilde{C}_O = D_O \frac{d^2 \widetilde{C}_O}{dx^2} \quad y \quad j\omega \widetilde{C}_R = D_R \frac{d^2 \widetilde{C}_R}{dx^2} \quad \text{Ec. (2.64)}$$

Con las condiciones de contorno:

$$x = 0: \quad \frac{d\widetilde{C}_O}{dx} = \frac{i}{nF D_O}, \quad \frac{d\widetilde{C}_R}{dx} = -\frac{i}{nF D_R} \quad \text{Ec. (2.65)}$$

$$D_O \frac{d\widetilde{C}_O}{dx} + D_R \frac{d\widetilde{C}_R}{dx} = 0 \quad \text{Ec. (2.66)}$$

$$x \rightarrow \infty: \quad \widetilde{C}_O \rightarrow 0 \quad y \quad \widetilde{C}_R \rightarrow 0 \quad \text{Ec. (2.67)}$$

A partir de las ecuaciones y consideraciones anteriores obtenemos que:

$$\frac{d^2 \widetilde{C}_O}{dx^2} = \left(\frac{j\omega}{D_O}\right) \widetilde{C}_O = s_O^2 \widetilde{C}_O \quad y \quad \frac{d^2 \widetilde{C}_R}{dx^2} = \left(\frac{j\omega}{D_R}\right) \widetilde{C}_R = s_R^2 \widetilde{C}_R \quad \text{Ec. (2.68)}$$

Con las siguientes soluciones:

$$\widetilde{C}_O(x) = A e^{(-s_O x)} + B e^{(s_O x)} \quad y \quad \widetilde{C}_R(x) = A' e^{(-s_R x)} + B' e^{(s_R x)} \quad \text{Ec. (2.69)}$$

Para la difusión lineal semi-infinita B y B' son ambas iguales a 0, para satisfacer la condición de la ec. 2.67. Para determinar la constante A y A', se considera la condición x=0:

$$\frac{d\widetilde{C}_O}{dx} = -s_O A = \frac{i}{nF D_O} \quad \text{Ec. (2.70)}$$

Sustituyendo s_O y s_R :

$$A = \widetilde{C}_O(0) = -\frac{i}{nF \sqrt{j\omega D_O}} \quad y \quad A' = \widetilde{C}_R(0) = \frac{i}{nF \sqrt{j\omega D_R}} \quad \text{Ec. (2.71)}$$

Por lo tanto:

$$\tilde{i} = -\frac{n^2 F^2}{RT} [\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)] \tilde{E} - \frac{\tilde{i} k_f}{\sqrt{j\omega D_O}} - \frac{\tilde{i} k_b}{\sqrt{j\omega D_R}} \quad \text{Ec. (2.72)}$$

Y la impedancia faradaica $\hat{Z}_f = \tilde{E} / \tilde{i}$:

$$\hat{Z}_f = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1 + \frac{k_f}{\sqrt{j\omega D_O}} + \frac{k_b}{\sqrt{j\omega D_R}}}{\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)} \quad \text{Ec. (2.73)}$$

La impedancia faradaica total, \hat{Z}_f , consiste en tres términos: el primero se define a partir de la derivada $\partial i / \partial E$ y se denomina resistencia a la transferencia de carga, R_{tc} ; los otros dos son contribuciones de la derivada $\partial i / \partial C_i$, y se denominan impedancia de transferencia de masa o impedancia de Warburg semi infinita, \hat{Z}_W :

$$\hat{Z}_f = R_{tc} + \hat{Z}_W = R_{tc} + \hat{Z}_{W,O} + \hat{Z}_{W,R} \quad \text{Ec. (2.74)}$$

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)} \quad \text{Ec. (2.75)}$$

$$\hat{Z}_{W,O} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{k_f}{\sqrt{j\omega D_O} [\alpha k_f C_O(0) + (1 - \alpha) k_b C_R(0)]} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{k_f}{\sqrt{j\omega D_O} \{\alpha C_O(0) + (1 - \alpha) C_R(0) e^{[nf(E-E^0)]}\}} \quad \text{Ec. (2.76)}$$

$$\hat{Z}_{W,R} = \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{e^{[nf(E-E^0)]}}{\sqrt{j\omega D_R} \{\alpha C_O(0) + (1 - \alpha) C_R(0) e^{[nf(E-E^0)]}\}} \quad \text{Ec. (2.77)}$$

Asumiendo de que el proceso es del tipo dc reversible, la concentración superficial queda descrita por la ecuación de Nernst donde $C_O(0) / C_R(0) = e^{[nf(E-E^0)]}$, por lo que las ec. 2.76 y 2.77 las podemos escribir como [11]:

$$\hat{Z}_W = \hat{Z}_{W,O} + \hat{Z}_{W,R} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{j\omega}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} C_O(0)} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R(0)} \right) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{j}} \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad \text{Ec. (2.78)}$$

Donde σ es el coeficiente de transferencia de masa, el cual es la suma de las contribuciones de la oxidación y reducción:

$$\sigma = \sigma_O + \sigma_R = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O} C_O(0)} + \frac{1}{\sqrt{D_R} C_R(0)} \right) \quad \text{Ec. (2.79)}$$

Dado que $1/\sqrt{j} = (1/\sqrt{2})(1-j)$, la impedancia de transferencia de masa se puede escribir como:

$$\hat{Z}_W = \sigma \omega^{-1/2} - j\sigma \omega^{-1/2} \quad \text{Ec. (2.80)}$$

Asumiendo de que inicialmente en la solución solo tengo la especie oxidada (C^*_O), la concentración superficial puede estimarse como:

$$C_O(0) = C^*_O \frac{\xi \theta}{1 + \xi \theta} \quad \text{y} \quad C_R(0) = C^*_O \frac{\xi}{1 + \xi \theta} \quad \text{Ec. (2.81)}$$

Donde $\xi = (D_O/D_R)^{1/2}$ y $\theta = e^{[nf(E-E^0)]}$ y $\xi \theta = e^{[nf(E-E_{1/2})]}$. Si sustituimos la ec. 2.81 en la 2.75 la resistencia a la transferencia de carga queda expresada como:

$$R_{tc} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_b C^*_O} \frac{1 + e^{[nf(E-E_{1/2})]}}{\xi} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_0 C^*_O} \frac{1 + e^{[nf(E-E_{1/2})]}}{\xi^\alpha e^{[(1-\alpha)nf(E-E_{1/2})]}} \quad \text{Ec. (2.82)}$$

Y esta tiene un mínimo en:

$$E_s = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad \text{Ec. (2.83)}$$

Para un proceso para el cual el coeficiente de transferencia de carga, α , es igual a 0.5, el mínimo de la R_{tc} se observa al potencial de media onda. De la misma manera, la impedancia de transferencia de masa es igual a:

$$\hat{Z}_W = \frac{RT}{n^2 F^2 C^*_O \sqrt{j\omega D_O}} \frac{[1 + e^{[nf(E-E_{1/2})]}]^2}{e^{[nf(E-E_{1/2})]}} = \frac{4RT}{n^2 F^2 C^*_O \sqrt{j\omega D_O}} \cosh^2 \left[\frac{nf(E-E_{1/2})}{2} \right] \quad \text{Ec. (2.84)}$$

La impedancia de Warburg tiene un mínimo en $E_{1/2}$.

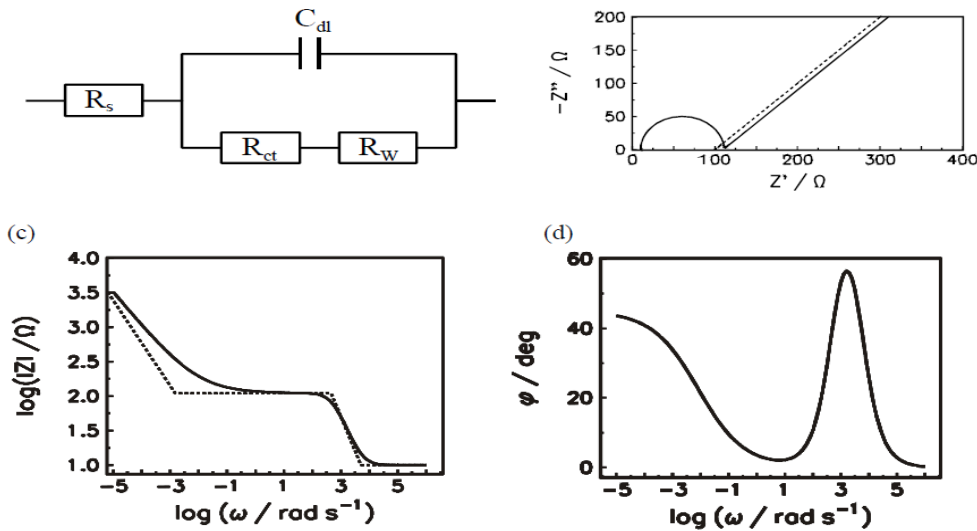


Fig. 2.15- Diagrama de Nyquist (b) y de bode (c y d), para el modelo de difusión lineal semi-infinita (a). La línea continua representa la impedancia total y la punteada la faradaica. $R_s = 10 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$, $C_{dl} = 20 \mu\text{F}$ y $\sigma = 10 \Omega\text{s}^{-1/2}$.

La impedancia de transferencia de masa es un vector que contiene una componente real y otra imaginaria que son idénticas, cuyo ángulo de fase es: $\varphi = \text{atan}(Z'_{w}/Z''_{w}) = \text{arctg}(-1) = -45^{\circ}$. La impedancia faradaica se muestra en la figura 2.15 b (línea punteada). La impedancia total del electrodo consiste en la resistencia de la solución, R_s , en serie con la conexión en paralelo de la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , y la impedancia faradaica (fig. 2.15^a). Como se mencionó anteriormente a este modelo se lo denomina Randles. [11]

2.2.3- Electrodo de Disco Rotante

El electrodo de disco rotante (RDE, *rotating disk electrode*) es uno de los pocos sistemas de electrodos bajo control difusional-convectivos en el cual se ha resuelto rigurosamente para el estado estacionario la ecuación hidrodinámica y la ecuación de difusión convección en estado estacionario para simetría cilíndrica. El RDE es bastante simple de construir, consiste en un disco del material del electrodo incrustada en un cilindro de un material aislante. Un ejemplo comúnmente utilizado es un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio con el extremo liso y perpendicular al eje de la varilla. Frecuentemente, el metal está incrustado en Teflón, resina epoxi u otro material plástico. Si bien existe bibliografía que indica que el material aislante utilizado es importante a la hora de efectuar medidas con el RDE, lo cierto es principalmente hay que verificar que no existan fugas de solución entre el material del electrodo y el aislante. La varilla o cilindro está conectado directamente a un motor que rota a cierta frecuencia, f (revoluciones por segundo). Para describir la velocidad de rotación se utiliza la velocidad angular, ω (s^{-1}), donde $\omega = 2\pi f$. Los detalles de la construcción y aplicación de los RDE se describen en varios artículos [12-16].

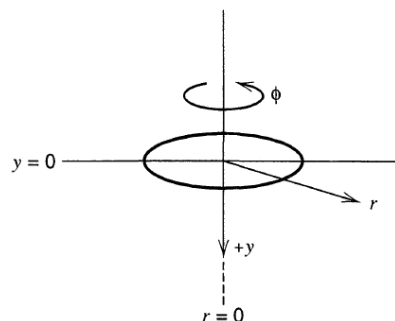


Fig. 2.16- coordenadas polares cilíndricas para el disco rotante

La aplicabilidad del electrodo de disco rotante para el cálculo de las constantes de velocidad de procesos de electrodo de cinética intermedia, se basa en el estudio de las curvas corriente potencial en electrodos de disco.

Levich, Frumkin y Tedoradse, estudiaron sobre un electrodo de disco rotante reacciones bajo control mixto, es decir, aquellas en las cuales la velocidad de los procesos de transferencia de materia es del mismo orden de magnitud que la velocidad de la reacción electroquímica. [17]

Para ello consideremos una reacción simple de primer orden con ambas especies, Ox^{+Z} y $Red^{+(Z-n)}$, solubles:



La dependencia de la densidad de corriente, j , con el sobrepotencial, η , puede ser expresada en estas condiciones como:

$$j = j_0 \left\{ \left[\frac{C_{Red}(y=0)}{C_{red}^0} \right] e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - \left[\frac{C_{Ox}(y=0)}{C_{ox}^0} \right] e^{-\beta nF\eta/RT} \right\} \quad \text{Ec. (2.86)}$$

donde: j_0 es la densidad de corriente de intercambio de la reacción en el equilibrio; β es el factor de simetría; η es el sobrepotencial definido como la diferencia entre el potencial de electrodo para densidad de corriente neta j y densidad de corriente nula, respectivamente. Los demás símbolos de la ecuación poseen su significado habitual.

Si en cambio se tiene una reacción de orden p con respecto de Ox^{+Z} según:



la dependencia de j con η será en este caso:

$$j = j_0 \left\{ \left[\frac{C_{Red}(y=0)}{C_{red}^0} \right] e^{(1-\beta)nF\eta/RT} - \left[\frac{C_{Ox}(y=0)}{C_{ox}^0} \right]^p e^{-\beta nF\eta/RT} \right\} \quad \text{Ec. (2.88)}$$

El objetivo en la resolución del problema apunta a la determinación de los parámetros j_0 , p y β , característicos de un sistema electroquímico. Por ejemplo, para una reacción de electroreducción neta, la ecuación anterior se transforma en:

$$j = j_0 \left\{ \left[\frac{C_{Ox}(y=0)}{C_{ox}^0} \right]^p e^{-\beta nF\eta/RT} \right\} \quad \text{Ec. (2.89)}$$

Designaremos a la densidad de corriente cinética, j_c (densidad de corriente de transferencia de carga), como:

$$j_c = j_0 e^{-\beta nF\eta/RT} \quad \text{Ec. (2.90)}$$

El significado corresponde a la densidad de corriente no afectada por las variaciones de concentración del reactivo en las cercanías del electrodo.

Por otro lado, la velocidad de transferencia de materia, expresada como densidad de corriente a nivel del modelo de la capa de difusión límite, j_d , para los procesos de electrooxidación y electroreducción, será para $p = 1$:

$$(j_d)_{anódico} = \frac{Z_{Red} F D_{Red} [C_{Red}^0 - C_{Red}(y=0)]}{\delta_{d,Red}} \quad \text{Ec. (2.91)}$$

$$(j_d)_{catódico} = \frac{Z_{Ox} F D_{Ox} [C_{Ox}^0 - C_{Ox}(y=0)]}{\delta_{d,Ox}} \quad \text{Ec. (2.92)}$$

Y las correspondientes expresiones límites serán:

$$(j_{d,lim})_{anódico} = \frac{Z_{Red} F D_{Red} C_{Red}^0}{\delta_{d,Red}} \quad \text{Ec. (2.93)}$$

$$(j_{d,lim})_{catódico} = \frac{Z_{Ox} F D_{Ox} C_{Ox}^0}{\delta_{d,Ox}} \quad \text{Ec. (2.94)}$$

Combinando ambas expresiones se obtiene:

$$\frac{C_{Red}(y=0)}{C_{Red}^0} = 1 - \left[\frac{j_d}{(j_{d,lim})_{anódico}} \right] \quad \text{Ec. (2.95)}$$

$$\frac{C_{Ox}(y=0)}{C_{Ox}^0} = 1 - \left[\frac{j_d}{(j_{d,lim})_{catódico}} \right] \quad \text{Ec. (2.96)}$$

Sustituyendo la ecuación 2.94 en la expresión de la densidad de corriente total irreversible (2.88) se tiene la siguiente expresión:

$$\left(1 - \left[\frac{j_d}{(j_{d,lim})_{anódico}} \right] \right)^p = \frac{j}{j_c} \quad \text{Ec. (2.97)}$$

Tomando doble logaritmos podemos obtener de la pendiente adecuada entre las corrientes medibles y calculables el orden, p , de reacción.

Frumkin y Tedoradse, mediante un método gráfico, pudieron evaluar el orden de reacción, p , y la densidad de corriente cinética, j_c , para cada potencial de electrodo. Se establece así, un gráfico del tipo $j = f(\omega^{1/2})$ para el cálculo de las densidades de corriente cinéticas como se ve en la figura 2.17.

A bajas velocidades de rotación, ω , los procesos de transporte predominan, por lo que $j_{d,lim} \gg j_c$, o sea que la densidad de corriente medida

será aproximadamente igual a la difusional límite. Por otro lado, para altas velocidades de rotación, se cumple que la velocidad de transferencia de electrones es la limitante, $j_{d,lim} \ll j_c$ y la densidad medida en este caso es prácticamente la cinética. [17]

Si elegimos dos densidades de corriente, j_1 y j_2 como las indicadas en la figura 2.17, dados por los puntos A y C, las correspondientes velocidades angulares serán ω_1 y ω_2 y se indicarán en el gráfico como D y F. Según la ecuación anterior se cumplirá:

$$\left(1 - \left[\frac{j_1}{(j_{1,lim})_{an\acute{o}dico}}\right]^p\right) = \frac{j_1}{j_c} \tag{Ec. (2.98)}$$

$$\left(1 - \left[\frac{j_2}{(j_{2,lim})_{an\acute{o}dico}}\right]^p\right) = \frac{j_2}{j_c} \tag{Ec. (2.99)}$$

Haciendo un cociente entre las dos expresiones anteriores y tomando logaritmos en ambos miembros se obtiene:

$$p \ln \left\{ \frac{\left(1 - \frac{j_1}{j_{1,lim}}\right)}{\left(1 - \frac{j_2}{j_{2,lim}}\right)} \right\} = \ln \frac{j_1}{j_2} \tag{Ec. (2.100)}$$

donde los valores de las densidades de corriente límite difusionales se calculan utilizando la expresión de Levich para cada ω . De esta forma la determinación del orden de reacción se realiza de manera sencilla.

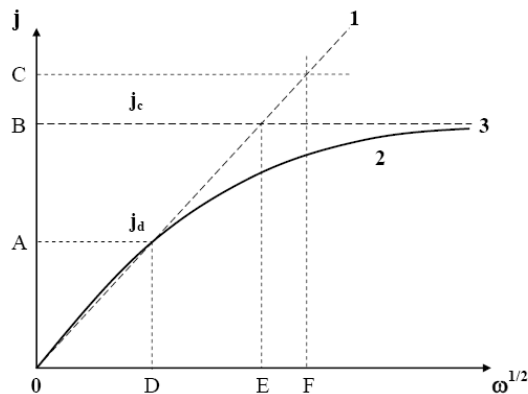


Fig. 2.17- Esquema j vs. $\omega^{1/2}$ para la determinación gráfica del orden de reacción para un proceso electroquímico. Se señala j_c a la densidad de corriente cinética pura y como j_a a la densidad de corriente de difusión. **1** es la curva para un proceso difusional puro, **2** es la curva experimental y **3** es la corriente cinética independiente de ω .

Luego de haber obtenido el orden de reacción, se puede determinar j_c para cada potencial de trabajo de los datos experimentales, según:

$$j_c = \frac{j}{\left[1 - \frac{j}{j_{lim}}\right]^p} \quad \text{Ec. (2.101)}$$

donde j_{lim} se calcula por la ecuación de Levich a la velocidad de rotación ω . Para una cinética de primer orden, la ecuación anterior se simplifica a:

$$j_c = \frac{(j j_{lim})}{(j_{lim} - j)} \quad \text{Ec. (2.102)}$$

En muchos casos, en las curvas obtenidas experimentalmente no observa claramente la densidad de corriente límite. En la figura 2.17 se representa de manera esquemática las curvas I_{disco} vs. E_{disco} para diferentes tipos de sistemas. La curva 1 responde a sustancias que no se adsorben en la interfase, mientras la curva 2 corresponde a la de la corriente del disco respecto al potencial del disco cuando hay adsorción. [17]

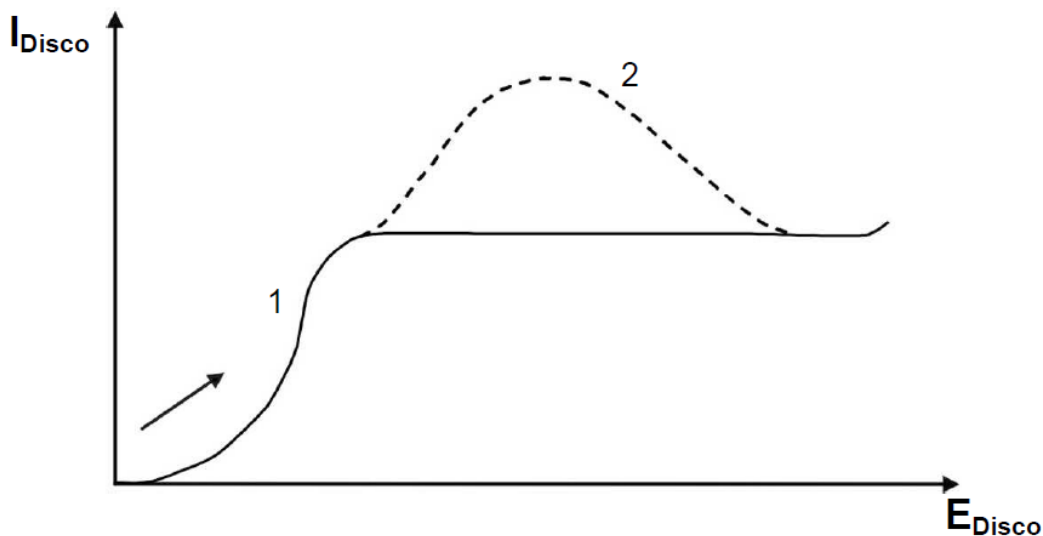


Fig. 2.17- Representación esquemática de las curvas I_{disco} vs. E_{disco} para diferentes tipos de sistemas.

2.3- Técnicas de caracterización física

2.3.1- Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica es una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. La incorporación de dispositivos para análisis elemental en los microscopios electrónicos los convierte en instrumentos analíticos de gran resolución de la composición de las muestras.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se basa en la incidencia de un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío.

A partir de esta técnica se obtiene información específica de la estructura de la muestra. El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Se puede evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120.000 aumentos sobre la muestra.

Los microscopios ópticos poseen una resolución máxima (d) limitada por la longitud de onda de la luz (λ) que se utiliza para examinar la muestra, y por la apertura numérica (NA) del sistema:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \approx \frac{\lambda}{2NA} \quad \text{Ec. (2.103)}$$

El desarrollo de la microscopía electrónica se basó en tratar de superar las limitaciones impuestas por la relativamente gran longitud de onda de la luz visible (de 400 a 700 nm) mediante el uso de electrones. Como toda materia, los electrones exhiben propiedades tanto de onda como de partícula (dualidad onda-partícula propuesta por Louis-Victor de Broglie). Como consecuencia se puede hacer que un haz de electrones se comporte como un haz de radiación electromagnética. La longitud de onda del electrón se obtiene igualando la *ecuación de de Broglie* a la energía cinética de un electrón. Debe introducirse una corrección relativista adicional, ya que los electrones en un equipo MET alcanzan velocidades próximas a la de la luz c .

$$\lambda_e \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E \left(1 + \frac{E}{2m_0 c^2}\right)}} \quad \text{Ec. (2.104)}$$

Un MET se compone principalmente de i) un cañón de electrones, que emite los electrones que crean una imagen aumentada; ii) lentes magnéticas, que crean campos que dirigen y enfocan el haz de electrones; iii) un sistema de vacío, debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características; iv) placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada; v) sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.



Fig. 2.18- Microscopio electrónico de transmisión

El MET consiste en una fuente de emisión que generalmente es un filamento de tungsteno con forma de una horquilla de pelo o bien pequeño y en forma de púa. Conectando dicho cañón a una fuente de alto voltaje ($\sim 120\text{kV}$ para muchas aplicaciones) comenzará a emitir electrones hacia el vacío. Esta extracción de electrones suele reforzarse con la ayuda de un cilindro Wehnelt. Una vez extraídos, las lentes de la parte superior del MET manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre el espécimen.

La manipulación de los electrones se consigue mediante la interacción de los electrones con un campo magnético. Este efecto permite que los electrones emitidos puedan ser manipulados por medio de electroimanes. Esta técnica permite la formación de una lente magnética de distancia focal variable, dependiendo de la distribución del flujo magnético. Además un campo eléctrico puede deflectar la trayectoria de los electrones en un ángulo fijo. De la combinación de estos dos efectos así como del empleo de un sistema de visualización (tal como una pantalla de fósforo) se obtiene el nivel de control de

los haces requerido para la operación del MET. Las lentes del MET permiten realizar la convergencia de los haces y el control del ángulo de la misma. Dicho control se ejerce modificando la cantidad de corriente que fluye a través de las lentes cuadrupolares y hexapolares y permite modificar los aumentos del MET. La lente cuadrupolar consiste en un conjunto de cuatro bobinas situadas en los vértices de un cuadrado. La lente hexapolar simplemente incrementa el grado de simetría del campo resultante.

Para conseguir el flujo ininterrumpido de electrones, el TEM debe operar a bajas presiones, típicamente en el orden de 10^{-4} a 10^{-8} kPa. La necesidad de esto se debe a dos razones: primero, permitir una diferencia de voltaje entre el cátodo y tierra sin que se produzca un arco voltaico. Segundo, reducir la frecuencia de las colisiones de los electrones con los átomos del aire a niveles despreciables. Ya que el MET, es un sistema que debe permitir la reposición de componentes, la inserción de muestras y, particularmente en modelos antiguos, el cambio de carrete de película, se hace imprescindible la posibilidad de reproducir el vacío regularmente. Por ello los TEMs están equipados con sistemas de bombeo completos y su sellado de vacío no es permanente. [18]

2.3.2- Microscopía electrónica de barrido

El *Microscopio electrónico de barrido* o *MEB*, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de MEBs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.



Fig. 2.19- Microscopio electrónico de barrido

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la

muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Podemos también adquirir la señal de Rayos X que se produce cuando se desprenden estos mismos de la muestra, y posteriormente hacer un análisis espectrográfico de la composición de la muestra. [18]

2.3.3- Espectroscopía de dispersión de energía [19]

Cuando un electrón con una determinada energía choca contra un objeto, o muestra, pueden ocurrir varios sucesos:

1. El electrón atraviesa la muestra sin interactuar con sus átomos. En muestras delgadas, ésta podría ser la opción más probable. Cuando aumenta el espesor de la muestra, el número atómico de la misma y el número de electrones incidentes, aumentan las probabilidades de interacción. Esta probabilidad se calcula mediante un parámetro denominado "cross-section".

2. La segunda posibilidad es que el electrón pase lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde energía, la desviación es conocida como *dispersión elástica* y es fundamental en la microscopía electrónica de transmisión (MET). Si la desviación es mayor de 90°, el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, estaríamos hablando de *electrones retrodispersados*, utilizados ocasionalmente en microscopía electrónica de barrido (MEB).

3. La tercera posibilidad, es que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una *dispersión inelástica*. En este caso un cuanto de radiación es emitido para conservar el balance energético. Esta radiación emitida es conocida como *bremsstrahlung*, palabra de origen alemán que significa "radiación de frenado", y genera un espectro continuo o radiación de fondo cuya forma característica es independiente de la composición química de la muestra objetivo.

4. Otra posibilidad es que el electrón (primario) interactúe con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina *electrón secundario* y es fundamental en MEB. El electrón primario continúa su camino, pero levemente desviado y con menor energía. El estudio de estos electrones debilitados es la base de otra

técnica de análisis cuyas siglas son *EELS* (Electron Energy Loss Spectrometry). Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (lo ha ionizado), otro de los electrones locales de algún orbital más externo ocupa la vacante, más cercana del núcleo. Ahora bien, esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como *electrón Auger*. Estos son utilizados en otra técnica de microanálisis cuyas siglas son *AES* (Auger Electron Spectrometry).

b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X. Ésta, finalmente, es la base de la espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (EDE de rayos X) o *XEDS* (X-Ray Energy Dispersive Spectrometry).

La radiación producida por este salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental y es que está relacionada con el peso atómico del elemento emisor, pues la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica, así es que midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra podemos averiguar:

i) por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).

ii) por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo).

Para generar un fotón de rayos-X se necesita expulsar un electrón de alguno de los orbitales internos del átomo y que este hueco sea ocupado por alguno de los electrones de un orbital más externo. Si el electrón expulsado pertenece al orbital K del átomo obtendremos un rayo-X tipo "K", pero si pertenece al orbital L entonces será del tipo "L", y asimismo los "M" se corresponden con el orbital M. Dentro de estos tipos generales existen subtipos. Si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por un electrón del orbital L, tendremos un rayo-X tipo K_{α} , pero si es ocupado por un electrón del orbital M, entonces tendremos un rayo-X tipo K_{β} . Si un electrón expulsado del orbital L es ocupado por otro del orbital M, tendremos un rayo-X tipo L_{α} . Es importante tomar en cuenta que a diferencia de los orbitales K que son únicos, los orbitales L, M y N son 3, 5 y 7 respectivamente, por lo que hay que

considerar no sólo desde que suborbital procede el electrón sino también qué suborbital es el que ocupará. Por ejemplo, si un electrón expulsado del orbital K es ocupado por otro del orbital L₃, tendríamos un rayo-X tipo K_{α1}, si es del orbital L₂ sería del tipo K_{α2}, etc.

No obstante las diferencias energéticas entre suborbitales suelen ser tan pequeñas que no se tienen en cuenta, excepto para elementos pesados. Atendiendo a su mayor intensidad y su mayor probabilidad de producirse, principalmente se detectan los rayos del tipo K y L (o L y M para los elementos de mayor número atómico) y los subtipos α y β.

El *análisis cualitativo* se basa en la discriminación de las energías de los rayos X captados por el detector, sabiendo que cada energía es característica de la interacción con determinados electrones del orbital en cada elemento. Los valores de las distintas energías están lo suficientemente estudiados y definidos, por lo que el software del equipo de microanálisis suele hacer un buen trabajo en la detección e identificación de los distintos elementos. A veces puede presentar problemas el solapamiento de picos en el espectro debido a la similitud de energías de orbitales de distintos elementos. Por ejemplo, la línea M del plomo (2.34 keV), la L del molibdeno (2.29 keV) y la K del azufre (2.31 keV) están tan próximas que se solapan en el espectro, por lo que hay que tener en cuenta estos casos y utilizar líneas alternativas (si es posible) para la identificación. No obstante el software de los equipos suele disponer de algoritmos de deconvolución que resultan muy útiles para resolver este problema.

El *análisis cuantitativo*, es un asunto más complejo, sobre todo si exigimos unos márgenes de error reducidos. En función de la naturaleza de la muestra a analizar, tendremos que tener muy en cuenta los elementos que la componen, y diseñar una calibración a medida para llegar a los resultados deseados con una estimación objetiva de la fiabilidad de los datos obtenidos. Como ejemplo podemos suponer una muestra que contiene níquel, aluminio y molibdeno (Ni-Al-Mo), y vamos a analizarla utilizando un haz electrónico de 20 kV. Al tocar la superficie de la muestra, dicho haz tendrá una energía óptima para excitar los rayos K del Ni (7.5 keV), menos que óptima para los del Al (1.5keV), y muy justa para arrancar algunos rayos K del Molibdeno (17.5keV) así que de este último tendremos que utilizar los rayos L (2.3 keV). Pero el haz electrónico según vaya penetrando en la muestra irá perdiendo energía, así que a determinada profundidad esos electrones perderán la capacidad de arrancar rayos K del Ni, aunque al mismo tiempo aumentará su capacidad de

arrancar los rayos K del Al y los rayos L del Mo. Por tanto la intensidad de la señal generada por cada elemento variará con la profundidad alcanzada por el haz en la muestra. Pero esos rayos-X deben salir a la superficie de la muestra para alcanzar el detector, para lo cual tendrán que atravesar un espesor variable dependiendo de la profundidad a la que han sido generados. En ese trayecto interior, los rayos-X de menor energía podrán ser absorbidos por los elementos de mayor número atómico, al mismo tiempo que los rayos-X de mayor energía podrán producir fluorescencia de los orbitales L de los elementos de mayor número atómico y de los orbitales K de los elementos de menor número atómico. Además, al tener mayor capacidad de penetración, estos rayos-X podrían excitar la emisión de zonas próximas pero externas al volumen de interacción del haz electrónico, por lo que habrá que tener en cuenta la vecindad de la zona analizada con otras que no queremos analizar. Por supuesto la influencia de cada uno de estos efectos en la señal finalmente captada por el detector variará con la concentración relativa de cada elemento en la muestra, así como con su distribución espacial. Teniendo estas consideraciones en cuenta, si además se diera de que la muestra no es homogénea (a nivel microscópico) y/o la superficie es irregular, el análisis cuantitativo sería poco fiable.

El software del equipo EDE posee unas tablas internas con constantes determinadas experimentalmente, que pueden utilizarse para calcular un análisis cuantitativo rápido, con un margen de error de hasta un 20% relativo, aproximadamente. Aunque en principio parezca un margen elevado, en la práctica, si conocemos la muestra que estamos observando, será una información suficiente para complementar a la imagen obtenida en el microscopio. En cuanto al límite de detección de elementos minoritarios, puede llegar a ser de entre el 1% y el 0.1% en peso de MMF (Minimum-detectable Mass Fraction), o bien hasta 10-20 gramos de MDM (Minimum Detectable Mass).

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) se utilizan muestras relativamente gruesas (en comparación con el MET), por lo que normalmente el haz de electrones va a transformar toda su energía en el interior de la muestra en un volumen de interacción que, como vimos, va a depender del tamaño y aceleración del haz electrónico y de la composición atómica de la muestra. Por lo cual es muy beneficioso acoplar una sonda de EDE al MEB. Al utilizar un haz de electrones de bajo kilovoltaje, el MEB no puede excitar las líneas K de los elementos con mayor número atómico, teniendo que recurrir a las líneas L y M. Esto es un pequeño handicap para el análisis cuantitativo en el MEB, ya que

los modelos experimentales de cálculo para las líneas L y M no son tan precisos como los de las líneas K. La gran ventaja del MEB es que se pueden analizar muestras sin apenas preparación (para análisis cualitativo), y si es lo suficientemente pequeña para entrar en la cámara de vacío, se puede realizar el análisis sin necesidad de alterar su estado físico en forma alguna.

2.3.4- Difracción de rayos X

Los rayos X constituyen la radiación electromagnética correspondiente a la región del espectro por encima de la radiación ultravioleta. Los fotones de rayos X tienen una energía superior a los 100 eV. Los rayos X se generan al bombardear un haz de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial eléctrico contra un ánodo metálico. En el caso de los tubos de rayos X los mismos trabajan con un vacío permanente (10^{-6} mmHg) en donde los electrones son emitidos por un filamento de wolframio incandescente, que constituye el cátodo, y son acelerados contra el ánodo mediante una diferencia de potencial de unos 20 a 100 kV. La mayor parte de la energía de los electrones, se transforma en calor y por eso es necesario que el ánodo esté constituido por un material de elevada conductividad térmica y que sea enfriado por un flujo de agua. [21]

El fenómeno de la difracción de Rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Significa que las ondas tienen que estar en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda.

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . Únicamente se produce difracción cuando se cumple la ley de Bragg (ec. 2.105), esta ecuación indica la relación entre el espaciado cristalino (d_{hkl}), la longitud de onda (λ) y el ángulo del haz de rayos X difractado (θ).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} \quad \text{Ec. (2.105)}$$

$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad \text{Ec. (2.106)}$$

siendo n un número entero.

La difracción de rayos X en muestras de polvo cristalino o muestras policristalinas se puso de manifiesto primeramente en Alemania por P. Debye y P. Scherrer en (1916) y casi al mismo tiempo se desarrolló a través de los estudios de Hull en los Estados Unidos. El descubrimiento del fenómeno de difracción en este tipo de muestras se convirtió rápidamente en una técnica experimental de uso extendido, debido básicamente al amplio campo de aplicación que podemos encontrar para el estudio de sustancias cristalinas. Actualmente, esta técnica constituye una habitual herramienta de trabajo con una extraordinaria utilidad en diversas disciplinas ya que nos proporciona una gran variedad de información. [22]

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino.

El registro del espectro difractado puede realizarse empleando dos dispositivos experimentales:

- Métodos fotográficos (cámaras Debye–Scherrer).
- Difractómetro de polvo.

La diferencia radica en el registro. En las cámaras Debye–Scherrer el espectro se registra en una película fotográfica, en la que la densidad de ennegrecimiento indica la intensidad de las radiaciones reflejadas. En el difractómetro de polvo, se obtiene un registro gráfico de las señales que las reflexiones originan en detectores electrónicos de radiación. [20]

Difracción de polvo

Los difractómetros de polvo poseen normalmente una geometría de tipo Bragg–Brentano en el que, el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ - 110^\circ$) con el haz incidente de rayos X. Cuando la muestra gira un ángulo θ el contador gira 2θ .

El registro gráfico o difractograma consiste de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , y que corresponden a las de las

reflexiones que representan. Las alturas de estos máximos y más concretamente sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad. En un difractograma lo que se obtiene es solo un espectro de las radiaciones características K_{α} ya que se utiliza un monocromador, sin embargo lo que se obtiene es un doblete como se observa en la figura 2.19. [22]

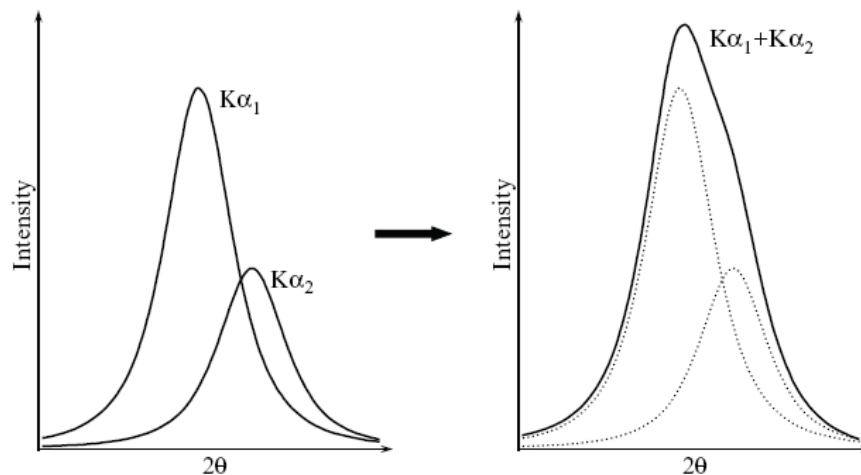


Fig 2.20- En la izquierda se muestran los dos picos correspondientes a las ondas monocromáticas K_{α_1} y K_{α_2} y en la derecha la combinación para el doblete $K_{\alpha_1} / K_{\alpha_2}$. Tanto K_{α_1} como K_{α_2} corresponden al mismo d_{hkl} y las áreas se relacionan aproximadamente 2 a 1.

A partir de difractograma de polvo se puede obtenerse principalmente la siguiente información: i) espaciado interplanar, ii) índices de Miller de las reflexiones, iii) dimensiones de la celda y del tipo de red, iv) intensidad relativa de las difracciones, v) identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, vi) análisis cuantitativo de mezclas cristalinas y vii) determinación del tamaño de cristal a partir de la anchura del pico de difracción.

Tamaño de cristalito

El método de polvo también se emplea para la determinación del tamaño de partículas cristalinas en términos de la unidad más pequeña de la estructura cristalina. El tamaño de cristal medido mediante esta técnica es más pequeño que el límite de medida del microscopio óptico o electrónico. Una partícula cristalina es usualmente un cristal imperfecto y presenta una estructura tipo mosaico semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas.

Estos cristales son considerados como las unidades más pequeñas de las partículas primarias que conforman el polvo cerámico, teniendo una gran influencia sobre el pico de difracción de rayos x. Al tamaño de estos cristales se lo conoce como el tamaño de cristalito, y su rango está entre 10 nm y 1 μm . Por tanto, un cristalito es un dominio pequeño que produce difracción coherente, por lo cual también es conocido como dominio coherente. Para un material policristalino constituido por cristalitos suficientemente grandes y libres de deformación, la teoría de difracción predice que los picos de difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá de líneas rectas. En los experimentos reales no se observan líneas en el difractograma, sino picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será el ancho de medio pico de difracción.

Para determinar el tamaño de cristalito se utiliza la ecuación de Scherrer (ec. 2.107):

$$D_{hkl} = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad \text{Ec. (2.107)}$$

donde $D_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de cristalito medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), λ la longitud de onda de la radiación incidente, B el ancho de pico a media altura. La semianchura puede corregirse para tener en cuenta el efecto instrumental del aparato de medida. Puesto que la influencia de tamaños de cristalito mayores a 100-200 nm sobre el ancho de un pico de difracción es despreciable, se suele seleccionar una sustancia estándar constituida de cristalitos mayores que los tamaños anteriores, para determinar el factor de corrección instrumental adecuado dado por la semianchura b de la sustancia estándar (como sustancia estándar se puede utilizar por ejemplo hexaboruro de lantano). Este parámetro de corrección b se relaciona con el al aparato de medida y no con la cristalinidad de la muestra. Suponiendo que β es el ancho de pico a media altura que depende exclusivamente del tamaño de cristalito de la muestra, la relación entre estos parámetros está dada por la siguiente expresión:

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad \text{Ec. (2.108)}$$

Por tanto, la ecuación 2.107 se transforma en la ecuación 2.79 para obtener el tamaño de cristalito $D_{(hkl)}$:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Ec. (2.109)}$$

donde K es la constante de Scherrer que depende tanto de la forma del cristalito como de la manera de definir β y $D_{(hkl)}$, con un valor de 0.9 en general para el caso de esferas, y θ el ángulo de máxima intensidad del pico en radianes.[22]

Identificación de las fases

La identificación de una fase cristalina por difracción de rayos X se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*) en donde se encuentran agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, etc. así como otras características del material, y las condiciones en que se hizo la difracción. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados.

La difracción de rayos X permite también hacer un análisis cuantitativo de las fases detectadas de mezclas multicomponentes con una versión modificada del programa computacional de Rietveld de Bish y Howard. Este método no requiere medidas de datos de calibración ni utilización de un estándar interno. Únicamente es necesaria la estructura cristalina aproximada de cada fase de interés en la mezcla.

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; se cuenta además con las bases de datos JCPDS, lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo.

Referencias

- [1].- J. R. Salgado, E. Antolini, E. R. González. *Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst*. J. Power Sources, 138 (2004) 56-60.
- [2].- V. Díaz, S. Real, E. Téliz, C.F. Zinola, M.E. Martins. *New experimental evidence on the formation of platinum superactive sites in an electrochemical environment*. International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 3519-3530.
- [3].- E. Teliz, V. Díaz, R. Faccio, A. W. Mombrú, C. F. Zinola. *The Electrochemical Development of Pt(111) Stepped Surfaces and Its Influence on Methanol Electrooxidation*. International Journal of Electrochemistry; Electrocatalysis: Fundamental and Applications (2011).
- [4].- C. Dong. PowderX: Windows-95-based program for powder X-ray diffraction data processin. Journal of Applied Crystallography 32 (1999) 838.
- [5].- Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.
- [6].- S. Srinivasan, E. Gileadi. *The potential-sweep method: A theoretical analysis*. Electrochim. Acta, 11 (1966) 321
- [7].- R.S. Nicholson, I. Shain. *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*. Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- [8].- Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., E. Barsoukov, JR. Macdonald, eds., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [9].- *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.
- [10].- *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, J.R. Scully, D.C. Silverman, M.W.Kendig, editores, ASTM, 1993.
- [11].-A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.

- [12].- C. P. Andrieux and J.-M. Saveant. *Investigation of Rates and Mechanisms of Reactions*, Part II, 4th ed., C. F. Bernasconi, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1986
- [13].- D. H. Evans. *Solution electron-transfer reactions in organic and organometallic electrochemistry*. Chem. Rev., 90 (1990) 739.
- [14].- C. P. Andrieux, P. Hapiot, and J.-M. Saveant. *Fast kinetics by means of direct and indirect electrochemical techniques*. Chem. Rev., 90 (1990) 723.
- [15].- A. C. Testa, W. H. Reinmuth. *Stepwise Reactions in Chronopotentiometry*. Anal. Chem., 33 (1961) 1320.
- [16].- Q. Xie, E. Perez-Cordero, and L. Echegoyen. *Electrochemical detection of C60- and C70-: Enhanced stability of fullerenes in solution*. J. Am. Chem. Soc, 114 (1992) 3978.
- [17].- Electroquímica Fundamental. C. F. Zinola. Montevideo: D.I.R.A.C., 1999.
- [18].- *Introducción a la nanotecnología*. Charles Poole, Frank J. Owens, Reverte, 2007.
- [19].- *Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (XEDS)*. Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI. Universidad de Málaga <http://www.uma.es/sme/>
<http://www.scai.uma.es/> <http://www.uma.es>
- [20].- ww.recerca.net/bitstream/.../1/PFC_FranciscoRuizMerida_projecte01.pdf. Proyecto de final de carrera de Ingeniería de los Materiales. Francisco Ruiz Mérida. 2009. Universidad Autónoma de Barcelona.
- [21].- www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/.../TDX...//tesis2AlvaroMorato.pdf. *Tesis Doctoral*. Álvaro Morato Campos. 2002. Universitat Rovira i Virgili, Escola Tècnica Superior d'enginyeria Química, Departament d'enginyeria Química.
- [22].- Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2009. Springer.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1- Síntesis de catalizadores y activación de electrodos soportados en carbono

En la presente tesis la electrooxidación de metanol y monóxido de carbono ha sido estudiada sobre catalizadores soportados en carbono: Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C. Los mismos fueron sintetizados con un 20% de metal en peso mediante reducción química. Estos catalizadores fueron caracterizados física y electroquímicamente mediante microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, espectroscopía de dispersión de energía, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, stripping anódico y curvas de polarización lineal en metanol, respectivamente.

Todos los catalizadores fueron pre-tratados mediante la aplicación de un potencial catódico de -0.10V durante 30 minutos y ciclados posteriormente desde 0.05 a 1.45V a 0.10Vs^{-1} en ácido sulfúrico 1M . El método de catodización produce un efecto dual, por un lado completa la reducción de las sales precursoras y por otro lado aumenta la definición del perfil voltamétrico. En los voltamperogramas se observa los picos de adsorción / desorción de hidrógeno con una mayor definición, observándose un aumento en el pico de hidrógeno débilmente adsorbido y la aparición del denominado tercer pico de hidrógeno, con la misma intensidad que el pico de hidrógeno fuertemente adsorbido, independientemente de los tiempos de catodización.

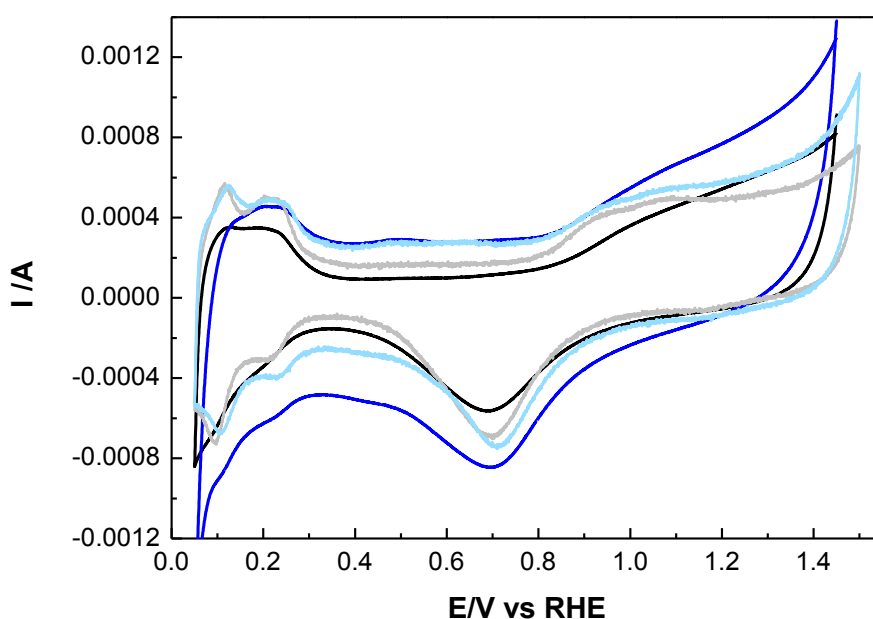


Fig. 3.1- (a) Voltamperogramas cíclico de 0.05 a 1.5 V a 0.1 V/s en ácido sulfúrico 1M de Pt/C (negro), PtMo/C (azul), Pt/C activado (gris) y PtMo/C activado (cian).

3.1.1- Efecto de la catodización sobre platino alambre

Considerando lo que sucede desde el punto de vista cristalográfico, resultados previos sobre alambre de platino [1-4], demostraron que la catodización genera superficies escalonadas de Pt(111) y Pt (110) luego de la estabilización voltamperométrica. En estos estudios se relacionaron los patrones de difracción de rayos X con los cambios en los perfiles voltamperométricos tanto en la zona de adsorción/desorción de hidrógeno como en la zona de formación de óxidos. Es importante notar que el proceso de evolución de hidrógeno elimina impurezas, disminuyendo la contribución de la doble capa difusa y aumentando el número de sitios activos. Este efecto es más notorio en las aleaciones binarias y ternarias.

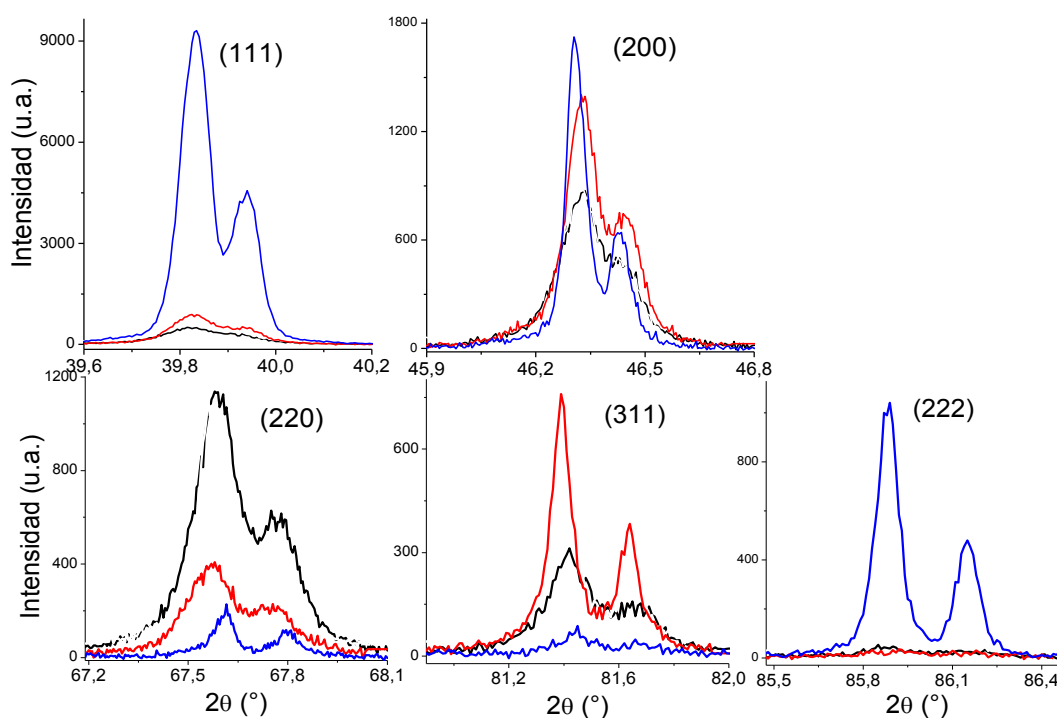


Fig. 3.2- Patrón de difracción de rayos X de los picos (111), (200), (220), (311) y (222) para Platino policristalino (en negro), Platino tratado catódicamente (en rojo) y Platino facetado (111) (en azul).¹

Los trabajos de nuestro grupo en este tema se complementan en [5] donde se presentan las consecuencias a nivel morfológico de la aplicación de

¹ E. Teliz, V. Díaz, R. Faccio, A. W. Mombrú, C. F. Zinola. *The Electrochemical Development of Pt(111) Stepped Surfaces and Its Influence on Methanol Electrooxidation*. International Journal of Electrochemistry; Electrocatalysis: Fundamental and Applications (2011).

un potencial catódico al platino policristalino. En este trabajo se estudiaron diferentes programas de perturbación potencial-tiempo aplicados al platino policristalino, obteniéndose diferentes superficies estables. En la figura 3.2 se muestran los patrones de DRX para tres superficies obtenidas mediante distintos programas de potencial: Pt policristalino (Pt *pc*), Pt facetado (111) (Pt F111) y Pt tratado catódicamente (Pt TC). En la misma se muestra la comparación de los difractogramas de las diferentes superficies obtenidas, observándose importantes cambios en la intensidad relativa de los picos. Este hecho refleja la orientación cristalográfica preferencial obtenida por los diferentes programas de potencial y el desarrollo de superficies escalonadas como consecuencia del tratamiento catódico (TC) (ver tabla 3.1).

Tabla 3.1.- Intensidades para los electrodos de: Pt *pc*, Pt TC y Pt F111. Las intensidades son expresadas como: Intensidad* $\Delta(2\theta)$ =counts*degree

Reflexión	Pt bulk	<i>pc</i>	TC	F111
(111)	100	108	155	1118
(200)	53	190	257	191
(220)	31	321	118	36
(311)	33	101	151	23
(222)	12	23	17	178

Nota: En el caso del Pt bulk, la reflexión (111) es referido como una intensidad del 100%.

En la tabla 3.2 se detalla las relaciones ponderadas para las muestras estudiadas. De acuerdo con los datos obtenidos el platino policristalino tiene una importante contribución de la reflexión (100) en comparación con la (111), esto es, $I_w(100)/I_w(111)=3.34$. La muestra tratada catódicamente muestra un comportamiento similar. La reflexión (311) también es similar para ambas muestras. La diferencia entre el platino *pc* y el tratado catódicamente se observa en la reflexión (220), la cual es mucho mayor para la primera muestra. Las reflexiones (311) y (220) se pueden interpretar como superficies escalonadas (111) y (100): $(111) \times (111) \rightarrow (220)$ y $(111) \times (100) \rightarrow (311)$. Luego del tratamiento catódico la reflexión (220) se reduce en un factor de 3.8 aproximadamente en comparación con la muestra de partida. Este hecho se interpreta como una reducción de los escalones $(111) \times (111)$. De acuerdo con

esto, el tratamiento catódico favorece el desarrollo de escalones (111) y (100) como se muestra en la figura 3.2 y la tabla 3.2.

Tabla 3.2.- Relación ponderada para los electrodos de Pt *pc*, Pt TC y Pt F111

	Pt bulk	<i>pc</i>	TC	F111
$I_w(200)/I_w(111)$	1.00	3.34	3.12	0.32
$I_w(311)/I_w(111)$	1.00	2.84	2.94	0.06
$I_w(220)/I_w(111)$	1.00	9.61	2.46	0.10
$I_w(111)/I_w(222)$	1.00	0.57	1.09	0.75

Nota: Se consideró a la reflexión (200) como representativa de la (100).

3.1.2- Catodización sobre catalizadores soportados en carbono

“Salida” del platino multisolvatado, $Pt(H_2O)_6$ de la red de celdas fcc

En el caso de los catalizadores soportados en carbono, el efecto de la catodización genera una superficie escalonada, al igual que sobre el platino alambre, pero el efecto de la burbuja generada como consecuencia de la reacción de evolución de hidrógeno es más relevante ya que se trata de electrodos nanoparticulados.

Al aplicar una intensidad de corriente en zona de desprendimiento de hidrógeno, el flujo convectivo y el flujo neto de electrones provocan la formación de especies de platino de alto índice de coordinación con el agua, esto es $Pt(H_2O)_6$. Estas fuerzas provocan la salida del platino multisolvatado, $Pt(H_2O)_6$, por fuera de la red hacia la doble capa eléctrica, más precisamente al OHP (Plano exterior de Helmholtz) ya que la catodización solamente afecta al IHP (Plano interior de Helmholtz). Las fuerzas eléctrica, F_{elec} , y convectiva, F_{visc} , son las responsables de la fuerza motriz efectiva que permite la liberación del platino hidratado.

$$\vec{F}_{elec} = Z e \vec{E} = Z e \frac{dV}{dx} \cong Z e \frac{V_M - V_{OHP}}{d_{M-OHP}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

donde Z representa la carga del H_3O^+ , e la carga del electrón y \vec{E} el campo eléctrico. V_M y V_{OHP} representan el potencial en la superficie metálica y en el OHP respectivamente. El potencial V_M , se puede aproximar al potencial aplicado y V_{OHP} a cero. Por último d_{M-OHP} representa la distancia del OHP a la superficie.

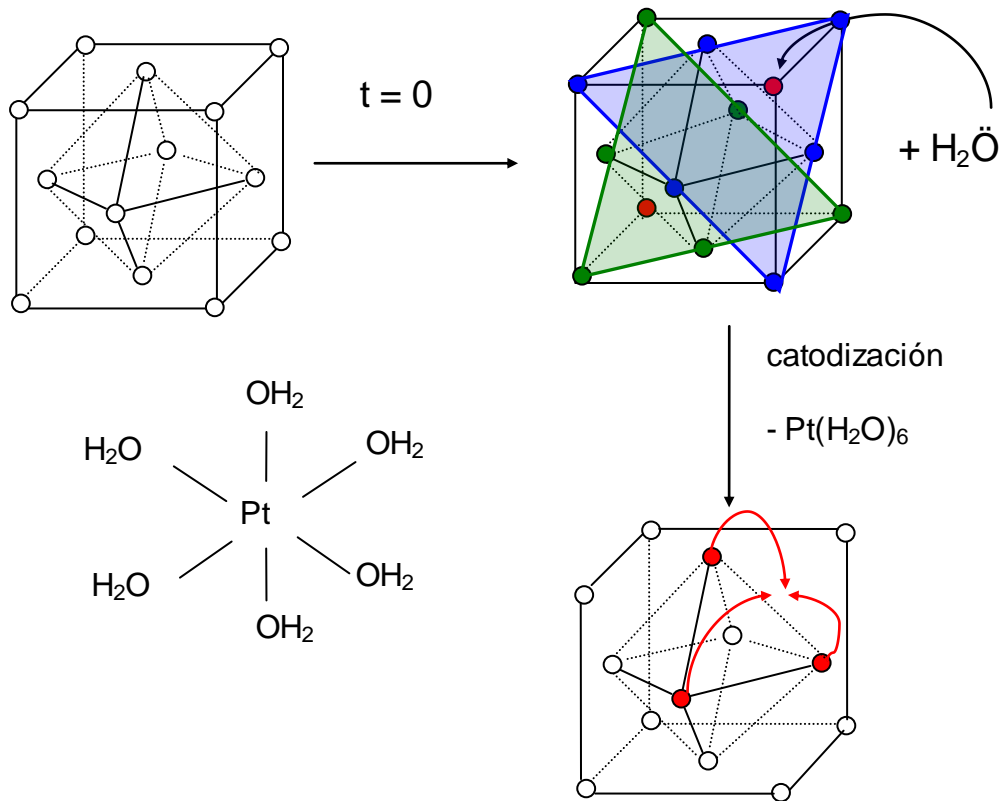


Fig. 3.3- Esquema del efecto en una celda fcc de la aplicación de una intensidad de corriente en zona de desprendimiento de hidrógeno, donde el flujo convectivo y el flujo neto de electrones provocan la formación de especies de platino de alto índice de coordinación con el agua, esto es $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6$. Estas fuerzas provocan la salida del platino multisolvatado, $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6$, por fuera de la red hacia la doble capa eléctrica, más precisamente al OHP.

La fuerza convectiva, F_{visc} queda expresada como:

$$\vec{F}_{\text{viscosa}} = 6 \pi \eta \vec{v} d = \frac{d (d_{M-OHP})}{dt} \cong 6 \pi d \eta \frac{d_{M-OHP}}{\tau} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

Siendo η la viscosidad, \vec{v} la velocidad de desplazamiento del $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_6$ y d la densidad y τ el tiempo estacionario de catodización.

La “salida” del platino multicoordinado provoca la difusión-migratoria hacia el espacio vacante modificando la red del catalizador de platino, generando una dislocación.

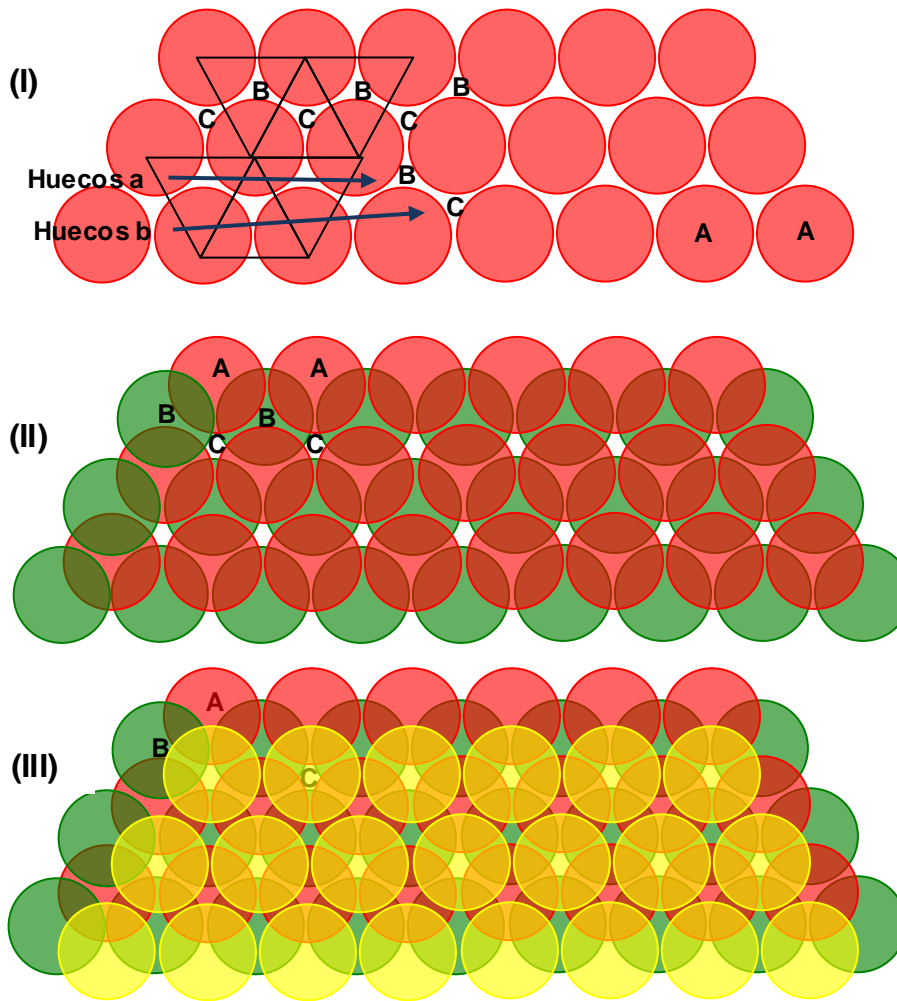


Fig. 3.4- Formación de estructura cristalina FCC por apilamiento de planos de empaquetamiento compacto de átomos. En (I) se muestra el plano A (en rojo) con los huecos (del tipo a y b) sobre los que se situarán los planos B y C. En (II) se observa cómo se sitúa el plano B (en verde) sobre los huecos a del A y en (III) el tercer plano C (en amarillo) que se sitúa sobre los huecos a del plano B.

Dislocaciones y planos de deslizamiento

Las dislocaciones son defectos que dan lugar a una distorsión de la red centrada en torno a una línea. Hay dos tipos de dislocaciones, las de borde y las helicoidales. También puede darse una combinación de ambas, denominada dislocación mixta.

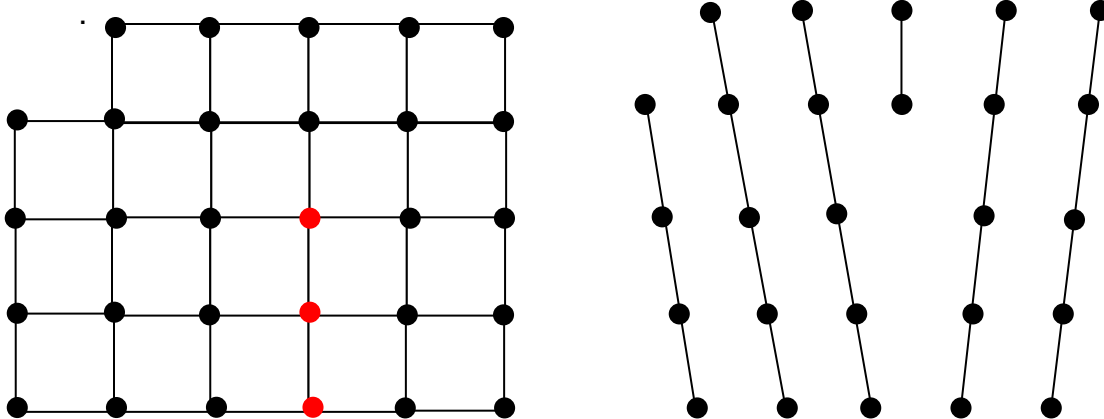


Fig. 3.5- Representación esquemática de una red cristalina donde se “pierden” tres átomos (marcados en rojo), lo que genera una dislocación y por lo tanto una perturbación de la red, tal como se muestra en el esquema de la derecha.

La dislocación de borde se genera por inserción de un semiplano adicional de átomos dentro de la red o por la falta de los mismos. Los átomos que se encuentran de lado a lado del semiplano insertado o faltante, se encuentran distorsionados. Los átomos por encima de la línea de dislocación, perpendicular al plano de la página, en el punto donde termina el semiplano insertado, se encuentran comprimidos y los que están por debajo se encuentran distendidos. Esto se refleja en la leve curvatura de los planos verticales de los átomos más cercanos al extra semiplano. La distancia de desplazamiento de los átomos en torno a una dislocación se llama deslizamiento o vector de Burgers y es perpendicular a la línea de dislocación de borde. [6]

Una dislocación helicoidal se forma cuando se aplica un esfuerzo de cizalladura en un cristal. Aquí el vector de Burgers o de desplazamiento es paralelo a la línea de dislocación. [7]

Las dislocaciones mixtas se observan con frecuencia en los cristales cuando exhiben una mezcla de las dislocaciones anteriores. Su vector de Burgers no es ni perpendicular ni paralelo a la línea de dislocación, pero mantiene una orientación fija en el espacio. La estructura atómica local en torno a la dislocación mixta es difícil de visualizar, pero el vector de Burgers proporciona una descripción conveniente y sencilla. [7]

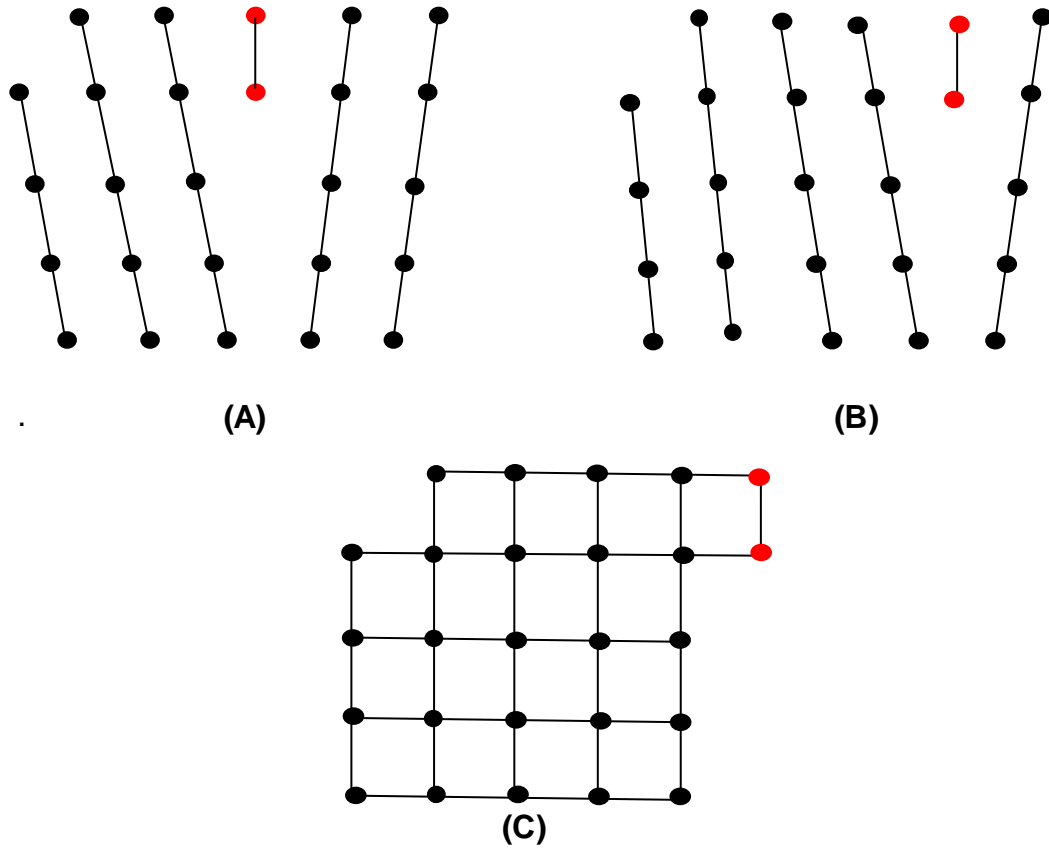


Fig. 3.6- Representación esquemática del movimiento de una dislocación (A y B) como la de la fig. 3.5 consecuencia de la aplicación de una fuerza externa lo que produce un escalón sobre la superficie cuya profundidad es de una distancia atómica (C).

El movimiento de una dislocación simple a través de un cristal produce un escalón sobre la superficie cuya profundidad es de una distancia atómica. Para poder producir una línea de deslizamiento visible se deberían producir muchos cientos o miles de dislocaciones a través de un plano de deslizamiento. [7]

Es un hecho experimental que en los cristales metálicos el deslizamiento ocurre preferentemente sobre planos de elevada densidad atómica. Es una regla general que la separación entre planos reticulares paralelos varía directamente con el grado de compactado en los planos. En consecuencia, los cristales se cortan con mayor facilidad sobre planos de amplia separación. Esta aseveración no significa que el deslizamiento no pueda ocurrir en un cristal dado sobre planos distintos a los más compactos. Significa más bien que las dislocaciones se mueven con mayor facilidad a lo largo de planos con espaciamiento amplio donde la distorsión reticular debida al movimiento de la dislocación es pequeña. [7]

El deslizamiento no sólo tiende a efectuarse preferentemente sobre los planos cristalográficos, sino que la dirección del corte asociada con el deslizamiento es también cristalográfica. Se ha encontrado que esta dirección de deslizamiento de un cristal (dirección de corte) es casi exclusivamente una dirección compacta, una dirección de la red con átomos dispuestos en una línea recta, tocando cada uno al siguiente. Debe mencionarse también que esta tendencia al deslizamiento ocurrente a lo largo de direcciones compactas es mucho más fuerte que la tendencia a ocurrir sobre los planos más compactados. [7]

El hecho de que la dirección de deslizamiento determinada experimentalmente coincida con las direcciones compactas de un cristal puede ser explicado en términos de dislocaciones. Cuando se mueve una dislocación a través de un cristal, éste se corta en una cantidad igual al vector de Burgers de la dislocación. Después de que ha pasado la dislocación, el cristal debe estar sin cambio en la geometría de los átomos, esto es, debe ser retenida la simetría del cristal. El corte menor que puede llenar esta condición es igual a la distancia entre átomos en una dirección compacta.

En los metales cúbicos centrados en las caras (*fcc*) las direcciones compactas son las $[110]$. Estas son direcciones que corren diagonalmente a través de las caras de la celda unitaria. En la red cúbica centrada en las caras hay cuatro de estos planos, llamados *planos octaédricos*, con índices (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}1\bar{1})$. Cada plano octaédrico contiene tres direcciones compactas, en consecuencia, el número total de sistemas octaédricos de deslizamiento es de $4 \times 3 = 12$. El número de sistemas octaédricos de deslizamiento puede ser calculado también en forma diferente. Hay 6 direcciones $[110]$ y, como cada dirección compacta queda en dos planos octaédricos, el número de sistemas de deslizamiento es, por tanto, doce. Esto se puede visualizar fácilmente en la representación del tetraedro de Thomson, Fig 3.7.

Los únicos sistemas de deslizamiento importantes en la estructura cúbica centrada en las caras son los asociados con el deslizamiento en el plano octaédrico. Hay varias razones para esto, primero, el deslizamiento puede ocurrir con mayor facilidad sobre un plano compacto que sobre planos de menor densidad atómica, esto es, el esfuerzo cizallante crítico determinado en los metales de red *fcc* es muy pequeño en las cercanías del estado puro. [7]

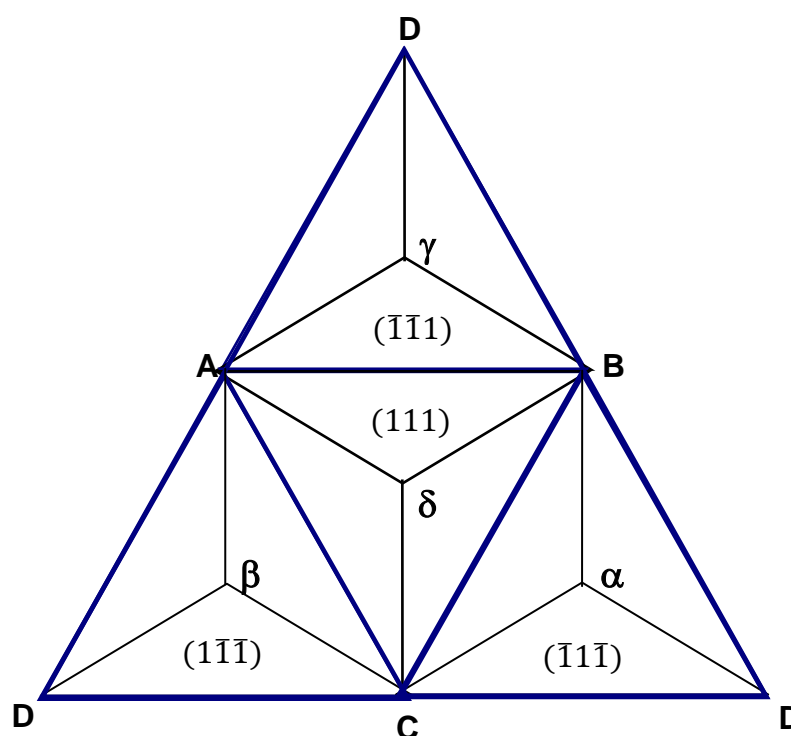


Fig. 3.7- Tetraedro de Thompson, donde se observan los planos (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ y por lo tanto los posibles planos de deslizamiento para una celda FCC.

Efecto de la presión de la burbuja de H_2 sobre la red cristalina del catalizador: aumento de la presencia de defectos

En los catalizadores soportados en carbono las dislocaciones provocadas por la “salida” de los platinos hidratados (fig. 3.3; ec 3.1 y 3.2) se deslizarían como consecuencia de una fuerza externa generada por la presión de la burbuja de hidrógeno sobre la interfase. En el proceso de catodización, la reacción de evolución de hidrógeno genera burbujas sobre los defectos de la superficie. El crecimiento de la burbuja induce un flujo micro-convectivo sobre el electrolito que empuja cada burbuja desde un centro ideal de la superficie (sitio activo) en varias direcciones radiales.

Cuando la burbuja posee cierto tamaño y el empuje de la misma excede su adhesión, la burbuja deja la superficie produciendo un flujo de arrastre. Sin embargo, en las celdas electroquímicas las direcciones radiales y acimutales producen un flujo de arrastre opuesto sobre la superficie de platino generando el efecto de presión superficial. [8]

Otro factor importante a ser considerado es el número de sitios activos disponibles para la formación de la burbuja y la geometría de la misma. La

rugosidad adquiere importancia cuando se realizan estudios de estabilidad de la formación de la burbuja. [8]

La formación y estabilidad de cada burbuja va a estar definida por el balance de las fuerzas eléctricas y mecánicas:

$$dF = dF_{\text{elec}} - dF_{\text{mec}} = QdE + EdQ - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} dQ = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dQ + QdE \quad \text{Ec. (3.3)}$$

siendo Q es la carga, E el campo eléctrico, PM el peso molar molecular del gas, n el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica, F la constante de Faraday y $\partial v/\partial t$ la aceleración del crecimiento de la burbuja.

La catodización se realiza en condiciones potencioestáticas donde el potencial es constante y la distancia entre la superficie y el OHP también, por lo tanto dE es nula:

$$dF = E dQ - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} dQ = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} \right) dQ \quad \text{Ec. (3.4)}$$

A partir de la ecuación anterior podemos definir la presión que ejerce la burbuja a medida que va creciendo sobre la interfase:

$$dP = \frac{dF}{dA} = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} \right) \frac{dQ}{dA} = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial v}{\partial t} \right) \sigma \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Siendo σ la densidad de carga superficial sobre el electrodo. Se puede comprobar que la ecuación 3.5 posee unidades de presión (Pascal, Pa). La aceleración del crecimiento de la burbuja se relaciona con el radio de la misma según describe la bibliografía [8] mediante la siguiente expresión:

$$\frac{\partial v}{\partial t} \frac{1}{A} = \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \frac{1}{\pi L^2} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

donde L el perímetro del sitio activo y r el radio de la burbuja. Si sustituimos la expresión anterior en la ecuación 3.5 obtenemos:

$$dP = \frac{dF}{dA} = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \right) \frac{dQ}{dA} \quad \text{Ec. (3.7)}$$

El diferencial área lo definimos como $dA = 2\pi r dr$. Por otro lado, suponemos que el diferencial carga sigue una ley proporcional con el tiempo. De manera genérica podríamos definir este diferencial como el producto de una constante con el tiempo: $dQ = a dt$, con a en unidades de corriente (Ampere, A). La ecuación 3.7 queda expresada como:

$$dP = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \right) \frac{adt}{2\pi r dr} \quad \text{Ec. (3.8)}$$

La expresión anterior posee unidades de Jm^{-3} , lo que es igual al Pascal. Si consideramos que el gas de la burbuja posee un comportamiento ideal podemos definir a la presión del mismo como:

$$P = \frac{sRT}{V} = \frac{mRT}{PMV} = \frac{3mRT}{PM 2\pi r^3} \quad \text{Ec. (3.9)}$$

Donde s es la cantidad de sustancia y R la constante de los gases. El volumen del gas se sustituyó por el volumen de una hemiesfera, ya que es la geometría de la burbuja [9-10]. Debido a que la masa y el volumen varían durante el crecimiento de la burbuja, definimos el diferencial masa a partir de su relación con la carga utilizando la Ley de Faraday:

$$Q = \frac{mF}{PM} \quad \text{entonces: } dQ = \frac{dmF}{PM} \quad \text{Ec. (3.10)}$$

Por lo tanto la variación de la presión para una hemiesfera queda definido como:

$$dP = = \frac{3dmRT}{PM 2\pi dr^3} = \frac{3\left(\frac{PMdQ}{F}\right)RT}{PM 2\pi 3r^2 dr} = \frac{dQRT}{2F\pi r^2 dr} = \frac{adt RT}{2F\pi r^2 dr} \quad \text{Ec. (3.11)}$$

A continuación igualamos la ecuación anterior con la ecuación 3.8, obteniendo:

$$dP = \left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \right) \frac{adt}{2\pi r dr} = \frac{adt RT}{2F\pi r^2 dr} \quad \text{Ec. (3.12)}$$

por lo tanto:

$$\left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \right) = \frac{RT}{Fr} \quad \text{Ec. (3.13)}$$

Esta relación tiene unidades de $\text{JC}^{-1}\text{m}^{-1}$, lo que es igual a Vm^{-1} , unidad de campo eléctrico. Para resolver la derivada segunda del radio con respecto al tiempo reacomodamos la ecuación:

$$\left(E - \frac{PM}{nF} \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} \right) - \frac{RT}{Fr} = 1 \quad \text{Ec. (3.14)}$$

Aplicando distributiva:

$$\left(E \frac{Fr}{RT} \right) - \left(\frac{r}{RT} \frac{PM}{n} \frac{d^2 r}{dt^2} \right) = 1 \quad \text{Ec. (3.15)}$$

Puedo escribir la ecuación de manera genérica como:

$$ar - br \frac{d^2 r}{dt^2} = 1 \quad \text{Ec. (3.16)}$$

siendo a y b constantes en m^{-1} y $s^2 m^{-2}$, respectivamente:

$$a = \frac{EF}{RT} ; b = \frac{PM}{RTn} \quad \text{Ec. (3.17)}$$

De esta manera podemos expresar la derivada segunda del radio con respecto del tiempo como:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{ar-1}{br} = \frac{\left(\left(\frac{EF}{RT}\right)r\right)^{-1}}{\left(\left(\frac{PM}{RTn}\right)r\right)} \quad \text{Ec. (3.18)}$$

En el caso límite donde el radio tienda a infinito, el módulo de la aceleración de crecimiento de la burbuja es igual a:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{ar-1}{br} = \frac{a}{b} = \frac{\frac{EF}{RT}}{\frac{PM}{RTn}} = \frac{EFn}{PM} \quad \text{Ec. (3.19)}$$

que tiene unidades de ms^{-2} , lo que es coherente con las unidades de aceleración. Por lo tanto la aceleración en el crecimiento de la burbuja solo depende del campo eléctrico aplicado y/o por defecto del potencial.

Ahora resolvamos la derivada segunda:

$$\left(\frac{br}{ar-1}\right) d^2 r = dt^2 \quad \text{Ec. (3.20)}$$

$$\int \left(\frac{br}{ar-1}\right) dr = \frac{b [ar + \log(ar-1)]}{a^2} \quad \text{Ec. (3.21)}$$

$$\int \frac{b [ar + \log(ar-1)]}{a^2} dr = \frac{b [ar(ar-2) + 2(ar-1) \log(ar-1)]}{2a^3} \quad \text{Ec. (3.22)}$$

Y

$$\int dt = t \quad \text{Ec. (3.23)}$$

$$\int t dt = \frac{t^2}{2} \quad \text{Ec. (3.24)}$$

Por lo tanto la solución de la función de la variación del radio respecto al tiempo de aceleración de crecimiento de la burbuja (τ):

$$R(\tau) = \frac{b [ar (ar - 2) + 2(ar - 1) \log (ar - 1)]}{a^3 \tau^2} \quad \text{Ec. (3.25)}$$

La ecuación anterior posee unidades de longitud (m).

$$R(\tau) = \frac{\frac{PM}{RTn} \left[\frac{EF}{RT} r \left(\frac{EF}{RT} r - 2 \right) + 2 \left(\frac{EF}{RT} r - 1 \right) \log \left(\frac{EF}{RT} r - 1 \right) \right]}{\left(\frac{EF}{RT} \right)^3 \tau^2} \quad \text{Ec. (3.26)}$$

Podemos calcular el límite de la expresión cuando tiende a infinito r:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{b [ar (ar - 2) + 2(ar - 1) \log (ar - 1)]}{2a^3} = \frac{b(\text{sgn}(a))^{2\infty}}{a^3} \quad \text{Ec. (3.27)}$$

Podemos representar el resultado como una serie expansión es:

$$\frac{br^2}{2a} + \frac{br \left[\log(a) - \log\left(\frac{1}{r}\right) - 1 \right]}{a^2} + \frac{b \left[-\log(a) + \log\left(\frac{1}{r}\right) - 1 \right]}{a^3} + \frac{b}{2a^4 r} + \frac{b}{6a^5 r^2} + \frac{b}{12a^6 r^3} + \frac{b}{20a^7 r^4} + \frac{b}{30a^8 r^5} + \frac{b}{42a^9 r^6} + \frac{b}{56a^{10} r^7} + \frac{b}{72a^{11} r^8} + \frac{b}{90a^{12} r^9} + \frac{b}{110a^{13} r^{10}} + \frac{b}{132a^{14} r^{11}} + O\left(\left(\frac{1}{x}\right)^{12}\right) \quad \text{Ec. (3.28)}$$

podemos aproximar a

$$R(\tau) = \frac{br^2}{a\tau^2} = \frac{\frac{PM}{RTn} r^2}{\left(\frac{EF}{RT}\right)^3 \tau^2} = \left(\frac{PM}{nEF}\right) \left(\frac{r^2}{\tau^2}\right) \quad \text{Ec. (3.29)}$$

Como es lógico el módulo del radio en el caso límite es igual a la aceleración por el tiempo al cuadrado:

$$\left(\frac{nEF}{PM}\right) t^2 = r = \text{aceleración} \times t^2 \quad \text{Ec. (3.30)}$$

Efecto de la catodización sobre la actividad electrocatalítica de catalizadores soportados en carbono.

Es importante destacar los efectos de la catodización sobre la actividad de las reacciones electrocatalíticas. En este sentido, se estudió la electrooxidación de metanol a $0.010V s^{-1}$ en $0.04 M$ metanol/ $1 M$ de ácido sulfúrico para los electrodos soportados en carbón antes y después del pre-tratamiento. En el caso de Pt/C, luego del pre-tratamiento se observa un aumento en la intensidad de corriente tanto en el barrido de ida como en el de vuelta, sin embargo no se observa cambios en la histéresis de la curva. Los catalizadores PtRu/C y PtRuMo/C luego de ser pre-tratados presentan en cambio, curvas de oxidación con una notoria disminución de la histéresis y tal como ocurre sobre Pt/C con un gran aumento de la intensidad de corriente. Finalmente, para PtMo/C los efectos observados luego de la catodización son

muy similares a los encontrados para Pt/C, sin embargo el barrido de vuelta presenta mayor intensidad de corriente que el de ida a potenciales menores a 0.7V.

En la voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre electrodos en base de platino, como los de la figura 3.8, se observa claramente una histéresis entre el barrido anódico y el catódico como se mencionó anteriormente. Esta histéresis entre ambos barridos se asocia a la acumulación de venenos catalíticos, los cuales son intermediarios de la oxidación de metanol y se oxidan a potenciales altos (mayores de 0.7 V). Cuanto menor es el potencial de oxidación de estos intermediarios y mayor la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de los mismos, menor es la histéresis que se observa en el perfil voltamperometrico. [11]

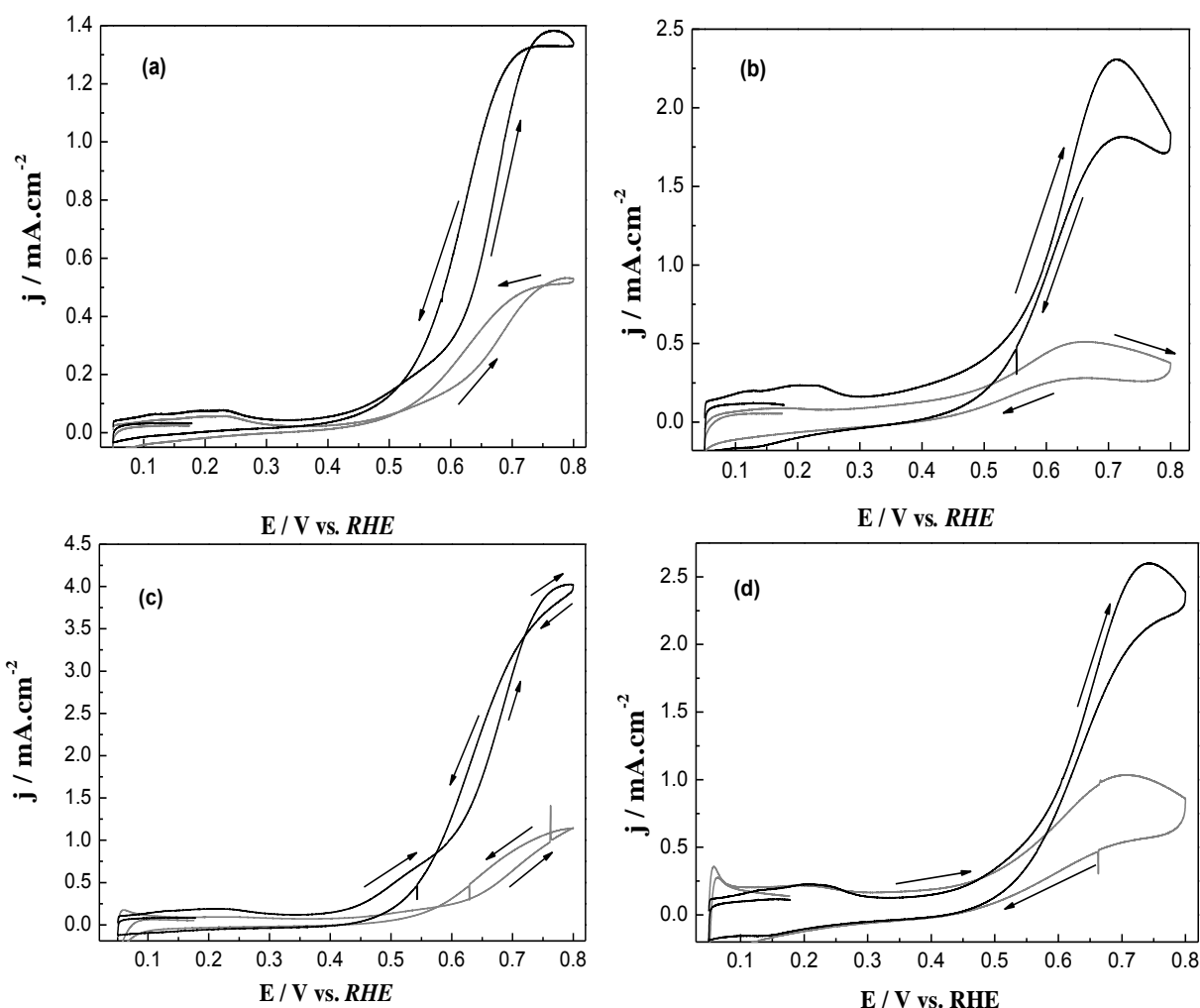


Fig. 3.8- Voltamperogramas cíclicos a 0.01 V/s de 0.05 a 0.8 V en metanol 0.04M/ácido sulfúrico 1M para (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtMo/C y (d) PtRuMo/C con y sin activación (en negro y gris respectivamente).

Es de resaltar que la histéresis de la curva mencionada anteriormente, no se asocia directamente a la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol, ya que un catalizador puede tener una mayor actividad electrocatalítica frente a la oxidación del alcohol pero ser más sensible al envenenamiento por los intermediarios de reacción. Incluso, tanto el mecanismo de reacción como los intermediarios pueden ser diferentes. Un ejemplo de esto es la superficie de platino (100) monocristalino, el cual posee una alta actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol (mayor que Pt(111) y (110)), sin embargo la velocidad de la reacción de envenenamiento es mayor. Esto se ve reflejado en el perfil voltamperométrico con una alta densidad de corriente de pico y una gran histéresis entre los barridos de ida y vuelta. [12]

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la reacción de oxidación de metanol es altamente dependiente de la estructura superficial tanto a nivel electrónico como morfológico. Los resultados obtenidos en la figura 3.8 son coherentes con esto, el pre-tratamiento realizado a los catalizadores modifica la superficie del catalizador aumentando el desempeño electrocatalítico y en algunas aleaciones (como PtRuMo/C) aumentando la velocidad de reacción.

En una superficie catalítica, los átomos con bajo número de coordinación (escalones, esquinas) son considerados sitios activos para muchas reacciones catalíticas. Esto se debe a su alta disponibilidad para enlazar intermediarios catalíticos respecto a los sitios que poseen átomos con alto número de coordinación (terrazas). Es por ello que en el campo de la catálisis heterogénea se utilizan superficies monocristalinas escalonadas con el fin de estudiar el rol de los defectos superficiales en la catálisis. [13]

La estructura cristalina del Pt se encuentra entre las que poseen un sistema cúbico centrado en las caras. Si se corta al cristal en una dirección distinta a los planos de base, se obtendrán superficies con dominios ordenados denominados terrazas, y defectos superficiales monoatómicos llamados escalones y esquinas, los cuales pueden tener diversas geometrías.

Las superficies que presentan defectos superficiales (escalones y esquinas), no sólo son diferentes en su geometría u orden superficial, sino que también poseen energías superficiales distintas de los planos de base. La presencia de defectos superficiales redistribuye en la superficie la densidad de carga y es por ello que poseen una reactividad distinta a las terrazas. En consecuencia, es de esperar que la difusión de las especies adsorbidas esté influida por este fenómeno electrónico superficial. [13]

En la bibliografía existen numerosos trabajos sobre la oxidación de CO adsorbido sobre superficies monocristalinas y escalonadas de Pt en medio ácido. [14-15] En general existe consenso sobre la importancia de los sitios con bajo número de coordinación (escalones, esquinas y defectos) en el mecanismo de oxidación de CO.

Llevando a cabo una serie de medidas crono-amperométricas sobre una serie de superficies escalonadas de Pt en ácido sulfúrico, se ha demostrado que la velocidad de oxidación de una monocapa de CO_{ad} es proporcional a la densidad de escalones, y que no existe evidencia alguna de una lenta movilidad de CO hacia el sitio activo (escalón). Este hecho sugiere claramente, que la formación de OH_{ad} ocurre de forma preferencial en los escalones, y que la difusión de CO, sobre la terraza, es muy rápida. [15]

En conclusión, la catodización potencioestática induce la formación de burbujas de hidrógeno que generan una presión sobre la interfase de los catalizadores nanoparticulados. Esto provoca el deslizamiento de las dislocaciones de la red produciendo un mayor número de defectos superficiales (escalones y esquinas) que aumentan la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol y monóxido de carbono.

3.1.3- Determinación de la relación atómica y del orden de impregnación de los diferentes catalizadores.

Luego de estudiado y logrado un método efectivo de síntesis y preparación de catalizadores se estudiaron diferentes relaciones atómicas, PtRuMo/C 1:1:1 y 2:1:1, obteniéndose valores de actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol muy similares (densidad de corriente de pico y potencial de inicio de la reacción muy similar). Por lo tanto se trabajó con la aleación con relación atómica 1:1:1 ya que tenía menor cantidad de platino en peso y por lo tanto sería una aleación menos costosa.

A continuación se varió el orden de impregnación del carbón con los precursores metálicos para PtRuMo/C en relación atómica 1:1:1. Se realizaron tres catalizadores diferentes. El primer catalizador se impregnó con Mo, reduciéndolo durante 24 horas con borohidruro de sodio. Posteriormente se le agregaron los precursores de Pt y Ru simultáneamente y se los redujo en igual condición que al molibdeno (*catalizador 1*). En el segundo, se realizó la reducción simultánea de los tres precursores (Pt, Ru y Mo) por 24 horas con borohidruro de sodio (*catalizador 2*). Por último, el tercer catalizador se impregnó con Pt y Ru simultáneamente y luego de la reducción por 24 horas

con borohidruro de sodio se le agregó el precursor de Mo (*catalizador 3*). Con el fin de determinar el mejor procedimiento de síntesis para la aleación ternaria se comparó la actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol de los tres catalizadores obtenidos.

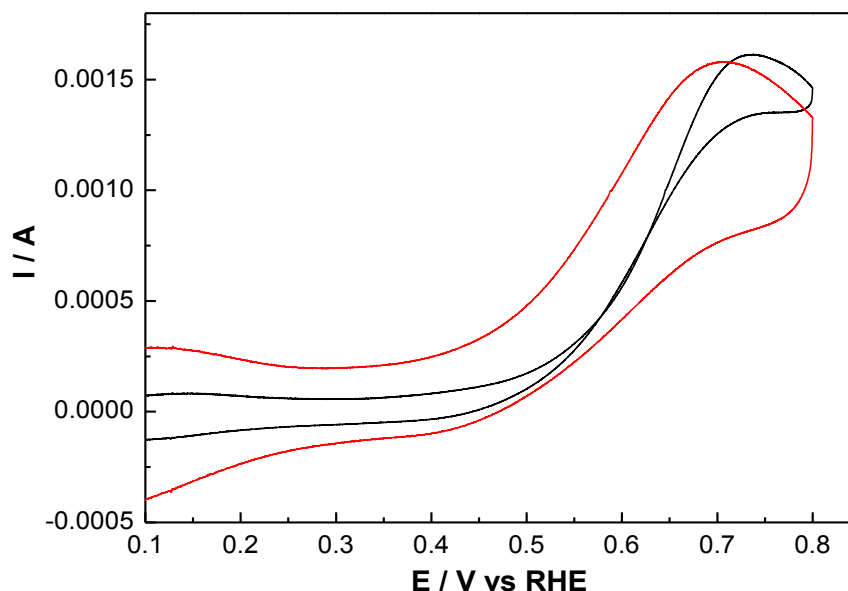


Fig. 3.9- Voltamperogramas cíclicos a 0.01 V/s de 0.05 a 0.8 V en metanol 0.04M/ácido sulfúrico 1M para PtRuMo/C con diferentes orden de impregnación de molibdeno en el carbón. Se muestra el perfil obtenido para el catalizador 1 y 3 en negro y rojo, respectivamente.

Los resultados de las voltamperometrías cíclicas en metanol muestran que el *catalizador 1* es el que presenta mayor actividad electrocatalítica para iguales proporciones de los tres metales. En la figura 3.9 se observa que la intensidad de pico es levemente mayor para esta aleación. Sin embargo es importante destacar que el *catalizador 3* tiene un área mucho mayor que el *catalizador 1* por lo que la densidad de corriente de pico es aún mayor para este último. En estos estudios de voltamperometría cíclica en el alcohol, se observa que la histéresis del proceso entre los barridos de ida y vuelta varían significativamente entre los diferentes catalizadores con iguales contenido y proporciones de metales, lo que nos hace suponer que la variación del método de síntesis o de impregnación del carbón modifica la distribución superficial del molibdeno de forma tal que cambia la superficie del catalizador, como consecuencia el *catalizador 1* es el que presenta mayor tolerancia a la formación de venenos.

Dado los resultados obtenidos, todos los estudios posteriores de aleaciones ternarias se realizaron con el *catalizador 1*, por lo tanto impregnando el carbón vulcan en primer lugar con molibdeno.

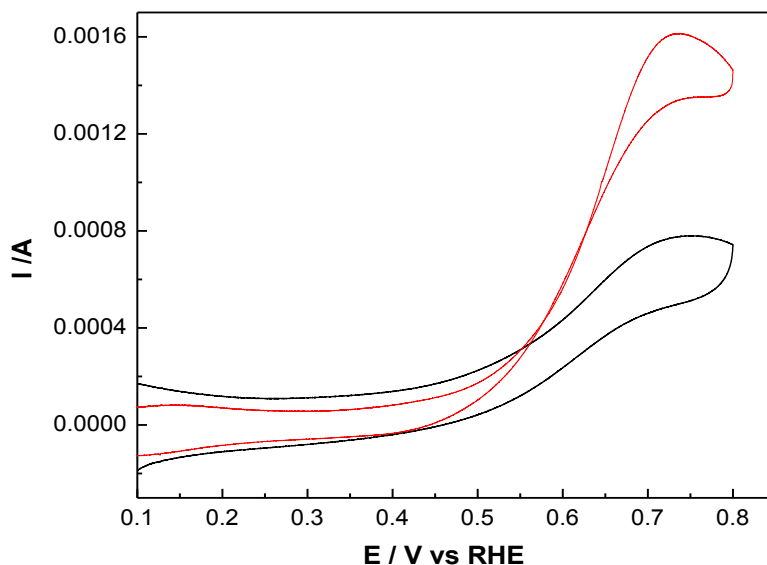


Fig. 3.10- Voltamperogramas cíclicos a 0.01 V/s de 0.05 a 0.8 V en metanol 0.04M/ácido sulfúrico 1M para PtRuMo/C y PtRuIr/C en rojo y negro respectivamente.

Como se detalló en el capítulo de materiales y métodos, se sintetizaron catalizadores binarios y ternarios con iridio como segundo y tercer metal. En la figura 3.5 se muestra la voltamperometría cíclica de oxidación de metanol sobre la aleación PtRuIr/C con una relación 2:2:1 y la aleación PtRuMo/C en relación 1:1:1. En la misma se observa claramente que la histéresis es mucho mayor en la aleación PtRuIr/C y que la intensidad del pico de esta es menor (ambos electrodos poseen un área de 5 cm² aproximadamente). Dado estos resultados y teniendo en cuenta que la sal de iridio es mucho más costosa que la de molibdeno (incluso es más costoso que los precursores de platino), se decidió seguir los estudios con las aleaciones con molibdeno en su composición.

En la presente tesis se estudiará el efecto de la adición de molibdeno a catalizadores Pt/C y PtRu/C sobre la reacción de electro-oxidación de monóxido de carbono y metanol.

3.2- Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó por voltamperometría cíclica en ácido sulfúrico 1 M. En las aleaciones con Mo, especialmente en la binaria (PtMo/C) se observa un par reversible de molibdeno. Este par fue estudiado y descrito anteriormente por el grupo de investigación de nuestro *Laboratorio de Electroquímica Fundamental*, donde se demostró que estaba asociado al par reversible [16-17]:

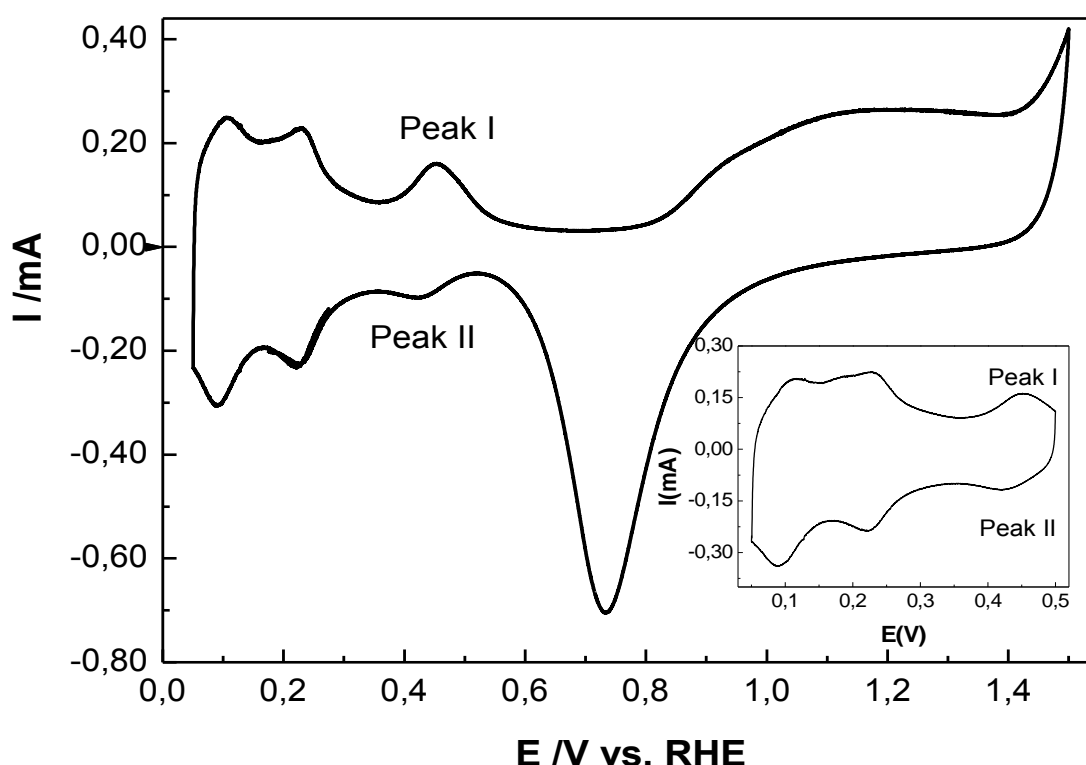
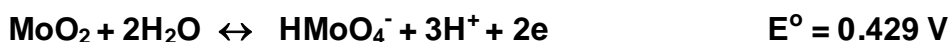


Fig. 3.11 – Voltamperograma cíclico de un electrodo de estructura columnar de molibdeno/platino a 0.01 V s^{-1} desde 0.05 a 1.50 V en ácido sulfúrico 1 M a temperatura ambiente. Los picos I y II (Peaks I y II) representan el par reversible de $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+4}$.²

² Molybdenum: Characteristics, Production and Applications. Editors: Matías Ortiz and Thiago Herrera. 2012. Nova Science Publishers. *Electrocatalysis of Molybdenum-Containing Substrates for Fuel Cell Applications*. A. Camargo, M. Corengia, V. Díaz, S. Martínez, E. Téliz, C.F. Zinola

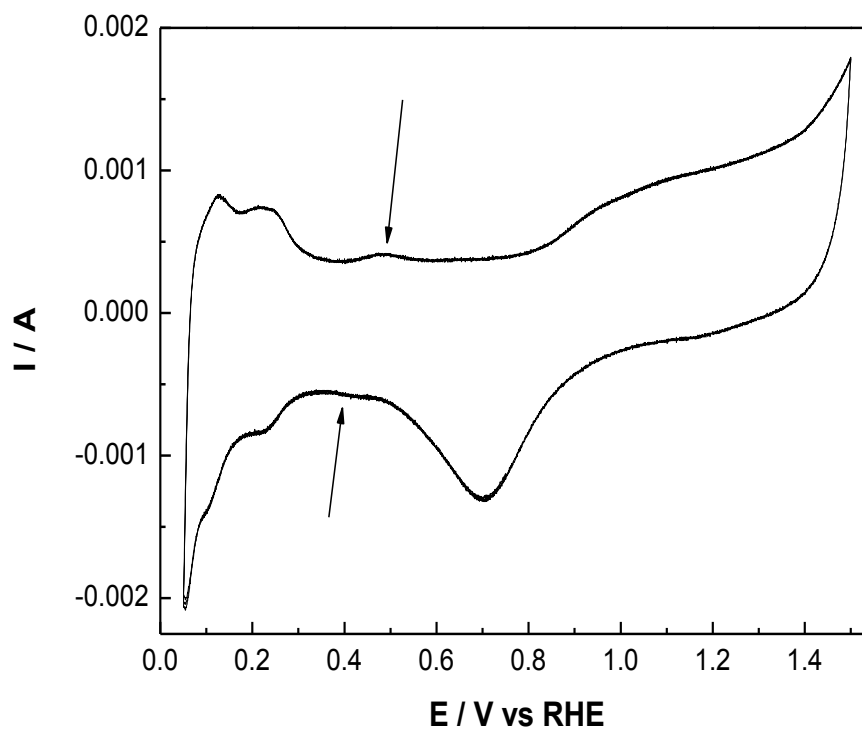


Fig. 3.12- Voltamperograma cíclico a 0.1V/s desde 0.05 a 1.50 V en H_2SO_4 1M del catalizador de PtMo/C. En la figura se muestra el par reversible de molibdeno de $\text{Mo}^{+6}/\text{Mo}^{+4}$ señalado con las flechas.

En el caso de las aleaciones que contienen rutenio se observa un pico de oxidación en la doble capa asociado a la oxidación del mismo y/o a la descarga del agua a potenciales cercanos a 0.6 V. El mismo ya se encuentra ampliamente estudiado en la bibliografía. [18-23]

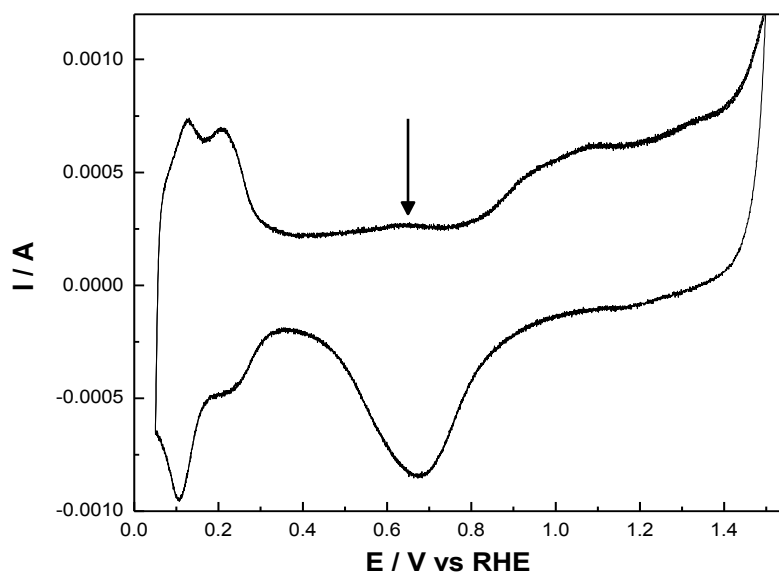


Fig. 3.13- Voltamperograma cíclico a 0.1V/s en H_2SO_4 1M del catalizador de PtRu/C. En la figura se observa el pico de oxidación de rutenio con la flecha.

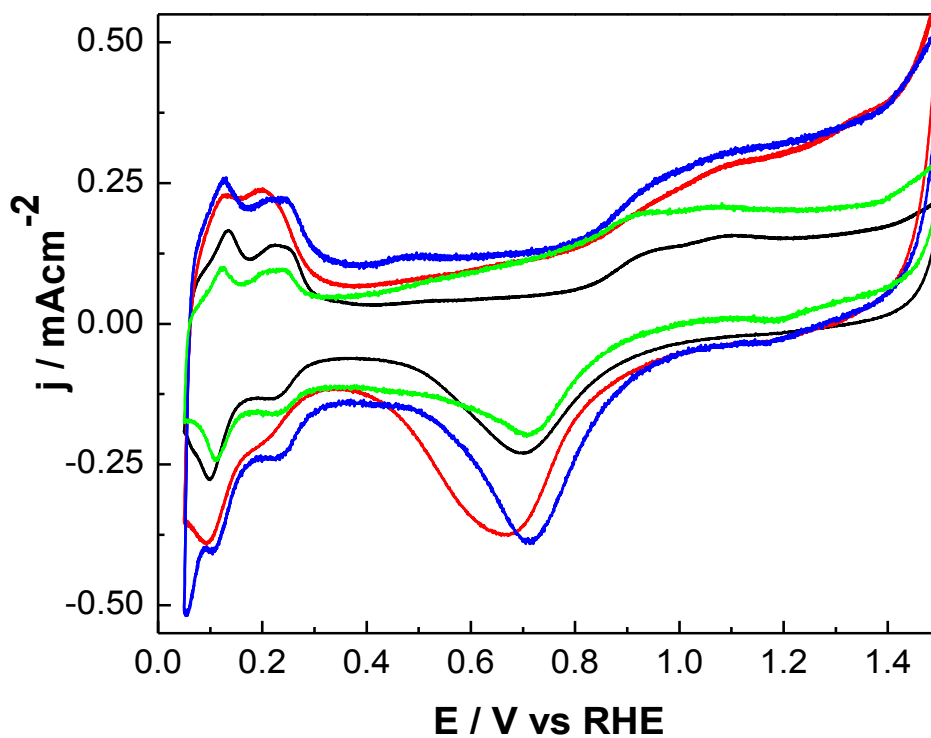


Fig. 3.14- Voltamperograma cíclico a 0.10V/s en H_2SO_4 1M de 0.05 a 1.50 V para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

En la figura 3.14 se muestran los voltamperogramas cíclicos en H_2SO_4 1M para los cuatro catalizadores estudiados con mayor profundidad: Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C.

El área efectiva de cada electrodo se determinó por integración del área del *stripping* anódico de monóxido de carbono ya que el mismo se adsorbe tanto al Pt como al Ru o Mo (aunque la adsorción sobre estos últimos son menores). Los mismos se realizaron a 0.01V/s en atmósfera inerte de nitrógeno luego de una cronoamperometría en $\text{CO}_{(g)}$ a 0.05 V durante 15 minutos y posterior burbujeo de N_2 al mismo potencial durante 15 minutos. En la figura 3.15 se muestran los picos de oxidación de monóxido de carbono obtenidos a partir de estudios de *stripping* anódico de CO para las diferentes aleaciones.

Importantes observaciones se pueden realizar a partir de los perfiles de los *stripping* anódicos para cada una de las aleaciones (figura 3.15). La aleación de PtMo/C presenta dos picos de oxidación al igual que el catalizador Pt/C. Estos picos se pueden asociar a dos configuraciones adsorbidas del CO_{ads} (lineal y puente, oxidándose el primero a menores potenciales respecto al segundo) o a la adsorción del mismo en diferentes estructuras de la superficie (terrace, escalón o hueco). Si comparamos ambos catalizadores, PtMo/C y Pt/C, el primero presenta una mayor separación entre los picos y difiere en la relación entre las densidades de corriente de los mismos. Sobre PtMo/C, la densidad de corriente del primer pico es mayor que la del segundo en comparación al Pt/C. Esto puede responder a la diferencia entre la distribución electrónica del seno de la aleación y la superficie que es donde tiene lugar la adsorción y/o a una diferente disposición cristalográfica de la misma. Feliu et. al [24-26], han demostrado en varios de sus trabajos como varía la intensidad relativa de los picos de oxidación de monóxido de carbono y la separación de los mismos para diferentes estructuras cristalográfica de platino soportado en carbono. Sin embargo, estos estudios son solamente realizados sobre superficies de metales nobles monocristalinos de rugosidad nula. En ellos es posible definir “rugosidad atómica” y de asignar claramente el desarrollo de picos de *Stripping* de CO a cada terrace, escalón, esquina, etc, las cuales se encuentran perfectamente definidas. En cambio, en los catalizadores de alta rugosidad y porosidad estas definiciones y asignaciones pierden el sentido usual y pasan a ser solamente aproximaciones sobre lo que sucede en la realidad.

En el caso del catalizador PtRu/C, el mismo muestra solo un pico de oxidación de CO_{ads} al igual que aleación PtRuMo/C, sin embargo este último

muestra un pico más ancho, pudiendo quedar enmascarado la presencia del primer pico de oxidación de monóxido de carbono adsorbido.

Con respecto al potencial de umbral de la reacción de oxidación de monóxido gaseoso adsorbido la aleación PtMo/C es la que presenta el menor valor, observándose una importante corriente faradaica a potenciales menores de 0.7 V. La aleación ternaria presenta un comportamiento intermedio entre PtMo/C y PtRu/C.

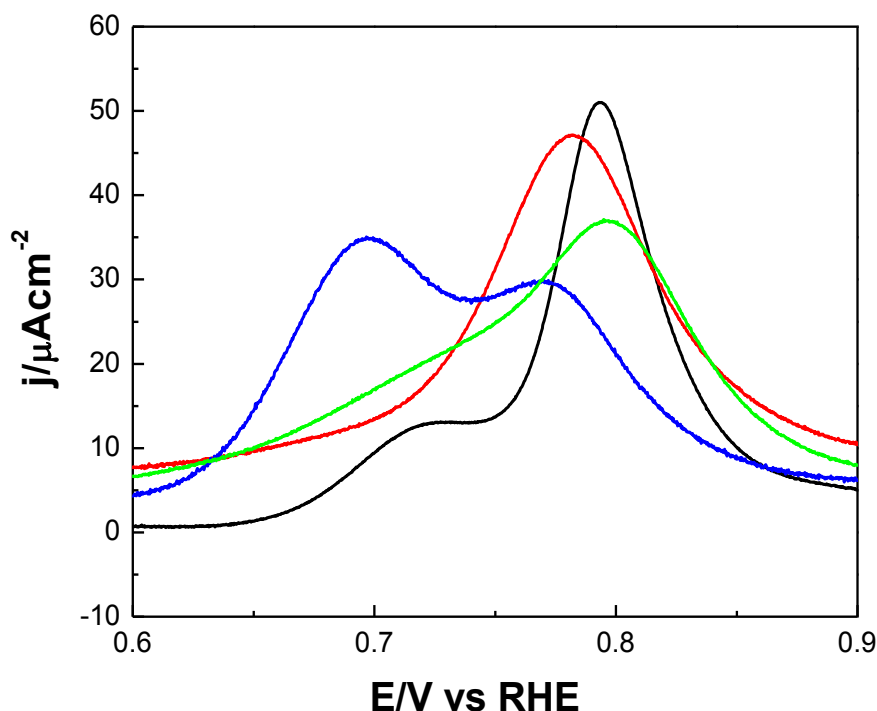


Fig. 3.15- Voltametría de *stripping* anódico de CO a 0.01 V s^{-1} para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C en negro, rojo, azul y verde respectivamente. Se muestran los picos de oxidación de monóxido de carbono adsorbido.

Por otro lado, la velocidad de reacción de electrooxidación de CO_{ads} depende fuertemente de la velocidad de difusión superficial del monóxido de carbono, que a su vez está determinada por la distribución espacial de los reactivos sobre la superficie reactante. Una mayor presencia de defectos y una superficie de mayor escalonamiento atómico [11] aumenta la velocidad de reacción, por lo tanto un cambio en la morfología de la superficie tiene asociado un cambio en la velocidad de reacción. Esto se debe principalmente a que el escalonamiento favorece la presencia adyacente de los dos adsorbatos necesarios para la oxidación completa del residuo de monóxido de carbono, CO_{ads} y OH_{ads} . La mayor parte de los mecanismos de oxidación de monóxido obran por el modelo de Langmuir –Hinshelwood, en donde la presencia de dos

o más especies en superficie definen la etapa determinante de la velocidad. Es más, se ha demostrado que existen preferencias de sitios activos para esos dos adsorbatos, esto es, el OH_{ads} prefiere los escalones, sean de cristalografía (111) o (100), y que los adsorbatos de CO_{ads} prefieren las terrazas y sobre todo las de simetría trigonal, o sea (111) y sus múltiplos. Por otro lado, los defectos cristalinos microscópicos, son precursores de superficies escalonadas equivalentes cristalográficamente a las (110), es más, las mismas son las que mejor describen el comportamiento del policristal en los metales nobles. La presencia de agua o de especies oxigenadas favorecen en su adsorción simple u oxidativa, la oxidación electroquímica del sustrato del metal noble o aleación, por lo que el mismo mecanismo del ciclado potenciodinámico establece el reordenamiento de cualquier superficie a las escalonadas $n - (110) \times (110)$. Este fenómeno, a su vez genera luego de varios ciclos el mecanismo de oxidación conocido como "*Return and Turn Over*" (RTO) que permite la intercalación entre la especie oxigenada y el metal. Este proceso produce la aparición del primer rugosado atómico. En el proceso un átomo del metal noble pasa a formar parte de la interfase del lado de la disolución mientras que en forma simultánea un átomo oxigenado entraría dentro de la red cristalina. Ese desorden es en realidad una superficie escalonada (110) y luego de varias veces de realizar este ciclado se producen escalones en múltiplos de $(110) \times (110)$.

3.3- Caracterización física

3.3.1- Microscopía electrónica de trasmisión

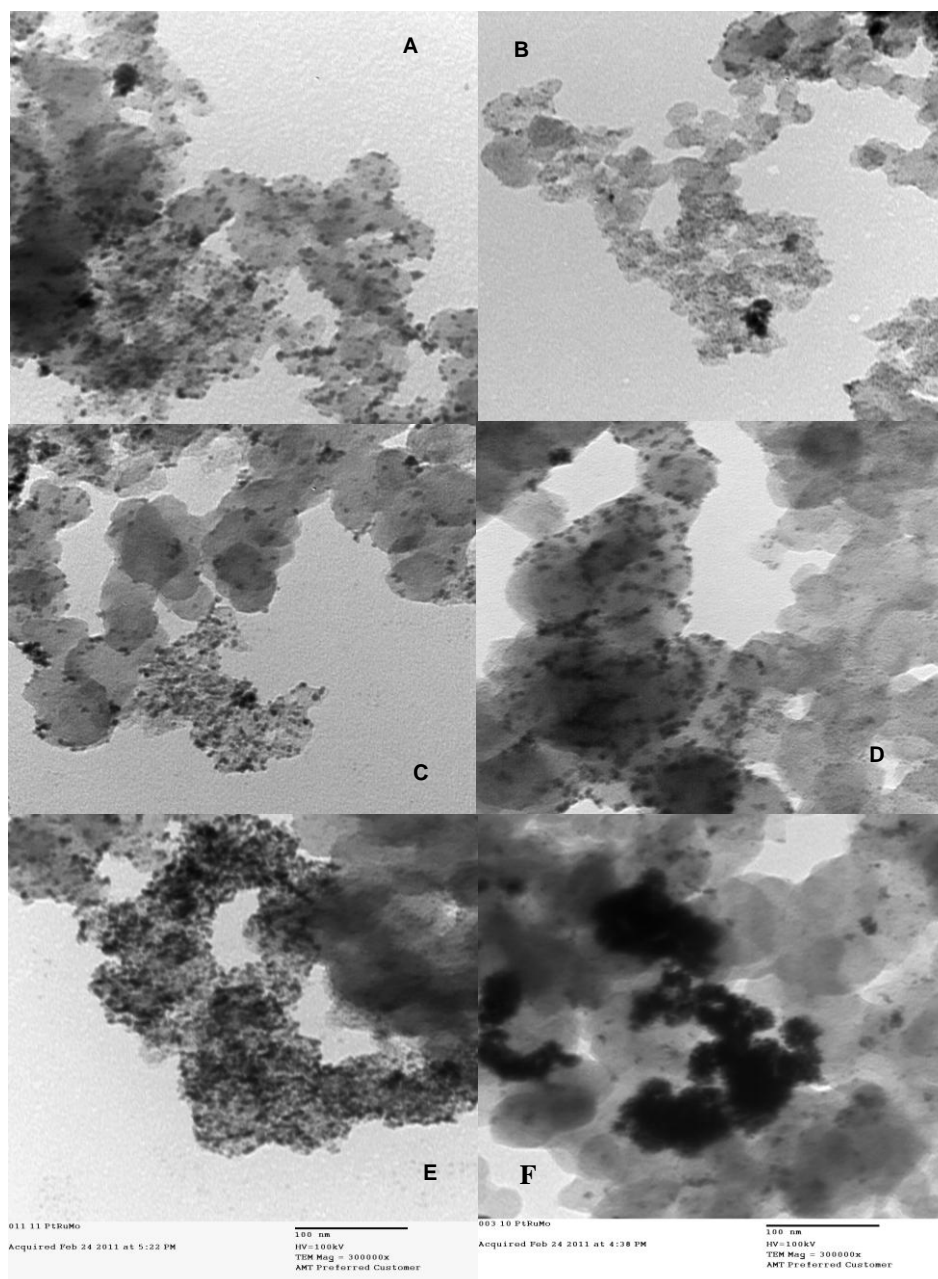


Fig. 3.16- Micrografías electrónicas de transmisión de (A) Pt/C, (B) PtRu/C , (C) Pt-Ru/C , (D) PtRuMo/C, (E) Mo-PtRu/C and (F) PtMo/C.

En la figura 3.16 se muestran las micrografías electrónicas de transmisión de los diferentes catalizadores sintetizados. Se utilizó la nomenclatura Mo-PtRu/C para el catalizador ternario que se impregnó con molibdeno en primer lugar (*catalizador 1*) y PtRuMo/C para denominar al correspondiente a la

reducción simultánea de las tres sales (*catalizador 2*). En el caso de Pt-Ru/C y PtRu/C, en el primero se redujo de manera separada el platino y el rutenio y en el segundo los precursores metálicos se redujeron simultáneamente.

Es claro a partir de las imágenes de microscopía electrónica de transmisión que las diferencias en el orden de impregnación del carbón en las aleaciones ternarias tienen efecto en la dispersión de los metales sobre el carbón, siendo la aleación Mo-PtRu/C la que presenta mejor dispersión (panel E). Este catalizador es el que presentó mayor actividad electrocatalítica dentro de los catalizadores ternarios frente a la oxidación de metanol. Sin embargo, es de remarcar que una pobre dispersión de los catalizadores no se asocia directamente con un bajo desempeño electrocatalítico. Como se observa en el panel F, la aleación binaria con molibdeno es la que presenta mayor aglomeración, sin embargo su actividad electrocatalítica es mayor a la de platino, probablemente porque el efecto electrónico del molibdeno mejora el desempeño frente a la oxidación de metanol.

Por otro lado, es probable que el tamaño de partícula metálica tenga más influencia sobre el desempeño electrocatalítico que la dispersión de las mismas. [27-32] Si las aleaciones son altamente dispersas, el efecto puede ser importante en el principio del proceso, pero no luego de períodos largos de tiempo de reacción, sobre todo en el caso de reacciones electrocatalíticas donde la “complicidad” entre los dos adsorbatos adyacentes de CO_{ads} y OH_{ads} en progresivos geométricos es necesario para la replicabilidad y continuidad de la reacción de electrooxidación de metanol o monóxido de carbono.

Se calcularon los tamaños medios de partícula para Pt/C, Pt-Ru/C y PtRu/C, obteniéndose valores de entre 2 y 5 nm aproximadamente. De todos modos la presencia de aglomerados en algunas aleaciones dificulta el cálculo, sobre todo en las aleaciones contenedoras de molibdeno. Es por esta razón que los tamaños medios de cristalita se calcularon a partir de los difractogramas de polvo.

3.3.2- Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía

En la figura 3.12 se muestran los resultados de los mapeos obtenidos por EDE (espectroscopía de dispersión de energía) para los polvos de diferentes catalizadores. A partir de los mismos podemos ver que en el caso de Pt/C la distribución de concentración del Pt es homogénea y que el perfil de Oxígeno (O) y Carbón (C) son muy similares entre sí.

En la aleación PtRu/C la distribución de concentración del Pt es muy similar al caso anterior y nuevamente la de C y O muestran similitudes entre sí. Sin embargo la distribución de concentración de Ru no muestra un perfil tan homogéneo como el de Pt, presentando coincidencias con el de O, asociando esto a la presencia de óxidos de rutenio sobre la superficie del catalizador.

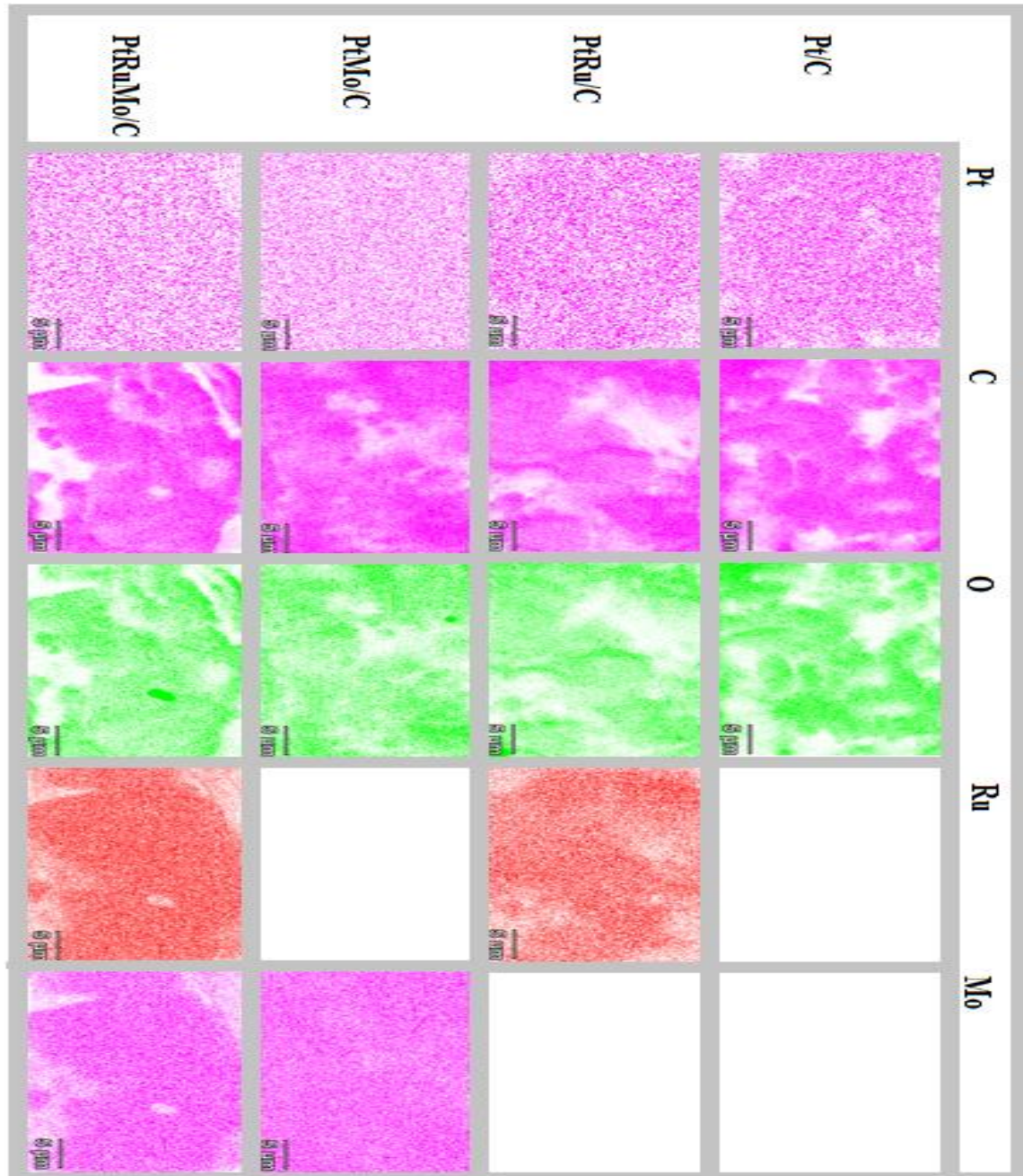


Fig. 3.17- Se muestra los resultados de los estudios de mapeos obtenidos por EDE para cada aleación.

Observando los resultado de la aleación PtMo/C podemos ver que los perfiles de Pt, O y C son muy similares a los obtenidos para Pt/C. El perfil de

Mo en esta aleación coincide con el de Pt, mostrando una distribución uniforme.

La aleación PtRuMo/C muestra una distribución de Pt, O y C como las anteriores y la de Ru coincidente con los resultados obtenidos para PtRu/C. Es importante destacar que el perfil de Mo no es tan uniforme como para PtMo/C, sino que coincide con la de Ru. La aleación ternaria posee menor cantidad de Mo que la binaria y la síntesis difiere en el orden de impregnación del carbón, siendo posible que las diferencias observadas en el perfil de molibdeno en ambas aleaciones se deba a esto.

A partir de los espectros obtenidos por esta técnica, podemos determinar la composición de los catalizadores y por lo tanto la relación atómica entre los metales para cada aleación. La aleación PtRu/C tiene una relación atómica de 1:1 tal como se esperaba. Sin embargo en la PtMo/C la relación obtenida fue de 1:0.45. Esto puede deberse a que durante el proceso de masado del precursor de molibdeno (cloruro de molibdeno (V)), en presencia de oxígeno, se produce ácido clorhídrico que se volatiliza variando la masa de Mo en la aleación. En el caso de PtRuMo/C la relación obtenida fue de 1:1.5:0.9.

Tabla 3.3.- Relación atómica obtenida para cada catalizador calculada a partir de espectroscopía de dispersión de energía.

	Pt	PtRu	PtMo	PtMo (B)	PtRuMo	PtRuMo (B)
Pt	1	1	1	1	1	1
Ru		0,9			1,5	1,1
Mo			0,4	0,26	0,9	0,5

Para el caso de las aleaciones que contienen molibdeno, las mismas se tuvieron que sintetizar nuevamente para realizar los estudios de Tafel con disco rotante, las cronoamperometrías antes de la EIS y los estudios de impedancia electroquímica. Es por esto que se analizó la composición de los mismos nuevamente. Los resultados se muestran en la tabla 3.3 como PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B). Como se verá más adelante, los tamaños promedio de partícula son todos del orden de entre los 2.3 y 3.8 nm.

Tanto la aleación binaria como la ternaria (B) muestran el mismo patrón observado en el mapping de la figura 3.17. Sin embargo poseen menos molibdeno en la relación, algo que se tendrá en cuenta en los resultados obtenidos posteriormente.

A continuación, se realizaron estudios de EDE sobre el depósito del catalizador en el tip de oro antes y después del pre-tratamiento. Los resultados obtenidos muestran que inicialmente la relación de Pt:Mo es muy heterogénea en la muestra, siendo menor a 1:0.4 en promedio. Luego del tratamiento, aumenta la relación a 1:0.5 y la distribución es más homogénea aunque se presentan sitios con menos catalizador. Es posible que esto último sea consecuencia de la reacción de evolución de hidrógeno, que forma burbujas que en algunos casos provoca el desprendimiento del catalizador.

3.3.3- Difracción de rayos X

El tamaño promedio de cristalita de los electrodos soportados en carbón se realizó mediante estudios de difracción de rayos X en polvo. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.18. La nomenclatura utilizada es la misma que en las micrografías electrónicas de transmisión.

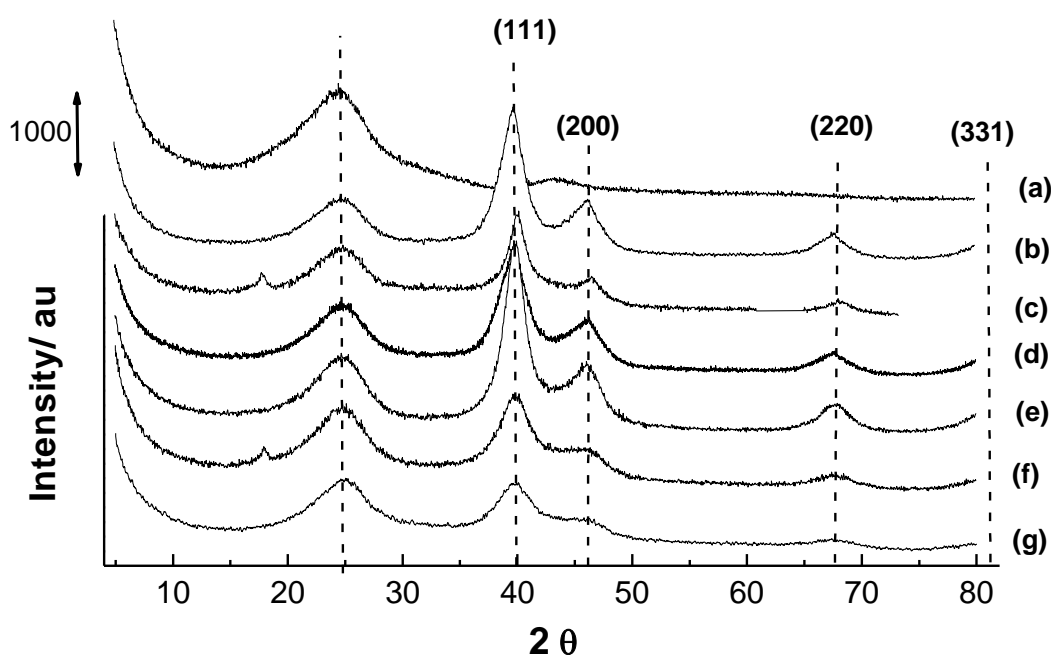


Fig. 3.18- Patrones de difracción de polvo de rayos X de los siguientes catalizadores: **(a)** carbono Vulcan; **(b)** Pt/C; **(c)** PtRu/C; **(d)** Pt-Ru/C; **(e)** PtMo/C; **(f)** PtRuMo/C; **(g)** Mo-PtRu/C. Las líneas verticales punteadas corresponden con los valores de 2θ teóricos para las diferentes reflexiones del platino policristalino.

A partir de los difractogramas obtenidos se determinó el tamaño promedio de cristalita utilizando para el cálculo la ecuación de Debye-Scherrer. El ancho medio de pico se determinó utilizando la reflexión (111). Los resultados para las aleaciones de interés se muestran en la tabla 3.4. En la misma el catalizador PtRu/C corresponde a la aleación en la que ambas sales se redujeron

simultáneamente y el PtRuMo/C es el que se redujo primeramente el molibdeno (en las micrografías y los difractogramas se menciona como Mo-PtRu/C).

Tabla 3.4.- Tamaño promedio de partícula calculado a partir de los difractogramas para los catalizadores de interés.

Catalizador	Tamaño promedio de partícula (nm)
Pt/C	3.4
PtRu/C	3.0
PtMo/C	3.8
PtRuMo/C	2.3

Se observa que todas las aleaciones se encuentran en el mismo rango de tamaño, sin embargo la PtRuMo/C es la más pequeña. Todos los catalizadores cubren el rango de tamaño que la bibliografía marca como óptimo [29-32]. Se calculó el tamaño para otros catalizadores obtenidos por el mismo método de síntesis y se obtuvieron resultados similares. Por lo tanto podemos concluir que a partir de la reducción química con borohidruro de sodio se obtienen nanopartículas de entre 2.5 y 3.5 nm.

3.3- Desempeño electrocatalítico frente a la electrooxidación de metanol y monóxido de carbono

Mediante el análisis de las curvas de polarización en estado estacionario en solución ácida de metanol se obtuvieron parámetros cinéticos tales como la pendiente de Tafel, la cual incluye el coeficiente de transferencia de carga y a su vez el factor de simetría de la reacción electrocatalítica,.

Las curvas antes mencionadas se realizaron en metanol 0.10 M/1 M ácido sulfúrico barriendo a 0.0005 V s^{-1} para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C desde 0.05 a 0.90 V. La muy baja velocidad de barrido nos permite alcanzar el estado cuasi-estacionario que usualmente se conduce realizando la experiencia en forma potencioestática.

Tabla 3.5- Se tabula para cada aleación el potencial de pico, la densidad de corriente de pico y la pendiente de Tafel obtenida a partir de las curvas de polarización lineal en metanol 0.10 M/1 M ácido sulfúrico.

Catalizador	E_{pico} / V	$j_{\text{pico}} / A \text{ cm}^{-2}$
Pt/C	0.768	0.178
PtRu/C	0.768	0.123
PtMo/C	0.790	0.322
PtRuMo/C	0.749	0.327

Tres parámetros electroquímicos se evaluaron y tomaron como propiedades electrocatalíticas de la reacción anódica; densidad de corriente de pico, potencial de pico y potencial umbral de la reacción de electrooxidación, E_0 . Los resultados obtenidos para densidad de corriente y potencial de pico se muestran en la tabla 3.5. A partir de los mismos se puede observar que los catalizadores PtMo/C y PtRuMo/C presentan mayor densidad de corriente de pico, siendo un poco mayor la de la aleación ternaria. El menor valor de potencial de inicio de reacción también se encuentra en la aleación ternaria, 0.46V, indicando que este podría ser un muy buen catalizador para la reacción de oxidación de metanol. Sin embargo hay que relativizar los resultados tanto de potencial de inicio de la reacción como los de potencial de pico, ya que los valores de los diferentes catalizadores no distan mucho entre sí. Esto sucede principalmente con el potencial umbral, siendo posible que tanto para el caso de las aleaciones con molibdeno como para las que contenían rutenio en su composición exista una corriente faradaica asociada a la oxidación del Mo y el Ru, respectivamente. Por lo tanto, hay que realizar otros estudios para poder complementar la información y concluir con mayor fundamento. En principio podríamos decir que respecto a los parámetros mencionados anteriormente, los cuatro catalizadores muestran una actividad similar frente a la electrooxidación del alcohol, observándose una mayor diferencia en los j_{pico} de los catalizadores que poseen molibdeno. Por supuesto que esto también queda definido por el potencial en el cual se encuentra operando la celda de combustible de metanol/aire.

La aleación PtRu/C se estudió debido a los bajos valores de E_0 que presenta en comparación al Pt/C según la bibliografía [33-38], ya que sobre el rutenio se descarga el agua a menores potenciales con respecto al platino. Sin embargo se obtuvieron densidades de corrientes menores a partir de cierto potencial.

El efecto de la descarga del agua a menores potenciales se observa también en la aleación ternaria. Esto puede deberse a que el molibdeno tenga un efecto oxofílico [39-49] o que lo que se esté observando sea el aporte del rutenio (efecto bifuncional). Por otro lado, es posible que el molibdeno genere un efecto ligando más importante que el bifuncional, tal como se observa en los stripping anódicos de CO.

Se realizaron los estudios de pendientes de Tafel con el fin de estudiar un posible cambio en el mecanismo de reacción entre las aleaciones PtRu/C y PtRuMo/C que se detallan más adelante.

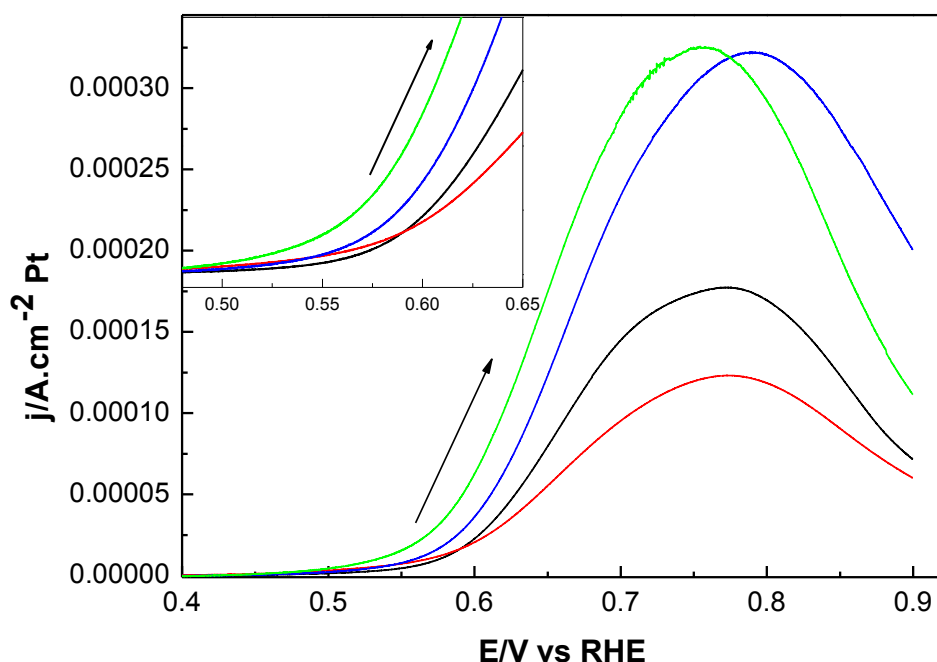


Fig. 3.19- Curvas de polarización lineal en metanol 0.10 M / 1 M ácido sulfúrico a $0.0005 V s^{-1}$ para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C and PtRuMo/C desde 0.05 a 0.90 V C en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

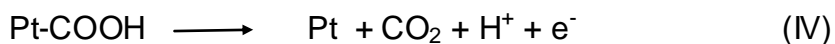
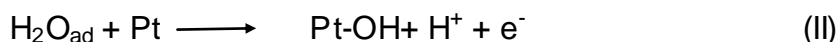
Como se mencionó anteriormente, los catalizadores que poseen molibdeno presentan un j_{pico} mayor en comparación a PtRu/C y Pt/C, pudiéndose asociar este parámetro a un aumento en la velocidad de reacción de oxidación de metanol al potencial de pico, por lo que la inclusión de molibdeno induciría un efecto ligando u electrónico tal como se planteó anteriormente. Este hecho no necesariamente implica un cambio en el mecanismo de reacción o un aumento en la tolerancia a la formación de venenos catalíticos.

Es importante resaltar que si bien la densidad de corriente de pico es un parámetro interesante, los potenciales de interés tecnológico son menores a

0.7 V y para esto es más adecuado realizar estudios potencioestáticos para complementar la información obtenida.

Los valores de las pendientes de Tafel realizadas mediante curvas de polarización en metanol en estado cuasi-estacionario poseen una sola región de linealidad entre 0.45 y 0.65V como se muestra en la figura 3.20.

En el caso de Pt/C y PtMo/C los valores de las pendientes de Tafel fueron de 0.083 V dec^{-1} . Valores de pendientes entre 0.070 y 0.085 V dec^{-1} han sido previamente reportados por diversos investigadores para la oxidación de monóxido de carbono [50]. El mecanismo de electrooxidación de CO_{ads} en medio ácido propuesto originalmente por Gilman [51] es el que mayor aceptación posee dentro de la comunidad científica. Este mecanismo supone una reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood entre el monóxido de carbono y una especie contenedora de oxígeno (OH_{ads}), adsorbidos en sitios adyacentes, para formar CO_2 :



La dependencia encontrada por numerosos investigadores [50, 52-55] con el potencial para esta reacción, es de entre 0.070 - 0.080 V dec^{-1} , y tal como lo sugiere Santos et al. [52] la misma es relativamente cercana a la teórica de 0.060 V dec^{-1} , lo que indicaría la presencia de un paso químico lento (*rate determining step*, rds) precedido de un electroquímico rápido.

Según se describió en el capítulo de materiales y métodos, para una reacción electródica en varios pasos y que involucra la transferencia de varios electrones el coeficiente de transferencia de carga queda determinado por

$$\frac{n-\bar{\gamma}}{\nu} - r\beta = \tilde{\alpha} \quad \text{Ec. (2.41)}$$

Donde n es el número total de electrones, $\bar{\gamma}$ el número de electrones antes del rds, ν en número estequiométrico, r el número de electrones en el rds y β el coeficiente de simetría. Para el caso de la electrooxidación de CO, el coeficiente de transferencia de carga es igual a 1 si el rds es químico ($r=1$) y por lo tanto la pendiente de Tafel queda definida a 298K como:

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha F} \approx 0.060 \text{ mVdec}^{-1} \quad \text{Ec. (3.31)}$$

En el caso de la electrooxidación de metanol, para un mecanismo indirecto (con COads como intermediario de reacción) se propone que pendientes de $0.083 \text{ mV dec}^{-1}$ indicarían un rds químico seguido por un paso electroquímico rápido, por lo cual el adsorbato de monóxido de carbono se convierte a formiato adsorbido, como paso previo a la oxidación de monóxido a dióxido de carbono. La presencia de rutenio en la aleación ternaria (PtRuMo/C) no modifica significativamente la pendiente, obteniendo un valor de 0.087 V dec^{-1} .

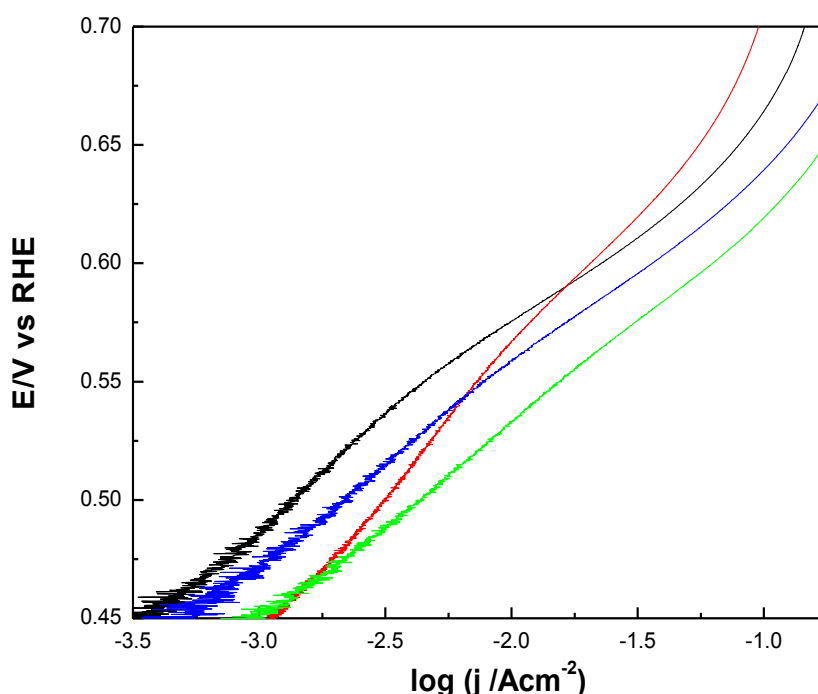
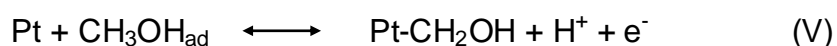
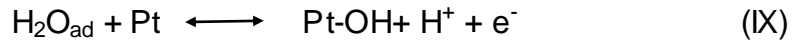
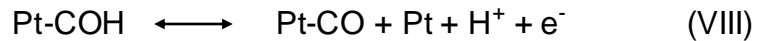
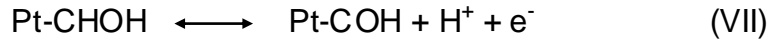


Fig. 3.20- Pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización lineal en metanol 0.10 M / 1 M ácido sulfúrico a 0.0005 V s^{-1} para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

Por lo tanto, el mecanismo propuesto para la electrooxidación de metanol en medio ácido para Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C sería el siguiente:

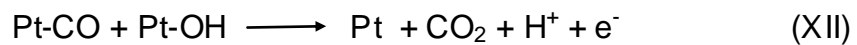
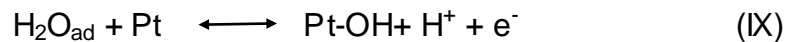
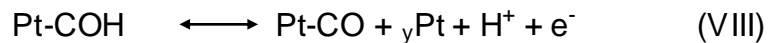
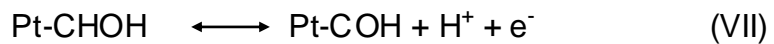
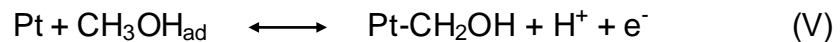




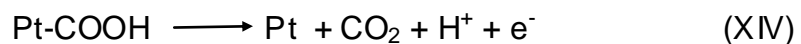
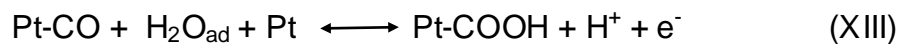
Donde el paso determinante de la velocidad sería el (X), con un coeficiente de transferencia de carga igual a 1 ya que:

$$\frac{n-\bar{\gamma}}{\nu} - r\beta = \tilde{\alpha} = \frac{6-5}{1} - 0\beta = 1 \quad \text{Ec. (3.32)}$$

Por otro lado, la aleación PtRu/C presenta una pendiente de Tafel de 0.120 V dec^{-1} , cuyo valor de $2RT/F$ se obtiene cuando el paso determinante de la velocidad es una primera transferencia electrónica que precede a la electrooxidación del mismo a dióxido de carbono. El mecanismo propuesto en este caso sería el siguiente:



O en lugar de los pasos (IX) y (XII) los siguientes:



En ambos casos el rds sería el último paso (XII o XIV) con un coeficiente de transferencia de carga de 0.5 para un factor de simetría de 0.5:

$$\frac{n-\bar{\gamma}}{\nu} - r\beta = \tilde{\alpha} = \frac{6-5}{1} - 1(0.5) = 0.5 \quad \text{Ec. (3.33)}$$

Por lo tanto la pendiente de Tafel queda determinada como:

$$b = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} = \frac{2.303 (8.314)(298)}{0.5 (1)(96500)} \approx 0.120 \text{ mVdec}^{-1} \quad \text{Ec. (3.34)}$$

Es importante destacar que los mecanismos antes propuestos y sus respectivas dependencias con el potencial son válidos para casos donde las isothermas de adsorción no cambien entre los diferentes catalizadores. Sin embargo se ha demostrado en estudios sobre diferentes superficies escalonadas de platino, [(n-1) (100)x(110)] que cambios en las pendientes de Tafel (de 75 ± 4 a $110 \pm 10 \text{ mV dec}^{-1}$) se pueden atribuir a cambios en las isothermas de adsorción de OH, ya que las pendientes experimentales dependerán de la dependencia del recubrimiento de OH con el potencial [24]. Por lo tanto, diferentes pendientes de Tafel se pueden encontrar para un mismo mecanismo cuando la isoterma de adsorción de OH cambia, ya que el paso determinante de la velocidad involucra tanto al CO_{ads} como al OH_{ads} , por lo que cambios en la naturaleza del OH afecta las constantes de velocidad de la reacción. Esto explicaría un diferente comportamiento electroquímico sobre diferentes catalizadores tanto frente a la electrooxidación de CO_{ads} como a la de metanol.

En el caso de los catalizadores soportados en carbono en estudio, las superficies no son monocristalinas y como se mencionó con anterioridad es posible que sean superficies policristalinas con importante presencia de defectos superficiales, esquinas y bordes. Considerando que los efectos inducidos por la adición de molibdeno serían mayormente sobre la distribución electrónica de la superficie y no tanto morfológicos se puede pensar que los cambios en los valores de las pendientes de Tafel estarían asociados a cambios en el r_{ds} y no a cambios en las isothermas de adsorción de OH_{ads} .

En la aleación ternaria el valor de la pendiente es un poco mayor que el observado para Pt/C y PtMo/C, y para valores de potencial mayores de 0.65V se observa un comportamiento muy similar al de PtRu/C. El perfil voltamperométrico de la curva potenciodinámica del catalizador ternario exhibe un comportamiento electroquímico intermedio entre PtRu/C y PtMo/C. Por lo tanto, sobre la superficie de este catalizador la descarga del agua se da a potenciales menores en comparación a Pt/C y este catalizador presenta mayor tolerancia a la presencia de CO_{ads} .

A partir de los resultados obtenidos de las pendientes de Tafel se puede concluir que para los electrodos de Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C el paso

determinante de la reacción es la formación de formiato adsorbido a través de una reacción química anterior a la electrooxidación del mismo, a dióxido de carbono ya que la pendiente es cercana a 0.060 Vdec^{-1} . Sin embargo, sobre PtRu/C el mecanismo de oxidación de metanol es diferente, la pendiente de Tafel de 0.12 Vdec^{-1} se asociaría a un paso determinante electroquímico precedente a la electrooxidación del mismo a dióxido de carbono.

Tabla 3.6.- Pendientes de Tafel para los diferentes catalizadores en estudio y el respectivo coeficiente de ajuste lineal.

Catalizador	Pendiente en V dec^{-1}	Ajuste (R^2)
Pt	0.083	0.994
PtRu	0.120	0.997
PtMo	0.083	0.997
PtRuMo	0.087	0.995

El incremento en la tolerancia al CO_{ads} puede atribuirse al hecho de que el molibdeno induce un efecto electrónico o ligante, disminuyendo la energía de adsorción del CO_{ads} a la superficie, favoreciendo de esta forma la desorción oxidativa del mismo. Esto resulta en un incremento en la velocidad de la oxidación de metanol ya que los intermediarios se adsorben más débilmente, sin embargo el paso determinante de la reacción es el mismo que en el platino. Este efecto se puede asignar claramente a la mayor tolerancia al monóxido de carbono tal como se observa en los estudios de stripping anódico de CO_{ads} , teniendo en cuenta que el $\text{CO}_{(\text{g})}$ se adsorbe mayormente en configuración lineal y los venenos catalíticos, intermediarios de la oxidación de metanol, en configuración puente.

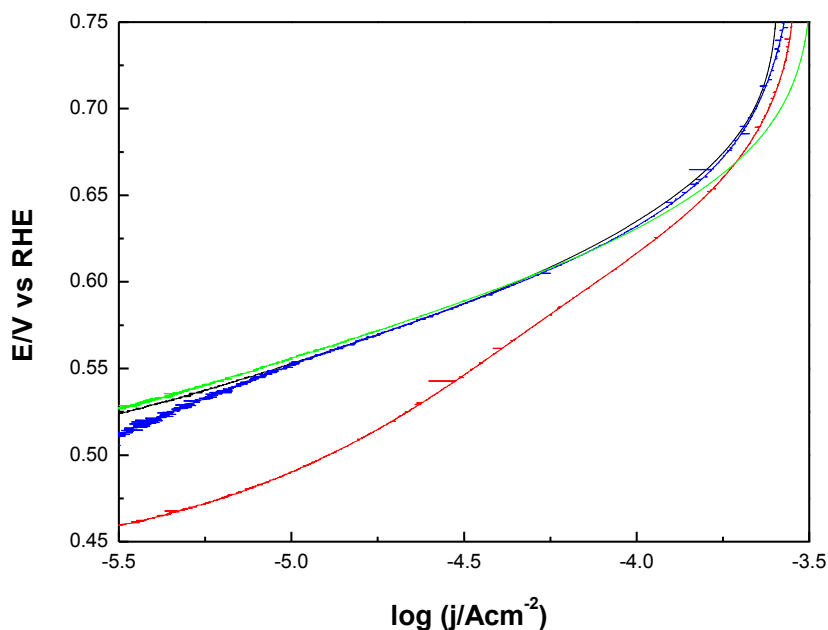


Fig. 3.21- Pendientes de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización lineal en metanol 0.10 M / 1 M ácido sulfúrico a 0.0005 V s^{-1} con electrodo de disco rotante a 2500 rpm para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

En algunos trabajos se asigna el valor de las pendientes de Tafel de 0.090 V dec^{-1} al problema de la difusión del metanol en la tortuosidad en los catalizadores soportados en carbón [56]. Este tipo de efecto es difícil de estudiar ya que se requiere conocer la prevalencia del tipo de poros y de su geometría, esto es, cónico, cilíndrico o hemisférico. Dado que no disponemos de un método directo para el estudio de la distribución superficial del tipo de poros, se decidió prescindir del efecto realizando las curvas de polarización sin efecto de transferencia de materia en los mismos. Para ello se requiere de un perfecto control de la difusión-convección, por lo que se realizaron nuevamente las curvas de polarización lineal en igual condición pero con un electrodo de disco rotante a 2500, 3500 y 4500 revoluciones por minuto. Los resultados obtenidos son muy similares, sin embargo cabe destacar que las pendientes de Tafel para Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C a 2500 rpm son de 0.064, 0.069 y 0.064 Vdec^{-1} , respectivamente. Los resultados concuerdan con las conclusiones antes expuestas. Para el caso de la aleación PtRu/C la pendiente obtenida fue cercana a 0.120 V dec^{-1} .

A partir de los resultados obtenidos podemos comprobar que las aleaciones Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C presentan una importante contribución difusional que se ve reflejada en los diferentes valores obtenidos para las pendientes de Tafel con y sin disco rotante. Es posible que como el *rds* implica

una reacción química sin transferencia de carga con la co-participación de CO_{ads} y OH_{ads} , el control difusional sea más importante. Sin embargo, para la aleación PtRu/C se obtuvieron los mismos resultados en ambos casos, pudiendo suponerse que el paso determinante de la velocidad para la oxidación de metanol sobre este catalizador no se ve afectado en gran medida por la difusión de metanol, sino que está controlado principalmente por la transferencia de carga.

Tabla 3.7.- Pendientes de Tafel para los diferentes catalizadores en estudio obtenida a partir de las curvas de polarización lineal con disco rotante (a 2500 rpm) y el respectivo coeficiente de ajuste lineal.

Catalizador	Pendiente en V dec^{-1}	Ajuste (R^2)
Pt	0.064	0.998
PtRu	0.120	0.994
PtMo	0.069	0.999
PtRuMo	0.064	0.999

Es importante destacar que las curvas de polarización tanto a 2500, 3500 como 4500 rpm muestran un pico de oxidación, no observándose una densidad de corriente límite. Como se mencionó en el capítulo 2 en las curvas obtenidas experimentalmente no siempre se observa claramente la densidad de corriente límite. En la figura 2.17 se representa de manera esquemática las curvas I_{disco} vs. E_{disco} para diferentes tipos de sistemas. En la misma se muestran dos curvas, una en la que las sustancias se adsorben en la interfase y la otra donde las sustancias no se adsorben a la interfase [57]. En la primera no se observa una corriente límite sino el perfil muestra un pico tal como el que se obtuvo experimentalmente en las curvas de polarización lineal.

A continuación se realizaron cronoamperometrías en metanol 0.10 M /1 M ácido sulfúrico durante 20 minutos a diferentes potenciales: 0.45, 0.50, 0.55 y 0.60 V para cada una de las aleaciones (ver figura 3.22). Luego, a partir de la integración de las densidades de corriente en el tiempo se obtuvieron las densidades de cargas de oxidación de metanol a las cuales se les restaron las contribuciones de las densidades de carga de oxidación en el electrolito soporte. Los resultados se muestran en la tabla 3.8.

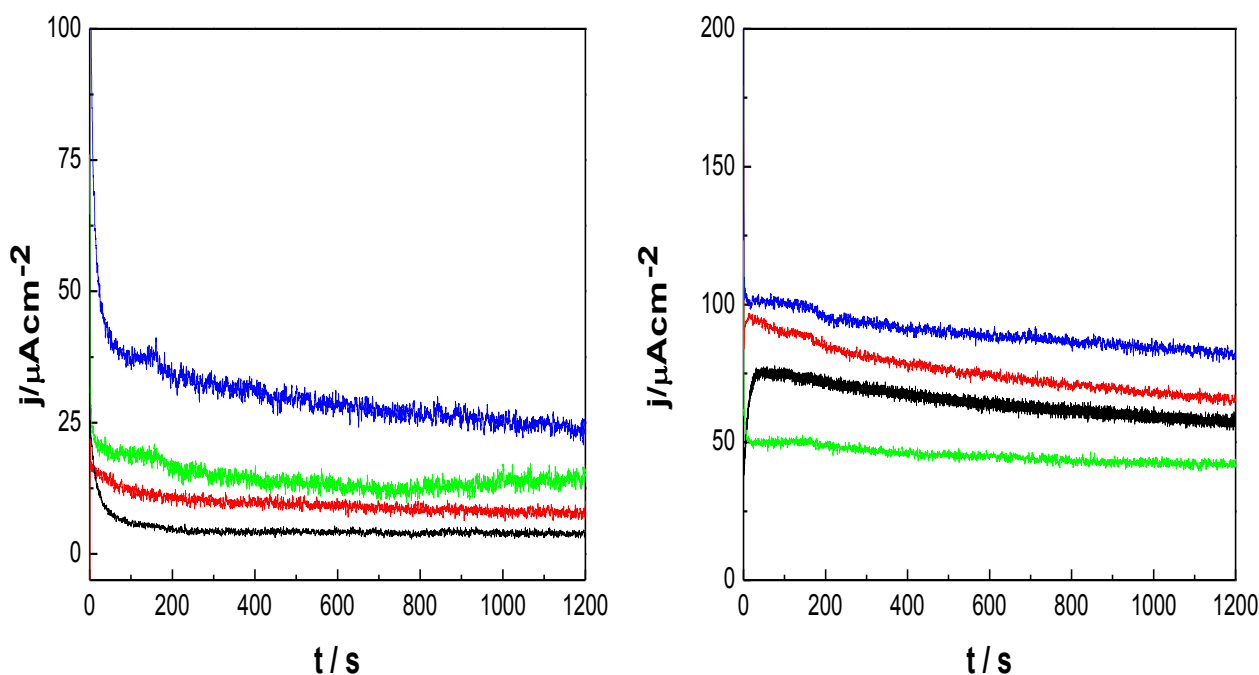


Fig. 3.22- Cronoamperometrías en metanol 0.10 M / 1 M ácido sulfúrico durante 20 minutos a 0.50 V (izquierda) y 0.60 V (derecha) para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C y PtRuMo/C en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

Las cronoamperometrías dan idea de la actividad faradéica y/o pseudocapacitiva de la especie electroactiva en el electrodo de estudio a un potencial de trabajo de interés, que para este caso es el ánodo de la celda de combustible metanol/aire. Por un lado, hay modelos que representan para una geometría dada de electrodo, una ley matemáticamente demostrable que para el control del proceso (transferencia de carga, masa, adsorción, etc), dispone de un espectro temporal característico. Sin embargo, es importante la geometría del electrodo y su rugosidad/porosidad para realmente resolver matemáticamente la ley propia del transitorio. La ley de mayor uso es la del control difusional bajo electrodos planos en resolución semiinfinita, esto es la Ley de Cottrell, donde el transitorio sigue una ley con el recíproco de la raíz cuadrada del tiempo. Si existe un proceso acoplado de adsorción o desorción, la caída con el tiempo no será la ley del recíproco de la raíz cuadrada sino que se acoplará una ley exponencial y en el gráfico se observará un hombro o un pico superpuesto.

De los resultados obtenidos podemos ver que a 0.45 V el catalizador de Pt/C no presenta actividad electrocatalítica, no obstante la aleación binaria con molibdeno presenta la mayor densidad de carga. Esta última exhibe mayor actividad electrocatalítica a todos los valores de potencial para la reacción de

oxidación de metanol. El catalizador PtRu/C presenta un buen desempeño, similar al obtenido para PtMo/C para potenciales mayores a 0.55 V.

A 0.45 y 0.50 V solo PtMo/C posee actividad electrocatalítica, ya que para las otras aleaciones se encontraron valores inferiores a 5 mC/cm^2 , los cuales se consideraron despreciables por el error asociado a la medida.

A potenciales mayores a 0.55 V es posible que la descarga del agua favorezca el mecanismo bifuncional y esto tenga como consecuencia un aumento en las densidades de carga. A partir de los resultados podríamos concluir que el catalizador PtMo/C muestra una mayor tolerancia a los venenos catalíticos y que la aleación ternaria no sería la más favorable frente a la oxidación de metanol. Sin embargo, al igual de lo que ocurre con las curvas de polarización lineal, al comparar resultados las diferencias no son realmente significativas.

Tabla 3.8- Se tabulan las densidades de cargas de oxidación de metanol a las cuales se les restaron las contribuciones de las densidades de carga de oxidación en el electrolito soporte para los catalizadores en estudio.

Valores de densidad de carga (mC/cm^2)				
E/mV	Pt/C	PtRu/C	PtMo/C	PtRuMo/C
450	0.00	0.00	13.59	0.00
500	0.00	0.00	29.36	0.00
550	20.25	30.48	52.4	17.55
600	74.34	91.23	107.86	54.48

A continuación se realizaron nuevas cronoamperometrías en iguales condiciones a las anteriores a 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65 V sobre Pt/C, PtMo/C (B), PtRu/C, y PtRuMo/C (B) (los catalizadores (B) fueron sintetizados de igual manera pero las composiciones obtenidos por EDE se presentaron en la tabla 3.3). Estos transitorios de corriente se obtuvieron previos a los estudios de impedancia electroquímica. Para 0.50 y 0.60 V los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.23.

Posteriormente se calcularon las densidades de cargas para cada potencial siguiendo el mismo criterio que para las anteriores. Los resultados se detallan en la tabla 3.9.

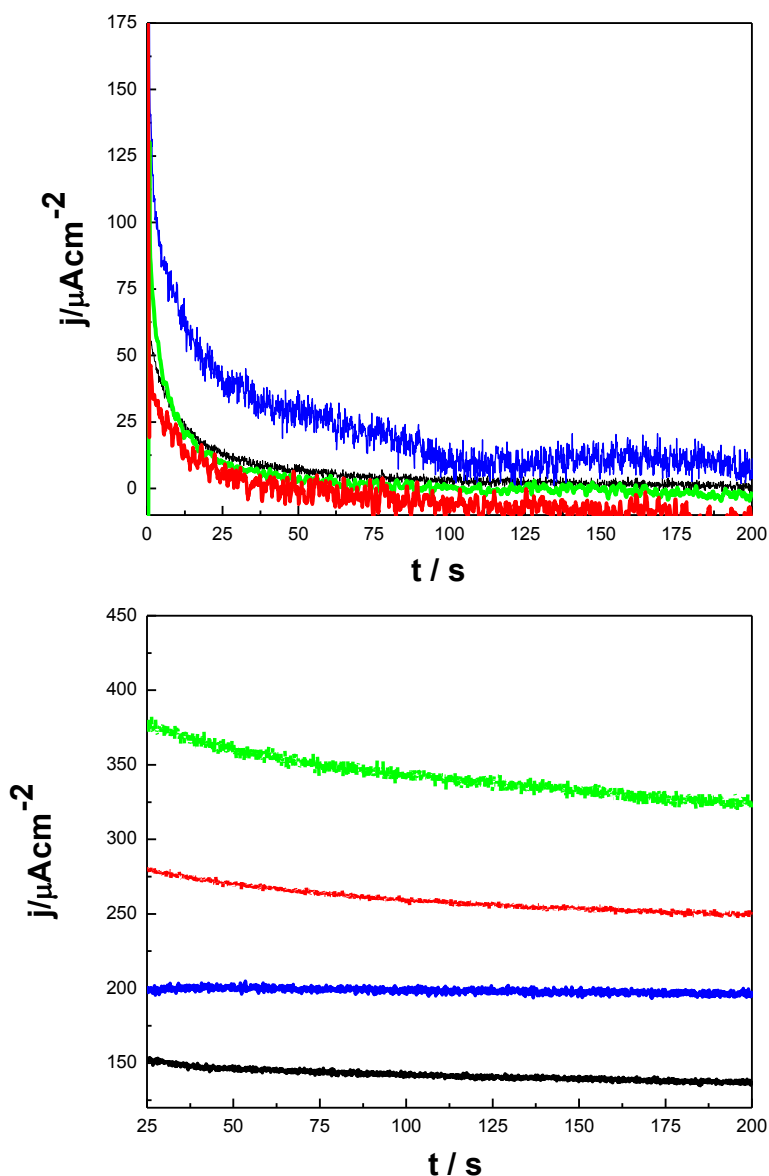


Fig. 3.23- Cronoamperometrías en metanol 0.10 M /1 M ácido sulfúrico durante 20 minutos a 0.50 V (arriba) y 0.60 V (abajo) para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B) en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

Los resultados muestran que ninguno de los cuatro catalizadores estudiados presentan actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol a 0.40 y 0.45 V. A 0.50 V el único que presenta actividad es el PtMo/C

(B), tal como el PtMo/C. Sin embargo este catalizador no es el que presenta mayores valores de densidad de carga a todos los potenciales. Esta diferencia entre los dos catalizadores se puede deber a diferencias en la composición, ya que el PtMo/C (B) posee menos molibdeno pero con igual cantidad en masa de Pt. A partir de esto se puede concluir la relevancia del molibdeno en el catalizador.

Un comportamiento muy diferente se observa para PtRuMo/C y PtRuMo/C (B), obteniendo un mayor desempeño para este último a 0.60 V y siendo el que mejor actividad presenta a 0.65V. Al igual de lo que ocurre con el PtMo/C entre las dos aleaciones ternarias existe diferencia en la composición relativa entre los diferentes metales. La aleación PtRuMo/C (B) presenta aparentemente una mejor composición con menos presencia de molibdeno y sobre todo de rutenio, aumentando en peso la cantidad de platino (levemente). Es posible que esta composición sea más cercana a la óptima. Se debería seguir investigando la la composición óptima del catalizador ternario, variando la relación atómica de a un metal por vez ya que los resultados demuestran claramente que la actividad electrocatalítica es muy sensible a pequeñas variaciones en la composición.

Las mayores diferencias entre los cuatro catalizadores estudiados se observa para 0.60 y 0.65 V, región en que la presencia de especies oxigenadas adsorbidas en platino es determinante.

A 0.60 V, todos los catalizadores muestran un importante aumento de la densidad de carga con respecto a 0.55 V. Esto puede deberse a un aumento en la velocidad de deshidrogenación de metanol a 0.60 V, algo que es bastante lógico ya que estas reacciones dependen del potencial de trabajo, o puede deberse a que 0.60 V comienza la oxidación de monóxido de carbono adsorbido a dióxido de carbono. Para estudiar esto más a fondo se realizaron posteriormente estudios de impedancia electroquímica.

Tanto el Pt/C como el PtMo/C (B) muestran un comportamiento similar a 0.60V, algo que es razonable ya que este último posee una cantidad de molibdeno muy pequeña. Sin embargo la aleación ternaria también muestra un valor de densidad de carga similar (algo inferior) a este potencial, siendo la misma muy diferente en composición, tanto en la masa de platino que posee como en la composición metálica. PtRu/C es el catalizador que mejor desempeño electrocatalítico muestra a 0.60 V, presentando casi el doble de densidad de carga en comparación a los otros tres catalizadores estudiados, 185.42 mC/cm².

Tabla 3.9- Se tabulan las densidades de cargas de oxidación de metanol a las cuales se les restaron las contribuciones de las densidades de carga de oxidación en el electrolito soporte para Pt/C, PtRu/C y para los nuevos catalizadores con molibdeno, PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B).

Valores de densidad de carga (mC/cm ²)				
E/mV	Pt/C	PtRu/C	PtMo/C (B)	PtRuMo/C (B)
400	0.00	0.00	0.00	0.00
450	0.00	0.00	0.00	0.00
500	0.00	0.00	29.64	0.00
550	17.61	51.98	30.12	21.15
600	96.25	185.42	98.99	88.53
650	169.74	297.53	224.36	349.90

A 0.65 V todos los catalizadores aumentan de manera considerable su actividad electrocatalítica, sin embargo cambios mayores se observan en las aleaciones que contienen molibdeno. PtMo/C (B) aumentó 2.3 veces su valor con respecto a 0.60 V y PtRuMo/C (B) casi cuadruplicó su valor llegando a 350 mC/cm². Por otro lado, los catalizadores Pt/C y PtRu/C aumentaron 1.8 y 1.6 veces su valor, respectivamente.

Por lo tanto, el efecto del molibdeno es mayor a este potencial y los valores menores obtenidos para la aleación binaria pueden deberse a que la misma posee deficiencia de molibdeno (relación 1:0.26), mientras que el catalizador ternario posee una relación entre el platino y el molibdeno más cercano al obtenido para PtMo/C (1:0.5).

En suma, PtRu/C presenta una mayor actividad electrocatalítica a 0.60 V debido a que sobre esta superficie se ve favorecida la descarga del agua a menores potenciales. Sin embargo a 0.65 V, existe una mayor contribución del efecto electrónico o ligando aumentando la velocidad de desorción oxidativa de COOH (u otros venenos catalíticos) tal como se observa en la aleación ternaria.

Es importante destacar la diferencia en masa de la cantidad de platino que contiene cada aleación, valores que son significativos ya que para el caso

de la aleación ternaria la misma posee menos del 50% en masa de platino con respecto a Pt/C. El platino posee un valor comercial muy alto, por lo que la comunidad científica ha procurado reducir el uso del mismo para lograr una mayor rentabilidad de la celda de combustible. Los datos se muestran en la tabla 3.10, los mismos se calcularon a partir de las relaciones atómicas obtenidas por EDE.

Tabla 3.10- Se tabulan los gramos de platino para cada aleación corregidos por los resultados obtenidos por EDE.

Aleación	Mg Pt en aleación / 50 mg
Pt	10
PtRu	6.59
PtMo	7.0
PtRuMo	4.3

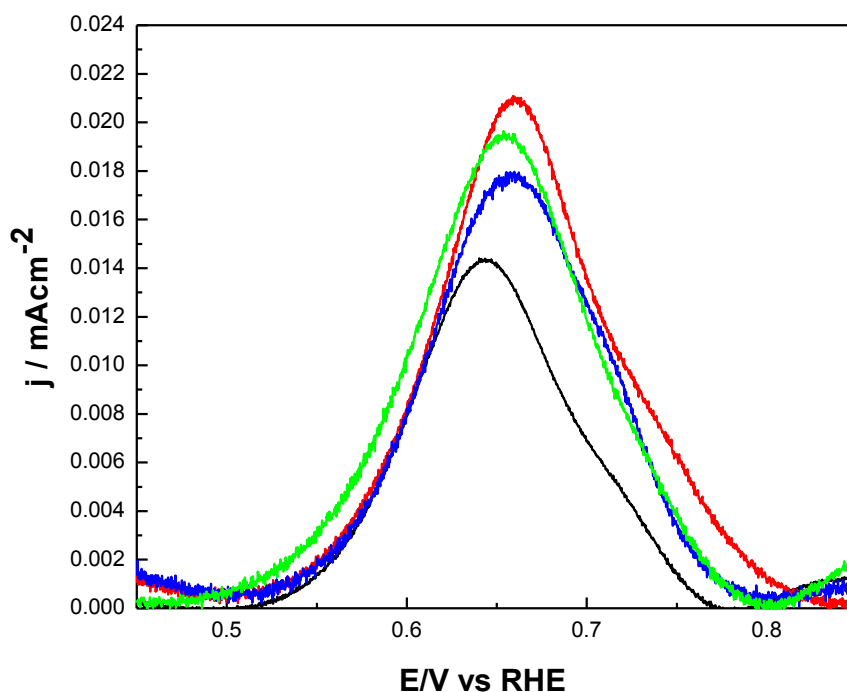


Fig. 3.24- Voltametría de *stripping* anódico de metanol para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B) en negro, rojo, azul y verde respectivamente.

Posteriormente se realizaron estudios de stripping anódico de metanol sobre Pt/C, PtRu/C, PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B). Los mismos se realizaron a

0.01V/s en ácido sulfúrico 1M en atmósfera inerte luego de una cronoamperometría en metanol 0.1M / ácido sulfúrico 1M a 0.25 V durante 10 minutos y posterior lavado con el electrolito soporte al mismo potencial durante 15 minutos. En la figura 3.24 se muestran los picos de oxidación de metanol para las diferentes aleaciones obtenidos a partir del stripping anódico

Los resultados obtenidos muestran un factor de recubrimiento, θ , que cubre entre 0.50 y 0.59 para todos los catalizadores con un ΔG de adsorción de metanol de aproximadamente $-22.90 \text{ KJ mol}^{-1}$ bajo la hipótesis de la isoterma de Langmuir al potencial estudiado.

A partir del perfil voltamperométrico podemos observar que los cuatro catalizadores poseen un perfil similar, con la presencia de un pico a 0.65, 0.67, 0.71 y 0.66 V para Pt/C, PtRu/C, PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B) respectivamente y un pequeño pre pico a 0.72, 0.75 y 0.77 V para Pt/C, PtRu/C y PtMo/C (B) respectivamente. Sin embargo es de destacar que PtRuMo/C (B) es el único catalizador que presenta un sólo pico.

Dado los resultados obtenidos podríamos pensar que a nivel morfológico los cuatro catalizadores poseen una superficie comparable frente a la oxidación de metanol, variando levemente para el caso del catalizador ternario, lo que quedaría evidenciado con la ausencia del pre pico. La presencia del pre-pico sobre sustratos nobles de rugosidad unidad vienen asociados frecuentemente a la co-adsorción de especies CO_{ads} y OH_{ads} formando islas, las cuales mantienen una configuración de adyacencia entre cada una de ellas, esto es, islas menores de la misma especie.

Como se mencionó anteriormente se realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para las cuatro aleaciones antes mencionadas.

Todos los espectros de impedancia fueron obtenidos en un rango de frecuencia entre 100kHz and 50mHz con 20 puntos por década. La amplitud de la señal de potencial sinusoidal fue de 0.010 V en todos los casos.

A partir de los datos obtenidos se graficaron los diagramas de Nyquist y Bode para a cada potencial estudiado: 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65V. Los diagramas obtenidos se ajustaron con a diferentes circuitos eléctricos equivalentes utilizando el programa ZView.

Para potenciales menores a 0.55 V los diagramas se ajustan con un modelo de Randles. A 0.60 y 0.65 V el circuito eléctrico equivalente incorpora un elemento inductivo asociado a la oxidación de COOH a CO₂ y la resultante liberación de sitios activos (Figura 3.25). [58-60] Así, la primera rama contiene una componente típica de los sistemas electroquímicos caracterizados por una resistencia y un término capacitivo, más bien asociado a un CPE (Constant Phase Element). Esta rama responde a un proceso de transferencia de carga con intermediarios que pueden estar adsorbidos o no. Si hay un componente adsorbido no existen cambios aparentes en el valor de recubrimiento θ alcanzado. Por otro lado, el segundo semicírculo muestra la rama RL, la que si realmente establece un cambio en el valor de θ alcanzado a lo largo del proceso. Este cambio de θ viene asociado a la reactivación de la superficie por eliminación de venenos catalíticos o por liberación de centros activos de reacción.

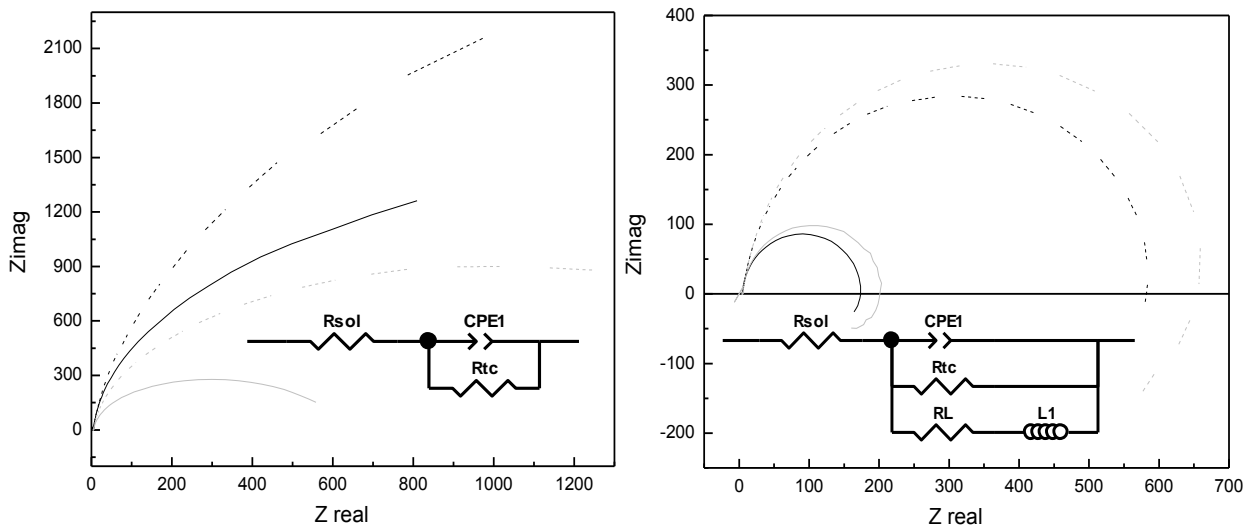


Fig. 3.25- Diagrama de Nyquist para datos experimentales de Pt/C y PtMo/C (B) (izquierda) a 0.50 V (en negro línea continua y punteada respectivamente) y 0.55 V (en gris línea continua y punteada respectivamente); (derecha) 0.60 (en negro línea continua y punteada respectivamente) y 0.65 V (en gris línea continua y punteada respectivamente) para la oxidación de CH₃OH 0.1 M / H₂SO₄ 1M.

Como se muestra en la figura 3.25, los modelos utilizados poseen un CPE para modelar la capacidad de la doble capa [59-60]. Por lo tanto se utilizó el método de Sluyters-Rehbach [61] para calcular la capacidad de la doble capa a partir del CPE:

$$Q^{-1} = C_{dl}^{1-\alpha} [R_{sol}^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{\alpha} \quad \text{Ec. (3.35)}$$

Donde Q es el valor del CPE, C_{dl} es la capacidad de la doble capa, R sol la resistencia de la solución y R_{tc} la resistencia a la transferencia de carga. Para α igual a 1 el CPE representa un comportamiento resistivo y para α igual a 0 un comportamiento netamente capacitivo.

Pt/C						
E/V	R_{sol}	R_{tc}	CPE	1- α	C_{dl}	L
400	3.646	28915	0.001614	0.955	0.00127	
450	3.614	13295	0.001648	0.955	0.00130	
500	3.682	3108	0.001798	0.955	0.00142	
550	4.444	597.3	0.001815	0.955	0.00145	
600	3.828	176.2	0.001782	0.968	0.00151	1664
650	4.753	206.8	0.001639	0.968	0.00140	1086

PtRu/C						
E/V	R_{sol}	R_{tc}	CPE	1- α	C_{dl}	L
400	3.448	17200	0.001398	0.96128	0.00113	
450	3.412	11663	0.00112	0.96282	0.00090	
500	3.643	3799	0.001253	0.959	0.00100	
550	4.051	879.3	0.001294	0.965	0.00107	
600	3.936	497.7	0.001269	0.955	0.00099	2253
650	4.263	673.3	0.001147	0.935	0.00079	1064

Tabla 3.11.- (arriba) y 3.12 (abajo) - Se tabulan los resultados para Pt/C y PtRu/C obtenidos por ajuste de los modelos correspondientes a cada potencial y el valor obtenido de la Capacidad de la doble capa (C_{dl}) en Faradios, las resistencias en ohm y las inductancias en Henrios.

En las tablas 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se muestran los resultados obtenidos utilizando en programa ZView mediante el ajuste de los modelos antes mencionados. Se tabula 1- α ya que es el valor que devuelve el programa. También se detalla el valor de la capacidad de la doble capa calculada a partir de la ecuación 3.35.

PtMo/C (B)						
E/V	R _{sol}	R _{tc}	CPE	1- α	C _{dl}	L
400	3.871	> 30000	0.000844	0.938	0.00058	
450	3.712	19843	0.001021	0.94649	0.00074	
500	3.646	7216	0.001098	0.94548	0.00080	
550	3.756	1980	0.001169	0.94557	0.00086	
600	4.521	619	0.001119	0.945	0.00082	5500
650	4.537	739.4	0.001037	0.94	0.00074	2970

PtRuMo/C (B)						
E/V	R _{sol}	R _{tc}	CPE	1- α	C _{dl}	L
400	3.718	> 30000	0.001415	0.94707	0.00106	
450	3.625	50680	0.001529	0.955	0.00120	
500	3.621	7060	0.001692	0.955	0.00133	
550	3.651	1225	0.001834	0.959	0.00150	
600	3.609	352.8	0.001851	0.949	0.00141	2232
650	4.014	497.9	0.001593	0.905	0.00094	686

Tabla 3.13.- (arriba) y 3.14 (abajo) - Se tabulan los resultados para PtMo/C (B) y PtRuMo/C (B) obtenidos por ajuste de los modelos correspondientes a cada potencial y el valor obtenido de la Capacidad de la doble capa (C_{dl}) en Faradios las resistencias en ohm y las inductancias en Henrios.

Con el fin de comparar el desempeño electrocatalítico de los diferentes catalizadores frente a la oxidación de metanol independizándose del área, se calcularon las constantes de tiempo asociadas a los dos procesos a bajos y altos potenciales. En realidad el cálculo de la verdadera área del electrodo en estos sistemas puede llevar a complicaciones que no siempre nos permiten arribar al problema real del área efectiva del electrodo. De hecho el área de acción electrocatalítica para el metanol no será igual que para el monóxido de carbono, ya que el metanol no se adsorbe al rutenio ni al molibdeno como si lo hace el monóxido, además los intermediarios adsorbidos no coinciden ya que ocupan diferentes sitios activos. Para evitar falta de coincidencias entre los métodos de relevamiento de áreas en electroquímica, el cálculo de las constantes de tiempo resultan útiles para arribar a comparar velocidades de reacción.

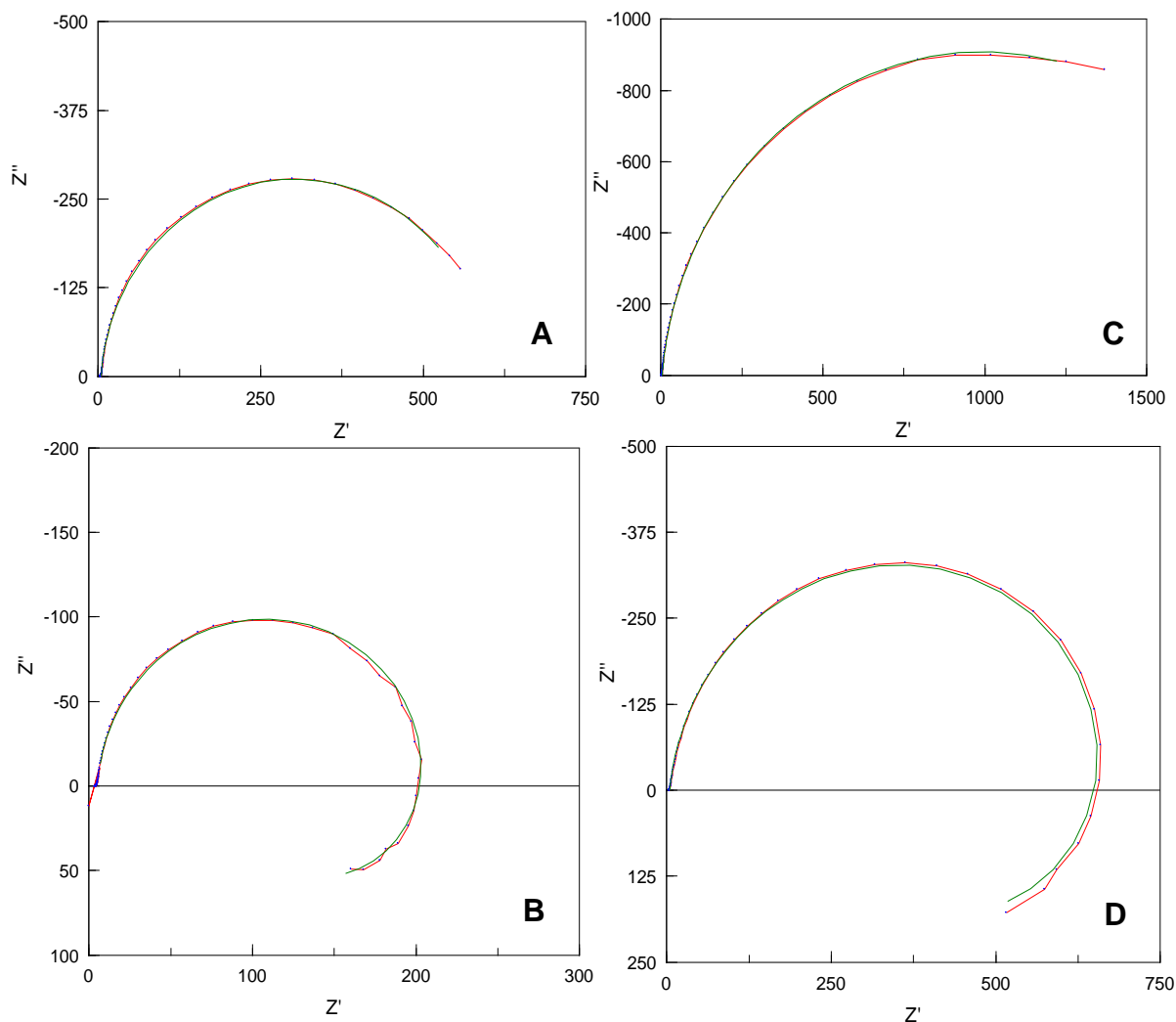


Fig. 3.26- Diagrama de Nyquist para Pt/C a (A) 0.55 V y (B) 0.65 V y PtMo/C a (A) 0.55 V y (B) 0.65 V con la curva de ajuste en verde. Los porcentaje de error de los valores de los elementos es de 0.3 a 0.9 % para la resistencia de la solución y el CPE a todos los potenciales. La resistencia a la transferencia de carga tiene un error asociado de entre 0.9 y 2.0 % a todos los potenciales en todos los catalizadores. El elemento inductor y la resistencia asociada a este elemento (a potenciales de 0.60 y 0.65 V) poseen un error mayor, esta rama del circuito tiene un error de entre el 10 y el 15 %

Se observan dos comportamientos diferentes, uno para bajos potenciales (0.40-0.55 V) y otro para altos potenciales (0.60-0.65). A bajos potenciales se observa una sola constante de tiempo (τ_{metoh}), mientras que a altos potenciales se observan dos (τ_{metoh} y τ_{co}). Se consideran ambas constantes independientes y asociadas al paso determinante del mecanismo de la reacción de electrooxidación de metanol.

Como fue descrito por Armstrong [62], τ , es una constante de tiempo que mide cuán rápido el recubrimiento θ se relaja a su nuevo valor luego de que el

potencial cambia. Cuando se tienen reacciones con varios pasos (como la de electrooxidación de metanol) el significado no es tan directo, sin embargo se asocia claramente con las constante de tiempo de cada una de las ramas de los circuitos equivalentes por separado. [63]

En nuestro caso las constantes de tiempo quedan determinadas como:

$$\tau_{\text{metoh}} = C_{\text{dl}} R_{\text{tc}} \quad \text{Ec. (3.36)}$$

Y

$$\tau_{\text{CO}} = L/R_L \quad \text{Ec. (3.37)}$$

La primera constante (τ_{metoh}) estaría relacionada con la reacción de deshidrogenación del metanol y la segunda (τ_{CO}) con la oxidación de CO_{ads} o COOH_{ads} a CO_2 . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.15.

En el rango de potencial de 0.40-0.55V se observa que al aumentar el potencial, disminuye τ_{metoh} , lo que se asocia con un aumento de la velocidad de la reacción. A 0.40V el valor de dicha constante para PtRu/C es menor en comparación a las otras aleaciones (19.40 s). PtMo/C y PtRuMo/C presenta a 0.40V un τ_{metoh} mayor a 500 s, mientras que sobre Pt/C vale 36.65 s. Estos valores de constante de tiempo se podrían relacionar con el potencial de inicio de la reacción, concluyendo que sobre PtRu/C la reacción comienza antes. Sin embargo, podría deberse también a la oxidación de Ru y no a la de metanol, ya que esto se confirma con los transitorios de corriente donde la densidad de carga para la aleación PtRu/C en el electrolito soporte a 0.40 y 0.45 V es diferente de cero. Por otro lado cuando se realiza el mismo estudio pero en metanol, la densidad de carga obtenida (corregida por el valor obtenido en el electrolito soporte) no es mucho mayor a la de las otras aleaciones.

A 0.45V el τ_{metoh} de PtRuMo/C es mucho mayor que el τ presentado por las otras aleaciones, esto se justifica por la menor cantidad de Pt presente en la aleación ya que el metanol se deshidrogena sobre los sitios activos del Pt. A 0.50 V las tres aleaciones que poseen mayor cantidad de Pt, poseen valores de constante de tiempo similares.

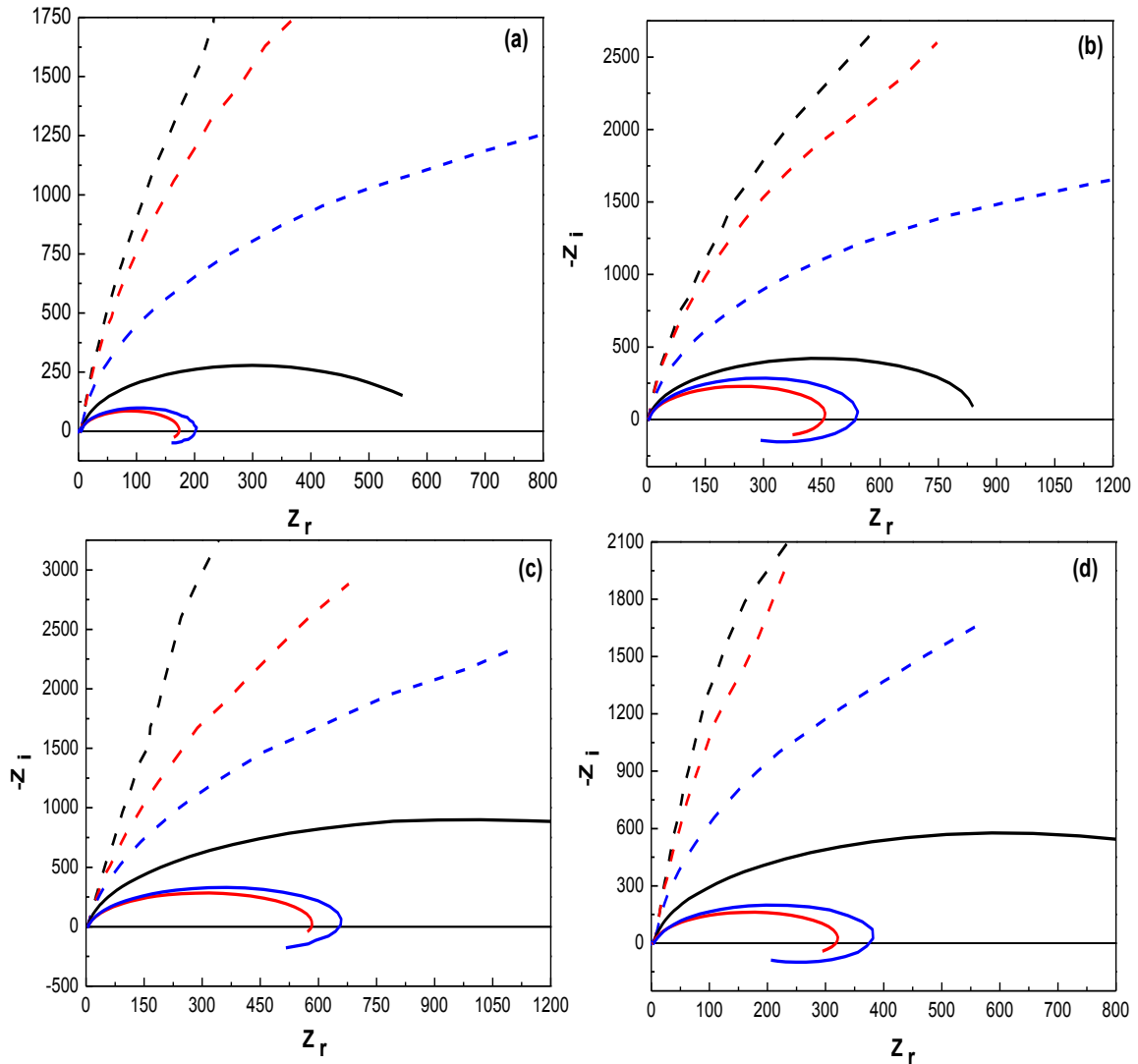


Fig. 3.27- Diagramas de Nyquist para (a) Pt/C, (b) PtRu/C, (c) PtMo/C (B) y (d) PtRuMo/C (B) a 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60 y 0.65 en línea negra punteada, roja punteada, azul punteada, negra sólida, roja sólida y azul sólida respectivamente.

E/V	Pt		PtRu		PtMo		PtRuMo	
	τ_{metoh}	τ_{CO}	τ_{metoh}	τ_{CO}	τ_{metoh}	τ_{CO}	τ_{metoh}	τ_{CO}
0.40	36.65		19.40		>500		>500	
0.45	17.21		10.54		14.79		60.66	
0.50	4.41		3.78		5.76		9.40	
0.55	0.86		0.94		1.69		1.81	
0.60	0.27	9.62	0.49	7.91	0.51	12.36	0.50	6.50
0.65	0.29	8.12	0.53	4.01	0.54	7.43	0.47	3.30

Tabla 3.15- Valores de τ_{metoh} y τ_{CO} para cada aleación a diferentes potenciales.

Entre 0.60-0.65V el τ_{CO} es mayor que el τ_{metoh} , esto indicaría que es más difícil oxidar el CO_{ads} o COOH_{ads} a CO_2 que deshidrogenar metanol. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante el estudio de las pendientes de Tafel: el paso determinante de la velocidad (ya sea químico o electroquímico) está relacionado con la desorción oxidativa del CO_{ads} o COOH_{ads} .

Importantes resultados se observan a 0.65 V, ya que el τ_{CO} sobre PtRuMo/C es la mitad que la obtenido sobre Pt/C y es el menor de los cuatro.

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que el Mo tendría un efecto electrónico sobre el platino y esto facilitaría la oxidación de CO_{ads} o COOH_{ads} a CO_2 a potenciales cercanos 0.65V.

En conclusión, la aleación PtRuMo/C (B) es la que presenta mejor actividad electrocatalítica frente a la oxidación de metanol con una relación atómica de 1:1:0.5. Los resultados obtenidos en las voltamperometrías cíclicas en metanol y en los *stripping* anódicos de CO demuestran que el efecto de la adición de molibdeno a catalizadores de platino induciría un efecto mayormente electrónico. Es importante destacar que no se observan cambios morfológicos significativos por la adición del metal.

Por lo tanto, la adición de Mo induciría una disminución de la población electrónica de los orbitales 5 d del platino lo que originaría, según estudios de E. Ticianelli [64-65] una disminución del efecto de retro-donación desde el platino hacia los orbitales $4 \pi^*$ del CO favoreciendo la desorción oxidativa. Por otro lado, las etapas iniciales de deshidrogenación del metanol adsorbido no se ven favorecidas por la presencia de Mo ya que el mismo se da sobre sitios activos de platino.

Referencias

- [1].- Tesis doctoral. Verónica Díaz. Tutor: Fernando Zinola. 2010, Facultad de Química, UdeLaR.
- [2].- V. Díaz, J.O. Zerbino, M.E. Martins, M.G. Sustersic, C.F. Zinola. *Catalytic effects produced by cathodisation of platinum electrodes in sulphuric solutions*. International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008) 3502-3505.
- [3].- V. Díaz, C. F. Zinola *Catalytic effects on methanol oxidation produced by cathodization of platinum electrodes*. Journal of Colloid and Interface Science, 313 (2007) 232-247.
- [4].- V. Díaz, S. Real, E. Téliz, C.F. Zinola, M.E. Martins. *New experimental evidence on the formation of platinum superactive sites in an electrochemical environment*. International Journal of Hydrogen Energy, 34 (2009) 3519-3530.
- [5].- E. Teliz, V. Díaz, R. Faccio, A. W. Mombrú, C. F. Zinola. *The Electrochemical Development of Pt(111) Stepped Surfaces and Its Influence on Methanol Electrooxidation*. International Journal of Electrochemistry; Electrocatalysis: Fundamental and Applications (2011).
- [6].- <http://www.unalmed.edu.co/~cpgarcia/Defectos1.pdf>. *Defectos e imperfecciones cristalinas*.
- [7].- P. Dip-Segovia. Escuela de Postgrado, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Universidad de Chile.
- [8].- *Electrocatalysis. Computational, experimental, and industrial aspects*. Editor: Carlos Fernando Zinola. 2010. Taylor and Francis Group. Surfactant science series. Volumen 149.
- [9].- K. Stephan and H. Vogt. *A model for correlating mass transfer data at gas evolving electrodes*. Electrochimica Acta, 24 (1979) 11–18.
- [10].- H. Vogt. *Mechanisms of mass transfer of dissolved gas from a gas-evolving electrode and their effect on mass transfer coefficient and concentration overpotencial*. Journal of applied electrochemistry, 19 (1989) 713-719.
- [11].- Fuel Cell Catalysis A Surface Science Approach. Edited by Marc T. M. Koper. 2009 Jhon Wiley & Sons. Capitulo 6, *Mechanisms of the oxidation of*

carbón monoxide and small organic molecules at metal electrodes. Marc T. M. Koper, Stanley C. S. Lai, Enrique Herrero.

[12].- E. Herrero, K. Franaszczuk, A. Wieckowski. *Electrochemistry of Methanol at Low Index Crystal Planes of Platinum: An Integrated Voltammetric and Chronoamperometric Study.* *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 5074–5083.

[13].- Marc Theodorus María Kopera y Gonzalo García. *Oxidación de monóxido de carbono sobre electrodos monocristalinos de platino en medio alcalino. Comprendiendo la catálisis en las celdas de combustible de baja temperatura.* *An. Quím.*, 106 (2010) 22–29.

[14].- N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen. *Cooxidation on stepped Pt [n(111)x(111)] electrodes.* *J. Electroanal. Chem.* 487 (2000) 37-44.

[15].- N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen. *Role of crystalline defects in electrocatalysis: mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes.* *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 12938-12947.

[16].- Tesis doctoral. Silvana Martinez. Tutor: Fernando Zinola. 2009, Facultad de Química, UdelaR.

[17].- Molybdenum: Characteristics, Production and Applications. Editors: Matías Ortiz and Thiago Herrera. 2012. Nova Science Publishers. *Electrocatalysis of Molybdenum-Containing Substrates for Fuel Cell Applications.* A. Camargo, M. Corengia, V. Díaz, S. Martínez, E. Téliz, C.F. Zinola

[18].- Huanqiao Li, Gongquan Sun, Lei Cao, Luhua Jiang, Qin Xin. *Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation.* *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6622–6629.

[19].- Liang Ma, Changpeng Liu, Jianhui Liao, Tianhong Lu, Wei Xing, Jiujun Zhang. *High activity PtRu/C catalysts synthesized by a modified impregnation method for methanol electro-oxidation.* *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 7274–7279.

[20].- Gang Wu, Li Li, Bo-Qing Xu. *Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation.* *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 1-10.

- [21].- Weimin Chen, Gongquan Sun, Zhenxing Liang, Qing Mao, Huanqiao Li, Guoxiong Wang, Qin Xin, Hyuk Chang, Chanho Pak, Doyoung Seung. *The stability of a PtRu/C electrocatalyst at anode potentials in a direct methanol fuel cell*. Journal of Power Sources, 160 (2006) 933–939.
- [22].- Jun-Hong Ma, Yuan-Yuan Feng, Jie Yu, Dan Zhao, An-Jie Wang, Bo-Qing Xu. *Promotion by hydrous ruthenium oxide of platinum for methanol electro-oxidation*. Journal of Catalysis, 275 (2010) 34–44.
- [23].- Jon C. Davies, Brian E. Hayden, David J. Pegg, Michael E. Rendall. *The electro-oxidation of carbon monoxide on ruthenium modified Pt(111)*. Surface Science, 496 (2002) 110–120.
- [24].- F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J.M. Campiña, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu. *CO monolayer oxidation on stepped Pt(S) [(n - 1)(1 0 0) × (1 1 0)] surfaces*. Electrochimica Acta, 54 (2009) 4459-4466.
- [25].- J. Solla-Gullón, F.J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J.M. Feliu, A. Aldaz. *CO monolayer oxidation on semi-spherical and preferentially oriented (1 0 0) and (1 1 1) platinum nanoparticles*. Electrochemistry Communications, 8 (2006) 189-194.
- [26].- J. Souza-Garcia, V. Climent, J.M. Feliu. *Voltammetric characterization of stepped platinum single crystal surfaces vicinal to the (1 1 0) pole*. Electrochemistry Communications, 11 (2009) 1515-1518.
- [27].- Lin gan, Hong-da du, Bao-hua li, Fei-yu kang. *The effect of particle size on the interaction of Pt catalyst particles with a carbon black support*. New Carbon Materials, 25 (2010) 53-59.
- [028].- Frédéric Maillard, Elena R. Savinova, Ulrich Stimming. *CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 599 (2007) 221-232.
- [29].- Zhuang Xu, Huamin Zhang, Hexiang Zhong, Qihong Lu, Yunfeng Wang, Dangsheng Su. *Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells*. Applied Catalysis B: Environmental, 111–112 (2012) 264-270.
- [30].- Sanjeev Mukerjee, James McBreen. *Effect of particle size on the electrocatalysis by carbon-supported Pt electrocatalysts: an in situ XAS investigation*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 448 (1998) 163-171.

- [31].- C.H. Cheng, K. Malek, P.C. Sui, N. Djilali. *Effect of Pt nano-particle size on the microstructure of PEM fuel cell catalyst layers: Insights from molecular dynamics simulations*. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1588-1597.
- [32].- T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen. *Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 382 (1995) 65-72.
- [33].- J.S. Spendelow, P.K. Babu, A. Wieckowski. *Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium*. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9 (2005) 37-48.
- [34].- A Kabbabi, R Faure, R Durand, B Beden, F Hahn, J.-M Leger, C Lamy. *In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum–ruthenium bulk alloy electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 444 (1998) 41-53.
- [35].- S.H. Bonilla, C.F. Zinola, J. Rodríguez, V. Díaz, M. Ohanian, S. Martínez, B.F. Giannetti. *Catalytic effects of ruthenium and osmium spontaneous deposition on platinum surfaces toward methanol oxidation*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288 (2005) 377-386.
- [36].- C. Roth, A.J. Papworth, I. Hussain, R.J. Nichols, D.J. Schiffrin. *A Pt/Ru nanoparticulate system to study the bifunctional mechanism of electrocatalysis*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 581 (2005) 79-85.
- [37].- S.T. Kuk, A. Wieckowski. *Methanol electrooxidation on platinum spontaneously deposited on unsupported and carbon-supported ruthenium nanoparticles*. *Journal of Power Sources*, 141 (2005) 1-7.
- [38].- L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Lamy. *On the structure effects of bimetallic PtRu electrocatalysts towards methanol oxidation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 554–555 (2003) 407-415.
- [39].- J.M. Jaksic, Lj. Vracar, S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, N.V. Krstajic, M.M. Jaksic. *Structural effects on kinetic properties for hydrogen electrode reactions and CO tolerance along Mo–Pt phase diagram*. *Surface Science*, 598 (2005) 156–173.
- [40].- Luis G. S. Pereira, Valdecir A. Paganin, Edson A. Ticianelli. *Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell*. *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 1992-1998.

- [41].- N.R. Elezovi, Lj.M. Gaji Krstaji, Lj.M. Vracar, N.V. Krstajic. *Effect of chemisorbed CO on MoOxPt/C electrode on the kinetics of hydrogen oxidation reaction*. International journal of hydrogen energy, 35 (2010) 12878-12887.
- [42].- Jung-Ho Wee, Kwan-Young Lee. *Overview of the development of CO-tolerant anode electrocatalysts for proton-exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 157 (2006) 128–135.
- [43].- A. Lima, C. Coutanceau, J.M. Leger, C. Lamy. *Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation*. Journal of Applied Electrochemistry, 31 (2001) 379-386.
- [44].- Z.H. Zhou, W.S. Li, Z. Fu, X.D. Xiang. *Carbon nanotube-supported Pt-HxMoO3 as electrocatalyst for methanol oxidation*. International journal of hydrogen energy, 35 (2010) 936 – 941.
- [45].- E. Antolini. *Platinum-based ternary catalyst for low temperature fuel cells. Part I. Preparation methods and structural characteristics*. Applly Catalysis B, 74 (2007) 324-336.
- [46].- V. Mehta, J. S. Cooper. *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 114 (2003) 32-53.
- [47].- S. Pasupathi, V. Tricoli. *Effect of third metal on the electrocatalytic activity of PtRu/Vulcan for methanol electro-oxidation*. Journal of Solid State Electrochemistry, 12 (2008) 1093-1100.
- [48].- A. Bauer, E. L. Gyenge, C. W. Oloman. *Direct methanol fuel cell with extended reaction zone anode: PtRu and PtRuMo supported on graphite felt*. Journal of Power Sources, 167 (2007) 281-287.
- [49].- D. C. Papageorgopoulos, M. Keijzer, F. A. de Bruijn. *The inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu carbon supported electrocatalysts in the quest for improved CO tolerant PEMFC anodes*. Electrochimica Acta, 48 (2002) 197-204.
- [50].- S. C. S. Lai, N. P. Lebedeva, T. H. M. Housmans and M. T. M. Koper. *Mechanisms of Carbon Monoxide and Methanol Oxidation at Single-crystal Electrodes*. Topics in Catalysis, 46 (2007) 320-333.
- [51].- Gilman S. *The Mechanism of Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol on Platinum. II. The “Reactant-Pair” Mechanism for*

Electrochemical Oxidation of Carbon Monoxide and Methanol. *J Phys Chem*, 68 (1964) 70-80.

[52].- Santos E, Leiva EPM, Vielstich W. *CO adsorbate on Pt(111) single crystal surfaces*. *Electrochim Acta*, 36 (1991) 555-561.

[53].- Herrero E, Feliu JM, Blais S, Radovic-Hrapovic Z, Jerkiewicz G. *Temperature Dependence of CO Chemisorption and Its Oxidative Desorption on the Pt(111) Electrode*. *Langmuir*, 16 (2000) 4779-4783.

[54].- L. Palaikis, D. Zurawski, M. Hourani and A. Wieckowski. *Surface Electrochemistry of Carbon Monoxide Adsorbed from Electrolytic Solutions at Single Crystal Surfaces of Pt(111) and Pt(100)*. *Surf. Sci.*, 199 (1988) 183.

[55].- N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu and R. A. van Santen. *Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111)*. *J. Electroanal. Chem.* 524–525 (2002) 242 – 251.

[56].- Snežana Lj. Gojković. *Mass transfer effect in electrochemical oxidation of methanol at platinum electrocatalysts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 573 (2004) 271-276.

[57].- *Electroquímica Fundamental*. C. F. Zinola. Montevideo: D.I.R.A.C., 1999.

[58].- Frode Seland, Reidar Tunold, David A. Harrington. *Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes*. *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3827–3840.

[59].- Wojciech Tokarz, Piotr Piela, Andrzej Czerwiński. *Analysis of the influence of rhodium addition to platinum on its activity towards methanol electrooxidation by EIS*. *J Solid State Electrochem* 14 (2010) 515–521.

[60].- Tobias Schulz, Christian Weinmüller, Majid Nabavi, Dimos Poulikakos. *Electrochemical impedance spectroscopy analysis of a thin polymer film-based micro-direct methanol fuel cell*. *Journal of Power Sources* 195 (2010) 7548–7558.

[61].- G J brug, A L G Van den Eeden, M Sluyters-Rehbach and J H Sluyters. *The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element*. *J Electroanal Chem*, 176 (1984) 275-295.

[62].- R. D. Armstrong and M. Henderson, *J. electroanal. Chem.* 39 (1972) 81; R. D. Armstrong, R. E. Firman and H. R. Thirsk, *Faraday Disc. Chem. Soc. Lond.* 56 (1973) 244.

[63].- D. A. Harrington and B. E. Conway. *ac Impedance of faradaic reactions involving electrosorbed intermediates -I. kinetic theory.* *Electrochimica Acta*, 32 (1987) 1703–1712.

[64].- Elisabete I. Santiago, Giuseppe A. Camara, Edson A. Ticianelli. *CO tolerance on PtMo/C electrocatalysts prepared by the formic acid method.* *Electrochimica Acta.* 48 (2003) 3527-3534.

[65].- Luis Gustavo S. Pereira, Valdecir A. Paganin, Edson A. Ticianelli. *Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell.* *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 1992–1998.

CONCLUSIÓN

4- CONCLUSIONES

- Se optimizó el método de síntesis de catalizadores binarios y ternarios mediante reducción química mediante la adición de una activación electroquímica (catodización potenciostática) en zona neta de desprendimiento de hidrógeno. La nueva superficie lograda se logró estabilizar por medio de métodos potenciodinámicos entre 0.05 y 1.50 V a 0.1 Vs^{-1} .
- Se observó que la catodización potenciostática genera una superficie con mayor actividad electrocatalítica debido a la mayor presencia de escalones y esquinas que aumenta la velocidad de formación de COOH_{ads} .
- Se realizaron curvas de polarización lineal para la electrooxidación de los combustibles estudiados en las nuevas aleaciones obteniéndose actividades similares con aleaciones binarias y ternarias conteniendo molibdeno y con menor carga superficial de platino, esto es, menor al 50% masa con respecto al catalizador de Pt/C.
- Se observó que el efecto de transferencia de masa era notable para la electrooxidación de metanol sobre las superficies electrocatalizadoras de aleaciones binarias y ternarias por lo que las curvas de polarización lineal se realizaron con electrodo de disco rotante. El estudio de estas curvas a diferentes velocidades de rotación permitió lograr un control de transferencia de carga pura eliminando el resto de las componentes. De esta manera se calcularon las verdaderas pendientes de Tafel para la electrooxidación de metanol.
- Los valores de las pendientes de Tafel para Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C fueron de 60 mV dec^{-1} , por lo que sobre estos tres catalizadores la electrooxidación de metanol ocurre a través de un mecanismo ECE (tanto la deshidrogenación del metanol como la desorción oxidativa del COOH_{ads} ocurren vía electroquímica), donde el paso químico es el paso determinante de la velocidad, a saber, la formación de COOH_{ads} .
- El catalizador PtRu/C presenta un valor de pendiente de Tafel de 120 mVdec^{-1} , por lo que el paso determinante de la velocidad estaría asociado a una primera transferencia monoelectrónica. En la región de potenciales estudiado, este paso respondería a la electrooxidación de COOH_{ads} o CO_{ads} hacia anhídrido carbónico.

- Los valores de las pendientes de Tafel calculadas a partir de las curvas de polarización lineal con y sin electrodo de disco rotante para Pt/C, PtMo/C y PtRuMo/C difieren en más de 0.020V, mientras que para PtRu/C el valor obtenido es el mismo. Es posible que en el primero de los casos como el *rds* implica una reacción química sin transferencia de carga con la co-participación de CO_{ads} y OH_{ads} , el control difusional sea más relevante. En el caso de PtRu/C, el *rds* de oxidación de metanol no se ve afectado en gran medida por la difusión de metanol, sino que está controlado principalmente por la transferencia de carga.
- A partir de los estudios de impedancia electroquímica potenciostática se observan dos perfiles de diferentes de diagramas Nyquist por debajo y por encima de 0.55 V. Por debajo de 0.55 V se observa un circuito de Randles simple con una constante de tiempo asociada a la deshidrogenación de metanol mientras que en la segunda región se observa además, un comportamiento pseudo-inductivo con una segunda constante de tiempo asociada a la liberación de sitios activos para posteriores actos de reacción.
- El efecto de la adición de molibdeno a catalizadores soportados en carbono en base platino se atribuye principalmente a un efecto electrónico, efecto que se observa claramente en los estudios de voltamperometría de stripping anódico de monóxido de carbono. Esto permite sustituir paulatinamente la masa superficial de platino y disminuir los costos de elaboración de los catalizadores industriales.
- Por otro lado, las etapas iniciales de deshidrogenación de metanol adsorbido no se ven favorecidos por la presencia de molibdeno pues éste no logra adsorber dichos estados intermedios.
- El efecto del rutenio es favorecer la descarga del agua en especies hidroxiladas capaces de favorecer el mecanismo bifuncional de Langmuir-Hinshelwood frente a los otros.
- La fabricación de aleaciones binarias y ternarias mejora el desempeño de catalizadores anódicos frente a la oxidación de metanol y la tolerancia al monóxido de carbono en una celda de combustible.

PROYECCIONES A FUTURO

El estudio de nuevas superficies electrocatalizadoras para su uso tanto en celdas de combustible como en dispositivos generadores de energía como baterías o supercapacitores constituye uno de los mayores retos en estos días. Esto se debe principalmente a las necesidades de mejoras de eficiencias energéticas (faradaicas y de potencia) y las nuevas posibilidades que ofrecen los métodos electroquímicos de optimizar la distribución de los centros activos y de seleccionar los adecuados para los materiales mejores en el desarrollo de procesos electrocatalíticos que permiten convertir la energía química en eléctrica.

Desde mediados del año 2000 nuestro Laboratorio se ha abocado al desarrollo de nuevos métodos electroquímicos de optimización de tanto la cristalinidad como la rugosidad de los materiales dispersos de forma de lograr nuevas superficies controladas para tanto los aspectos de corrosión como de conversión de energía. En ese sentido, queda aún mucho trabajo por realizar ya que la incorporación del método denominado “catodización” luego de la reducción química clásica ha permitido mejorar notablemente la eficiencia faradaica de los catalizadores. Además el uso de molibdeno como sustitutivo del platino frente a su acción electrónica en el catalizador permitirá bajar los costos en la fabricación de los ánodos de las celdas de combustible. Eso trae aparejado el estudio posterior de tungsteno y vanadio como posibles materiales de mejor o similar desempeño electrocatalítico para la construcción de aleaciones binarias y ternarias en base platino.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES

Se presenta a continuación las publicaciones en revistas internacionales y el capítulo de libro en los que se han publicado diversos resultados derivados de la tesis. También se mencionan las presentaciones que he realizado en eventos científicos.

Publicaciones

- i. E. Téliz, V. Díaz, I. Pérez, M. Corengia and Zinola C.F. “Carbon supported Pt, Ru and Mo catalysts for methanol electrooxidation”. International Journal of Hydrogen Energy. Jan. 2012. In press.
- ii. E. Teliz, V. Diaz, R. Faccio, A.W.Mombro, and C.F. Zinola. “The Electrochemical Development of Pt(111) Stepped Surfaces and Its Influence on Methanol Electrooxidation”. International Journal of Electrochemistry. May 2011.
- iii. A. Camargo, M. Corengia, V. Díaz, S. Martínez, E. Téliz, C.F. Zinola. Molybdenum: Characteristics, Production and Applications: Electrocatalysis of Molybdenum-Containing Substrates for Fuel Cell Applications, **Editors:** Matías Ortiz and Thiago Herrera. In press. 2011

Publicaciones en anales de eventos

- i. Téliz E., Díaz V., Pérez I., y Zinola C.F. “Electrocatalisis de la oxidación de metanol en aleaciones binarias PtMo/C”. SIBAE 2012. Actas de congreso.
- ii. Pérez I., Díaz V., Téliz E., Corengia M. and Zinola C.F. “Carbon supported Pt, Ru and Mo catalysts for methanol oxidation”. HYFUSEN 2011. Actas de congreso.

Presentaciones

- i. Pérez I., Díaz V., Téliz E., Corengia M. and Zinola C.F. “Carbon supported pt, ru and mo catalysts for methanol oxidation”. 4º Congreso Nacional - 3º Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y fuentes sustentables de energía, HYFUSEN. Mar del Plata, Argentina. 6 - 9 de junio de 2011. Presentación tipo póster.
- ii. Téliz E., Pérez I., Díaz V. y Zinola C.F. “Síntesis, caracterización y desempeño de aleaciones soportadas en carbono frente a la

electrooxidación de metanol” Encuentro Nacional de Química, ENAQUI. Montevideo, Uruguay. 24 – 26 de Octubre de 2011. Presentación tipo póster.

- iii. Pérez I., Téliz E. y Zinola C.F. “Determinación del área real efectiva en superficies rugosas de electrodos metálicos soportados en carbono” Encuentro Nacional de Química, ENAQUI. Montevideo, Uruguay. 24 – 26 de Octubre de 2011. Presentación tipo póster.
- iv. Téliz E., Díaz V., Pérez I., y Zinola C.F. “Electrocatalisis de la oxidación de metanol en aleaciones binarias PtMo/C”. XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, SIBAE. Fortaleza, Brasil. 25 al 30 de marzo de 2012. Presentación tipo Oral.