



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis de Doctor en Química

**Desarrollo de catalizadores bimetálicos para la  
electrooxidación de metanol**

Juan Manuel Sieben

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2008





UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis de Doctor en Química

**Desarrollo de catalizadores bimetálicos para la  
electrooxidación de metanol**

Juan Manuel Sieben

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2008



## PREFACIO

---

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 28 de Septiembre de 2004 y el 20 de Noviembre de 2008, bajo la dirección de los profesores Dra. Marta María Elena Duarte profesora asociada dedicación exclusiva del Departamento de Ingeniería Química y Dr. Julio César Bazán profesor consulto del Departamento de Química, ambos de la Universidad Nacional del Sur.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR  
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el .... / .... / ..... , mereciendo la calificación de .....(.....)



En primer lugar quisiera agradecer a la Dra. Marta M. E. Duarte y al Ing. Carlos E. Mayer por darme la posibilidad de realizar mi trabajo doctoral en el INIEC. De la misma forma hago extensivo el agradecimiento al CONICET y a la ANPCYT por las becas doctorales otorgadas.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Marta M.E. Duarte, al Dr. Julio C. Bazán y al Ing. Carlos E. Mayer por su guía, preocupación, comprensión, dedicación y calidez humana; puestos al servicio de mi persona durante el tiempo de desarrollo de este proyecto.

A la Ing. Susana Pilla por el apoyo y la ayuda incondicional en los comienzos de la investigación, por su calidez humana y su comprensión.

Gracias a Marta Duarte, Carlos Mayer, Susana Pilla y María Florencia García por dejarme compartir y conformar un excelente grupo humano y de trabajo, por todos los mates, viajes, comidas y buenos momentos compartidos.

A mis compañeros del subsuelo: Flor, Ivana, Daniel y Andrea. Gracias por todas las buenas charlas, las bromas y las cervezas compartidas.

También quisiera agradecer a todos los demás integrantes del INIEC por su predisposición y buena onda.

A mis amigos, los de toda la vida, aquella banda que se formó en la Escuela Técnica de Puan y que todavía sigue unida a pesar del tiempo y la distancia; y los de acá, los que fui haciendo durante mi vida universitaria, que son pocos pero buenos.



*Esta tesis esta especialmente dedicada a mis viejos, Juan Carlos y María del Carmen, por todo su esfuerzo, voluntad y coraje, por su amor y apoyo incondicional. Ustedes son la razón de lo que soy, son mi guía y mi faro. Soy el reflejo de lo que ustedes me enseñaron, porque lo más importante no lo aprendí en la escuela o en un libro, sino de ustedes.*

*a mis hermanos, Guillermo, Marina y Agustín*

*a mi "abula", Felipa*

*a mis sobrinos, Guillermina y Mateo*

*a la memoria de mi abuelo Agustín y de mi tío*

*Ulpiano*



En química, como en todas las otras ramas de la ciencia, los conocimientos adquiridos son transitorios y su validez queda supeditada a la evaluación del tiempo.

Sólo el tiempo dirá si una teoría usada para describir un fenómeno natural permanecerá invariable, será modificada, o reemplazada por una mejor. Lo que conocemos hoy en día y damos por sentado puede ser que en un futuro no muy lejano sea olvidado. Esta constante evolución que sufre la ciencia va de la mano con la evolución del ser humano.

Esta tesis espera aportar una pequeña partícula, nanoscópica, capaz de “catalizar” la atenta mirada de aunque sea un solo lector. Si este objetivo es cumplido entonces me daré por satisfecho.



## RESUMEN

---

Durante el transcurso de este trabajo se estudió el comportamiento de catalizadores soportados de Pt y Pt-Ru sobre diferentes materiales de carbono en la electrooxidación de metanol. Los catalizadores fueron depositados a partir de soluciones acuosas diluidas en medio ácido sobre materiales de carbono utilizando diferentes técnicas de electrodeposición como por ejemplo, deposición por control de la carga total aplicada a potencial constante, ciclos sucesivos de pulsos de potencial, etc. Como sustratos para el catalizador se utilizaron materiales planos como carbono vítreo y grafito pirolítico altamente orientado y materiales estructurados como tela de grafito, fieltro de grafito y papel de fibras de carbono. Asimismo, estos materiales fueron sometidos a procesos de activación electroquímica para mejorar las propiedades de los depósitos metálicos. También, se estudió el efecto del agregado de una película de Nafion® 117 sobre la superficie de los electrodos soportados y la presencia de compuestos orgánicos en las soluciones utilizadas para la electrodeposición de los metales.

Se utilizaron catalizadores soportados de Pt y Pt-Ru de diferente composición para estudiar la cinética de oxidación de metanol. Se determinó que tanto la actividad catalítica como los parámetros cinéticos dependen de la composición del catalizador. La etapa determinante de la velocidad de reacción para la oxidación de metanol involucra la presencia de dos intermediarios adsorbidos ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). La presencia de una película de Nafion® 117 sobre la superficie del electrodo no



produce cambios en la cinética de la reacción, pero si en la actividad catalítica por bloqueo parcial de sitios superficiales activos.

Un aumento de la temperatura de trabajo produce una mejora en el rendimiento de los electrodos debido a una disminución en la energía de adsorción de los intermediarios más estables ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). La densidad de corriente de los electrodos aumenta con el aumento de la concentración de metanol entre 0,1 y 1 M y luego se vuelve independiente de la concentración del reactivo. La disminución del pH produce una merma en la actividad de oxidación de metanol por desplazamiento del equilibrio de formación de las especies oxigenadas.

La actividad catalítica de un electrodo soportado en la oxidación de metanol se encuentra influenciada fundamentalmente por las características del material utilizado como sustrato, del método de electrodeposición y de las características de los depósitos obtenidos.



## ABSTRACT

---

---

During the course of this work the behavior of different carbon supported Pt and Pt-Ru catalyst on the methanol electrooxidation was studied. The catalysts were deposited from diluted aqueous solutions in acid media on carbon materials using different electrodeposition techniques such as deposition by control of the total charge applied at constant potential, consecutive cycles of potential pulses, etc. Smooth materials as vitreous carbon and highly ordered pyrolytic graphite, and structured materials such as graphite cloth, graphite felt and carbon fiber paper were used as catalyst support. Furthermore, these materials were activated by the use of an electrochemical process to improve the properties of the metallic deposits. In addition, the presence of a Nafion® 117 film on the electrode surface and the organic additives in the electrodeposition solution were studied.

Supported Pt and Pt-Ru catalyst of different composition were used to study the methanol oxidation kinetics. The catalytic activity and the kinetic parameters depend on the catalyst composition. The rate determining step in the methanol oxidation reaction involves the presence of two adsorbed intermediaries ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  and  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). The presence of a Nafion® 117 film over the electrode surface produces an activity diminution in methanol oxidation by the partial blockade of some active surface sites; however, this does not affect the kinetic of the reaction.

An increase in the work temperature produces an improvement in the catalytic activity of the electrodes due to a diminution in the adsorption energy of the most stable intermediaries ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  and  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). The catalytic activity of the electrodes



increases with the increase of the methanol concentration between 0.1 and 1 M and after that becomes independent from the reagent concentration. The pH diminution produces a decrease in the electrode performance by displacement of the equilibrium during the formation of the oxygenated species.

The performance of a supported electrode in the oxidation of methanol is influenced essentially by the characteristics of the material used as substrate, the method used to electrodeposit the catalyst and the characteristics of the obtained deposits.

## OBJETIVOS

---

En la actualidad el desarrollo de electrodos de alto rendimiento es una de las principales actividades realizadas en el campo de las celdas de combustibles con membranas de electrolito polimérico que trabajan a baja temperatura. Uno de los mayores inconvenientes de las celdas de combustible de metanol es la cinética lenta del proceso de oxidación anódico del reactivo en los catalizadores. Este problema se debe fundamentalmente al envenenamiento que sufre la superficie del electrodo por intermediarios generados durante la reacción de deshidrogenación del  $\text{CH}_3\text{OH}$ , como por ejemplo el  $\text{CO}$ . Por lo tanto, para mejorar la eficiencia de las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) es necesario desarrollar ánodos que combinen una alta eficiencia para deshidrogenar al metanol con una elevada tolerancia al envenenamiento con  $\text{CO}$ .

El Pt es el catalizador más comúnmente utilizado para la oxidación del metanol. Es muy activo para la deshidrogenación del alcohol, pero también muy sensible al envenenamiento con  $\text{CO}$ . En consecuencia, la oxidación completa de metanol sobre Pt únicamente es posible a altos potenciales en los cuales el  $\text{CO}$  y otros intermediarios que actúan como venenos del catalizador son efectivamente oxidados. Ello origina un elevado sobrepotencial de reacción y por ende una pérdida de eficiencia de energía. Menores sobrepotenciales se consiguen utilizando catalizadores bimetalicos de Pt-Ru, que actúan por el llamado “mecanismo bifuncional”, según el cual el  $\text{CO}$  adsorbido es oxidado en presencia de especies  $\text{OH}$  adsorbidas sobre átomos de Ru.

El objetivo principal de la tesis es el desarrollo de catalizadores bimetalicos nanoestructurados soportados sobre diferentes tipos de materiales carbonosos para



la oxidación de metanol. Los catalizadores son preparados por electrodeposición a partir de soluciones acuosas diluidas de ácido cloroplatínico y cloruro de rutenio. Como materiales soportes se utilizan sustratos planos (carbono vítreo y grafito pirolítico altamente orientado) y sustratos de área extendida (telas y fieltros de grafito, y papel de fibras de carbono) activados y sin activar, su caracterización por medio del uso de diferentes técnicas electroquímicas y microscópicas, y la evaluación de su actividad catalítica en la oxidación del metanol. Asimismo, se estudian todos los parámetros que influyen en la velocidad de reacción, como así también el efecto del polímero conductor Nafion® 117 sobre la superficie del electrodo.

Para ello, se caracterizan los diferentes materiales de carbono a partir de técnicas electroquímicas y microscópicas. Se estudia la cinética de nucleación y crecimiento de los metales sobre sustratos planos utilizando soluciones diluidas de ácido cloroplatínico y cloruro de rutenio. Posteriormente, se desarrollan diferentes técnicas electroquímicas que permitan preparar catalizadores soportados altamente dispersos sobre diferentes materiales de carbono, evaluando también la influencia del sustrato en la morfología y dispersión de las partículas metálicas. Seguidamente, se caracterizan los sistemas determinando el área superficial electroquímicamente activa de los catalizadores, el tamaño de partícula, la distribución superficial de los depósitos, etc. por medio de diferentes técnicas microscópicas, mientras que la caracterización electroquímica se lleva a cabo utilizando voltametría cíclica, cronoamperometría, etc.. Asimismo, se determina la composición de los catalizadores utilizando técnicas de rayos X.



*Juan Manuel Sieben*



Por último, se estudia el comportamiento electroquímico de los electrodos en la oxidación de metanol, relacionando la actividad catalítica observada con la estructura y la composición del depósito metálico.



# INDICE GENERAL

---

|  |       |
|--|-------|
| <b>PREFACIO</b>  | i     |
| <b>RESUMEN</b>   | v     |
| <b>ABSTRACT</b>  | vii   |
| <b>OBJETIVOS</b>   | ix    |
| <b>INDICE GENERAL</b>  | xii   |
| <b>INDICE DE FIGURAS</b>   | xx    |
| <b>INDICE DE TABLAS</b>  | xxxv  |
| <b>NOMENCLATURA</b>  | xxxix |
| Acrónimos  | xxxix |
| Letras romanas   | xlii  |
| Letras griegas   | xlvi  |
| <b>CAPITULO 1:</b>   | 1     |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>  |       |
| 1.1 Contexto histórico del desarrollo de las celdas de combustible           | 1     |
| 1.2 Rendimiento de una celda de combustible                                  | 3     |
| 1.2.1 Aspectos termodinámicos  | 3     |
| 1.2.2 Aspectos cinéticos   | 5     |
| 1.2.3 Eficiencia energética  | 9     |
| 1.3 Estructura y funcionamiento de las celdas de combustible                 | 10    |
| 1.3.1 Estructura básica  | 10    |
| 1.3.2 Componentes esenciales de una celda de combustible                     | 12    |
| 1.4 Tipos de celdas de combustible   | 15    |
| 1.5 Aplicaciones y estado actual del desarrollo de las celdas de combustible | 19    |



|   |    |
|---|----|
| 1.5.1 Fuentes estacionarias de generación de energía eléctrica  | 19 |
| 1.5.2 Aplicaciones en vehículos   | 20 |
| 1.5.3 Aplicaciones en vehículos espaciales y otros sistemas terrestres  | 22 |
| 1.6 Celdas de combustible de electrolito polimérico (PEFC o PEMFC)  | 23 |
| 1.6.1 Componentes de la celda   | 24 |
| 1.6.2 Estado del arte de los componentes de la celda  | 25 |
| 1.6.2.1 Membrana  | 25 |
| 1.6.2.2 Capa de difusión porosa para gases o colector de corriente  | 27 |
| 1.6.2.3 Capa catalítica del electrodo   | 27 |
| 1.7 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)  | 29 |
| 1.7.1 Aplicaciones de las celdas DMFC   | 31 |
| 1.8 Reacciones electroquímicas en una celda DMFC  | 34 |
| 1.9 Mecanismo de oxidación de metanol   | 36 |
| 1.10 Catalizadores bimetálicos. Mecanismo bifuncional   | 46 |
| 1.11 Métodos utilizados en la preparación de catalizadores de Pt y Pt-Ru soportados sobre materiales de carbono | 50 |
| 1.12 Referencias  | 53 |
| <b>CAPITULO 2:</b>  | 60 |
| <b>INSTRUMENTAL Y EXPERIMENTACIÓN</b>   |    |
| 2.1 Preparación de los electrodos de trabajo  | 60 |
| 2.2 Reactivos   | 61 |
| 2.3 Estudios electroquímicos  | 62 |
| 2.4 Temperatura de trabajo  | 63 |
| 2.5 Técnicas de caracterización de los electrodos   | 63 |



|   |     |
|---|-----|
| 2.6 Estabilidad de las soluciones de $H_2PtCl_6$ y $RuCl_3$   | 64  |
| <b>CAPITULO 3:</b>  | 66  |
| <b>CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE BASE CARBONO</b>   |     |
| 3.1 Introducción  | 66  |
| 3.2 Principales características de los materiales de carbono  | 67  |
| 3.2.1 Carbono vítreo (GC)   | 69  |
| 3.2.2 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)   | 71  |
| 3.2.3 Fibras de grafito   | 72  |
| 3.3 Activación oxidativa de los materiales de carbono   | 74  |
| 3.4 Detalles experimentales   | 77  |
| 3.5 Resultados y discusión  | 78  |
| 3.5.1 Comportamiento electroquímico de los materiales de carbono  | 78  |
| 3.5.2 Activación de carbonos por el uso de métodos electroquímicos  | 79  |
| 3.6 Conclusiones  | 85  |
| 3.7 Referencias   | 87  |
| <b>CAPITULO 4:</b>  | 91  |
| <b>ELECTRODEPOSICIÓN DE Pt y Pt-Ru SOBRE MATERIALES CARBONOSOS</b>  |     |
| 4.1 Introducción  | 91  |
| 4.2 Experimental  | 92  |
| 4.3 Caracterización de las soluciones de $H_2PtCl_6$ y $RuCl_3$   | 97  |
| 4.4 Procesos de nucleación y crecimiento  | 104 |
| 4.4.1 Teoría de los transitorios cronoamperométricos para nucleación electroquímica con crecimiento controlado por difusión | 104 |
| 4.4.2 Resultados y discusión  | 116 |
| 4.5 Determinación del área superficial activa de los electrodos soportados de   | 127 |



## Pt y Pt-Ru

|           |   |     |
|-----------|---|-----|
| 4.5.1     | Determinación del área superficial activa de electrodos soportados de Pt por adsorción de hidrógeno             | 127 |
| 4.5.2     | Determinación del área superficial activa de electrodos soportados de Pt-Ru por deposición de Cu a subpotencial | 130 |
| 4.6       | Electrodeposición de Pt   | 134 |
| 4.6.1     | Electrodeposición sobre sustratos planos (GC y HOPG)  | 134 |
| 4.6.1.1   | Deposición potencioestática de Pt: métodos de simple y doble pulso  | 134 |
| 4.6.1.2   | Deposición de Pt bajo control de la carga total aplicada a potencial constante                                  | 142 |
| 4.6.1.3   | Deposición de Pt mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial   | 145 |
| 4.6.2     | Electrodeposición de Pt sobre materiales de fibras de carbono   | 150 |
| 4.6.2.1   | Deposición potencioestática de Pt: métodos de simple y doble pulso  | 150 |
| 4.6.2.2   | Deposición de Pt mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial   | 154 |
| 4.6.3     | Electrodeposición de Pt sobre sustratos activados   | 157 |
| 4.7       | Electrodeposición de Pt y Ru  | 165 |
| 4.7.1     | Electrodeposición sobre carbono vítreo (GC)   | 165 |
| 4.7.1.1   | Deposición de Pt y Ru bajo control de la carga total aplicada a potencial constante                             | 165 |
| 4.7.1.2   | Deposición de Pt y Ru mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial  | 170 |
| 4.7.1.2.1 | Electrodeposición y morfología de los depósitos   | 170 |
| 4.7.1.2.2 | Efecto de la adición de una película de Nafion®   | 174 |



117 sobre los electrodos Pt-Ru/GC

|  |     |
|--|-----|
| 4.7.2 Electrodeposición de Pt y Ru sobre materiales de fibras de carbono   | 177 |
| 4.7.2.1 Deposición de Pt y Ru por ciclos sucesivos de pulsos de potencial  | 177 |
| 4.7.2.2 Deposición potencioestática de Pt y Ru: método de doble pulso  | 183 |
| 4.7.3 Electrodeposición de Pt y Ru sobre sustratos activados   | 188 |
| 4.7.4 Efecto del uso de agentes estabilizantes y acomplejantes en la electrodeposición de Pt y Ru a partir de soluciones acuosas   | 192 |
| 4.7.4.1 Etilenglicol (EG), etanol (EtOH) y ácido fórmico (AF) como agentes estabilizantes  | 192 |
| 4.7.4.2 Citrato de sodio (Cit), tartrato de sodio (Tar) y la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA) como agentes acomplejantes | 199 |
| 4.8 Conclusiones   | 204 |
| 4.9 Referencias  | 206 |
| <b>CAPITULO 5:</b>   | 214 |
| <b>ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL</b>   |     |
| 5.1 Introducción   | 214 |
| 5.2 Experimental   | 215 |
| 5.3 Estudio cinético de la oxidación de metanol  | 217 |
| 5.3.1 Influencia de la composición de los catalizadores bimetálicos Pt-Ru  | 217 |
| 5.3.2 Influencia de la presencia de una película de Nafion® sobre electrodos Pt-Ru/GC  | 229 |
| 5.3.3 Efecto de algunos parámetros en la actividad catalítica de   | 248 |



|   |     |
|---|-----|
| electrodos soportados Pt-Ru/GC  |     |
| 5.3.3.1 Efecto de la temperatura  | 248 |
| 5.3.3.2 Efecto de la concentración del reactante  | 250 |
| 5.3.3.3 Efecto de la concentración de los iones hidrógeno   | 251 |
| 5.4 Actividad electrocatalítica de electrodos soportados de Pt y Pt-Ru sobre materiales de carbono  | 252 |
| 5.4.1 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre GC   | 252 |
| 5.4.2 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre materiales de fibras de grafito  | 256 |
| 5.4.3 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre materiales de fibras de grafito activados  | 260 |
| 5.4.4 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito   | 262 |
| 5.4.5 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito activados   | 265 |
| 5.4.6 Actividad electrocatalítica de electrodos bimetálicos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando aditivos orgánicos como agentes estabilizantes y acomplejantes  | 267 |
| 5.4.6.1 Electrodo Pt-Ru/GC-10 preparados por deposición a potencial constante utilizando etilenglicol (EG), etanol (EtOH) y ácido fórmico (AF) como agentes estabilizantes                                | 268 |
| 5.4.6.2 Electrodo Pt-Ru/GC-10 preparados por deposición a potencial constante utilizando citrato de sodio (Cit), tartrato de sodio (Tar) y Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA como agentes acomplejantes | 272 |
| 5.5 Conclusiones  | 275 |
| 5.6 Referencias   | 278 |



|  |     |
|--|-----|
| <b>CAPITULO 6:</b>   | 284 |
| <b>CONCLUSIONES GENERALES</b>  |     |
| <b>CAPITULO 7:</b>   | 289 |
| <b>PERSPECTIVAS FUTURAS</b>  |     |
| <b>APÉNDICE 1:</b>   | 290 |
| <b>CARBONO Y SUS PROPIEDADES</b>   |     |
| A1.1 Diagrama de fases del carbono   | 290 |
| A1.2 Propiedades de los enlaces C-C  | 291 |
| A1.3 Propiedades de los isótopos de carbono  | 292 |
| A1.4 Variación de las propiedades del grafito con la temperatura                       | 292 |
| A1.5 Mecanismo de grafitización del carbono  | 293 |
| A1.6 Estructuras del pirano y cromeno  | 294 |
| A1.7 Referencias   | 294 |
| <b>APÉNDICE 2:</b>   | 296 |
| <b>Pt y Ru</b>   |     |
| A2.1 Precios estimados de algunos metales nobles                                       | 296 |
| A2.2 Diagrama de fases de la mezcla binaria Pt-Ru                                      | 297 |
| A2.3 Propiedades del Pt  | 297 |
| A2.4 Propiedades del Ru  | 299 |
| A2.5 Precauciones en el manejo del $H_2PtCl_6$ y del $RuCl_3$ . Efectos sobre la salud | 300 |
| A2.6 Referencias   | 301 |
| <b>APÉNDICE 3:</b>   | 302 |
| <b>ESTABILIZANTES ORGÁNICOS UTILIZADOS EN LA DEPOSICIÓN DE</b>                         |     |
| <b>Pt Y Ru</b>   |     |
| A3.1 Propiedades físicas y químicas  | 302 |



|  |     |
|--|-----|
| A3.2 Precauciones en el manejo y riesgos para la salud                             | 303 |
| A3.3 Referencias   | 305 |
| <b>APÉNDICE 4:</b>   | 306 |
| <b>CARACTERÍSTICAS DE UN VOLTAMOGRAMA DE Pt EN MEDIO ÁCIDO</b>                     |     |
| A4.1 Respuesta voltamétrica de un electrodo soportado de Pt en medio ácido         | 306 |
| A4.2 Referencias   | 308 |
| <b>APÉNDICE 5:</b>   | 309 |
| <b>CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO CONDUCTOR Nafion® 117</b>                          |     |
| A5.1 Características, propiedades y aplicaciones                                   | 309 |
| A5.2 Referencias   | 312 |
| <b>APÉNDICE 6:</b>   | 313 |
| <b>EXPRESIÓN DE LA VELOCIDAD PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CH<sub>3</sub>OH</b> |     |
| A6.1 Expresión de la velocidad propuesta por Bagotzky y Vasilyev (1964)            | 313 |
| A6.2 Expresión de la velocidad propuesta por Meyers y Newman (2002)                | 316 |
| A6.3 Referencias   | 321 |

# INDICE DE FIGURAS

---

## CAPITULO 1

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Esquema de cuatro celdas de combustible para alimentar una celda electrolítica (1842)  | 1  |
| 1.2 Gráfica de potencial de celda vs. densidad de corriente para una celda de combustible, ilustrando las pérdidas de eficiencia debidas a la aparición de diferentes sobrepotenciales | 5  |
| 1.3 Contribución del ánodo y del cátodo a la polarización total de la celda  | 8  |
| 1.4 Esquema básico de una celda de combustible   | 11 |
| 1.5 Esquema de la estructura de un electrodo de difusión de gas. La triple fase de reacción formada por el catalizador sólido, el electrolito y el gas se muestra ampliada             | 14 |
| 1.6 Esquema de un conjunto de celdas de combustible. Estructura plana (a) y tubular (b)  | 15 |
| 1.7 Sistema estacionario de generación de energía PC-25 (PAFC). Compañía UTC Fuel Cell   | 20 |
| 1.8 Automóvil Nocar 5 prototipo de auto en serie Daimler-Benz/Ballard Power Systems  | 21 |
| 1.9 Esquema simplificado de las aplicaciones y combustibles de las FC  | 23 |
| 1.10 Representación esquemática (a) y estructura representativa (b) de una celda PEFC. Estructura representativa de un conjunto de celdas PEFC (c)                                     | 24 |
| 1.11 Imagen de dos ensambles membrana-electrodo (MEA)  | 28 |
| 1.12 Aplicación estacionaria de tecnología DMFC. Prototipo construido en el instituto Max Planck, Alemania.  | 32 |
| 1.13 Aplicaciones móviles: vehículo hibrido DMFC/combustión interna Jeep   | 33 |



|   |    |
|---|----|
| Commander, Chrysler, disponible desde el año 2.000 (a), y motocicleta Yamaha FC-me Fuel Cell Scooter, disponible a la venta en la actualidad (b)  |    |
| <b>1.14</b> Aplicaciones portátiles: reproductor MP-3 alimentado por una celda interna DMFC, Toshiba® (a). Teléfono celular Mobion™, 2008 (b). Palm alimentada con DMFC, Toshiba®, 2007 (c), y la celda DMFC más pequeña del mundo, Toshiba®, 2005 (d)  | 34 |
| <b>1.15</b> Esquema del funcionamiento de una celda DMFC  | 35 |
| <b>1.16</b> Caminos propuestos para la oxidación de metanol   | 36 |
| <b>1.17</b> Posible camino de reacción para el metanol mostrando el proceso de deshidrogenación   | 39 |
| <b>1.18</b> Esquema de reacción y cambios de energía en eV para la reacción de oxidación de CH <sub>3</sub> OH en Pt(111). Los números superiores corresponden a los valores de energía determinados por Kua et al., mientras que los inferiores, en paréntesis, a los resultados de Ishikawa et al.. El (*) denota valores determinados desde el ciclo termodinámico y (na) valores que no se encuentran disponibles. Por otro lado ¿? denota la no existencia de consenso en la asignación del átomo de la molécula que se encuentra enlazado a la superficie | 43 |
| <b>1.19</b> Estructuras de baja energía para las especies intermediarias participantes en la oxidación de metanol de acuerdo con los cálculos de Kua et al. (a) y de Ishikawa (b)   | 45 |
| <b>1.20</b> Esquema de reacción y energías de activación para la reacción de oxidación de metanol en Pt (111). Todos los valores de energía están dados en eV   | 46 |
| <b>1.21</b> Representación esquemática de la superficie de una aleación de Pt-Ru con 10 y 50 % at. de Ru, indicando los sitios de adsorción de las moléculas de CH <sub>3</sub> OH. El esquema representa un modelo idealizado  | 49 |
| <b>CAPITULO 2</b>   |    |
| <b>2.1</b> Esquemas de: un electrodo plano (a), y un electrodo de material de fibras de   | 60 |



carbono (b)

2.2 Esquema de una celda electroquímica convencional 62

### CAPITULO 3

3.1 Estructura cristalina de los alótropos del carbono 67

3.2 Procedimiento de producción de GC 69

3.3 Modelo de la estructura del GC (a); imagen AFM de la superficie de un electrodo GC (b); diferentes productos de GC (c) 70

3.4 Procedimiento de producción de HOPG 72

3.5 Procesos de producción de fibras de carbono: a partir de PAN (a), y a partir de breas de petróleo y de carbón (b) 72

3.6 Izquierda, fibras de carbono: hilos (a), telas (b) y esterillas (c). Derecha, imágenes SEM de baja resolución (60X) de GC-10 (d), GF-S2 (e) y CFP (f) 73

3.7 Grupos superficiales ácidos (a), y grupos superficiales básicos (b) de estructuras tipo pirano, obtenido mediante química computacional por cálculos ab-initio 74

3.8 Voltamograma cíclico en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> correspondiente al decimo ciclo para los diferentes tipos de materiales de carbono utilizados. (a) Materiales planos: GC (—), HOPG<sub>pul</sub>, (— —), y HOPG<sub>cliv</sub> (—). (b) Materiales tridimensionales: GC-10 (—), GF-S2 (— · —), y CFP (— · · ·). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>. i\* representa a la densidad de corriente eléctrica por unidad de área geométrica 79

3.9 Respuesta i\* en función de t para el programa de oxidación aplicado (E<sub>ox</sub> = 2 V, t<sub>ox</sub> = 300 s) (a). VBL para la reducción de los óxidos formados, (dE / dt) = 5 mV s<sup>-1</sup> 81

3.10 Voltamogramas cíclicos de GC-10<sub>ox</sub> (— —), GF-S2<sub>ox</sub> (—), y CFP<sub>ox</sub> (—) en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>. Dónde i\* es la densidad de corriente por unidad de área geométrica 82

3.11 Curvas TGA de GC-10 (a), GF-S2 (b) y CFP (c). Materiales sin oxidar (—) y oxidados (—) 83



3.12 Imágenes AFM de un electrodo GC pulido (a), y un electrodo GC activado (b) 85

## CAPITULO 4

- 4.1 Espectros UV-vis. de las soluciones recién preparadas:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (—),  $\text{RuCl}_3$  (—), y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$  (—) (a); y envejecidas 2 semanas:  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (- - -),  $\text{RuCl}_3$  (- - -), y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$  (- - -), y ampliación de la zona comprendida entre 290 y 490 nm para los espectros de la solución de  $\text{RuCl}_3$  recién preparada y envejecida (b) 98
- 4.2 Espectros de absorción UV-vis de soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (—), EtOH (- -), y AF (—) 100
- 4.3 Espectros de absorción UV-vis de soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), Cit (—), Tar (- -),  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (—) 101
- 4.4 Vista de una situación en el plano de núcleos hemiesféricos (•) distribuidos al azar en la superficie de un electrodo. Los círculos representan las zonas de difusión 107
- 4.5 Curvas de polarización para el estudio de la electrodeposición de Pt (—), Ru (- -), y Pt-Ru (—) sobre GC.  $(dE / dt) = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$  116
- 4.6 Transitorios i-t para la NyC de Pt sobre GC. 0,2 V (♦), 0,18 V (▣), 0,16 V (▲), 0,14 V (✖), 0,13 V (●), 0,1 V (+), 0 V (▲), -0,1 V (●), -0,2 V (✖) 119
- 4.7 Análisis  $(i / i_m)^2$  vs.  $(t / t_m)$  para (a) Pt a  $\eta = 0,15 \text{ V}$ , (b) Ru a  $\eta = -0,32 \text{ V}$  y (c) Pt-Ru a  $\eta = -0,12 \text{ V}$ . Curva experimental (—), nucleación instantánea (—), y nucleación progresiva (■ ■) 121
- 4.8 Transitorios i-t para Pt (—)  $\eta = 0,15 \text{ V}$  y para Pt-Ru (—)  $\eta = -0,12 \text{ V}$ . Las líneas cortadas representan el ajuste de los datos experimentales con el modelo H-T (Ec. 4.40) 126
- 4.9 Voltamogramas cíclicos de Pt/GC a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ , en el rango de potenciales comprendido entre (a) -0,25 a 1,2 V y (b) -0,25 a 0,5 V.  $Q_{\text{ads,H}}$  representa la cantidad de carga intercambiada durante el proceso de 129

adsorción de hidrógeno sobre átomos de Pt

- 4.10** Voltamograma cíclico de base y voltamograma lineal de redisolución de Cu depositado por UPD sobre un electrodo Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC. La línea entera representa el voltamograma cíclico de base obtenido en una solución 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mientras que la línea a rayas representa el voltamograma lineal de redisolución de Cu depositado por UPD a partir de una solución 2 mM CuSO<sub>4</sub> + 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (dE / dt) = 10 mV s<sup>-1</sup>. Q<sub>redisol.Cu</sub> representa la carga involucrada en la redisolución de átomos de Cu depositados sobre átomos de Pt y Ru 132
- 4.11** Curvas de polarización de la electrodeposición de Pt sobre GC (—), y HOPG (---). (dE / dt) = 0,5 mV s<sup>-1</sup>. Solución 2 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 134
- 4.12** Influencia de t<sub>1</sub> sobre la carga de Pt, el factor de rugosidad y el área superficial específica por unidad de masa, E<sub>1</sub> = -0,5 V, E<sub>2</sub> = 0 V y t<sub>2</sub> = 60 s. R (■), S<sub>w</sub> (✕), y w<sub>Pt</sub> (▲) 136
- 4.13** Dependencia de R con la carga de Pt para los ensayos de la Tabla 4.4 137
- 4.14** Imágenes SEM de un electrodo Pt/GC preparado utilizando el método de un solo escalón de potencial desde una solución 2 mM H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a E<sub>2</sub> = 0 V, (a) t<sub>2</sub> = 300 s y (b) t<sub>2</sub> = 600 s 138
- 4.15** Imágenes SEM de electrodos Pt/GC obtenidos utilizando diferentes métodos: (a) un solo pulso, E<sub>2</sub> = 0 V, t<sub>2</sub> = 60 s y (b) doble pulso, E<sub>1</sub> = -0,5 V, t<sub>1</sub> = 0,2 s; E<sub>2</sub> = 0 V t<sub>2</sub> = 60 s 138
- 4.16** Histogramas de distribución de tamaños de partícula de Pt en electrodos Pt/GC. Condiciones correspondientes a los electrodos de la Fig. 4.15: pulso simple (a) y pulso doble (b). N<sub>total</sub> = 150 140
- 4.17** Imágenes SEM de electrodos Pt/HOPG comparando las partículas de Pt obtenidas por el método de doble pulso, E<sub>1</sub> = -0,5 V, t<sub>1</sub> = 1 s y E<sub>2</sub> = 0 V t<sub>2</sub> = 60 s, para HOPG clivado (a) y (b), y pulido (c) y (d) 141
- 4.18** Voltamograma cíclico en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para un electrodo de Pt/GC preparado 142

coulostáticamente,  $E = -0,2 \text{ V}$ ;  $Q = 0,5 \text{ C cm}^{-2}$ .  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$

- 4.19** Imagen SEM de un electrodo Pt/GC preparado coulostáticamente,  $E = -0,2 \text{ V}$  y  $Q = 0,5 \text{ C cm}^{-2}$  143
- 4.20** Histograma de la distribución de tamaños de partícula correspondiente al electrodo Pt/GC mostrado en la Fig. 4.19.  $N_{\text{total}} = 114$  145
- 4.21** imagen SEM de un electrodo Pt/GC preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial (30 ciclos), baja magnificación (a); alta magnificación (b) 146
- 4.22** Imágenes SEM de un electrodo Pt/GC preparado ciclos sucesivos de pulsos de potencial (30 ciclos) 147
- 4.23** Histograma de distribución de tamaños de partícula para el electrodo de la Fig. 4.22.  $N_{\text{total}} = 150$  148
- 4.24** Imágenes SEM de electrodos de Pt preparados a partir de una solución  $5 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ :  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (a);  $E_1 = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_1 = 1 \text{ s}$  y  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (b) 151
- 4.25** Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los electrodos de la Fig. 4.24:  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (a)  $N_{\text{total}} = 70$ ;  $E_1 = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_1 = 1 \text{ s}$ ;  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (b)  $N_{\text{total}} = 250$  152
- 4.26** Imagen SEM de un electrodo de Pt/GC-10 en diferentes zonas del material: fibras muy cubiertas (a); fibras escasamente cubiertas (b) 153
- 4.27** Imágenes SEM mostrando los electrodepositos de Pt sobre: GC-10 (a) y (d); GF-S2 (b) y (e); CFP (c) y (f) 154
- 4.28** Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los depósitos de Pt de la Fig. 4.27. (a) GC-10,  $N_{\text{total}} = 115$ ; (b) GF-S2,  $N_{\text{total}} = 75$  y (c) CFP,  $N_{\text{total}} = 220$  156
- 4.29** Efecto de la activación superficial de los materiales de carbono sobre el factor de rugosidad (R). Los valores de R para los sustratos sin oxidar son tomados de las Tablas 4.6 y 4.8. Sustrato oxidado (□), y sustrato sin oxidar (■) 159
- 4.30** Imágenes SEM de los electrodepositos de Pt sobre los diferentes sustratos de 160

- carbono; sin activar (1) y activados (2). GC (a), GC-10 (b), GF-S2 (c) y CFP (d)
- 4.31** Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los electrodos de la Fig. 4.30.  $N_{total}$  es igual a 470 (a1), 990 (a2), 250 (b1), 730 (b2), 380 (c1), 430 (c2), 180 (d1) y 340 (d2) 161
- 4.32** Espectros XRD para un electrodeposición de Pt sobre GC-10 ( — ) y GC-10<sub>ox</sub> (—) 163
- 4.33** Voltamogramas cíclicos de los catalizadores Pt-Ru/GC en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T = 25 °C. Pt (—), 7 % at. Ru, (■ ■), 14 % at. Ru (— —), 18 % at. Ru (.....). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup> 167
- 4.34** Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC comparando las partículas obtenidas usando diferentes concentraciones de ácido cloroplátnico y cloruro de rutenio. [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] / [RuCl<sub>3</sub>] = 1:1 (a), [H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>] / [RuCl<sub>3</sub>] = 1:5 (b) 168
- 4.35** Imagen SEM de un depósito de Pt-Ru sobre GC (izquierda), mapeo semicuantitativo de Pt (centro), y mapeo semicuantitativo de Ru (derecha) 170
- 4.36** Espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC preparado por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial 170
- 4.37** Imágenes SEM para un depósito de Pt-Ru sobre GC. Los círculos blancos indican los huecos creados por las burbujas de hidrógeno formadas durante los pulsos catódicos 171
- 4.38** Imágenes AFM de un electrodo Pt-Ru/GC, (a1) y (a2) muestran una visión general del depósito, (b) rugosidad superficial, (c) tiempo de deposición 0,5 s, (d) tiempo de deposición 1 s, y (d) tiempo de deposición 5 s 173
- 4.39** Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC mostrando las diferentes características de una película de Nafion® 117 de 0,85 μm. 1000X (a), 10.000X (b) y corte transversal de la película (c) 174
- 4.40** Voltamogramas cíclicos para los electrodos de Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin Nafion® (—), 0,85 μm film (.....), 5,10 μm film (— —), y 9,72 μm 176



( ■ ■ ).  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$

|  |     |
|--|-----|
| <b>4.41</b> Espectro EDX de un electrodo Pt-Ru/GC-10 preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial   | 177 |
| <b>4.42</b> Voltamogramas cíclicos de los catalizadores $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}/\text{C}$ en una solución 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (.....) GC-10, GF-S2 (---), y CFP (----)  | 178 |
| <b>4.43</b> Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru preparados por la aplicación de ciclos sucesivos de pulsos de potencial. GC-10 (a), GF-S2 (b), y CFP (c)  | 180 |
| <b>4.44</b> Espectros XRD para electrodos de Pt ( — ) y Pt-Ru ( — ) soportados sobre GC-10   | 182 |
| <b>4.45</b> Espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC-10 sintetizado utilizando el método de doble pulso de potenciales. $E_1 = -0,5 \text{ V}$ , $t_1 = 5 \text{ s}$ ; $E_2 = -0,2 \text{ V}$ $t_2 = 300 \text{ s}$   | 183 |
| <b>4.46</b> Imágenes SEM mostrando los depósitos de $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$ preparados por el método del doble pulso potencioestático sobre los diferentes materiales de fibras de carbono. GC-10 (a), GF-S2 (b), y CFP (c). $E_1 = -0,5 \text{ V}$ , $t_1 = 5 \text{ s}$ ; $E_2 = -0,2 \text{ V}$ $t_2 = 300 \text{ s}$                                      | 185 |
| <b>4.47</b> Espectros XRD para electrocatalizadores soportados sobre GC. Pt (a), $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$ (b)  | 186 |
| <b>4.48</b> Voltamogramas cíclicos en 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ a temperatura ambiente para electrocatalizadores Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de carbono. GC (a), GC-10 (b), GF-S2 (c), y CFP (d). $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Sustrato sin oxidar ( — ), sustrato oxidado ( — )  | 188 |
| <b>4.49</b> Imágenes SEM mostrando los electrodepositos de Pt-Ru sobre los distintos materiales de carbono activados. $\text{GC}_{\text{ox}}$ (a), $\text{GC-10}_{\text{ox}}$ (b), $\text{GF-S2}_{\text{ox}}$ (c), y $\text{CFP}_{\text{ox}}$ (d). Las imágenes insertadas en el borde superior derecho corresponden a depósitos de Pt-Ru sobre los sustratos sin oxidar | 189 |
| <b>4.50</b> Área superficial activa de todos los electrocatalizadores de Pt-Ru depositados   | 191 |

sobre GC-10, GF-S2 y CFP para diferentes tiempos  $t_2$ . Sustratos sin oxidar (■), y sustratos oxidados (■)

**4.51** Curvas voltamétricas para un electrodo GC-10 en una solución 2 mM  $H_2PtCl_6$  + 2mM  $RuCl_3$  en 0,5 M  $H_2SO_4$ . ( $dE / dt$ ) = 0,5 mV  $s^{-1}$ . Sin estabilizante (—), EG (—), EtOH (—), y AF (- -) 193

**4.52** Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC-10 comparando las partículas obtenidas utilizando diferentes agentes estabilizantes. Sin estabilizador (a), EG (b), EtOH (c), y AF (d) 195

**4.53** Imágenes AFM 3D de los electrodos Pt-Ru/GC comparando los depósitos obtenidos utilizando los agentes estabilizantes. Sin estabilizador (a), EG (b), EtOH (c), y AF (d) 197

**4.54** Curvas voltamétricas para un electrodo GC-10 en una solución 2 mM  $H_2PtCl_6$  + 2mM  $RuCl_3$  en 0,5 M  $H_2SO_4$ . ( $dE / dt$ ) = 0,5 mV  $s^{-1}$ . Sin acomplejante (—), Cit (—), Tar (—), y  $Na_2H_2EDTA$  (- -) 199

**4.55** Imágenes SEM para los electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando diferentes agentes acomplejantes a temperatura ambiente. Sin acomplejante (a), Cit (b), Tar (c) y  $Na_2H_2EDTA$  (d) 201

**4.56** Imágenes AFM 3D mostrando los depósitos de Pt-Ru sobre GC preparados utilizando diferentes agentes acomplejantes. Sin acomplejante (a), Cit (b), Tar (c), y  $Na_2H_2EDTA$  (d) 202

## CAPITULO 5

**5.1** Voltamograma cíclico para la oxidación de 1 M  $CH_3OH$  en 0,5 M  $H_2SO_4$  para electrodos Pt-Ru de diferente composición: Pt (....), 7 % at. Ru (—), 14 % at. Ru (-.-.), y 18 % at. Ru (- -). La Figura insertada es una magnificación de la región de potencial comprendida entre 0,2 y 0,4 V. ( $dE / dt$ ) = 50 mV  $s^{-1}$  y  $T = 23$  °C 218

**5.2** Dependencia de la densidad de corriente con el contenido de Ru en los electrodos Pt-Ru/GC a 23 °C en 1 M  $CH_3OH$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  (a) y 0,1 M  $CH_3OH$  + 219



0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) a diferentes potenciales: 0,3 V (- ■-), 0,4 V (-○-) y 0,6 V (-✖-), y con la concentración de metanol a 0,3 V: 0,1M (-◇-), 0,25 M (-□-), 0,5 M (-△-), 0,75 M (-✱-), 1 M (-⇄-), y 1,5 M (-●-) (c)

**5.3** Curvas de polarización para la oxidación de CH<sub>3</sub>OH en un electrodo Pt<sub>0,82</sub>Ru<sub>0,18</sub>/GC a 23 °C en función de la concentración de CH<sub>3</sub>OH: 0,1 M (■ ■), 0,25 M (- -), 0,5 M (— ■), 0,75 M (—), y 1 M (—). (dE / dt) = 1 mV s<sup>-1</sup> 221

**5.4** Densidad de corriente de oxidación de CH<sub>3</sub>OH a potencial constante en electrodos Pt<sub>0,82</sub>Ru<sub>0,18</sub>/GC como función de la concentración de metanol en soluciones 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 0,25 V (○), 0,3 V (□), y 0,35 V (△) 222

**5.5** Densidad de corriente de oxidación de metanol en función de la concentración de protones para electrodos de Pt-Ru/GC de diferente composición: 7 % at. Ru (○), 14 % at. Ru (□), y 18 % at. Ru (△). Ensayos a temperatura ambiente y [CH<sub>3</sub>OH] = 0,1 M 223

**5.6** Gráficas de Arrhenius para electrodos Pt-Ru/GC en 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Datos tomados desde las gráficas de Tafel para: Pt (○), 7 % at Ru (□), 14 % Ru (△) y 18 % at. Ru (✱) a 0,3 V (a), y un electrodo Pt<sub>0,82</sub>Ru<sub>0,18</sub>/GC a 0,25 V (□), 0,3 V (✱), y 0,35 V (○) (b) 224

**5.7** Voltamogramas cíclicos de electrodos de Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostrando la influencia de la temperatura en el rango comprendido entre 25 y 60 °C. Espesor de las películas de Nafion®: 0 (a), 0,85 μm (b), y 9,72 μm (c). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup> 230

**5.8** Curvas cronoamperométricas a 0,4 V del electrodo Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para temperaturas entre 25 y 60 °C, y diferentes espesores de Nafion® 117. 0,85 μm (a), y 9,72 μm (b) 231

**5.9** Curvas voltamétricas para un electrodo de Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (dE / dt) = 1 mV s<sup>-1</sup>. Espesor de la película de Nafion® 5,10 μm 234



- 5.10** Gráfica de Tafel a 25 °C para los electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC con diferentes espesores de la película de Nafion® 117. 0,85 μm (—), 5,10 μm (....), y 9,72 μm (■ ■) 235
- 5.11** Gráficos de Nyquist y de Bode para el electrodo Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25 °C mostrando la influencia del espesor de la película de Nafion®: 0 (a), 0,85 μm (b), 5,10 μm (c), y 9,72 μm (d). Las líneas de color gris representan el ajuste de los resultados experimentales utilizando el circuito equivalente de la Fig. 5.13 236
- 5.12** Circuito equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancia de los electrodos de trabajo durante el estudio cinético de la reacción de oxidación de metanol 238
- 5.13** Parámetros físicamente significativos graficados en función del potencial del electrodo. Datos tomados de los espectros EIS ajustados con el circuito de la Fig. 5.12. Espesor de la película de Nafion®: 0 (◆), 0,85 μm (■), 5,10 μm (▲), y 9,72 μm (●) 241
- 5.14** Gráficas de Tafel de la inversa de la resistencia de carga,  $R_2^{-1}$ , para la electrooxidación de CH<sub>3</sub>OH en electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC. Espesor de la película de Nafion® 117: 0 (◆), 0,85 μm (■), 5,10 μm (▲), y 9,72 μm (●) 242
- 5.15** Variación de la inversa del tiempo de relajación del recubrimiento con el potencial para electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC con diferente espesor de la película de Nafion® 117: 0 (◆), 0,85 μm (■), 5,10 μm (▲), y 9,72 μm (●) 243
- 5.16** Esquema de reacción de acuerdo con el mecanismo NGC, asumiendo que el OH es la fuente de oxígeno 246
- 5.17** Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de electrodos Pt<sub>0,86</sub>Ru<sub>0,14</sub>/GC en la oxidación de una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V, (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup> 249



- 5.18** Efecto de la concentración de CH<sub>3</sub>OH en la actividad catalítica de electrodos Pt<sub>0,86</sub>Ru<sub>0,14</sub>/GC a temperatura ambiente. Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V, (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>. Para soluciones de metanol en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 250
- 5.19** Efecto del pH en la actividad catalítica de electrodos Pt<sub>0,86</sub>Ru<sub>0,14</sub>/GC en la oxidación de 0,1 M CH<sub>3</sub>OH en medio ácido, a temperatura ambiente. Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V, (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup> 251
- 5.20** Voltamograma cíclico correspondiente a la oxidación de metanol para un electrodo de Pt/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El Pt fue depositado en las siguientes condiciones: E<sub>1</sub> = -0,5 V, t<sub>1</sub> = 5 s; E<sub>2</sub> = 0 V, t<sub>2</sub> = 300 s. Las flechas indican el sentido del barrido 252
- 5.21** Dependencia de la densidad de corriente de pico con el área superficial activa para electrodos Pt/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Método de deposición de Pt: (○) doble pulso E<sub>1</sub> = -0,5 V t<sub>1</sub> = 5 s, E<sub>2</sub> = 0 V t<sub>2</sub> = 60 s (1), 300 s (2) y 600 s (3); (□) ciclos de pulsos sucesivos de potencial E<sub>(-)</sub> = -0,5 V t<sub>(-)</sub> = 30 s, E<sub>(+)</sub> = 1 V t<sub>(+)</sub> = 5 s, N<sub>ciclos</sub> = 10 (4), 20 (5) y 30 (6); (Δ) control de la carga total aplicada Q<sub>dep</sub> = 0,5 C cm<sup>-2</sup> a E<sub>dep</sub> = -0,2 V 255
- 5.22** Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para un electrodo Pt/GC-10 a diferentes potenciales: 0,4 V (—), 0,45 V (—·), 0,5 V (—·), 0,55 V (· ·), y 0,6 V (· · ·), en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial 258
- 5.23** Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente 259
- 5.24** Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de 261



metanol en catalizadores de Pt soportados sobre: GC-10<sub>ox</sub> (◆), GF-S2<sub>ox</sub> (■), y CFP<sub>ox</sub> (▲). Comparación con las actividades obtenidas para Pt sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparado por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial

**5.25** Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores bimetálicos de Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub> soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparado por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial 262

**5.26** Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores bimetálicos de Pt-Ru soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparado por el método de doble pulso: E<sub>1</sub> = -0,5 V, t<sub>1</sub> = 5 s; E<sub>2</sub> = -0,2 V t<sub>2</sub> = 300 s 264

**5.27** Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre: GC-10<sub>ox</sub> (◆), GF-S2<sub>ox</sub> (■), y CFP<sub>ox</sub> (▲). Comparación con las actividades obtenidas para Pt sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparado por el método de doble pulso: E<sub>1</sub> = -0,5 V t<sub>1</sub> = 5 s; E<sub>2</sub> = -0,2 V, t<sub>2</sub> = 300 s 266

**5.28** Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (—), EtOH (■ ■), y AF ( ). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup> 268

**5.29** Curvas corriente-tiempo a 0,4 V para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (—), EtOH (■ ■), y HCOOH ( ) 270



**5.30** Dependencia de la densidad de corriente de oxidación de metanol con el potencial para electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando agentes estabilizantes. Sin estabilizante (◆), EG (■), EtOH (▲), y AF (●). Datos tomados de las curvas corriente-tiempo, para  $t = 300$  s a diferentes potenciales utilizando una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  271

**5.31** Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. Sin acomplejante (—), Cit (—), Tar (■ ■), y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ( ).  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$  272

**5.32** Curvas corriente-tiempo a  $0,4 \text{ V}$  para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. Sin acomplejante (—), Cit (—), Tar (■ ■), y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  ( ) 273

**5.33** Dependencia de la densidad de corriente de oxidación de metanol con el potencial para electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando agentes acomplejantes. Sin acomplejante (◆), Cit (■), Tar (▲), y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (●). Datos tomados de las curvas corriente-tiempo, para  $t = 300$  s a diferentes potenciales utilizando una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  274

## APÉNDICE 1

**A1.1** Diagrama de fases del carbono 290

**A1.2** Compuestos de carbono de acuerdo al tipo de enlace C-C 291

**A1.3** Variación de las propiedades físicas del grafito con T 292

**A1.4** Mecanismo de grafitización 293

**A1.5** Estructuras de Pirano (a) y cromeno (b) 294

## APÉNDICE 2

**A2.1** Diagrama de fases de la mezcla binaria Pt y Ru 297

## APÉNDICE 4

**A4.1** Voltamograma cíclico de un electrodo Pt/GC en  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$  306



## **APÉNDICE 5**

|   |     |
|---|-----|
| <b>A5.1</b> Estructura química del polímero conductor Nafion® | 309 |
| <b>A5.2</b> Estructura de una membrana de Nafion® hidratada   | 310 |



# INDICE DE TABLAS

---

## CAPITULO 1

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Características principales de los diferentes tipos de celdas de combustible | 17 |
| 1.2 Ventajas y desventajas de las celdas de combustible                          | 18 |

## CAPITULO 2

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Principales características de las técnicas de análisis utilizadas | 65 |
|--|----|

## CAPITULO 3

|  |    |
|--|----|
| 3.1(a) Materiales constituidos por carbono             | 68 |
| 3.1(b) Principales métodos de producción de materiales | 69 |
| 3.2 Carga de reducción de los óxidos superficiales     | 81 |

## CAPITULO 4

|   |     |
|---|-----|
| 4.1 Condiciones y métodos de electrodeposición utilizados durante el desarrollo del trabajo                           | 94  |
| 4.2 Resumen de los métodos de preparación de los electrocatalizadores Pt/C y Pt-Ru/C                                  | 95  |
| 4.3 Potencial de circuito abierto y pH para las diferentes soluciones de deposición                                   | 102 |
| 4.4 Expresiones resultantes del análisis del máximo de densidad de corriente para nucleación instantánea y progresiva | 109 |
| 4.5 Parámetros de nucleación y crecimiento  | 123 |
| 4.6 Parámetros de los electrodeósitos de Pt sobre GC  | 135 |
| 4.7 Parámetros de electrodeósitos de Pt sobre GC. Electrodo preparados coulóstáticamente                              | 142 |
| 4.8 Parámetros de electrodeósitos de Pt sobre GC preparados por ciclos sucesivos de pulsos de potencial               | 145 |
| 4.9 Parámetros de electrodeósitos de Pt en electrodos GC-10 y BGF   | 150 |



|   |     |
|---|-----|
| <b>4.10</b> Parámetros de electrodepósitos de Pt sobre GC-10, GF-S2 y CFP. $E_{(-)} = -0,5$ y $t_{(-)} = 30$ s; $E_{(+)} = 1$ V y $t_{(+)} = 5$ s donde $N = 30$                                    | 154 |
| <b>4.11</b> Parámetros de electrodepósitos de Pt sobre $GC_{OX}$ , $GC-10_{OX}$ , $GF-S2_{OX}$ y $CFP_{OX}$ . $E_{(-)} = -0,5$ V y $t_{(-)} = 30$ s; $E_{(+)} = 1$ V y $t_{(+)} = 5$ s con $N = 30$ | 159 |
| <b>4.12</b> Parámetros obtenidos de los espectros XRD de la Fig. 4.32 para los electrodepósitos de Pt sobre GC-10 y $GC-10_{OX}$ . a: constante de red; d: tamaño de partícula; D: dispersión       | 164 |
| <b>4.13</b> Composición de los electrocatalizadores Pt-Ru depositados sobre GC  | 166 |
| <b>4.14</b> Características de las películas de Nafion® 117   | 175 |
| <b>4.15</b> Área superficial activa de los electrodos Pt-Ru preparados utilizando diferentes materiales de fibras de grafito. Para comparar se han colocado los datos de S para electrodos de Pt    | 179 |
| <b>4.16</b> Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10 y $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10$   | 183 |
| <b>4.17</b> Área superficial activa y tamaño de partícula para un catalizador $Pt_{0,75}Ru_{0,25}$ soportado sobre distintos materiales de fibras de grafito  | 184 |
| <b>4.18</b> Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10 y $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10$   | 187 |
| <b>4.19</b> Área superficial activa y diámetro medio de partícula para los electrodepositos de Pt-Ru sobre sustratos de carbono activados   | 191 |
| <b>4.20</b> Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10 <sub>OX</sub> y $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10_{OX}$  | 192 |
| <b>4.21</b> Tamaño medio de partícula y área superficial activa para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando diferentes estabilizantes  | 195 |
| <b>4.22</b> Tamaño medio de partícula y área superficial activa para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando diferentes acomplejantes orgánicos   | 202 |

## CAPITULO 5



|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| <b>5.1</b>  | Características de los electrodos bimetálicos soportados Nafion/Pt-Ru/GC   | 217 |
| <b>5.2</b>  | Parámetros cinéticos para los electrodos Pt-Ru/GC de diferente composición   | 221 |
| <b>5.3</b>  | Valores de los parámetros del circuito equivalente de la Fig. 5.12 utilizado para ajustar los espectros EIS. Electrodo Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC                               | 240 |
| <b>5.4</b>  | Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/GC preparados por los métodos de simple y doble pulso   | 253 |
| <b>5.5</b>  | Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/GC preparados por ciclos de pulsos sucesivos de potencial y por control de la carga total aplicada a potencial constante                    | 254 |
| <b>5.6</b>  | Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/BGF y Pt/GC-10 preparados por los métodos de simple y doble pulso   | 256 |
| <b>5.7</b>  | Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. El Pt fue depositado por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial              | 257 |
| <b>5.8</b>  | Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre materiales activados. El Pt fue depositado por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial           | 260 |
| <b>5.9</b>  | Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. Los metales fueron depositados por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial | 262 |
| <b>5.10</b> | Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. Los metales fueron depositados por el método de doble pulso                                    | 264 |
| <b>5.11</b> | Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito activados. Los metales fueron depositados por el método de doble pulso            | 266 |
| <b>5.12</b> | Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10. Datos tomados de  | 268 |



los voltamogramas cíclicos

|  |     |
|--|-----|
| <b>5.13</b> Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10. Datos tomados de los voltamogramas cíclicos | 272 |
|--|-----|

## **APÉNDICE 1**

|   |     |
|---|-----|
| <b>A1.1</b> Tipo de enlace C-C                | 291 |
| <b>A1.2</b> Propiedades de los isótopos del C | 292 |

## **APÉNDICE 2**

|   |     |
|---|-----|
| <b>A2.1</b> Precio internacional de algunos metales nobles                                    | 296 |
| <b>A2.2</b> Abastecimiento y demanda de Pt  | 296 |
| <b>A2.3</b> Características del Pt y del Ru   | 300 |
| <b>A2.4</b> Precauciones en el manejo del $H_2PtCl_6$ y del $RuCl_3$ y riesgos sobre la salud | 300 |

## **APÉNDICE 3**

|  |     |
|--|-----|
| <b>A3.1</b> Propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos utilizados como estabilizantes para la electrodeposición de Pt y Ru | 302 |
| <b>A3.2</b> Riesgos a la salud y precauciones en el manejo de los compuestos orgánicos utilizados como estabilizantes                      | 303 |

## **APÉNDICE 6**

|   |     |
|---|-----|
| <b>6.1</b> Simbología utilizada durante el desarrollo del modelo de Meyers y Newman | 321 |
|---|-----|



# NOMENCLATURA

---

## Acrónimos

|        |  |
|--------|--|
| ABPBI  | Poli-2,5-benzimidazol  |
| ADN    | Ácido desoxirribonucléico                                    |
| AES    | Espectroscopia de electrones Auger                           |
| AF     | Ácido fórmico  |
| AFC    | Celda de combustible de electrolito alcalino                 |
| AFM    | Microscopia por fuerzas atómicas                             |
| BGF    | Haces de fibras de grafito                                   |
| BSU    | Unidades estructurales básicas                               |
| C      | Material de carbono  |
| CA     | Cronoamperometría  |
| CAS    | Chemical Abstracts Service                                   |
| CC     | Cronoculometría  |
| Cit    | Citrato de sodio   |
| CFP    | Papel de fibras de carbono                                   |
| DCFC   | Celda de combustible de carbón directo                       |
| DEFC   | Celda de combustible de etanol directo                       |
| DEMS   | Espectroscopia de masas diferencial electroquímica           |
| DMFC   | Celda de combustible de metanol directo                      |
| DL50   | Dosis letal al 50 %  |
| DLM    | Dosis letal mínima   |
| ECS    | Electrodo de calomel saturado                                |
| ECTDMS | Espectroscopia de masas electroquímica por desorción térmica |



|                      |   |
|----------------------|---|
| EDTA                 | Ácido etilendiaminotetraacético                         |
| eds                  | Etapas determinante de la velocidad de una reacción     |
| EDX                  | Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X      |
| EEH                  | Electrodo estándar de hidrógeno                         |
| EG                   | Etilenglicol  |
| EIS                  | Espectroscopia de impedancia electroquímica             |
| EMIRS                | Espectroscopia infrarroja modulada electroquímicamente  |
| ENH                  | Electrodo de referencia de hidrógeno                    |
| EPD                  | Deposición electroforética                              |
| EtOH                 | Etanol  |
| FC                   | Celda de combustible                                    |
| fcc                  | Estructura de celda unidad cúbica centrada en las caras |
| FTIR                 | Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier   |
| GC                   | Carbono vítreo  |
| GC-10                | Tela de grafito   |
| GF-S2                | Filtro de grafito                                       |
| HC                   | Hidrocarburo  |
| hcp                  | Estructura de celda unidad hexagonal compacta           |
| HOPG                 | Grafito pirolítico altamente orientado                  |
| HOPG <sub>cliv</sub> | Grafito pirolítico altamente orientado clivado          |
| HOPG <sub>pul</sub>  | Grafito pirolítico altamente orientado pulido           |
| HPLC                 | Cromatografía líquida de alta resolución                |
| H-T, modelo de       | Modelo de nucleación y crecimiento de Heerman-Tarallo   |
| HTT                  | Tratamiento por calentamiento                           |
| LEED                 | Difracción de electrones de baja energía                |



|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| L-H                                 | Mecanismo Langmuir-Hinshelwood   |
| MEA                                 | Ensamble membrana-electrodo  |
| MCFC                                | Celda de combustible de carbonato fundido  |
| MPPBBI                              | Poli-m-fenilenbenzo-bis-imidazol   |
| Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA | Sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético   |
| NGC                                 | Mecanismo nucleación-crecimiento-colisión  |
| NyC                                 | Nucleación y crecimiento   |
| PAFC                                | Celda de combustible de ácido fosfórico  |
| PAN                                 | Poliacrilonitrilo  |
| PBI                                 | Polibenzimidazol   |
| PEFC o PEMFC                        | Celda de combustible de electrolito polimérico   |
| PEM                                 | Membrana de electrolito polimérico   |
| ppb                                 | Partes por billón  |
| ppm                                 | Partes por millón  |
| PTEF                                | Politetrafluoroetileno   |
| pzc                                 | Potencial de carga cero  |
| RMS                                 | Resonancia magnética nuclear   |
| SEM                                 | Microscopia electrónica de barrido   |
| S-M, modelo de                      | Modelo de nucleación y crecimiento de Schrifker-Mostany  |
| SMPPBBI                             | Derivado sulfónico del MPPBBI  |
| SNIFTIRS                            | Espectroscopia infrarroja interfacial con transformada de Fourier normalizada sustractivamente |
| SPE                                 | Electrolito polimérico sólido  |
| SR, modelo de                       | Modelo de nucleación y crecimiento de Sluyters-Rehbach   |
| Tar                                 | Tartrato de sodio  |



|     |   |
|-----|---|
| TGA | Análisis termogravimétrico                |
| UPD | Deposición a subpotencial                 |
| UV  | Ultravioleta                              |
| VC  | Voltametría cíclica                       |
| VLB | Voltametría lineal de barrido             |
| XRD | Difracción de rayos X                     |
| XPS | Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X |

### Letras romanas

|                    |   |                                 |
|--------------------|---|---------------------------------|
| a                  | Parámetro de red cristalina   | Å                               |
| A                  | Área superficial adimensional                                       |                                 |
| A                  | Constante de velocidad de nucleación referida a sitios individuales | s <sup>-1</sup>                 |
| Abs                | Absorbancia   | AU                              |
| A <sub>g</sub>     | Área geométrica   | cm <sup>-2</sup>                |
| AU                 | Unidades arbitrarias (espectros UV-vis)                             |                                 |
| c(r,t)             | Concentración de una especie electroactiva en solución              | M                               |
| CPE                | Elemento de fase constante  |                                 |
| D                  | Coeficiente de difusión   | cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
| D                  | Dispersión relativa   |                                 |
| (dE / dt)          | Velocidad de barrido  | V s <sup>-1</sup>               |
| E <sub>a,app</sub> | Energía de activación aparente                                      | kJ mol <sup>-1</sup>            |
| E <sub>CA</sub>    | Potencial de circuito abierto                                       | V                               |
| E <sub>p</sub>     | Potencial de pico   | V                               |



|                       |   |  |
|-----------------------|---|--|
| $E_{(-)}$ y $E_{(+)}$ | Potencial de pulso negativo y positivo, respectivamente                       | V                                      |
| EW                    | Peso molecular equivalente  | $\text{g mol}^{-1}$                    |
| F                     | Constante de Faraday  | $\text{C mol}^{-1}$                    |
| f                     | Fugacidad   | atm                                    |
| f                     | Frecuencia  | Hz                                     |
| Fase                  | Ángulo de fase  | rad ó °                                |
| I                     | Corriente total   | A                                      |
| i                     | Densidad de corriente   | $\text{A cm}^{-2}$ o $\text{A g}^{-1}$ |
| $i_a$                 | Densidad de corriente anódica   | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i_c$                 | Densidad de corriente catódica  | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i^*$                 | Densidad de corriente, expresada en función del área geométrica del electrodo | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i_L$                 | Densidad de corriente límite  | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i_m$                 | Densidad de corriente en el máximo de un transitorio i vs. t                  | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i_p$                 | Densidad de corriente de pico   | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| $i_0$                 | Densidad de corriente de intercambio  | $\text{A cm}^{-2}$                     |
| j                     | Elemento matemático, definido como $\sqrt{-1}$                                |  |
| k                     | Constante numérica  |  |
| k                     | Constante de Boltzmann  | $\text{J K}^{-1}$                      |
| k                     | Constante de la ecuación de Scherrer  |  |
| L                     | Inductancia   | $\text{H cm}^{-2}$                     |
| M                     | Masa molecular  | $\text{g mol}^{-1}$                    |
| M                     | Metal   |  |



|                          |   |                          |
|--------------------------|---|--------------------------|
| n                        | Número de electrones involucrados en una reacción   |                          |
| $N_0$                    | Número de sitios activos  | $\text{cm}^{-2}$         |
| N                        | Número de sitios activos convertidos en núcleos   | núcleos $\text{cm}^{-2}$ |
| N                        | Número de partículas con un diámetro d  |                          |
| $N_s$                    | Número de sitios activos en condiciones de saturación   | núcleos $\text{cm}^{-2}$ |
| $N_s$                    | Número de átomos metálicos en la superficie de una partícula de un metal                      |                          |
| $N_{\text{total}}$       | Número total de partículas  |                          |
| $N_t$                    | Número total de átomos en una partícula metálica  |                          |
| p                        | Parámetro de ajuste   |                          |
| pKa                      | $-\log(K_a)$ , donde $K_a$ es la constante de disociación del ácido                           |                          |
| Q                        | Carga eléctrica   | $\text{C cm}^{-2}$ o C   |
| Q                        | Admitancia  | $\text{S cm}^{-2}$       |
| $Q_{\text{ads. H}}$      | Carga de adsorción de hidrógeno   | C                        |
| $Q_{\text{dep}}$         | Carga involucrada en la deposición de un metal  | C                        |
| $Q_{\text{dl}}$          | Carga de la doble capa eléctrica  | C                        |
| $Q_{\text{ref. H}}$      | Carga necesaria para formar una monocapa de átomos de hidrógeno adsorbidos por unidad de área | $\text{C cm}^{-2}$       |
| $Q_{\text{redisol. Cu}}$ | Carga de redisolución de Cu depositado por UPD  | $\text{C cm}^{-2}$       |
| r                        | Distancia radial  | nm                       |
| R                        | resistencia   | $\Omega$                 |



|                                     |  |                                     |
|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| S                                   | Área superficial activa del catalizador                          | cm <sup>2</sup>                     |
| S <sub>w</sub>                      | Área superficial activa del catalizador por unidad de masa       | m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>      |
| T                                   | Temperatura  | °C o K                              |
| T <sub>b</sub>                      | Temperatura de ebullición  | °C o K                              |
| T <sub>f</sub>                      | Temperatura de fusión  | °C o K                              |
| t                                   | Tiempo   | s                                   |
| t <sub>(+)</sub> y t <sub>(-)</sub> | Tiempo de duración del pulso negativo y positivo respectivamente | s                                   |
| t <sub>m</sub>                      | Tiempo en el máximo de corriente de un transitorio de I vs. t    | s                                   |
| v                                   | Velocidad de barrido (dE / dt)                                   | V s <sup>-1</sup>                   |
| V                                   | Volumen  | L o m <sup>3</sup>                  |
| V                                   | Potencial eléctrico  | V                                   |
| w                                   | Masa   | g                                   |
| w <sub>el</sub>                     | Trabajo eléctrico máximo   | kJ mol <sup>-1</sup>                |
| z                                   | Carga eléctrica  |                                     |
| Z'                                  | Parte real de la impedancia                                      | Ω cm <sup>2</sup>                   |
| Z''                                 | Parte imaginaria de la impedancia                                | Ω cm <sup>2</sup>                   |
| Z                                   | Módulo de la impedancia  | Ω cm <sup>2</sup>                   |
| ΔG                                  | Cambio de energía libre de Gibbs                                 | kJ mol <sup>-1</sup>                |
| ΔH                                  | Cambio de entalpía   | kJ mol <sup>-1</sup>                |
| ΔS                                  | Cambio de entropía   | J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> |



## Letras griegas

|                 |   |                       |
|-----------------|---|-----------------------|
| $\alpha$        | Coeficiente de transferencia electrónica          |                       |
| $\beta$         | Ancho del pico de difracción a media altura (XRD) | rad                   |
| $\varepsilon$   | Constante dieléctrica o permitividad              | F m <sup>-1</sup>     |
| $\varepsilon_r$ | Permitividad o constante dieléctrica relativa     |                       |
| $\eta$          | Viscosidad  | Poise                 |
| $\eta$          | Sobrepotencial                                    | V                     |
| $\eta$          | Rendimiento energético                            |                       |
| $\lambda$       | Longitud de onda                                  | nm                    |
| $\mu$           | Momento dipolar                                   | D o C m <sup>-1</sup> |
| $\rho$          | Densidad  | g cm <sup>-3</sup>    |
| $\sigma$        | Conductividad                                     | S cm <sup>-1</sup>    |
| $\tau$          | Tiempo de existencia de un núcleo metálico        | s                     |
| $\tau$          | Tiempo de relajación del recubrimiento            | s                     |
| $\theta$        | Recubrimiento                                     |                       |
| $\theta$        | Ángulo de un pico de difracción XRD               | rad                   |
| $\omega$        | Frecuencia angular                                | rad ó °               |

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

---

### 1.1 Contexto histórico del desarrollo de las celdas de combustible

El descubrimiento del principio mediante el cual una celda galvánica puede ser utilizada para producir corriente eléctrica espontáneamente data de mediados del siglo XIX, y fue descubierto por Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) un profesor de química de la universidad de Basel, Suiza. No obstante, la invención de las celdas de combustible como sistemas de conversión de energía eléctrica fue atribuida a Sir William R. Grove (1811-1896), quien mantenía contacto cercano con el profesor Schönbein [1]. El aporte más importante de Grove al desarrollo de las celdas de combustible se produjo en enero de 1839 cuando publicó en la revista *Philosophical Magazine* un artículo en el cual mostraba que cuatro celdas de combustible hidrógeno/oxígeno conectadas en serie generaban la energía suficiente para producir la electrólisis del agua en una celda electrolítica Fig. 1.1 [2].

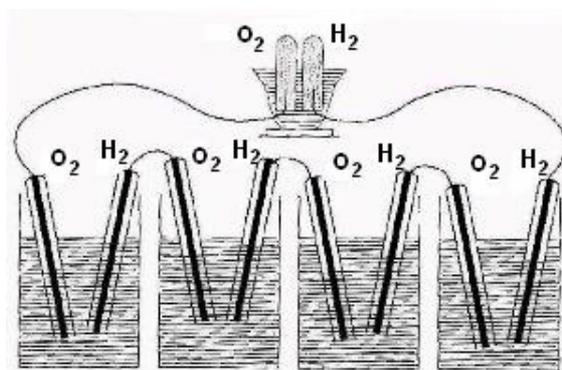


Figura 1.1 Esquema de cuatro celdas de combustible para alimentar una celda electrolítica (1842) [3].



El trabajo de Grove, publicado en 1839, no tuvo gran impacto entre los científicos británicos. Sin embargo, en Alemania se reprodujeron y mejoraron los trabajos realizados por el jurista británico. En 1894 el renombrado químico alemán Friedrich Wilhelm Ostwald (1853-1932), en aquel momento presidente de la Sociedad Alemana Bunsen, se aventuró a decir que en el futuro se utilizaría carbón (el combustible del momento) para obtener electricidad por conversión química directa mediante el uso de las celdas de combustible (FC). Esta habilidad de Ostwald para predecir el futuro tuvo gran influencia en el desarrollo posterior de las celdas de combustible [4]. Contemporáneo a Ostwald, Ludwig Mond (1839-1909), un científico británico de origen alemán, mejoró apreciablemente el funcionamiento de la celda de combustible creada por Grove, aunque no pudo demostrar satisfactoriamente las causas de las mejoras observadas [5].

Sin embargo, las celdas de combustible se mantuvieron durante 50 años como una curiosidad de laboratorio, no como una fuente real y utilizable de energía, a pesar del esfuerzo realizado por algunos grupos de investigación europeos.

En el año 1932 Francis Thomas Bacon (1902-1992), un ingeniero contratado por la firma C.A. Parsons de Gran Bretaña para diseñar y construir turbinas, redescubrió los hallazgos realizados por Grove. Sin embargo, la compañía para la cual trabajaba no demostró interés alguno en las investigaciones realizadas por Grove. La situación acomodada de su familia y su creciente interés en las celdas de combustible, llevaron al joven ingeniero a renunciar a la empresa y emprender la aventura de construir su propio laboratorio cerca de su ciudad natal, Cambridge. Convencido de que la electroquímica era la base necesaria para concretar sus sueños, empleó al joven electroquímico Reginald H. Watson del Imperial College of Science and Technology. Con Watson haciendo la electroquímica, Bacon y su grupo



finalmente lograron construir en 1959 una celda de combustible de 5 kW. Como corolario de su incansable espíritu, Bacon publicó en agosto de 1959 en el London Times un extenso artículo sobre el tema. Contemporáneo a esa publicación, y en plena guerra fría, los americanos y los rusos competían por la carrera espacial. En esa época, la empresa Pratt & Whitney, contratista de la Agencia Espacial Norteamericana (NASA), utilizó las ideas de Bacon para desarrollar celdas de combustible para alimentar de energía a los vehículos espaciales y módulos de comando de las misiones Apollo y Gemini, abriendo el camino para el desarrollo moderno de las celdas de combustible.

## 1.2 Rendimiento de una celda de combustible

### 1.2.1 Aspectos termodinámicos

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman de forma directa el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) en energía eléctrica. El trabajo eléctrico máximo,  $w_{el}$ , obtenible operando a presión y temperatura constante está dado por la siguiente ecuación:

$$w_{el} = \Delta G = -nFE_r \quad (1.1)$$

donde,  $E_r$  es el potencial ideal de la celda,  $n$  es el número de electrones intercambiados en la reacción y  $F$  la constante de Faraday.

El cambio de la energía libre de Gibbs es determinado a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

donde,  $\Delta H$  es el cambio de entalpía y  $\Delta S$  es el cambio de entropía. La energía térmica total disponible es  $\Delta H$ , mientras que el calor producido en una celda de combustible que trabaja en condiciones de reversibilidad es  $T \Delta S$  [6].



Si se considera una celda de combustible que funciona en condiciones de reversibilidad se tendrá:

$$\Delta G^0 = -nFE_r^0 \quad (1.3)$$

donde,  $E_r^0$  es el potencial reversible de la celda. La reacción que ocurre en las celdas de combustible de  $H_2/O_2$  es:



El cambio de energía libre del sistema bajo condiciones estándares de presión y temperatura, considerando que el producto se encuentra en estado líquido es de 235,64 kJ mol<sup>-1</sup>. El número de electrones transferidos en la reacción es 2 y el potencial reversible es 1,229 V. Las variaciones del potencial reversible ( $E_r$ ) con la temperatura y la presión se expresan por las siguientes ecuaciones [7]:

$$E_r = 2 E_r^0 + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p (T - 298) + \frac{\Delta S}{nF} (T - 298) \quad (1.5)$$

$$E_r = E_r^0 - \frac{(\Delta n)RT}{nF} \ln P \quad (1.6)$$

El cambio de la energía libre de Gibbs de la reacción queda determinado entonces por la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left( \frac{1}{f_{O_2}^{1/2} f_{H_2}} \right) \quad (1.7)$$

donde  $f$  representa la fugacidad de un gas. Sustituyendo en la Ec. 1.1 se tiene:

$$E_r = E_r^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{1}{f_{O_2}^{1/2} f_{H_2}} \right) \quad (1.8)$$

Esta expresión es la forma general de la ecuación de Nernst. Las celdas de combustible operan a presiones bastante bajas, por lo que las fugacidades pueden ser reemplazadas por las presiones parciales de los gases.

## 1.2.2 Aspectos cinéticos

El rol vital que cumple la cinética de los electrodos en el rendimiento de la celdas de combustible, especialmente aquellas que operan en condiciones de temperaturas bajas e intermedias (25-200 °C), queda ilustrado en la Fig. 1.2, donde se muestra el típico gráfico de potencial de celda vs. densidad de corriente en el que se pueden observar las pérdidas de potencial debidas a la polarización de los electrodos.

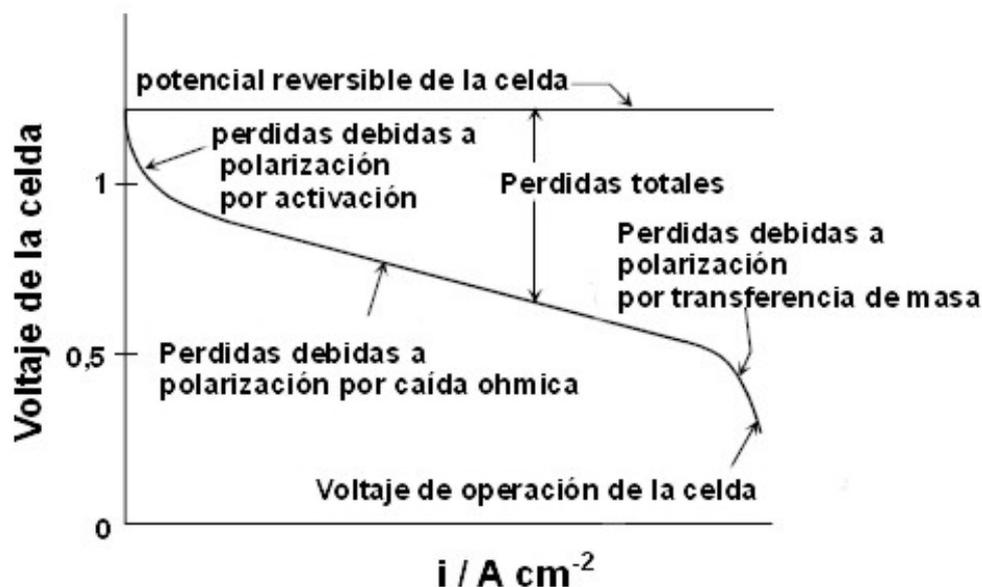


Figura 1.2 Gráfica de potencial de celda vs. densidad de corriente para una celda de combustible, ilustrando las pérdidas de eficiencia debidas a la aparición de diferentes sobrepotenciales.

La causa principal de las bajas densidades y eficiencias de energía en celdas de combustible que trabajan a temperaturas bajas e intermedias es la baja actividad catalítica que presentan los materiales de electrodo (pérdidas debidas a polarización por activación) Fig. 1.2. No obstante, el potencial reversible de la celda no se obtiene ni siquiera en condiciones de densidad de corriente cero. Por otro lado, la zona lineal de la Fig. 1.2 corresponde a las pérdidas debidas a la polarización por



caída óhmica, mientras que a altas densidades de corriente se producen limitaciones en el transporte de masa.

Las pérdidas por activación son causadas por la cinética lenta de las reacciones de electrodo y son el resultado de reacciones electroquímicas complejas en la superficie de los electrodos, cada una de las cuales tiene su propia energía de activación y velocidad de reacción. La expresión para la polarización por activación está dada por la siguiente expresión:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (1.9)$$

donde,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia electrónica e  $i_0$  es la densidad de corriente de intercambio.

La polarización óhmica ocurre debido a la resistencia al flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones en los electrodos. Las pérdidas óhmicas más importantes en el electrolito disminuyen reduciendo la separación entre los electrodos y mejorando la conductividad iónica del electrolito. Debido a que tanto el electrolito como la celda de combustible cumplen con la ley de Ohm, las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (1.10)$$

donde,  $i$  es el flujo de corriente a través de la celda y  $R$  es la resistencia total que resulta de la sumatoria de la resistencia electrónica, iónica y de contacto

$$R = R_{elect} + R_{ion} + R_{cont} \quad (1.11)$$

Dependiendo del tipo de celda, uno de estos componentes puede dominar la resistencia óhmica.

Las pérdidas relacionadas con el transporte de masa son debidas a limitaciones en la velocidad de llegada de los reactivos a los electrodos. Cuando un



reactante es consumido en el electrodo por la reacción electroquímica es diluido frecuentemente por los productos que se han formado. La velocidad de transporte de masa limita el abastecimiento de reactivo fresco y la evacuación de los productos. Como consecuencia se produce un gradiente de concentración que gobierna el proceso de transporte de masa. El sobrepotencial por transporte de masa puede ser expresado a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (1.12)$$

donde,  $i_L$  es la densidad de corriente límite que representa la máxima velocidad a la cual un reactivo llega al electrodo.

Las pérdidas totales de eficiencia por polarización para un electrodo pueden ser expresadas a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\eta_{\text{ánodo}} = \eta_{\text{act,a}} + \eta_{\text{conc,a}} \quad (1.13)$$

$$\eta_{\text{cátodo}} = \eta_{\text{act,c}} + \eta_{\text{conc,c}} \quad (1.14)$$

El efecto de polarización desplaza el valor del potencial del electrodo a un nuevo valor:

$$V_{\text{electrodo}} = E_{\text{electrodo}} \pm |\eta_{\text{electrodo}}| \quad (1.15)$$

Para el ánodo se verifica:

$$V_{\text{ánodo}} = E_{\text{ánodo}} + \eta_{\text{ánodo}} \quad (1.16)$$

y en el cátodo:

$$V_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| \quad (1.17)$$

El flujo neto de corriente en una celda de combustible aumenta el potencial anódico y disminuye el potencial catódico, reduciendo de esta forma el potencial de

la celda. La Fig. 1.3 ilustra la contribución a la polarización de cada uno de los electrodos típicos de una celda de combustible de hidrógeno.

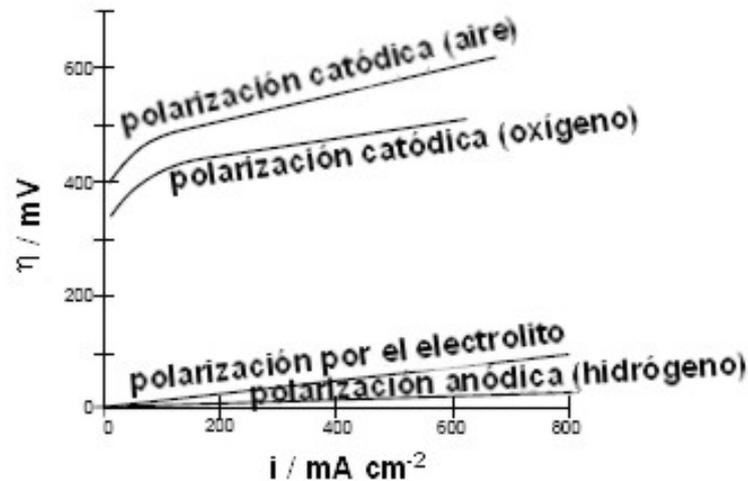


Figura 1.3 Contribución del ánodo y del cátodo a la polarización total de la celda.

El voltaje total de la celda incluye la contribución del ánodo, del cátodo y de la caída óhmica a la polarización total:

$$V_{\text{celda}} = V_{\text{cátodo}} - V_{\text{ánodo}} - iR \quad (1.18)$$

reemplazando:

$$V_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - |\eta_{\text{cátodo}}| - (E_{\text{ánodo}} + \eta_{\text{ánodo}}) - iR \quad (1.19)$$

$$V_{\text{celda}} = \Delta E_e - |\eta_{\text{cátodo}} - \eta_{\text{ánodo}}| - iR, \text{ donde } \Delta E_e = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (1.20)$$

Por último las pérdidas óhmicas de la celda, dependen de la geometría de la celda, los materiales usados y la temperatura de operación. Las otras pérdidas son fuertemente dependientes de las concentraciones de los reactivos, y además cambian con las condiciones de operación de la celda. Los datos que se presentan de polarización por activación y transferencia de masa solo son válidos para una celda de geometría y condiciones de operación particulares. Generalmente es necesario utilizar algún tipo de modelo matemático para interpretar los datos de



polarización por activación y transporte de masa. Para realizar una buena interpretación de las pérdidas de eficiencia producidas por las polarizaciones por activación y transferencia de masa es necesario conocer las concentraciones de los reactivos en la solución. Como consecuencia de esto, muchos de los datos existentes en la literatura para celdas individuales no pueden ser utilizados para la comparación, ni siquiera cualitativa, de los datos obtenidos con las celdas comerciales.

### 1.2.3 Eficiencia energética

La eficiencia térmica de conversión de energía de un dispositivo se define como la cantidad de energía útil producida con respecto al cambio de entalpía.

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} \quad (1.21)$$

Convencionalmente, la energía química (del combustible) es transformada primero en calor, y luego en energía mecánica, que a su vez puede convertirse en energía eléctrica. Carnot mostró que el máximo de eficiencia de cualquier motor de combustión se encuentra limitado por la relación de las temperaturas absolutas en las cuales el calor es adsorbido o eliminado, respectivamente [8].

Las celdas de combustible convierten directamente la energía química en energía eléctrica. Este es el caso ideal de un convertidor electroquímico, donde  $\Delta G$  es la energía útil a la temperatura en la que se realiza la conversión.

La eficiencia ideal de una celda de combustible que opera en condiciones reversibles es:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.22)$$

Para la celda de combustible que funciona con  $H_2/O_2$  a temperatura ambiente y presión atmosférica, y donde el producto de la reacción es  $H_2O_{(liq)}$  tenemos que:  $\Delta H = 285,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , y  $\Delta G = 237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Entonces, el rendimiento energético es:

$$\eta = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (1.23)$$

Para otras reacciones electroquímicas obtendremos otros rendimientos energéticos ideales. Curiosamente para la reacción electroquímica de carbón el rendimiento energético ideal es mayor que uno.

Por conveniencia, la eficiencia real de las celdas de combustible es expresada en términos del potencial de operación y del potencial ideal.

$$\eta = \frac{\text{Energía útil}}{\Delta H} = \frac{\text{Potencia útil}}{\left(\frac{\Delta G}{0,83}\right)} = \frac{V_{\text{celda}} \times \text{corriente}}{V_{\text{ideal}} \times \frac{\text{corriente}}{0,83}} = \frac{0,83 \times V_{\text{celda}}}{E_{\text{ideal}}} \quad (1.24)$$

El potencial reversible de una celda operando en condiciones estándares de presión y temperatura es 1,229 V. Entonces, la eficiencia térmica de una celda de combustible real es:

$$\eta = 0,83 \times \frac{V_{\text{celda}}}{E_{\text{ideal}}} = 0,83 \times \frac{V_{\text{celda}}}{1,229} = 0,675 \times V_{\text{celda}} \quad (1.25)$$

La Ec. 1.25 asume que el combustible es completamente consumido en la celda de combustible. Para obtener una expresión que considere este efecto se debe multiplicar a la eficiencia de voltaje por el porcentaje de utilización del combustible.

### 1.3 Estructura y funcionamiento de las celdas de combustible

#### 1.3.1 Estructura básica

La estructura básica de este tipo de dispositivos consiste en una capa electrolítica en contacto con un ánodo y un cátodo en lados opuestos. La Fig. 1.4

muestra el esquema típico de una celda de combustible con reactivos y productos en estado gaseoso, indicándose también la dirección del flujo de iones a través de la celda.

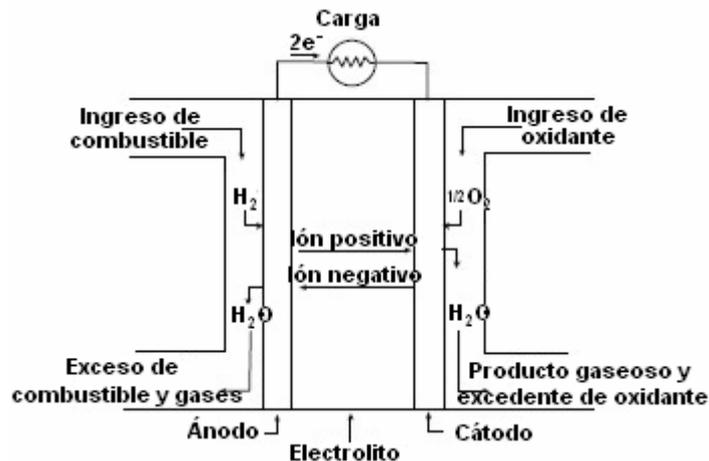


Figura 1.4 Esquema básico de una celda de combustible [6].

En una celda de combustible, el combustible es alimentado continuamente en el electrodo negativo (ánodo) y el oxidante, con frecuencia aire u oxígeno, es alimentado continuamente en el electrodo positivo (cátodo). Las reacciones electroquímicas tienen lugar en los electrodos para producir una corriente eléctrica. Las celdas de combustibles presentan características comunes a las pilas y baterías, aunque difieren en algunos aspectos. La pila es un dispositivo de almacenamiento de energía en el cual toda la energía disponible es almacenada dentro de la misma. La pila cesa la producción de energía eléctrica cuando los reactivos químicos son consumidos en su totalidad. En cambio, una celda de combustible, en teoría, produce electricidad hasta que se interrumpe el suministro de los reactivos.

En general las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al tipo de electrolito y combustible utilizado, lo que determina las reacciones que se producen en los electrodos y el tipo de ión que transporta la corriente a través del electrolito.

### 1.3.2 Componentes esenciales de una celda de combustible

Los electrodos empleados en las celdas de combustible se denominan electrodos de difusión de gas si el reactivo es un gas, o electrodo de dos fases o inundado si el reactivo es un líquido. Como muestra la Figura 1.4, estos electrodos son ubicados en la celda separando el electrolito de los reactantes gaseosos. Así, la estructura electródica debe permitir la estabilización del electrolito en su interior sin perjudicar el acceso de los gases reactantes a los sitios activos. Por esta razón los electrodos se construyen con dos capas porosas, la capa difusora colocada del lado del gas y la capa catalizadora colocada en contacto con el electrolito. Básicamente, las dos capas deben presentar las siguientes características:

- Capa difusora. Cumple las funciones básicas de distribuir el gas reactante, facilitar la remoción de los productos y conectar eléctricamente la capa catalizadora a los circuitos eléctricos externos. En la mayoría de los casos la capa difusora también actúa como soporte mecánico del electrodo.
- Capa catalizadora. Cumple la función de promover eficientemente la reacción electroquímica.

Históricamente, se pueden identificar dos períodos en el desarrollo de los electrodos de difusión de gas. Hasta la década del '60, sólo se utilizaban estructuras metálicas porosas; el electrolito se estabilizaba construyendo la capa difusora con poros menores que los de la capa catalizadora. El electrocatalizador era el mismo material estructural de la capa catalizadora o materiales sedimentados sobre el



esqueleto poroso metálico. Los materiales electródicos frecuentemente mencionados eran níquel, níquel Raney, litio, etc. y sólo se utilizaban electrolitos alcalinos.

A partir de la década del '60, con el descubrimiento del Teflon® (E. I. DuPont) y de sus propiedades hidrofóbicas, comenzó a desarrollarse una nueva clase de estructuras electródicas basadas en electrocatalizadores compuestos por partículas de metales nobles como platino, oro, paladio, aleaciones de platino, etc. soportados sobre carbón. En estos electrodos, el Teflon® cumple la función de proporcionar estabilidad mecánica. Asimismo, la excelente estabilidad química y térmica del material permitió el avance tecnológico de las celdas de combustible con electrolitos acuosos ácidos y de membranas intercambiadoras de protones que pueden operar a temperaturas de hasta 150 °C.

Una revisión de la literatura muestra que se han realizado numerosos trabajos experimentales para celdas con electrolitos acuosos en medio ácido. Estos trabajos tenían como principal objetivo correlacionar los aspectos estructurales del electrodo y su actividad electroquímica global. A finales de la década del '70 se dio importancia al estudio del mecanismo de reacción de reducción de oxígeno y a la verificación de las ventajas y desventajas de la utilización del catalizador con 10% w/w de Pt/C en comparación con el metal puro. Desde entonces, se ha publicado una gran cantidad de trabajos relacionados con el estudio de los parámetros estructurales de la capa catalítica que afectan la eficiencia de los electrodos teniendo en cuenta las propiedades hidrofóbicas del soporte, la cantidad de Pt presente en la capa catalítica y el tamaño de las partículas del catalizador. Otras actividades de investigación en el área estuvieron orientadas a la disminución de la carga del catalizador en los electrodos y al aumento de la vida útil de la celda.

También se han investigado catalizadores formados por aleaciones de platino con otros metales como Ag, Co, Ti, etc.

El desempeño de un electrodo está gobernado por factores intrínsecos relacionados con el catalizador utilizado y por factores fenomenológicos relativos a la estructura de la capa catalítica. En la Fig. 1.5 se presenta un esquema de la zona de reacción ubicada en la estructura porosa. Las partículas del catalizador, el electrolito y el reactante gaseoso interactúan en una región de geometría compleja, denominada “triple fase de reacción”, cuyas propiedades pueden dar lugar a la aparición de fenómenos difusionales u óhmicos internos que pueden limitar la eficiencia del electrodo, especialmente en la región de altas densidades de corriente.

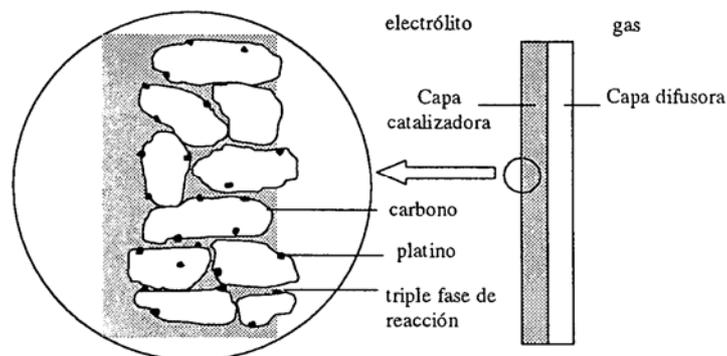


Fig. 1.5 Esquema de la estructura de un electrodo de difusión de gas. La triple fase de reacción formada por el catalizador sólido, el electrolito y el gas se muestra ampliada.

Se han propuesto varios modelos para describir el modo de operación de los electrodos de difusión de gas con el fin de cuantificar los efectos de los parámetros estructurales y operacionales que determinan el desempeño del electrodo. Tales modelos presentan diferentes características que parten primeramente de las varias

estructuras supuestas, del tipo de control que está operando sobre el electrodo (activación, óhmico o transporte de masa) y de los regímenes de operación (corriente continua, alterna, etc.).

Se ha ensayado una gran variedad de geometrías posibles para las celdas de combustible. No obstante, la mayoría de las celdas de combustible actuales presentan una estructura plana (rectangular o circular) o tubular, Figs. 1.6(a) y (b).

Las celdas de combustible comerciales están constituidas por módulos de celdas individuales conectadas en serie por medio de interconectores eléctricos. El número de celdas individuales existentes por módulo dependerá de la potencia exigida por el artefacto al que se desee alimentar con las FCs.

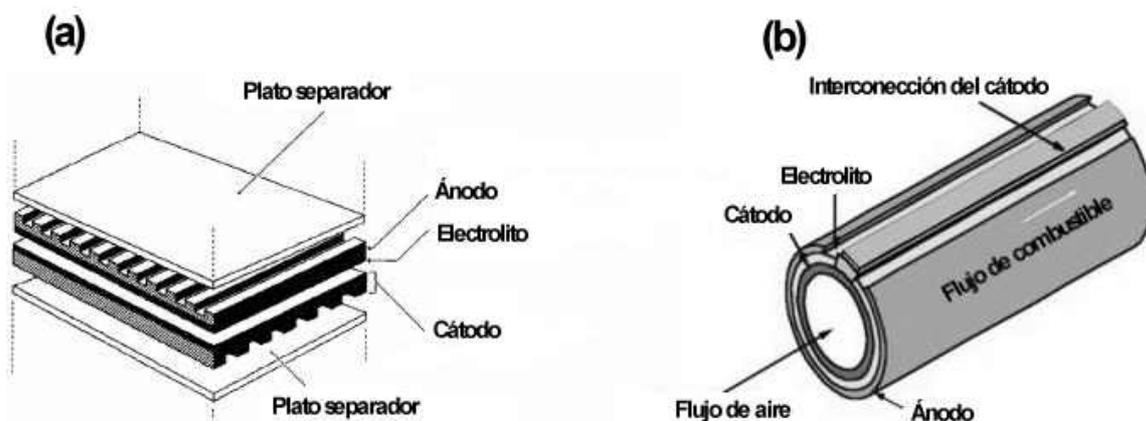


Figura 1.6 Esquema de un conjunto de celdas de combustible. Estructura plana (a) y tubular (b).

#### 1.4 Tipos de celdas de combustible

La clasificación comúnmente utilizada para las celdas de combustible que utilizan hidrógeno como combustible considera el tipo de electrolito utilizado [1,5-8]: (a) celda de combustible de electrolito polimérico (PEFC), (b) celda de combustible alcalina (AFC), (c) celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC), (d) celda



de combustible de óxido sólido (SOFC) y (e) celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC), Tabla 1.1. Obviamente, la elección del electrolito establece el rango de temperaturas de operación de las celdas. La temperatura de operación y el tiempo de vida de las celdas de combustible quedan determinados por las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los componentes de las celdas (electrodos, electrolito, interconectores eléctricos, colectores de corriente, etc.). Por ejemplo, para electrolitos acuosos la temperatura de operación de la celda queda limitada a temperaturas menores a 200 °C, debido a la alta presión de vapor y a la alta degradación de las membranas poliméricas usualmente utilizadas. La temperatura de operación juega también un rol muy importante en el grado de procesamiento del combustible utilizado.

Asimismo, se las puede clasificar de acuerdo al combustible utilizado en:

- Celdas de combustible de alcohol directo (DAFC): especialmente cabe destacar a la celda de combustible de metanol directo (DMFC) y a la celda de combustible de etanol directo (DEFC), en las que el alcohol es utilizado directamente como combustible.
- Celdas de combustible de carbón directo (DCFC), en donde el carbón proveniente del coque es utilizado directamente en el ánodo sin ningún proceso intermedio. Para el desarrollo de este tipo de celdas se utilizaron conceptos derivados de las celdas MCFC, AFC y SOFC. Debido a su alta eficiencia energética se está realizando una gran inversión en el desarrollo de este tipo de celdas.

Tabla 1.1 Características principales de los diferentes tipos de celdas de combustible.

|   | <b>AFC</b>   | <b>MCFC</b>   | <b>PAFC</b>   | <b>PEFC</b>  | <b>SOFC</b>   |
|---|--|---|---|--|---|
| Electrolito                                     | NaOH<br>inmovilizado en<br>una matriz de<br>asbestos           | Carbonato<br>fundido<br>inmovilizado en<br>LiAlO <sub>2</sub> | Ácido fosfórico<br>inmovilizado en<br>SiC                                 | Membrana<br>polimérica de<br>intercambio iónico<br>hidratada   | Perovskitas<br>(ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
| Electrodo                                       | Metales de<br>transición                                       | Ni y óxidos de Ni   | Carbón  | Carbón   | Perovskitas   |
| Catalizador                                     | Pt   | Material<br>electrónico                                       | Pt  | Pt y aleaciones de<br>Pt con Ru, Os,<br>Sn, etc.               | Material<br>electrónico   |
| Temperatura de<br>operación                     | 65-220 °C  | 650 °C  | 205 °C  | 40-80 °C   | 600-1000 °C   |
| Interconectores<br>eléctricos                   | Metal  | Acero inoxidable<br>o Ni                                      | Grafito   | Carbón o metal   | Ni, cerámico o<br>acero   |
| Ión conductor                                   | OH <sup>-</sup>  | CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>                                 | H <sup>+</sup>  | H <sup>+</sup>   | O <sup>-2</sup>   |
| Reformado<br>externo de<br>combustible          | Si   | No  | Si  | Si   | No  |
| Principales<br>componentes de<br>la celda       | Carbón   | Acero inoxidable  | Grafito   | Carbón   | Cerámico  |
| Conversión<br>externa de CO a<br>H <sub>2</sub> | Si, y purificación<br>externa para<br>eliminar trazas de<br>CO | No  | Si  | Si, y purificación<br>externa para<br>eliminar trazas de<br>CO | No  |
| Manejo del H <sub>2</sub> O<br>producida        | Evaporativo  | Producto gaseoso  | Evaporativo   | Evaporativo  | Producto gaseoso  |
| Manejo del calor<br>producido                   | Gas del proceso y<br>circulación del<br>electrolito            | Reformado<br>interno y gas del<br>proceso                     | Gas del proceso,<br>circulación de<br>líquido o<br>generación de<br>vapor | Gas del proceso y<br>circulación de<br>líquido                 | Reformado<br>interno y gas del<br>proceso                         |

La Tabla 1.2 presenta un resumen de las principales ventajas y desventajas de cada tipo de celda de combustible alimentada con hidrógeno.

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de las celdas de combustible.

| Tipo de     | Ventajas  | Desventajas  |
|-------------|---|--|
| <b>FC</b>   |   |  |
| <b>AFC</b>  | <p>Elevada eficiencia en la conversión de oxígeno e hidrógeno con una elevada velocidad de reacción tanto anódica como catódica.</p> <p>Flexibilidad en el uso de materiales catalizadores</p>  | <p>El electrolito es altamente sensible a la presencia de <math>\text{CO}_2</math> por lo que requiere para su buen funcionamiento <math>\text{H}_2</math> de elevada pureza.</p> <p>La utilización de sistemas de reformado requiere una alta eficiencia para la eliminación de <math>\text{CO}</math> y de <math>\text{CO}_2</math>.</p> <p>Si como oxidante se utiliza aire debe eliminarse el <math>\text{CO}_2</math> presente en el mismo.</p> <p>Estos problemas tienen un alto impacto en el costo y en el diseño de la celda.</p>   |
| <b>MCFC</b> | <p>Electrocatalizadores baratos como Ni debido a la alta T de operación.</p> <p>Alta eficiencia energética.</p> <p>Reaprovechamiento del calor generado.</p>  | <p>Alto poder corrosivo del electrolito hace necesario utilizar Ni como catalizador y acero inoxidable de alto grado en la estructura de la celda en vez de grafito o materiales férricos.</p> <p>Estabilidad de los materiales por la alta T.</p> <p>Requiere fuente de <math>\text{CO}_2</math> en el cátodo para regenerar el <math>\text{CO}_3^{2-}</math>.</p> <p>Alta resistencia de contacto limita la eficiencia de la FC.</p>   |
| <b>PAFC</b> | <p>Menos sensible al <math>\text{CO}</math> que las PEFC y AFC.</p> <p>T de operación permite utilizar materiales comunes en la construcción de la celda.</p> <p>Flexibilidad de diseño y manejo del calor generado.</p> <p>Rendimiento energético del 37-45 %.</p> <p>El calor generado puede utilizarse en cogeneración.</p>  | <p>La cinética del cátodo es más lenta que en las celdas AFC.</p> <p>Requiere catalizadores de Pt y aleaciones de Pt.</p> <p>Requiere el procesamiento del combustible.</p> <p>La naturaleza corrosiva del <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> hace necesario el uso de materiales caros en la construcción de los conjuntos de celdas.</p>   |
| <b>PEFC</b> | <p>El electrolito sólido provee una alta resistencia a la difusión de los gases a través de la membrana.</p> <p>Baja T de operación y ausencia de materiales corrosivos.</p> <p>Altas densidades de corriente de <math>2 \text{ kW L}^{-1}</math> o <math>2 \text{ W cm}^{-2}</math>.</p>   | <p>La baja T de operación hace dificultoso el manejo del calor especialmente para altas densidades de corriente.</p> <p>El manejo del agua es otro de los problemas importantes de diseño de este tipo de celdas.</p> <p>Sensible al envenenamiento con trazas de <math>\text{CO}</math>, sulfuros, <math>\text{NH}_3</math> y derivados.</p> <p>La baja eficiencia de corriente y las altas cargas de catalizador encarecen el dispositivo.</p> <p>Si se utilizan hidrocarburos (HC) como combustible se necesitan complejos sistemas de procesamiento lo que aumenta su costo.</p> |
| <b>SOFC</b> | <p>Electrolito sólido permite diseñar FC de diferentes formas (plana, tubular o monolítica).</p> <p>No hay problemas de corrosión.</p> <p>La ingeniería de construcción es precisa.</p> <p>Cinética rápida.</p> <p>Los materiales usados son baratos.</p> <p>Densidades de potencia altas.</p> <p>Reaprovechamiento del calor desprendido.</p> <p>Eficiencia del 40-60 %.</p> | <p>Alta temperatura de trabajo.</p> <p>Expansión térmica de los materiales y problemas de sello entre celdas.</p> <p>Dificultad en utilizar platos planos.</p> <p>Limitaciones en los materiales utilizables para la construcción de la FC debido a la alta T de operación.</p> <p>Corrosión de los interconectores.</p> <p>Tiempo de vida de los conjuntos de celdas.</p>   |



## **1.5 Aplicaciones y estado actual del desarrollo de las celdas de combustible**

La mayoría de las aplicaciones de las celdas de combustible están orientadas a fuentes estacionarias de generación de energía eléctrica, sistemas de propulsión de vehículos y generadores eléctricos en vehículos espaciales y módulos de comando.

### **1.5.1 Fuentes estacionarias de generación de energía eléctrica**

Una ventaja de este tipo de sistemas es que pueden fabricarse plantas de generación de pequeño tamaño sin afectar su eficiencia energética, eliminándose el alto costo asociado con la instalación de grandes complejos energéticos. El desarrollo actual de las plantas estacionarias se encuentra enfocado a la producción de unidades con capacidad de algunos cientos de kW o MW. Estos dispositivos pueden ser ubicados en cualquier lugar y pueden ser utilizados como sistemas de cogeneración de plantas que producen energía eléctrica y térmica. Plantas de mayor tamaño que las anteriores (1 a 10 MW) pueden utilizarse para el abastecimiento eléctrico residencial. El combustible más utilizado por este tipo de sistemas es el gas natural sometido al proceso de reformado.

Existen en la actualidad varias empresas que han desarrollado celdas de combustible para aplicaciones estacionarias. Por ejemplo la empresa UTC Fuel Cells ha desarrollado una planta de generación de energía (Fig 1.7), compuesta por celdas PAFC que generan una potencia de hasta 200 kW utilizando como combustible gas natural. El tiempo de vida de esta usina es de alrededor de 5 a 7 años, es decir más de 50.000 horas de funcionamiento continuo.



*Figura 1.7 Sistema estacionario de generación de energía PC-25 (PAFC). Compañía UTC Fuel Cell [9].*

Ballard Generation Systems, desarrolló un sistema PEFC que genera una potencia de 250 kW. En 2001 Ballard junto con Nexa desarrollaron un módulo portátil que genera una potencia de 1,2 kW [9].

Siemens Westinghouse Power Corporation desarrolló una línea de plantas estacionarias de energía eléctrica utilizando celdas SOFC y gas natural como combustible. También, desarrolló sistemas híbridos SOFC/turbinas de gas que generan potencias de hasta 0,5 MW y una segunda línea de sistemas que generan potencias de 100-300 kW trabajando a temperatura ambiente. Por otro lado, se encuentran investigando y desarrollando sistemas estacionarios con celdas MCFC y SOFC que utilizan directamente al carbón como combustible [10-12].

### **1.5.2 Aplicaciones en vehículos**

Desde fines de los años ochenta ha existido un fuerte desarrollo de los sistemas de celdas de combustible para aplicaciones móviles. El principal objetivo del uso de esta tecnología es reducir las emisiones de gases que provocan el efecto invernadero de forma tal de evitar la contaminación del aire por la eliminación de los

vehículos que funcionan con combustible fósil. A partir de 1998 en Japón, Estados Unidos y varios países de Europa se encuentran en funcionamiento prototipos de automóviles, camionetas, autobuses y utilitarios que operan con celdas de combustible de metanol e hidrógeno.

El primer vehículo que funcionó con celdas de combustible fue un Austin A-40 para dos pasajeros modificado por K. Kordesh en el año 1961. El automóvil era propulsado por una celda alcalina de 6 kW conjuntamente con baterías Pb/ácido. Este vehículo operó durante 3 años, recorriendo 21.000 km.

Entre 1994 y 1995 H-Power [13] una empresa de New Jersey construyó un autobús híbrido PAFC/batería con celdas de 50 y 100 kW.

Sin embargo, el mayor desarrollo de celdas de combustible para aplicaciones móviles ha estado enfocado en las celdas PEFC. Ha partir de 1993 Ballard Power Systems ha estado desarrollando sistemas de propulsión de vehículos que utilizan este tipo de celdas [14]. En los últimos años Ballard y Daimler-Benz han fabricado vehículos en serie, llamados Nekar, que son alimentados por celdas de combustible PEFC H<sub>2</sub>/aire.



Figura 1.8 Automóvil Nekar 5 prototipo de auto en serie Daimler-Benz/Ballard Power Systems.

A partir del año 2002 UTC Fuel Cell y Nissan, Renault, Toyota Motor Corp. y Honda Motor Corp. avanzaron en la realización de proyectos conjuntos para el desarrollo de vehículos alimentados con celdas de combustible.

Otras empresas automotrices como General Motors, Volkswagen, Volvo, Chrysler y Ford, han fabricado ya prototipos de automóviles que utilizan celdas de combustible PEFC como sistema de propulsión primario o auxiliar [15]. IFC, Plug Power y Ballard de Canadá se dedican a la construcción de celdas de combustible de 50 y 100 kW para impulsar vehículos utilitarios, carritos de golf, etc. [16,17].

### **1.5.3 Aplicaciones en vehículos espaciales y otros sistemas terrestres**

Las celdas de combustible fueron utilizadas por primera vez en vehículos espaciales en el año 1960, primero con el programa Gemini (celdas PEFC de 1 kW) y luego por el programa Apollo (celdas AFC de 1,5 kW). Más recientemente fueron utilizadas celdas AFC de 12 kW en más de 87 misiones espaciales con 65.000 horas de vuelo en el espacio exterior. La empresa IFC ha producido celdas  $H_2/O_2$  de 30 kW para vehículos de la marina estadounidense que operan a profundidades superiores a los 1.500 m. Ballard Power System ha producido unidades de celdas de combustible PEFC de 80 kW para la operación de submarinos utilizando metanol como combustible.

La Fig. 1.9 muestra un esquema simplificado de las aplicaciones más comunes de las celdas de combustible.

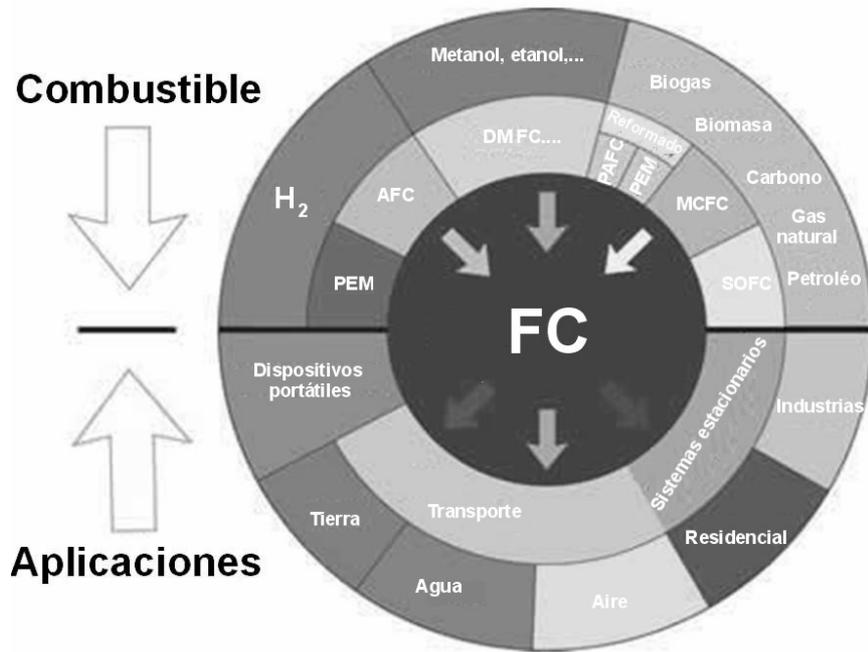


Figura 1.9 Esquema simplificado de las aplicaciones y combustibles de las FC.

### 1.6 Celdas de combustible de electrolito polimérico (PEFC o PEMFC)

Las PEFC son dispositivos capaces de generar una alta densidad de energía eléctrica, haciéndolos atractivos para su uso en vehículos y dispositivos portátiles. De especial interés es su utilización como sistemas de impulsión primario en vehículos terrestres, lo que ha captado la atención de muchas automotrices en el mundo. Debido a que utilizan un electrolito polimérico como separación entre los electrodos trabajan sólo a temperaturas relativamente bajas (40-80 °C) haciendo que el ensamble, sellado y manipulación sea menos complejo que el de los otros tipos de celdas. En las PEFC no sólo existe la posibilidad de utilizar H<sub>2</sub> puro como combustible, sino que el desarrollo de las tecnologías de reformado posibilita el uso de otros combustibles como HC, gas natural y naftas. Por otro lado, existen un grupo de celdas PEFC en las que el combustible en estado líquido, generalmente un alcohol, es alimentado directamente dentro del dispositivo. Dentro de este subgrupo

se encuentran las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) y las celdas de combustible de etanol directo (DEFC). Este tipo de tecnología se ha mostrado como candidata para la alimentación de cámaras fotográficas, videocámaras, computadoras portátiles y otros dispositivos electrónicos portátiles, aunque existen prototipos de automóviles que utilizan como sistema de propulsión DMFC.

### 1.6.1 Componentes de la celda

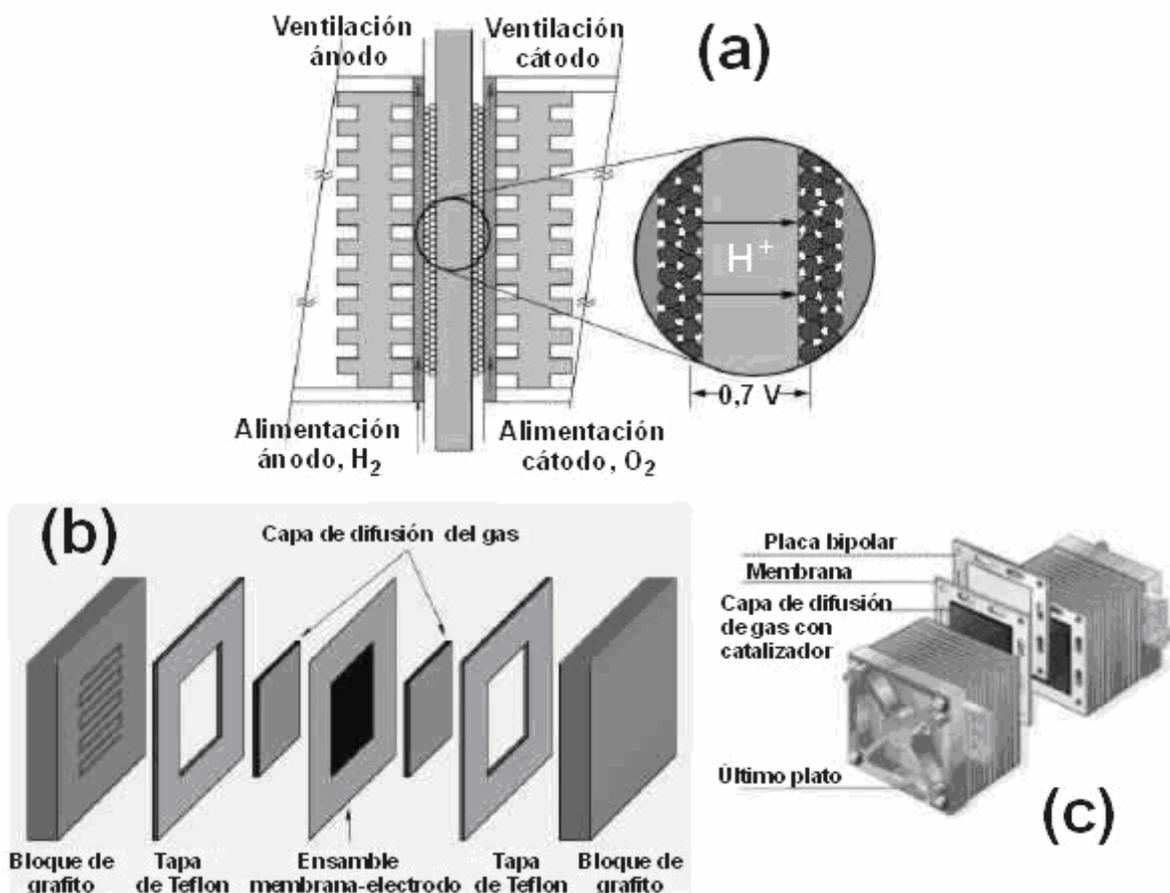


Figura 1.10 Representación esquemática (a) y estructura representativa (b) de una celda PEFC. Estructura representativa de un conjunto de celdas PEFC de H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (c).

Los típicos componentes de un dispositivo PEFC (Fig. 1.10) son:

- Membrana de intercambio iónico.
- Capa porosa conductora.
- Electrocatalizador (electrodos) en la interfase entre la capa porosa y la membrana de intercambio iónico.
- Interconectores eléctricos y platos de flujo que entregan el combustible y el oxidante a los sitios reactivos por medio de canales de flujo y conectan eléctricamente a la celda.

## 1.6.2 Estado del arte de los componentes de la celda

### 1.6.2.1 Membrana

Las membranas orgánicas de intercambio iónico para celdas de combustible fueron diseñadas por William T. Grubb [18] en el año 1959. Inicialmente, todo el esfuerzo se concentró en el desarrollo de polímeros derivados del ácido perfluorosulfónico, los cuales se siguen utilizando hoy en día. La función primordial de la membrana es la conducción iónica entre los electrodos, aunque adicionalmente evite que se produzca el paso de los reactantes desde un electrodo al otro. El material que compone la membrana es un aislante eléctrico, y la conducción iónica se produce por medio de grupos iónicos que se encuentran en la estructura de la membrana. El transporte iónico en esos sitios es fuertemente dependiente de la cantidad y tipo de enlace del agua “libre” asociada con esos sitios.

El marcado interés en el desarrollo de las membranas poliméricas ha llevado a una disminución del costo y a un aumento del rendimiento de las FC. Las celdas de combustible con membrana polimérica han demostrado ser muy eficaces no sólo



en aplicaciones móviles (automóviles, autobuses, camiones, etc.) sino también en aplicaciones estacionarias. Sin embargo, los sistemas estacionarios no han demostrado tiempos de vida mayores a 8.000 horas con cantidades reales de catalizador y condiciones reales de operación, con graves problemas de degradación para regímenes de funcionamiento mayores a las 1.000 horas. Consecuentemente, las investigaciones en esta área se encuentran enfocadas hacia la extensión del tiempo de vida de las celdas, la simplificación de los componentes y la reducción de costos.

La mayoría de los polímeros conductores utilizados en las celdas de combustible están basados en el politetrafluoroetileno, con composiciones similares a los producidos por E. I. Dupont para las aplicaciones espaciales a mediados de los años 60. El tipo de membrana más comúnmente utilizada en el pasado fue la fabricada por Dupont con el nombre comercial de Nafion® 117. La familia de membranas derivadas del ácido perfluorosulfónico exhibe una excepcionalmente alta estabilidad química y térmica. El Nafion está conformado por un esqueleto fluoropolimérico, similar al Teflón, pero con grupos sulfónicos ubicados al final de cadenas laterales [19,20]. Por otra parte, Dow Chemicals ha fabricado una membrana denominada XUS 13204.10 la cual posee una estructura similar a la del Nafion pero con cadenas laterales más cortas [21].

En la actualidad también se están desarrollando membranas conductoras derivadas de polímeros como el polibenzimidazol (PBI), el poli-2,5-benzimidazol (ABPBI), poli-m-fenilenbenzo-bis-imidazol (MPPBBI) y el derivado sulfónico de este último (SMPPBBI). El desarrollo actual de las membranas poliméricas conductoras se encuentra enfocado a la reducción del espesor de las membranas, un ejemplo de esto son las membranas Primea 55 y 56 fabricadas por la empresa W. L. Gore.

### 1.6.2.2 Capa de difusión porosa para gases o colector de corriente

La membrana polimérica es colocada entre dos hojas de un material poroso y el conjunto es llamado capa de difusión gaseosa. Las funciones de esta capa son: (a) actuar como capa de difusión del gas (sólo en el caso de que el combustible sea gaseoso), (b) proveer soporte estructural, (c) actuar como conductor eléctrico para los electrones y (d) actuar como canales para la eliminación del agua producida en el cátodo. Generalmente esta construida de algún tipo de material de carbono al cual se incorpora un material hidrofóbico como el politetrafluoroetileno (PTFE), el cual previene que el agua “inunde” los poros por los que difunden los gases.

### 1.6.2.3 Capa catalítica del electrodo

La capa catalítica del electrodo o sea el electrocatalizador se encuentra en íntimo contacto con la membrana conductora y la capa de difusión de gases. En la mayoría de las celdas comerciales el catalizador se integra a un material soporte para formar el electrodo. El catalizador y el material soporte se adicionan indistintamente a la membrana o a la capa de difusión de gases para lograr un contacto más cercano formando lo que se conoce como ensamble membrana-electrodo (MEA) (Fig. 1.11).

Debido al alto costo del Pt, catalizador por excelencia, se realizan numerosos esfuerzos para reducir la carga del catalizador y maximizar su aprovechamiento. Se ha llegado a la conclusión de que el uso de nanopartículas de Pt soportadas sobre materiales de carbono permite obtener óptimos rendimientos. Es decir, la actividad por unidad de masa de Pt es cercana a la óptima en estas condiciones.

Los electrodos pueden ser transferidos o aplicados sobre la membrana. Generalmente las cargas de Pt utilizadas en los electrodos son  $\leq 1$  mg de Pt por

cm<sup>2</sup>. Un gran número de compañías en el mundo se encuentran desarrollando electrodos para celdas PEFC; entre ellas una de las más importantes es la compañía 3M.

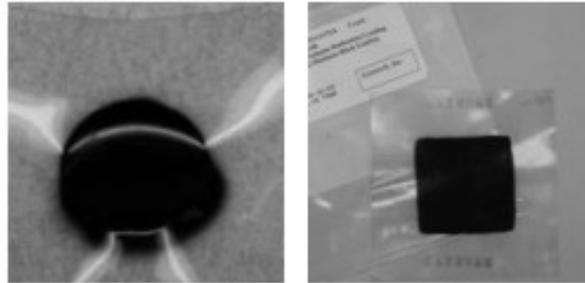


Figura 1.11 Imagen de dos ensambles membrana-electrodo (MEA).

Los contaminantes principales de las celdas PEM de hidrógeno son el CO y los sulfuros, mientras que el CO<sub>2</sub> y los HC que quedan sin reaccionar actúan como diluyentes. La mayoría de los sistemas que funcionan con reformado producen hidrógeno con al menos 1 % de CO. Se ha demostrado que cantidades de CO menores a 10 ppm tienen un fuerte impacto en la eficiencia de la celda de combustible [22,23]. Este gas actúa como veneno del catalizador de Pt, fijándose fuertemente en los sitios catalíticos. Para evitar la merma en el rendimiento de la celda de combustible se han desarrollado catalizadores bimetálicos Pt-Ru, los cuáles presentan una tolerancia al CO > a los 200 ppm [24].

Otros contaminantes que pueden afectar el rendimiento de las celdas de combustible PEM son amoníaco (deteriora la membrana), metales alcalinos (envenenan al catalizador y deterioran la membrana), partículas e hidrocarburos pesados (actúan como veneno del catalizador). El flujo de los reactivos hacia el



ánodo y el cátodo deben ser filtrados ya que cantidades del orden de ppb de una de estas sustancias puede producir el mal funcionamiento de la celda.

### 1.7 Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

En las celdas DMFC, el metanol es alimentado directamente en el ánodo de la celda. Conceptualmente, las DMFC son sistemas más simples ya que el combustible se encuentra en estado líquido en el rango de temperaturas de operación de estos dispositivos, y además el metanol posee una alta densidad de energía. Los rendimientos obtenidos con las DMFC, que utilizan aire como comburente se encuentran en el rango de 180 a 250 mA cm<sup>-2</sup>, con voltajes entre 0,25 y 0,4 V, y densidades de potencia eléctrica entre 40 y 100 mW cm<sup>-2</sup>; es decir el rendimiento energético de este tipo de celdas varía entre 40 y 50 %. El bajo potencial de trabajo tiene su origen en la difusión del metanol desde el ánodo hacia el cátodo, fenómeno denominado "crossover". El alto sobrepotencial anódico es causado por la adsorción de productos de la descomposición parcial del metanol, mientras que el alto sobrepotencial catódico es causado por el envenenamiento de los electrocatalizadores cuando el metanol difunde a través de la membrana polimérica y reacciona generando intermediarios que permanecen adsorbidos.

Para obtener un alto rendimiento energético este tipo de celdas se requieren cargas de Pt mucho más altas (3-5 mg cm<sup>-2</sup>) que las requeridas en las celdas PEFC que utilizan H<sub>2</sub> como combustible. Cuando se alimenta metanol concentrado a la celda la difusión del metanol desde el ánodo al cátodo es superior al 50 % si es comparada con la cantidad oxidada electroquímicamente. Si se reduce la concentración de metanol, el fenómeno de crossover disminuye, pero también baja la densidad de corriente generada por la celda (se reduce la actividad de los



reactivos). Obviamente, las pérdidas producidas por la difusión del metanol, afectan la eficiencia y en consecuencia producen un aumento en la generación de calor. En la actualidad, los mayores esfuerzos tecnológicos se encuentran enfocados en la búsqueda de nuevos materiales poliméricos conductores que eviten o limiten de manera sustancial el fenómeno de crossover del metanol y la obtención de catalizadores anódicos mucho más activos.

Por otra parte, se encuentran en desarrollo tecnologías tendientes a lograr la miniaturización de los componentes de las celdas necesarios para controlar el balance de agua y minimizar las pérdidas de metanol.

Otro de los inconvenientes que presentan los sistemas DMFC, aunque no muy tenido en cuenta, es la gran cantidad de agua que difunde a través de la membrana. Este transporte de agua debe ser mitigado por algún tipo de recuperación que aumenta la complejidad de los sistemas DMFC.

Las citadas limitaciones obstaculizan y retrasan el uso de las DMFC en aplicaciones móviles y estacionarias, por lo menos hasta que el fenómeno de crossover sea reducido en un orden de magnitud. A pesar de estas dificultades, existe en el mundo un notable interés en la utilización de las celdas DMFC para aplicaciones portátiles con capacidades energéticas de entre 1 W y 1 kW.

Las mejoras realizadas en los materiales que constituyen las membranas poliméricas conductoras ha posibilitado la operación de las celdas a temperaturas de 100 °C. El desarrollo de los electrocatalizadores se encuentra enfocado hacia materiales que presentan una elevada actividad catalítica [5-8]. Por ejemplo un grupo de investigación de la Universidad de Newcastle ha desarrollado una celda que produce una corriente de 250 mA cm<sup>-2</sup> operando a 0,3 V a una temperatura de 80 °C trabajando con electrodos de Pt-Ru con cargas del orden de 3 mg cm<sup>-2</sup>. En



Estados Unidos el Jet Propulsion Laboratory ha desarrollado una celda que genera una densidad de corriente de  $100 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $0,4 \text{ V}$  y  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  con cargas de Pt de  $0,5 \text{ mg cm}^{-2}$ . Trabajos realizados por la empresa Johnson Matthey en la década del ochenta han mostrado claramente que los catalizadores bimetálicos Pt-Ru poseen una actividad catalítica sustancialmente mayor que los catalizadores de Pt [25].

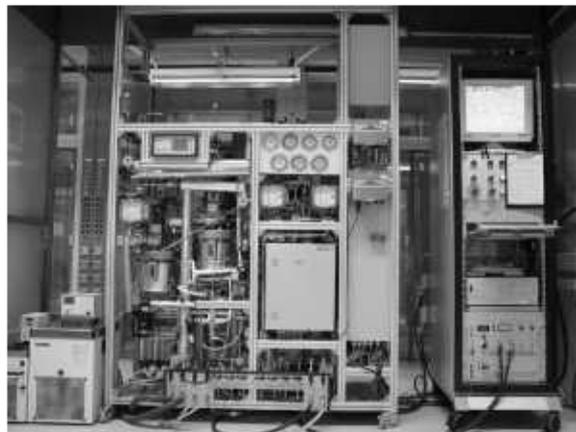
### 1.7.1 Aplicaciones de las celdas DMFC

Existe en el mundo una creciente necesidad y demanda de “energía limpia” para una infinidad de aplicaciones especialmente para medios de transporte. Desde máquinas utilitarias como taladros, cortadoras de césped, motosierras hasta dispositivos electrónicos como teléfonos, computadoras y la propulsión de motores no sólo de automóviles y autobuses sino también de barcos, submarinos y aviones pueden funcionar utilizando la tecnología de las celdas DMFC. Asimismo, plantas de tratamiento de agua y vertederos de basura están utilizando la tecnología de las celdas de combustible DMFC. Estos ejemplos indican que las posibilidades de desarrollo y las aplicaciones sólo se encuentran limitadas por la imaginación humana.

La demanda de tecnología DMFC para aplicaciones estacionarias es extraordinaria. Más de 2500 celdas de metanol han sido instaladas alrededor del mundo en hospitales, edificios de negocios, hoteles, escuelas y terminales aéreas funcionando como sistemas principales o auxiliares de alimentación de energía eléctrica. La creciente demanda mundial de energía producida por el aumento exponencial de la población mundial y de las actividades industriales ha favorecido el desarrollo de las DMFC para aplicaciones estacionarias ya que los países con creciente demanda energética buscan soluciones rápidas y favorables que permitan

mantener un abastecimiento adecuado de energía eléctrica con bajos costos de producción. Es decir la utilización de celdas DMFC para cualquier necesidad no sólo es beneficiosa desde el punto de vista logístico y ambiental sino también que lo es desde el punto de vista monetario. Por ejemplo, en grandes edificios la utilización de celdas DFMC puede reducir el costo energético entre un 20 y 40 % en relación a la energía convencional.

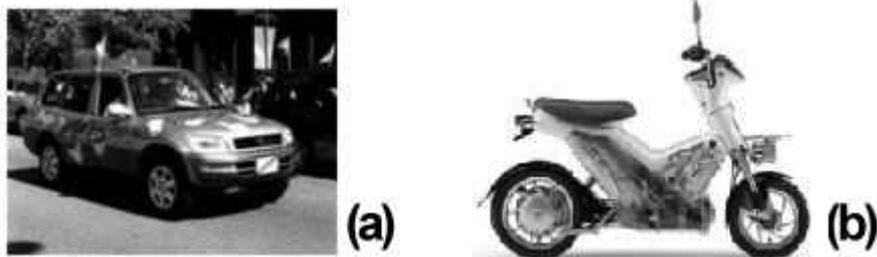
Las naciones en desarrollo necesitan energía confiable en sus ciudades y complejos industriales. Las celdas DMFC son ideales para este tipo de aplicaciones funcionando ya sea como sistema principal o suplementario de generación de energía eléctrica. Un hogar promedio opera con dos o tres kilovatios de electricidad por día para todos los servicios domésticos. Podrían utilizarse pequeños generadores DMFC de 7 a 11 kW h<sup>-1</sup> no sólo para abastecer la demanda energética normal sino que también para calefaccionarla y proveerla de agua caliente (Fig. 1.12).



*Figura 1.12 Aplicación estacionaria de tecnología DMFC. Prototipo construido en el Instituto Max Planck, Alemania.*

Las compañías automotrices más importantes del mundo tienen en desarrollo o en estado de prueba algún vehículo que funciona con celdas DMFC. Hoy en día,

Toyota y Honda ya sacaron al mercado (en Estados Unidos y en Japón) unidades que utilizan celdas DMFC como sistema de propulsión (Fig. 1.13).



*Figura 1.13 Aplicaciones móviles: vehículo híbrido DMFC/combustión interna Jeep Commander, Chrysler, disponible desde el año 2000 (a), y motocicleta Yamaha FC-me Fuel Cell Scooter, disponible a la venta en la actualidad (b).*

La mayoría de las empresas automotrices vaticinan que los vehículos impulsados por celdas DMFC serán utilizados masivamente a partir del año 2010. Esta tecnología ya ha sido incorporada en autobuses, trenes, motocicletas y carritos de golf.

Sin embargo, la utilización más importante en este momento de las celdas DMFC se encuentra en la alimentación de dispositivos electrónicos abarcando desde linternas hasta computadoras portátiles, existiendo por ello un gran desarrollo en la producción de microceldas. Las tecnologías DMFC cambiarán el mundo de la telecomunicación, dándole a las computadoras portátiles y agendas electrónicas mayor autonomía que las pilas comunes y hasta un mes de duración para los teléfonos celulares (Fig. 4.14). Otras aplicaciones para las microceldas incluyen, GPS, videocámaras, herramientas portátiles, alarmas, cerraduras en hoteles, instrumentos de medición, sensores, marcapasos, etc.

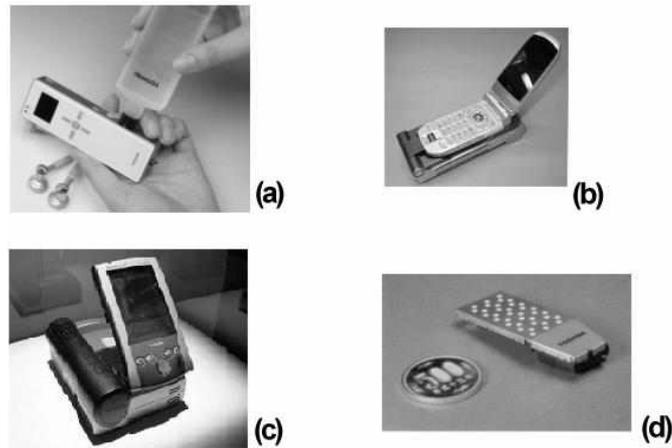


Figura 1.14 Aplicaciones portátiles: reproductor MP-3 alimentado por una celda interna DMFC, Toshiba® (a). Teléfono celular Mobion™, 2008 (b). Palm alimentada con DMFC, Toshiba®, 2007 (c), y la celda DMFC más pequeña del mundo, Toshiba®, 2005 (d).

### 1.8 Reacciones electroquímicas en una celda DMFC

Las DMFC fueron utilizadas por primera vez en 1960. En aquel entonces las DMFC utilizaban un electrolito alcalino, por lo que la carbonatación producida por el electrolito disminuía el rendimiento de la celda por reducción de la conductividad del electrolito y la polarización del cátodo [26]. A comienzos de la década del '80 algunos investigadores comenzaron a utilizar  $H_2SO_4$  y  $HClO_4$  como electrolitos [27]. Hoy en día en las celdas DMFC se utilizan membranas de electrolitos poliméricos capaces de transportar protones desde un electrodo al otro para realizar la conducción iónica.

En las celdas DMFC la oxidación del metanol genera electrones y protones que son liberados en el ánodo con la ayuda del catalizador. Los electrones y los protones pasan a través del circuito externo y la membrana de electrolito polimérico (PEM) respectivamente, hacia el cátodo donde son consumidos por la reacción de reducción del oxígeno. La Fig. 1.15 muestra un esquema simplificado de las reacciones que se producen en una celda DMFC.

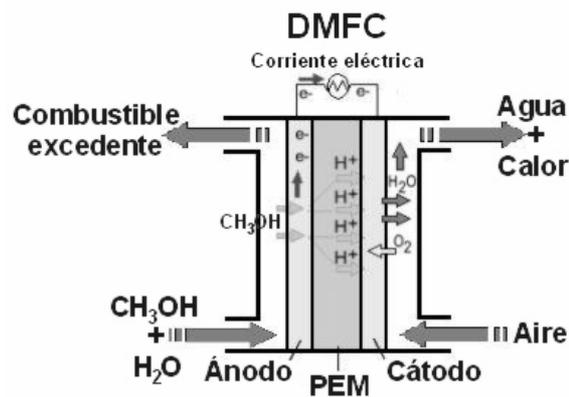
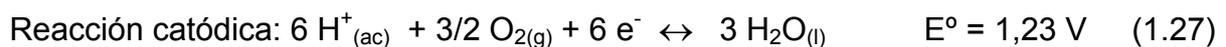


Figura 1.15 Esquema del funcionamiento de una celda DMFC.

Las reacciones que se producen en la celda DMFC son:



El potencial estándar para la reacción total producida en una celda DMFC a 298 K es de 1,21 V, mientras que el calor de reacción ( $\Delta H^\circ$ ) es  $-726,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  y el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) es de  $-702,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Las celdas DMFC operan isotérmicamente mientras dure el flujo de corriente, por lo que no están sometidas a las limitaciones del ciclo de Carnot. Como consecuencia de esto, el rendimiento teórico de la celda de metanol sería de 96,68 %. Sin embargo, la eficiencia energética práctica de la celda de combustible depende de la corriente transportada, haciendo que la eficiencia energética sea más baja que la obtenida en condiciones reversibles. Este fenómeno es debido a la irreversibilidad de las reacciones electroquímicas que ocurren en los electrodos. Para un dado electrolito sólido (de una resistencia específica conocida), el aumento en la eficiencia energética esta directamente relacionado con la disminución en los

sobrepotenciales de la reacción de reducción de oxígeno y de la reacción de oxidación de metanol, mientras que el aumento de la eficiencia farádica esta relacionada con la habilidad que presenta el catalizador para oxidar completamente o no al combustible a  $\text{CO}_2$ , lo cual esta relacionado con la selectividad del catalizador.

Debido a estas limitaciones cinéticas y al crossover de metanol las celdas DMFC funcionan a potenciales muchos más bajos (entre 0,3 y 0,5 V) haciendo que el rendimiento energético no supere el 50 % en los mejores casos.

### 1.9 Mecanismo de oxidación de metanol

El metanol es oxidado en el ánodo de las celdas DMFC sobre partículas catalíticas de tamaño nanométrico a  $\text{CO}_2$  en un proceso que involucra el intercambio de seis electrones, como se muestra en la Fig. 1.16.

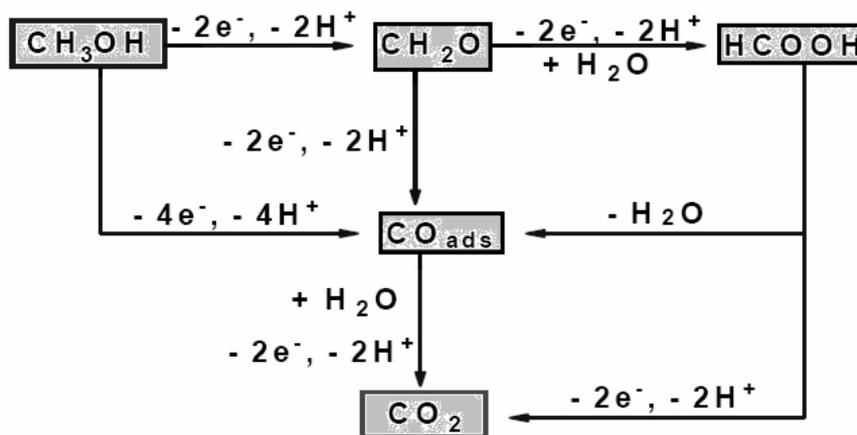


Figura 1.16 Caminos propuestos para la oxidación de metanol.

Como puede observarse, la oxidación de metanol es un proceso por demás complejo debido a los múltiples caminos posibles para la reacción. Además, la superficie de los electrodos da lugar a la aparición de efectos geométricos y



electrónicos que se encuentran pobremente explicados lo que dificulta aún más la interpretación del mecanismo.

Durante un proceso continuo de oxidación el catalizador disminuye su eficiencia por la formación de CO que se adsorbe fuertemente sobre las partículas del catalizador disminuyendo la eficiencia de la reacción. Este efecto de inhibición de la oxidación de metanol ha sido exhaustivamente estudiado durante los últimos años [28-30]. La oxidación de metanol ocurre vía caminos paralelos que involucran al formaldehído (H<sub>2</sub>CO) y al ácido fórmico (HCOOH) como productos intermedios de la reacción y fuente de pérdida de eficiencia de las celdas DMFC [31-38]. La oxidación electroquímica de metanol por caminos paralelos involucra varios pasos de deshidrogenación que dan lugar a la formación de diversos intermediarios adsorbidos (CHOH, COH, CO, etc.), Ec. 1.29, como fue sugerido por Bagotski et al. [39]:



Esta secuencia de pasos indica que la oxidación de CH<sub>3</sub>OH vía el CO adsorbido tiene lugar bajo la presencia de algunos sitios catalíticos (x) vecinos. El monóxido de carbono [40] y las especies deshidrogenadas [41,42] producidas durante el proceso de oxidación de metanol han sido identificados espectroscópicamente. Todas estas especies se encuentran fuertemente unidas a la superficie del catalizador. Por otro lado los intermediarios solubles de los caminos indirectos de oxidación de metanol, formaldehído y ácido fórmico, pueden generar CO<sub>2</sub> o pueden difundir hacia la solución, convirtiéndose de esta manera en productos de reacción. En 1984 Ota et al. [43] identificaron como productos solubles de la reacción al CO, HCOOH y HCOH utilizando electrodos de Pt policristalino de elevada área superficial y tiempos de operación muy largos. Estos productos de los



caminos paralelos de reacción del metanol fueron estudiados posteriormente por Belgsir et al. [44] y más recientemente por Korzeniewski et al. [45], Wang et al. [46] y Batista et al. [35], utilizando electrodos planos y tiempos cortos de electrólisis. La identificación del formaldehído y del ácido fórmico se realiza utilizando métodos analíticos muy sensibles como los fluorimétricos [45], espectroscopia de masas en línea (DEMS) [46], cromatografía líquida (HPLC) [44], y espectroscopia infrarroja in-situ (FTIR) [35].

Se encuentra fuera de discusión que la oxidación de metanol en superficies de Pt comienza por la deshidrogenación de la molécula, como fue claramente demostrado por espectroscopia DEMS. Este proceso de deshidrogenación se encuentra fuertemente afectado por las condiciones en las que se encuentra la superficie del catalizador. Así por ejemplo, electrolitos que contienen pequeñas cantidades de  $\text{SO}_4^{2-}$  producen importantes cambios en los espectros voltamétricos correspondientes a la oxidación del metanol [47].

Por otra parte, la formación de CO sobre la superficie del catalizador, fue demostrada claramente por Beden et al. [48] utilizando espectroscopia infrarroja modulada electroquímicamente (EMIRS). En estos experimentos se encontró una clara evidencia de la presencia de CO adsorbido sobre la superficie del catalizador de manera lineal o con múltiples enlaces, observándose que la presencia de uno u otro adsorbato puede diferenciarse espectroscópicamente [49].

Los resultados más importantes de la comparación de las características espectroscópicas del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  proveniente de la oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  disuelto fueron compilados y revisados por Hammet et al. [50]. Las conclusiones más importantes de su trabajo son: (a) el recubrimiento del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es mucho menor en el caso de la adsorción de metanol, (b) a bajas concentraciones de metanol se

pueden formar especies diferentes al  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , (c) la formación de islas de CO ocurre en pequeña proporción para el caso del CO proveniente de la oxidación de metanol, (d) no se produce la formación de enlaces puente en el caso del CO adsorbido sobre Pt(111) para concentraciones de metanol entre 0,05 y 5 M y (e) en el caso del CO disuelto se observa la presencia de enlaces puente, mientras que para el CO de la oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  se observan los dos tipos de enlace, lineal y puente, en una superficie de Pt(100).

En principio, entonces, la oxidación de metanol puede involucrar al menos la presencia de ocho intermediarios antes de alcanzar el producto final  $\text{CO}_2$ , pasando desde los primeros productos de deshidrogenación por ejemplo  $\text{CH}_2\text{OH}$  al  $\text{COOH}$  que es un intermediario también postulado para la oxidación del ácido fórmico. Entre los ocho intermediarios posibles, debería agregarse también al metoxi intermediario ( $\text{CH}_3\text{O}$ ) determinado por Lopes et al. [51] utilizando espectroscopia EMIRS en soluciones que contienen cantidades moderadas de  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

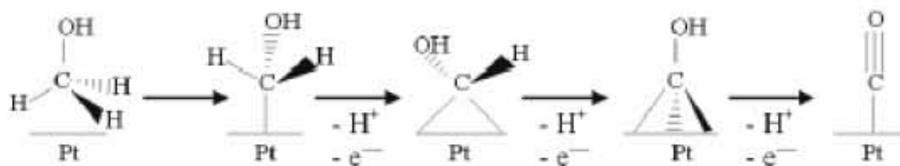


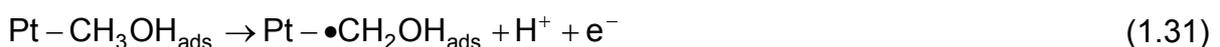
Figura 1.17 Posible camino de reacción para el metanol mostrando el proceso de deshidrogenación.

A pesar de las hipótesis de caminos paralelos para la oxidación de metanol, se ha identificado con exactitud que el CO es el intermediario electroquímicamente más estable de todo el proceso [32,52]. La Fig. 1.17 muestra los posibles intermediarios producidos durante la oxidación de metanol sobre Pt.

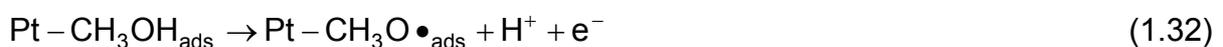


Debido a la complejidad del mecanismo de oxidación sugerido, el análisis de los parámetros cinéticos (como por ejemplo, las pendientes de Tafel) para la oxidación de metanol dista de ser sencillo. Los parámetros cinéticos dependen del potencial de oxidación, de la concentración del metanol, y de la morfología superficial de los catalizadores [53]. Hasta el presente se han podido distinguir sólo dos procesos globales que se producen durante la oxidación del metanol, la adsorción de las moléculas del reactivo y la oxidación de los residuos que quedan adsorbidos. La adsorción de metanol sobre una superficie de Pt comienza a potenciales por debajo de 0,4 V vs. ENH, mientras que para potenciales por encima de 0,4 V se produce la generación de CO<sub>2</sub>. Para la región de potenciales comprendida entre 0,4 y 0,7 V Gasteiger et al. [54] sugieren que la remoción oxidativa del intermediario más estable (CO) es la etapa determinante de la velocidad (edv). En este intervalo de potenciales la reacción de oxidación de CO<sub>ads</sub> se ve favorecida por la presencia de agua adsorbida sobre átomos de Pt lo que facilita el proceso de formación de CO<sub>2</sub>. De la misma forma Christensen et al. [50] llegan a la misma conclusión para la oxidación de metanol sobre un electrodo de Pt policristalino. En resumen, la oxidación del CO<sub>ads</sub> y no la adsorción de metanol es la edv en la región comprendida entre 0,4 y 0,7 V.

A continuación se muestran en detalle las etapas correspondientes al mecanismo antes descripto [55]:



o

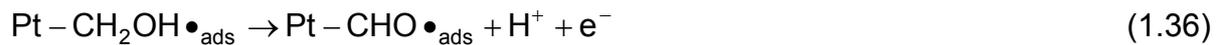




o



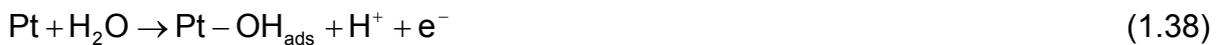
o



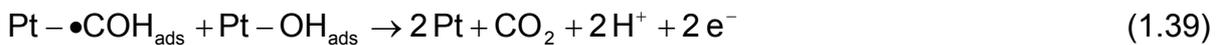
Después de las reacciones 1.35 ó 1.36 las especies formadas se disocian rápidamente en Pt puro de acuerdo a la reacción:



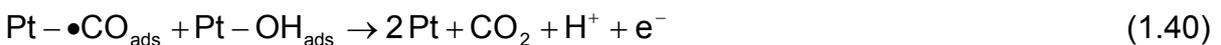
La oxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  requiere la presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  producidas por la disociación del agua:



Y considerando las reacciones superficiales responsables de la formación de  $\text{CO}_2$ :



o de manera alternativa



Por otro lado, la reacción de  $\text{COH}_{\text{ads}}$  y de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  en presencia de  $\text{OH}_{\text{ads}}$  para formar  $\text{CO}_2$  puede transitar un camino alternativo:



Este mecanismo tiene en cuenta la formación de todos los productos detectados  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$  y  $\text{HCOOH}$ .

En medio ácido el Pt parece ser el único catalizador efectivo para la disociación de la molécula de metanol, aunque el proceso da lugar a la formación de CO que queda fuertemente adsorbido sobre el catalizador. La densidad de corriente para la etapa determinante de la velocidad queda definida a partir de la siguiente ecuación [55]:

$$i = nFk\theta_{\text{res}}\theta_{\text{OH}} \exp\left(\alpha n_{\text{edv}} \frac{FE}{RT}\right) \quad (1.44)$$

donde,  $\theta_{\text{res}}$  y  $\theta_{\text{OH}}$  son los recubrimientos de los residuos de metanol y los grupos hidroxilos provenientes de la disociación del agua,  $n$  y  $n_{\text{edv}}$  son los números de electrones de la reacción total y de la etapa determinante de la velocidad, respectivamente;  $k$  es la constante de velocidad,  $F$  la constante de Faraday,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia y  $E$  es el potencial del electrodo. Los recubrimientos dependen del potencial del electrodo. Sin embargo, el recubrimiento de CO es prácticamente independiente del potencial. Las diferentes especies presentes y el grado de recubrimiento en la superficie del electrodo dependen del potencial y de la naturaleza y estructura de la superficie del electrodo. La estructura cristalográfica del electrodo de Pt juega un rol clave en la distribución de las diferentes especies adsorbidas llevando a notables diferencias en la actividad observada con los planos de bajo índice de Miller del Pt [42,56,57].

Si se considera que el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y el  $\text{COH}_{\text{ads}}$  son las únicas especies derivadas de la oxidación del metanol sobre Pt, entonces se tendrá que  $\theta_{\text{CO}} + \theta_{\text{COH}} + \theta_{\text{OH}} = 1$ . La densidad de corriente está dada por la siguiente ecuación [55]:

$$i = nF(1 - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{COH}}) \left[ k_{\text{Ec1.40}} \theta_{\text{CO}} \exp\left(\alpha_{\text{Ec1.40}} n_{\text{Ec.1.40}} \frac{FE}{RT}\right) + k_{\text{Ec1.39}} \theta_{\text{COH}} \exp\left(\alpha_{\text{Ec1.39}} n_{\text{Ec1.39}} \frac{FE}{RT}\right) \right] \quad (1.45)$$

donde  $k_i$ ,  $\alpha_i$  y  $n_i$  son los parámetros correspondientes a las etapas 1.40 y 1.39, respectivamente. De acuerdo a este modelo simple, un electrocatalizador optimizado debería tener un valor de  $\theta_{CO}$  lo más bajo posible, con  $\theta_{COH}$  y  $\theta_{OH}$  iguales a 0,5 a bajos potenciales. Como resulta imposible evitar la formación de CO adsorbido sobre Pt puro, es necesaria la presencia de al menos un segundo metal para lograr las condiciones de recubrimiento óptimo de las principales especies adsorbidas.

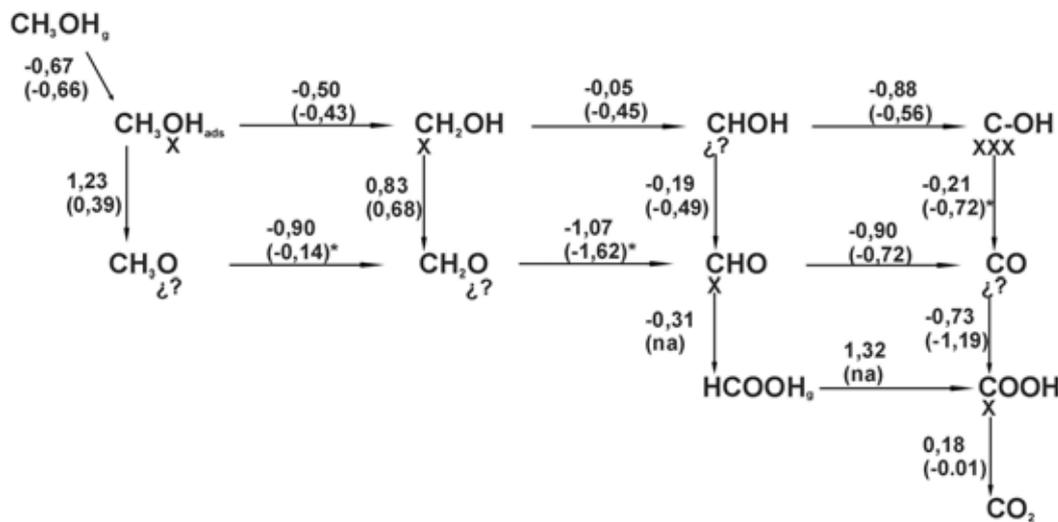


Figura 1.18 Esquema de reacción y cambios de energía en eV para la reacción de oxidación de  $CH_3OH$  en Pt(111) [60]. Los números superiores corresponden a los valores de energía determinados por Kua et al. [50], mientras que los inferiores, en paréntesis, a los resultados de Ishikawa et al. [49]. El (\*) denota valores determinados desde el ciclo termodinámico y (na) valores que no se encuentran disponibles. Por otro lado  $\zeta?$  denota la no existencia de consenso en la asignación del átomo de la molécula que se encuentra enlazado a la superficie.

Existen dos importantes estudios teóricos recientes que evalúan la naturaleza química y estabilidad de los posibles intermediarios producidos durante la oxidación de metanol sobre Pt (111) [58,59]. La Fig 1.18 muestra el esquema de deshidrogenación-oxidación propuesto por Bagotzky et al. [39] con los



correspondientes cambios de energía de cada etapa. Los valores mostrados corresponden a los cálculos realizados por Ishikawa et al. [58] y Kua et al. [59].

Debe notarse que no en todos los casos se ha podido identificar la forma en la que se une el intermediario sobre la superficie de Pt. La Figura 1.18 muestra las estructuras de menor energía para las especies intermediarias de la oxidación de metanol.

Los resultados obtenidos con ambos modelos son esencialmente los mismos. El CO aparece como el intermediario energéticamente más estable del proceso de deshidrogenación y desde el punto de vista termodinámico, el proceso de oxidación de metanol debería seguir el camino transitado por la fila superior para la formación de  $\text{CO}_2$  (Fig. 1.18), puesto que el  $\text{CH}_3\text{O}$  intermediario debería ser inestable. Por otro lado, desafortunadamente las figuras mostradas no permiten esclarecer cual de las especies, COH y CHO, es la más estable. Para Kua la especie COH se encuentra favorecida en relación a la especie CHO, mientras que para Ishikawa ambas especies poseen estabilidades similares con respecto al  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [60]. Aunque la termodinámica del proceso es una parte importante, las velocidades relativas mostradas en las Fig. 1.18 deben darse en función de las correspondientes energías de activación. De acuerdo a los resultados de Ishikawa et al. [59] mostrados en la Fig. 1.20, el camino que propone la formación del metoxi intermediario es menos favorable, de acuerdo a los fundamentos cinéticos, que aquel que ocurre vía la formación de  $\text{CH}_2\text{OH}$  y la bifurcación de la reacción cuando se alcanza el intermediario CHOH, por lo que el camino preferido debería ser aquel que da lugar a la formación del CHO. Sin embargo, ambos autores reconocen que los intermediarios COH y CHO pueden estar presentes en el catalizador dependiendo de las condiciones experimentales.

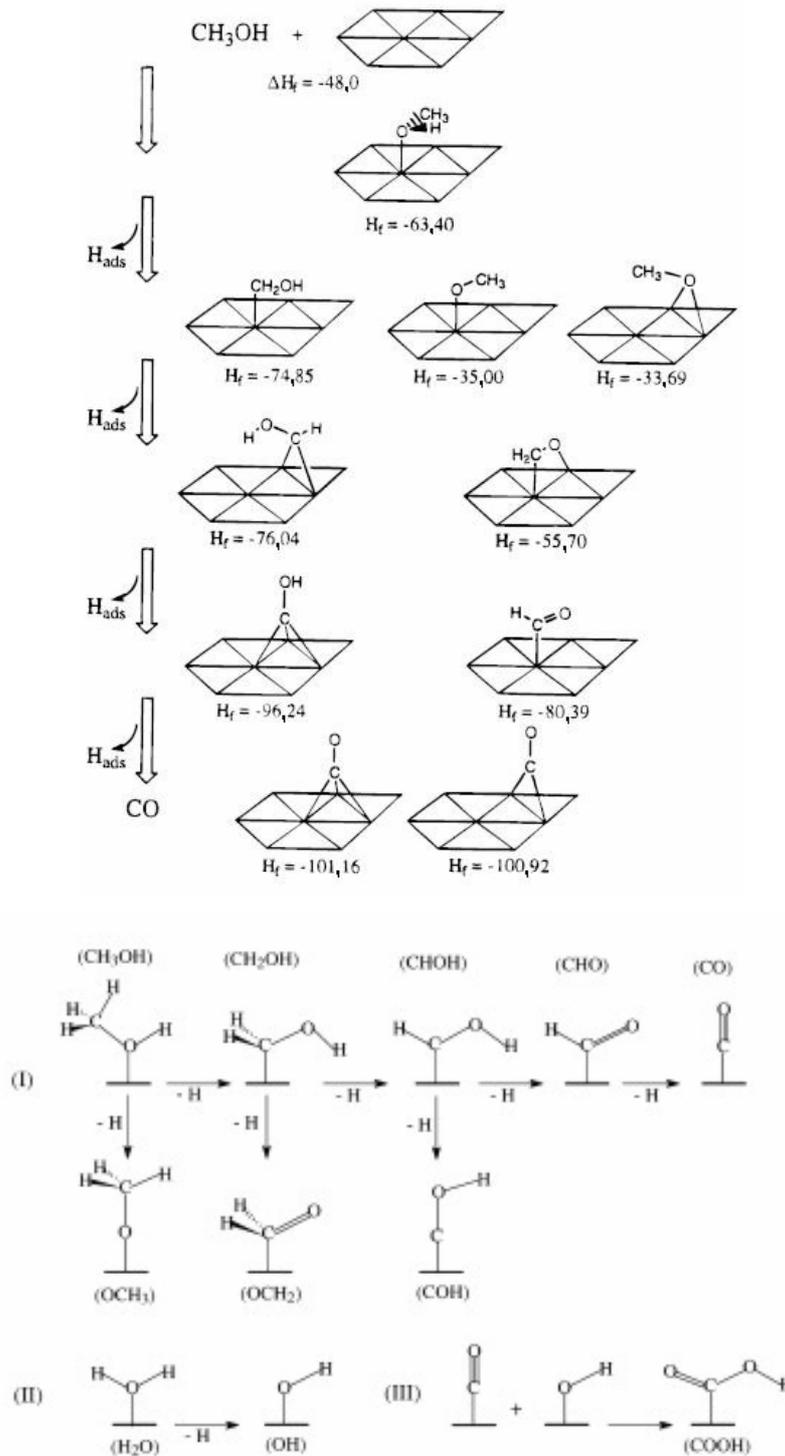


Figura 1.19 Estructuras de baja energía para las especies intermedias participantes en la oxidación de metanol de acuerdo con los cálculos de Kua et al. [58] (a) y de Ishikawa [59] (b).

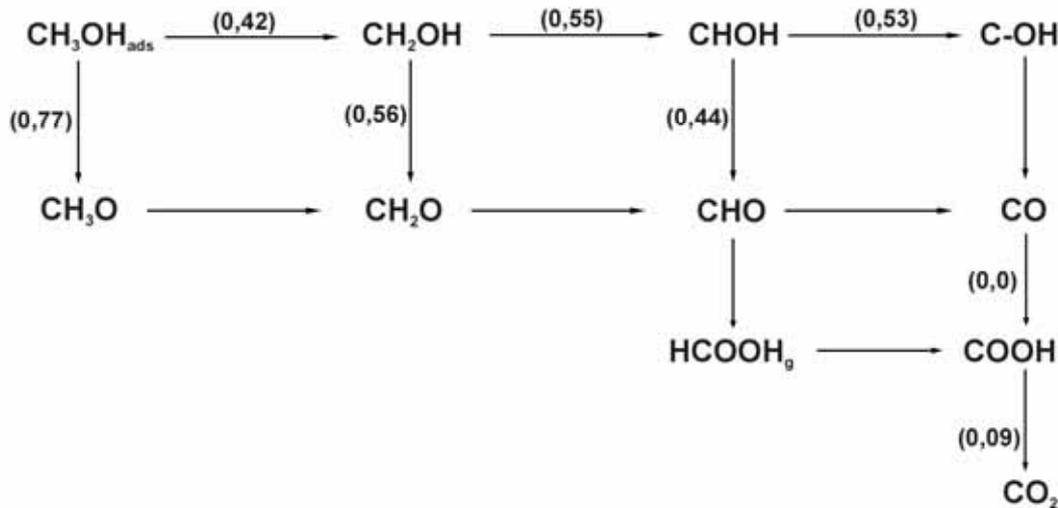


Figura 1.20 Esquema de reacción y energías de activación para la reacción de oxidación de metanol en Pt (111) [60]. Todos los valores de energía están dados en eV.

De acuerdo con Leiva y Sánchez [60] los resultados obtenidos en las Fig. 1.18 y 1.19 se pueden resumir, aceptando que la deshidrogenación involucra una secuencia de procesos exotérmicos, con energías de activación moderadas.

### 1.10 Catalizadores bimetálicos. Mecanismo bifuncional

Algunos sistemas binarios y ternarios de catalizadores han sido propuestos como alternativa para la oxidación de metanol. La mayoría de estos sistemas están basados en soluciones sólidas de Pt en combinación con algún otro metal. La característica principal que deben tener estos otros metales es la de promover la formación de especies superficiales oxigenadas a menores potenciales que en el Pt. Esta parece ser una condición sine qua non para aumentar la actividad catalítica de Pt en la oxidación de metanol. Metales como Sn [61-64], Bi [65], Mo [66], Ru [67-80], Re, Os y Pb [81-83] fueron sugeridos como promotores de la formación de especies oxigenadas. Sin embargo, existen varios factores prácticos que limitan la elección del metal. Por ejemplo, muchos metales promotores de la formación de especies



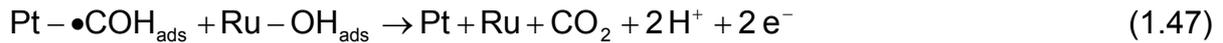
oxigenadas pueden producir efectos negativos, inhibiendo la adsorción de metanol o pueden no ser lo suficientemente estables para grandes tiempos de operación. Hoy en día existe un consenso general de que la mezcla Pt-Ru es el mejor catalizador para la oxidación de metanol. Los efectos catalíticos de esta mezcla han sido comprobados para diferentes formas de catalizadores Pt-Ru, ya sea como aleaciones en bulk [67,72,73,77-80], electrodeósitos [71], partículas de Ru depositadas por evaporación sobre Pt [73], Ru adsorbido en monocristales de Pt(hkl) [73-76] y soportados en electrodos de carbono [78,79].

La razón de la mejora en la actividad de oxidación de metanol con respecto al platino en catalizadores bimetálicos Pt-Ru se explica a partir del llamado "mecanismo bifuncional" [68]. Este término fue utilizado de manera tal de enfatizar el efecto que producen ambos metales juntos en la actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol, siendo el Pt el metal en el que se adsorbe y disocia el metanol y siendo el Ru el metal que favorece la oxidación total de los residuos adsorbidos sobre los sitios de Pt. Este mecanismo se basa en el hecho de que a un potencial inferior a 0,4 V el Pt es un buen catalizador para la adsorción de CH<sub>3</sub>OH, pero no para la disociación de H<sub>2</sub>O; mientras que el Ru puede disociar al agua pero no puede adsorber CH<sub>3</sub>OH. Sin embargo, la idea de considerar a cada metal con un rol específico, sólo es posible en condiciones muy acotadas, ya que es bien conocido que a altos sobrepotenciales el Pt disocia al agua y además que a altas temperaturas (60-80 °C) el metanol se adsorbe también sobre Ru [80].

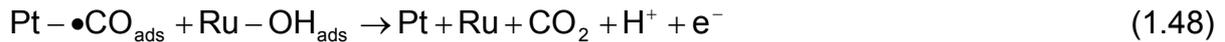
El mecanismo bifuncional puede describirse de acuerdo a las siguientes reacciones [55]:



La oxidación de los grupos formilos puede ocurrir de la siguiente manera:



La velocidad de la reacción 1.47 es mayor que la velocidad de la reacción 1.39, especialmente a bajos sobrepotenciales. Por otro lado la oxidación con grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  del CO fuertemente adsorbido sobre los átomos de Pt, puede expresarse de la siguiente manera:



La velocidad de las reacciones 1.48 y 1.49 son mayores que las correspondientes a las reacciones 1.40 y 1.42.

Una explicación alternativa al modelo bifuncional es la de considerar que las propiedades del Pt son alteradas por el agregado de un segundo metal como Sn [63] o Ru [67] produciendo modificaciones en las propiedades electrónicas del Pt. Este efecto que se denomina “efecto de ligando” fue observado para la adsorción de CO en fase gaseosa sobre Pt(111) y sobre Sn/Pt(111) [84], donde la fuerza del enlace Pt-CO se debilita en presencia de Sn. De acuerdo a los resultados obtenidos por T. Frelink et al. [85] ambos mecanismos favorecen la oxidación del metanol. Sin embargo, el mecanismo bifuncional es el preferido por los autores para explicar el aumento de la velocidad de la reacción para sistemas bimetálicos basados en Pt.

Mayoritariamente se ha concluido que una composición atómica de entre 15 y 20 % de Ru da los mejores resultados para la oxidación de metanol [79,86]. Por otra parte, la composición óptima resulta diferente para el caso de la oxidación de CO disuelto (alrededor del 50 % at. Ru), confirmando la existencia de una distribución superficial diferente para las especies adsorbidas [79]. La mayor actividad con respecto a la oxidación de metanol para aleaciones de Pt-Ru con bajo contenido de Ru puede ser explicada considerando el número de sitios de Pt necesarios para que

la reacción de deshidrogenación tenga lugar, es decir se necesitan al menos tres sitios vecinos para que la reacción tenga lugar. Sin embargo, Parsons et al. [87] discrepan con esta conclusión y postulan que al menos cuatro sitios vecinos son necesarios para que la reacción tenga lugar. La Fig. 1.21 claramente muestra que el número de sitios de Pt con coordinación tres es muy pequeño para aleaciones con alto contenido de Ru, lo cual concuerda con la baja actividad catalítica que presenta este tipo de catalizador para la oxidación de metanol [72]. Mediante análisis estadísticos se llega a la conclusión de que una relación de tres sitios vecinos de Pt a uno de Ru ocurre cuando el contenido de Ru en la aleación es del orden del 10 % at. [54].

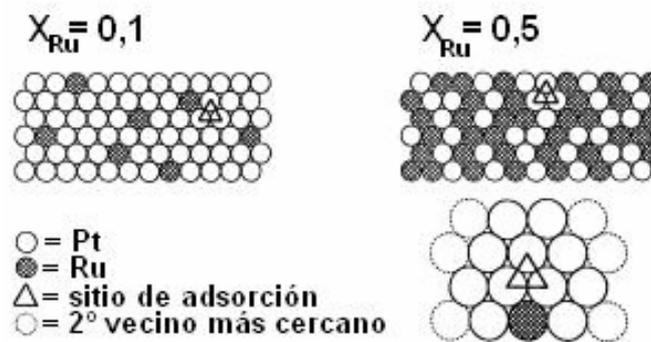


Figura 1.21 Representación esquemática de la superficie de una aleación de Pt-Ru con 10 y 50 % at. Ru, indicando los sitios de adsorción de las moléculas de  $CH_3OH$  [88]. El esquema representa un modelo idealizado.

Los estudios teóricos realizados por Ishikawa et al. [58] y Kua et al. [59] concuerdan en que el enlace de los grupos  $OH_{ads}$  es más fuerte sobre átomos de Ru que sobre átomos de Pt y que la presencia de Ru en superficies de Pt debilita el enlace  $CH_3OH$ -Pt. Además, la existencia simultánea de Ru y Pt en la superficie del electrodo no afecta a las propiedades individuales de cada metal para la adsorción de agua.



### **1.11 Métodos utilizados en la preparación de catalizadores de Pt y Pt-Ru soportados sobre materiales de carbono**

La actividad catalítica de un sistema Pt-Ru es fuertemente dependiente de la composición, estructura, morfología, tamaño de partícula y grado de aleación.

Aricó et al. [89] y Lamy et al. [90] han realizado trabajos de revisión sobre el tema. Muchos de los trabajos desarrollados se encuentran orientados a optimizar el rendimiento de los catalizadores Pt-Ru para la oxidación de metanol. Desde el punto de vista práctico en una celda de combustible que opera en condiciones normales se requieren cargas de catalizador altas ( $2-8 \text{ mg cm}^{-2}$ ), incluso cuando se utilizan los electrodos de mejor rendimiento (10-25 % at. Ru), en especial si se quieren obtener tiempos de operación adecuados con alta eficiencia energética. El alto costo de los metales nobles (ver Apéndice 3) es causante de que el costo de las DMFC sea excesivo, impidiendo su comercialización. Para reducir el costo de las DMFC es imperioso disminuir la cantidad de catalizador utilizado y mejorar la actividad de los mismos.

En los últimos años las metodologías de preparación de catalizadores soportados bimetálicos Pt-Ru se ha orientado a la producción de catalizadores soportados sobre materiales con alta área superficial como por ejemplo partículas de carbono y en evitar la aglomeración de las partículas del catalizador durante la operación de las FCs. Aunque existen trabajos sobre catalizadores no soportados de Pt-Ru la mayoría de los resultados publicados versan sobre la preparación de catalizadores soportados sobre diferentes tipos de materiales de carbono. El criterio común utilizado para obtener catalizadores de alto rendimiento es el siguiente: (a) distribución de tamaños de las nanopartículas homogénea, (b) composición uniforme, (c) alto grado de aleación y (d) alta dispersión en el soporte de carbono.



De acuerdo a este criterio, se han utilizado algunos métodos innovadores y de bajo costo para optimizar la preparación de los catalizadores controlando las condiciones y el procedimiento de síntesis. Entre los métodos más utilizados para preparar electrocatalizadores de Pt-Ru se puede citar el método de impregnación [91-97], el método coloidal [98-104] y el método de microemulsiones [105-110]. Todos estos métodos incluyen un paso químico para la formación de las nanopartículas y un paso de dispersión del depósito sobre partículas de carbono.

Además, se han preparado electrocatalizadores por impregnación en un soporte de carbono y posterior reducción química o por adsorción controlada o intercambio iónico de complejos de los metales sobre el soporte seguido por una reducción química [111].

Por otro lado, los métodos de fabricación comerciales de electrodos de Pt-Ru involucran técnicas como impresión, pulverización y dispersión de tintas que contienen partículas del catalizador soportado sobre algún tipo de material de carbono en una matriz polimérica conductora [112,113]. En estos métodos la utilización del metal noble es ineficiente, debido a la aglomeración de las partículas del catalizador y al mal contacto entre las partículas y la membrana conductora de protones [114].

Una manera muy simple de evitar estos inconvenientes es preparar los electrocatalizadores bimetálicos Pt-Ru directamente por electrodeposición sobre los sustratos carbonosos en una solución acuosa. La utilización del método de electrodeposición logra que las partículas del catalizador se ubiquen en posiciones deseadas para producir la catálisis con buena accesibilidad iónica y electrónica.

La electrodeposición de Pt se puede llevar a cabo utilizando cloro, amino, sulfato-nitrito e hidroxilo complejos de Pt [115], mientras que la deposición de Ru



puede llevarse a cabo utilizando cloro, carbonilo, nitrato-nitrito y sulfito complejos de Ru [116].

Sin embargo la preparación de catalizadores soportados Pt-Ru por electrodeposición también presenta algunos inconvenientes. Después de la formación inicial de las partículas de Pt la deposición continúa produciendo un aumento en el tamaño de las partículas. La técnica de electrodeposición ha permitido generar depósitos de Pt-Ru con tamaños de partícula entre 1,8 y 20 nm utilizando soluciones que contienen  $\text{PtCl}_6^{-2}$  como reactivo de partida [117-123]. Hoy en día, la electrodeposición es una de las pocas técnicas de preparación de electrocatalizadores soportados capaz de generar depósitos de muy bajas cargas de la aleación Pt-Ru (típicamente de 10 a 750  $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) [120,122].

La electrodeposición simultánea de Pt y Ru sobre diferentes materiales de carbono desde una solución acuosa que contiene a los iones metálicos puede llevarse a cabo utilizando diferentes técnicas electroquímicas como pulsos de corriente [124-126], corriente continua [127], potencial constante o pulsos consecutivos de potencial [74,117,128-34] y voltametría cíclica [135,136] entre otros métodos. El método más atrayente para preparar catalizadores altamente dispersos por electrodeposición consiste en la aplicación de pulsos potencioestáticos o galvanostáticos. Con el método de pulsos se consigue mayor control en el tamaño de las partículas, mayor adherencia al sustrato y una electrodeposición más uniforme. Asimismo, existen algunas diferencias entre los pulsos galvanostáticos y potencioestáticos. La electrodeposición a partir de la aplicación de pulsos galvanostáticos requiere una configuración de sólo dos electrodos y un generador de ondas, mientras que los pulsos potencioestáticos necesitan una configuración de tres electrodos haciendo al método de deposición más complejo. De esta manera,



los pulsos galvanostáticos resultan más convenientes para electrodos de áreas geométricas grandes,  $> 10 \text{ cm}^{-2}$ , y por ende para aplicaciones industriales, mientras que los potencioestáticos resultan más convenientes para electrodos de áreas geométricas pequeñas. No obstante, los métodos de pulsos presentan algunas limitaciones: (a) bajo rendimiento en la deposición de los metales (entre 10 y 20 %), (b) en general se utilizan altos sobrepotenciales o corrientes para obtener resultados aceptables y (c) hasta el momento no se ha explicado totalmente el mecanismo por el cuál se lleva a cabo la electrodeposición.

Una de las características distintivas de los métodos de pulsos es que las partículas depositadas presentan generalmente morfología dendrítica, mientras que en los otros métodos las partículas son generalmente semiesféricas. Los métodos de pulsos pueden generar partículas con tamaños entre 2 y 10 nm, mientras que los otros métodos generan partículas que presentan diámetros entre 20 y 500 nm debido a la formación de aglomerados de partículas.

## 1.12 Referencias

- [1] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Applications. Fuel Cells 2001 (2001).
- [2] W.R. Grove, Phil. Mag. 14 (1839) 127.
- [3] W.R. Grove, Phil. Mag. 21 (1842) 417.
- [4] J.O'M. Bockris, a.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry 2B, 2<sup>nd</sup> edition. Kluwer Academics, Plenum Publishers, New York (2000) p. 1790.
- [5] H.A. Liebhafsky, E.J. Cairns, Fuel Cells and Fuel Batteries: A Guide to Research and Development. John Wiley & Sons, New York (1968) p. 18.
- [6] M.C. Williams, Fuel Cell Handbook, 7<sup>th</sup> edition. EG&G Technical Service, USA (2004) p. 54.
- [7] S. Srinivasan, B.B. Davé, K.A. Murugesamoorthi, A. Parthasarathy, A.J. Applleby. In: L.J..M.J. Blomen and M.N. Mugerwa (Eds.), Fuel Cells. Plenum Press, New York (1993) p. 37.



- [8] A.J. Appleby, F. Foulkes, Fuel Cell Handbook. Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- [9] www.utc.com
- [10] ERC, Effects of Coal-Derived Trace Species on the Performance of Molten Carbonate Fuel Cells. U.S. DOE/METC, DOE/MC/25009-T26, Octubre (1991).
- [11] N. Maskalick, Contaminant Effects in Solid Oxide Fuel Cells, Fuel Cells and Coal-Fired Heat Engines Conference. U.S. DOE/METC, Agosto (1993).
- [12] D.M. Rastler, C. Keeler, C.V. Chang, Demonstration of a Carbonate on Coal Derived Gas, EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Technology Research and Development. Stonehart Associates, Madison, CT (1993).
- [13] Distributed Generation, Securing America's Future with Reliable, Flexible Power, U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Center, Octubre (1999).
- [14] A. Kaufman, Phosphoric Acid Fuel Cell Bus Development, Proceedings of the Annual Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting. Dearborn, MI, Octubre (1994). SAE Proceedings Volume (1995) p. 289.
- [15] F. Panik, J. Power Sources 71 (1998) 36.
- [16] S. Kawatsu, J. Power Sources 71 (1998) 150.
- [17] Fuel-Cell Technology: Powering the Future, Electric Line (1996).
- [18] W.T. Grubb, Proceedings of the 11th Annual Battery Research and Development Conference, PSC Publications Committee, Red Bank, NJ (1957) p. 5. U.S. Patent N<sup>o</sup>. 2,913,511, (1959).
- [19] T. Ralph, Platinum Metals Review 41 (1997) 102.
- [20] T.A. Zawodzinski, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1042.
- [21] B.R. Ezzell, B. Carl, and W. Mod, Ion Exchange Membranes for the Chlor Alkali Industry, AIChE Symp. Series. Houston, TX, Marzo (1985) p. 49.
- [22] S. Gottesfeld, Polymer Electrolyte Fuel Cells: Transportation and Stationary Application, No. 10, EPRI/GRI Fuel Cell Workshop on Technology Research and Development, Stonehart Associates. Madison, Connecticut, Abril (1993).
- [23] Investigation of Design and Manufacturing Methods for Low-Cost Fabrication of High Efficiency, High Power Density PEM Fuel Cell Power Plant, International Fuel Cells, Final Report FCR-11320A, Junio (1991).
- [24] D. Wilkinson, D. Thompsett, Materials and Approaches for CO and CO<sub>2</sub> Tolerance for



Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Proceedings of the Second International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems. Montreal, Quebec, Canada, Julio (1997) p. 266.

[25] M. Hogarth, G. Hards, *Platinum Metals Review* 40 (1996) 150.

[26] J.N. Murray, P.G. Grimes, In *Fuel Cells*. American Institute of Chemical Engineers, New York (1963).

[27] R.W. Glazebrook, *J. Power Sources* 7 (1982) 15.

[28] T. Iwasita, F.C. Nart. In: H. Gerischer, C. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 4. VCH Publishers, New York (1995) p. 123.

[29] S.C. Chang, L.W.H. Leung, M.J. Weaver, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6013.

[30] J. Shin, C. Korzeniewski, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3419.

[31] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Langmuir* 19 (2003) 6759.

[32] Z. Jusys, R.J. Behm, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 10874.

[33] C. Korzeniewski, C.L. Childers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 489.

[34] G.-Q. Lu, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5566.

[35] E.A. Batista, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 273.

[36] E.A. Batista, H. Hoster, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 265.

[37] T. Iwasita, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3663.

[38] D. Cao, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, S.A. Wasileski, M. Neurock, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 11622.

[39] V.S. Bagotski, Y.B. Vasiliev, O.A. Khazova, *J. Electroanal. Chem.* 81 (1977) 229.

[40] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, K. Kunimatsu, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.

[41] T. Iwasita, F.C. Nart, *J. Electroanal. Chem.* 317 (1991) 291.

[42] X.H. Xia, T. Iwasita, F. Ge, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 711.

[43] K.-L. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.* 179 (1984) 179.

[44] E.M. Belgsir, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 225 (1987) 281.

[45] C. Korzeniewski, C. Childers, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 489.

[46] H. Wang, T. Löfler, H. Baltruschat, *J. Appl. Electrochem.* 31 (2001) 759.

[47] E.P.M. Leiva, M.C. Giordano, *J. Electroanal. Chem.* 158 (1983) 115.

[48] B. Beden, A. Bewick, K. Kunimatsu, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 343.



- [49] K. Kunimatsu, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 94 (1990) 1025.
- [50] P.A. Christensen, A. Hammett, G.L. Troughton, J. Electroanal. Chem. 362 (1993) 207.
- [51] M.I.S. Lopes, B. Beden, F. Hahn, J.M. Leger, C. Lamy, J. Electroanal. Chem. 313 (1991) 323.
- [52] T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, U. Stimming, Electrochim. Acta 49 (2004) 3927.
- [53] A. Hammett. In: A. Wieckowski (Ed.), Interfacial Electrochemistry. Marcel Dekker Inc., New York (1999).
- [54] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12020.
- [55] J.-M. Léger, J. App. Electrochem. 31 (2001) 767.
- [56] B. Beden, C. Lamy, J.-M. Léger. In J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 22. Plenum Press, New York (1992) p. 97-264.
- [57] S. Sriramulu, T.D. Jaevi, E.M. Stuve, J. Electroanal. Chem. 467 (1999) 132.
- [58] Y. Ishikawa, M.-S. Liao, C.R. Cabrera, Surf. Sci. 463 (2000) 66.
- [59] J. Kua, A. Goggard III, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 10928.
- [60] E. Leiva, C. Sanchez. In: W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.), Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications; Theoretical aspects of some prototypical fuel cell reactions. John Wiley & Sons, Chichester (2003) p. 104.
- [61] O.A. Petrii, B.I. Podlovchenko, A.N. Frumkin, H Lal, J. Electroanal. Chem.10 (1965) 253.
- [62] K.J. Cathro, J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1608.
- [63] M.M.P. Janssen, J. Moolhuysen, J. Catal. 46 (1977) 289.
- [64] A. Hammett, S.A. Weeks, B.J. Kennedy, G. Troughton, P.A. Christensen, Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem. 94 (1990) 1014.
- [65] S.A. Campbell, R. Parsons, J. Chem. Soc. Farad. Trans. 88 (1992) 833.
- [66] H. Kita, H. Nakajima, K. Shimazu, J. Electroanal. Chem. 248 (1988) 181.
- [67] H. Binder, A. Köhling, G. Sandstede. In: G. Sandstede (Ed), From Electrocatalysis to Fuel Cells. University of Washington, Seattle, WA (1972).
- [68] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 69 (1976) 429.
- [69] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 267.
- [70] T. Frelink, W. Visscher, A.P. Cox and J.A.R. van Veen, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1537.
- [71] M. Krausa, W. Vielstich, J. Electroanal. Chem. 379 (1994) 307.



- [72] N. Markovic, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, X. Jiang, L. Villegas, M.J. Weaver, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 91.
- [73] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W.F. Lin, W. Vielstich, *Langmuir* 16 (2000) 522.
- [74] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 14 (1998) 1967.
- [75] W. Chrzanowski, W.H. Kim, A. Wieckowski, *Catal. Lett.* 50 (1998) 69.
- [76] G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.* 467 (1999) 143.
- [77] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 337.
- [78] H. Hoster, T. Iwasita, H. Baumgärtner, W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A496.
- [79] A. Kabbaby, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 41.
- [80] D. Kardash, C. Korzeniewsk, N. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 518.
- [81] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 3.
- [82] T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 117.
- [83] M.P. Hogarth, T.R. Ralph, *Platinum Metals Rev.* 46 (2002) 146.
- [84] M.T. Paffett, S.C. Gebhard, R.G. Windham, B.E. Koel, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6831.
- [85] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Surf. Sci.* 335 (1995) 353.
- [86] K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross Jr., *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2587.
- [87] R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* 9 (1988) 257.
- [88] N.M. Marković, P.N. Ross Jr., *Surf. Sci. Reports* 45 (2002) 117.
- [89] A.S. Aricó, S. Srinivasan, V. Antonucci, *Fuel Cells* 2 (2001) 133.
- [90] C. Lamy, J.-M. Léger, S. Srinivasan. In: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 34. Plenum Press, New York (2001) 53.
- [91] Y. Takasu, T. Fujikawa, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4421.
- [92] H. William, A. Valdecir, R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3715.
- [93] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrete, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3733.
- [94] K.A. Friedrich, L.P. Geyzers, A.J. Dickinson, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 524-525 (2003) 261.



- [95] D.L. Boxall, G.A. Deluga, E.A. Kenit, W.D. Kenik, W.D. king, C.M. Lukehart, *Chem. Mater.* 13 (2001) 891.
- [96] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee, *J. Power Sources* 142 (2005) 3552.
- [97] B. Yang, Q. Lu, Y. Wang, L. Zhang, J. Lu, P. Liu, *Chem. Mater.* 13 (2003) 3552.
- [98] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
- [99] T.J. Schmidt, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 1.
- [100] U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bönemann, R.J. Behm, *J. Catal.* 195 (2000) 383.
- [101] H. Bönemann, R. Brinkmann, S. Kinge, T.O. Ely, M. Armand, *Fuel Cells* 4 (2004) 289.
- [102] T. Kim, M. Takahashi, M. Nagai, K. Kobayashi, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 813.
- [103] Z. Liu, X. Ling, J. Lee, X. Su, L.M. Gan, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 3049.
- [104] X. Xue, T. Lu, C. Liu, W. Xing, *Chem. Comm.* 12 (2005) 1601.
- [105] Z. Liu, J.Y. Lee, M. Han, W. Chen, L.M. Gan, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2453.
- [106] Y. Liu, X. Qiu, Z. Chen, W. Zhu, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 550.
- [107] X. Zhang, K. Chan, *Chem. Mater.* 15 (2003) 451.
- [108] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5079.
- [109] L. Xiong, A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 385.
- [110] S. Rojas, F.J. Garcia, S. Jaras, M.V. Huerta, J.L.F. Fierro, M. Buotonet, *Appl. Catal. A: Gen.* 285 (2005) 419.
- [111] J.R. Anderson, *Structure of Metallic Catalyst*, Chapter 5. Academic Press, London (1975) p. 164.
- [112] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrete, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3733.
- [113] S. Wasmus, A. Kuver, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 14.
- [114] Z.D. Wei, S.H. Chan, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 23.
- [115] M.E. Baumgartner, Ch.J. Raub, *Plat. Met. Rev.* 32 (1988) 188.
- [116] H. Liu, Ch. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, *J. Power Sources* 155 (2006) 95.
- [117] M.P. Hogarth, J. Munk, A.K. Shukla, A. Hammett, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 85.
- [118] F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1052.



- [119] J.H. Ye, P. Fedkiw, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 221.
- [120] K. Shimazu, K. Uosaki, J. *Electroanal. Chem.* 243 (1998) 481.
- [121] K. Itaya, H. Takahashi, I. Uchida, J. *Electroanal. Chem.* 208 (1986) 373.
- [122] K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee, J. *Power Sources* 75 (1998) 230.
- [123] A.A. Mkhaylova, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky, J. *Electroanal. Chem.* 480 (2000) 225.
- [124] C. Coutanceau, A.F. Rakotonrainibe, A. Lima, E. Garnier, S. Pronier, J.-M. Léger, C. Lamy, J. *Appl. Electrochem.* 34 (2004) 61.
- [125] Z.D. Wei, S.H. Chan, J. *Electroanal. Chem.* 569 (2004) 23.
- [126] Z.D Wei, S.H Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2279.
- [127] M. Shen, S. Roy, K. Scott, J. *Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1103.
- [128] M.M.E Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 159.
- [129] F. Maillard, F. Gloaguen, J.-M. Léger, J. *Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1.
- [130] A. Aramata, T. Kodera, M. Masuda, J. *Appl. Electrochem.* 18 (1988) 577.
- [131] L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cao, J. *Electroanal. Chem.* 578 (2005) 331.
- [132] C.-H. Lee, C.-W. Lee, D.-I. Kim, S.-E. Bae, *Int. J. of Hydrogen Energy* 27 (2002) 445.
- [133] E.K Tusseeva, A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, K.-D. Kourtakis, *Russian J. Electrochem.* 40 (2004) 1146.
- [134] F. Vigier, F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4331.
- [135] J.P. Iúdice de Souza, T. Iwasita, E.C Narta, W. Vielstich, J. *Appl. Electrochim.* 30 (2000) 43.
- [136] F.J. Rodríguez-Nieto, T.Y. Morante-Catacora, C.R. Cabrera, J. *Electroanal. Chem.* 571 (2004) 15.

## CAPITULO 2

# INSTRUMENTAL Y EXPERIMENTACIÓN

---

### 2.1 Preparación de los electrodos de trabajo

Los electrodos de trabajo fueron preparados utilizando diferentes tipos de materiales de carbono: por un lado se usaron sustratos planos como carbono vítreo (GC) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), y por otro lado se usaron sustratos tridimensionales o de superficie extendida como haces de fibras de grafito (BGF), tela de grafito (GC-10), fieltro de grafito (GF-S2) y papel de fibras de carbono (CFP, AvCarb™ grade P-50).



Figura 2.1 Esquemas de: un electrodo plano (a), y un electrodo de material de fibras de carbono (b).

Los electrodos planos de GC y HOPG de  $0,07 \text{ cm}^2$  de área geométrica fueron montados en cilindros de acrílico o de Teflón® y luego sellados con una resina epoxi Fig. 2.1(a). Seguidamente, se pulieron los electrodos con papel esmeril de diferente tamaño de grano, y luego con alúmina de 1 y  $0,3 \mu\text{m}$  de tamaño de grano. En el caso del HOPG se realizó el clivado de la superficie quitando unas pocas capas de



grafito mediante el uso de una cinta adhesiva para obtener una superficie nuevamente limpia.

Los electrodos tridimensionales, GC-10, GF-S2 y CFP con aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de área geométrica fueron montados en soportes metálicos soldados a un cable de cobre y aislados con parafina Fig. 2.1(b). Previo al armado de los electrodos los materiales de fibras de carbono fueron sumergidos en acetona y posteriormente en agua bidestilada para eliminar las impurezas presentes en el material.

## 2.2 Reactivos

Las soluciones de ácido cloroplatínico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) y cloruro de rutenio ( $\text{RuCl}_3$ ) utilizadas en la deposición electroquímica de los metales sobre los sustratos anteriormente mencionados fueron preparadas a partir de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  Fluka® (40 % w de Pt) y  $\text{RuCl}_3$  Fluka® (41 % w de Ru) en 0,5 o 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CarloErba®, 96 % w/w) con  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada. Las soluciones de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en medio ácido fueron preparadas a partir de  $\text{CH}_3\text{OH}$  99,9 % de pureza (J. T. Baker®). La solución de  $\text{CuSO}_4$  en medio ácido utilizada para determinar el área superficial activa de los electrodos bimetálicos Pt-Ru fue preparada a partir de  $\text{CuSO}_4$  Merck® (99 % de pureza). Se utilizaron diferentes volúmenes de Nafion® 117 5 % w/v Fluka® para estudiar el efecto de un electrolito polimérico sobre algunos de los electrodos preparados. Se utilizó etilenglicol ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) Dorwil® (99,0 % de pureza), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) Laboratorios Cicarelli® (99,4 % de pureza), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) Merck® (98-100 % de pureza), citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7$ ) Pa Alcor® (99,9 % de pureza), tartrato de sodio ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) Malinckrodt® (99,9 % de pureza) y la sal di sódica del ácido etilendiaminotetraacético

( $[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})\text{CH}_2\text{COONa}]_2$ ) ELL Lowens® (99 % de pureza) para evaluar el efecto de diferentes estabilizantes en la electrodeposición de los metales. Todas las soluciones fueron preparadas utilizando agua bidestilada.

### 2.3 Estudios electroquímicos

Las determinaciones electroquímicas fueron realizadas utilizando una celda convencional de vidrio Pirex® de tres compartimentos, Fig. 2.2.

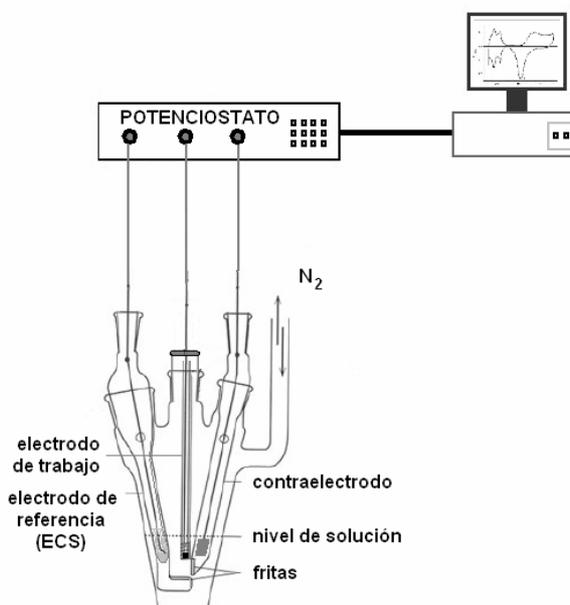


Figura 2.2 Esquema de una celda electroquímica convencional.

En uno de los compartimentos se colocó el electrodo de trabajo en estudio, preparado como se indicó en la sección 2.1. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS, +0,241 V vs. ENH), separado de la solución electrolítica por un capilar de Luggin y como contraelectrodo una lámina de Pt separada del compartimiento principal por un diafragma de vidrio sinterizado. Todos los potenciales mencionados en la tesis fueron referidos al ECS. En todos los



ensayos realizados las soluciones fueron desaireadas haciendo burbujear  $N_2$  durante un tiempo prudencial para eliminar el oxígeno presente.

Los ensayos electroquímicos fueron realizados utilizando un potenciostato PAR 273A y un potenciostato VoltaLab® PGZ-301. Durante el transcurso de la investigación se utilizaron técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), voltametría cíclica (VC), cronoamperometría (CA), voltametría lineal de barrido (VLB) y cronoculometría (CC) para caracterizar a los electrodos. Una descripción más detallada de la aplicación de las diferentes técnicas electroquímicas usadas en la preparación y estudio de los electrodos estudiados será dada en la sección experimental de cada capítulo.

## **2.4 Temperatura de trabajo**

Las experiencias de laboratorio se llevaron a cabo mayoritariamente a temperatura ambiente, con la excepción de aquellos ensayos en los que se estudió el efecto de la temperatura sobre la reacción de oxidación de metanol. La temperatura fue controlada utilizando un termostato Colora (Ultra-Thermostat NB-35773) en el rango comprendido entre 25 y 60 °C.

## **2.5 Técnicas de caracterización de los electrodos**

La morfología, distribución, rugosidad y tamaño de las partículas metálicas fue analizada utilizando microscopia electrónica de barrido (SEM) con un microscopio JEOL 100 y microscopia por fuerzas atómicas (AFM, Nanoscope Digital Instruments, Santa Barbara, USA); ambas técnicas fueron utilizadas ex-situ. La fracción de Ru en los electrodos bimetálicos Pt-Ru fue determinada por espectroscopia de dispersión de energía (EDX). Además, se comprobó la formación



de una solución sólida entre Pt y Ru utilizando difracción de rayos X (XRD, difractor Rigaku Dmax III C) con radiación monocromática de Cu  $K\alpha$  para valores del ángulo  $2\theta$  entre 20 y 80 grados.

La presencia de grupos oxigenados en la superficie de los sustratos tridimensionales antes y después del procedimiento de activación superficial fue determinada por análisis termogravimétrico (TGA, Perkin Elmer II) trabajando en el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 800 °C.

## **2.6 Estabilidad de las soluciones de $H_2PtCl_6$ y $RuCl_3$**

La estabilidad de las soluciones de  $H_2PtCl_6$  y  $RuCl_3$  en medio ácido fue evaluada por espectroscopia UV-visible utilizando un espectrómetro Agilent 8453 con arreglo de diodos. De manera similar, se usó esta técnica para analizar el comportamiento de las soluciones de los metales cuando se agregaron pequeñas cantidades de etilenglicol, etanol, ácido fórmico, citrato de sodio, tartrato de sodio y  $Na_2H_2EDTA$ .

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de la utilidad de las diferentes técnicas utilizadas durante la investigación como así también sus limitaciones.

Tabla 2.1 Principales características de las técnicas de análisis utilizadas.

| Técnica       | Ventajas  | Desventajas  |
|---------------|---|--|
| <b>SEM</b>    | Permite determinar tamaño, morfología, distribución y rugosidad de los depósitos.   | Sólo pueden hacerse ensayos ex situ y no se obtienen magnificaciones mayores a 40.000 X. No se conoce nada de la composición de la muestra. El sustrato debe ser conductor.  |
| <b>XRD</b>    | Análisis cualitativo y bajo ciertas condiciones cuantitativo, de catalizadores y soportes. Se puede estudiar separadamente diferentes elementos y puede identificarse la formación de aleaciones. | Se puede analizar muestras con un contenido de analito mayor a 5 % w. Sólo aplicable para las muestras de materiales de fibras de carbono. Sensible a contaminación.   |
| <b>AFM</b>    | Permite obtener magnificaciones hasta de resolución atómica, se puede determinar rugosidades superficiales, tamaño de partícula, distribución de tamaños, y la estructura del soporte.            | Sólo aplicable para electrodos planos de un espesor no mayor a 0,5 cm, la utilización in situ es muy difícil. La sonda de Pt perturba la imagen obtenida. No se pueden diferenciar átomos de naturaleza diferente. |
| <b>EIS</b>    | Puede determinar la estructura del electrodo y los parámetros cinéticos. Es una técnica totalmente automatizada.  | Se requieren condiciones de equilibrio. Requiere la postulación de modelos para la interpretación de los resultados.   |
| <b>EDX</b>    | Permite determinar la composición de los componentes del catalizador. Es una técnica semicuantitativa.  | En muestras donde las partículas son muy pequeñas (nm) es muy difícil determinar la presencia de Ru debido a que su pico se confunde con el ruido de fondo.  |
| <b>TGA</b>    | Permite identificar el grado de oxidación de un sustrato por pérdidas de masa.  | Esta técnica es muy sensible a la presencia de oxígeno atmosférico por lo que deben trabajarse las muestras bajo atmósfera inerte. Es una técnica cualitativa  |
| <b>UV-vis</b> | Permite determinar la formación de complejos acuosos de Pt y de Ru. Además permite observar por comparación la formación de óxidos solubles de Ru.  | Es necesario trabajar con soluciones muy diluidas. La cuba de medida es afectada por ácidos y bases fuertes. La solución debe ser completamente límpida  |

## CAPITULO 3

# CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE BASE CARBONO

---

### 3.1 Introducción

El carbono ha tenido una extensa aplicación en procesos electroquímicos industriales debido a sus propiedades mecánicas y eléctricas únicas, presentando una buena estabilidad estructural tanto en medio ácido como alcalino, una buena conductividad eléctrica y en algunos materiales una elevada área superficial específica [1]. Otra característica muy importante del carbono es que al ser un elemento muy abundante en la naturaleza la producción de sus derivados resulta poco costosa.

Los materiales de carbono han sido empleados como electrodos en la producción de cloro y fluor [2], en los procesos electrometalúrgicos en soluciones acuosas y en sales fundidas, en la obtención de agua potable, en baterías [3], y como material electródico soporte para los electrocatalizadores utilizados en celdas de combustible (FC) [4].

El carbono como material soporte tiene una fuerte influencia en el tamaño, la morfología, la distribución de tamaño, el grado de aleación entre metales, la estabilidad y la dispersión de las partículas de los catalizadores soportados [5,6].

También afecta el rendimiento de los catalizadores en las celdas de combustible, influyendo en el transporte de masa, la conductividad de la capa

catalítica, el área superficial electroquímicamente activa y la estabilidad de las nanopartículas metálicas durante la operación de la celda.

Por estas razones, la elección del tipo adecuado de sustrato de carbón, teniendo en cuenta su morfología, porosidad, área superficial específica, grupos funcionales superficiales, conductividad electrónica, resistencia a la corrosión, junto con otras propiedades microscópicas, es un punto muy importante de la preparación de electrodos de elevada actividad catalítica para celdas de combustible.

### 3.2 Principales características de los materiales de carbono

Dentro de la naturaleza se encuentran presentes diferentes tipos de sustancias compuestas por carbono como el grafito, el diamante y los fullerenos [7,8] (Fig. 3.1).

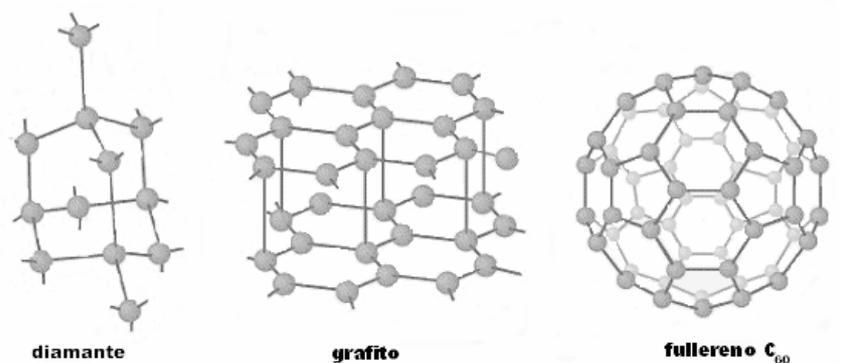


Figura 3.1 Estructura cristalina de los alótropos del carbono.

También existen materiales estructurales artificiales del carbono como el negro de carbón, grafito pirolítico, carbono vítreo, fibras de grafito, nanotubos [8,9], nanofibras, etc. Las formas artificiales del carbono presentan propiedades físicas y químicas muy disímiles entre sí como consecuencia de su estructura, no de su

composición. Esta estructura se encuentra esencialmente determinada por el tipo de enlace carbono-carbono presente en el compuesto.

Existen tres formas alotrópicas de carbono: diamante, grafito y carbino (especie de cumuleno) las cuales poseen diferente celda unidad cristalográfica y diferente tipo de enlace entre átomos de carbono [1,3]. Para conocer más detalles de las propiedades del carbono y sus derivados puede consultarse el apéndice A1.

Las Tablas 3.1(a) y 3.1(b) muestran respectivamente los diferentes tipos de materiales de carbón y sus métodos de producción.

*Tabla 3.1(a) Materiales constituidos por carbono.*

| <b>Tipos de material de carbono</b> |                          |                         |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Diamante                            | Grafito                  | Fullerenos              |
| Carbón vítreo                       | HOPG                     | Carbono activado        |
| Grafito sintético                   | Grafito nuclear          | Carbonos dopados        |
| Negro de carbón                     | Monocristales de carbono | Carbono isotrópico      |
| Hulla                               | Carbono poroso           | Coque de petróleo       |
| Nanopartículas de carbono           | Nanotubos de carbono     | Nanofibras de carbono   |
| Filtros de grafito                  | Tela de grafito          | Papel de carbono        |
| Películas de carbono                | Filamentos de carbono    | Aerogel de carbono      |
| Tamices moleculares                 | Aglomerados de carbono   | Fibras de carbono       |
| Compuestos de intercalación         | Microespuma de carbono   | Microbobinas de carbono |

Tabla 3.1(b) Principales métodos de producción de materiales.

| Métodos de síntesis          |                         |                            |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Activación                   | Grafitización           | Mezclado                   |
| Descarga por arco eléctrico  | Dopado                  | Oxidación                  |
| Calcinación                  | Alta presión            | Reacciones en plasma       |
| Carbonización                | Tratamiento hidrotermal | Deposición en plasma       |
| Tratamiento químico          | Pirolisis               | Irradiación láser          |
| Tratamiento químico en vapor | Cocido                  | Molido                     |
| Gasificación                 | Intercalación           | Pintado                    |
| Tratamiento térmico          | Impregnación            | Tratamiento electroquímico |
| Craqueo                      | Implantación            | Sinterizado                |

### 3.2.1 Carbono vítreo (GC)

El GC es un carbón polimérico obtenido preferentemente por descomposición térmica de algunos materiales de carbono, en especial polímeros como por ejemplo resinas de polifenol sintetizado [10], alcohol polifurfurílico y algunas veces celulosa [11]. La preparación de GC es un proceso muy lento y tedioso (Fig. 3.2).

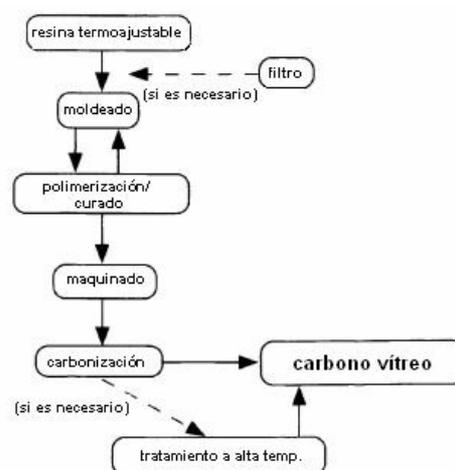


Figura 3.2 Procedimiento de producción de GC.

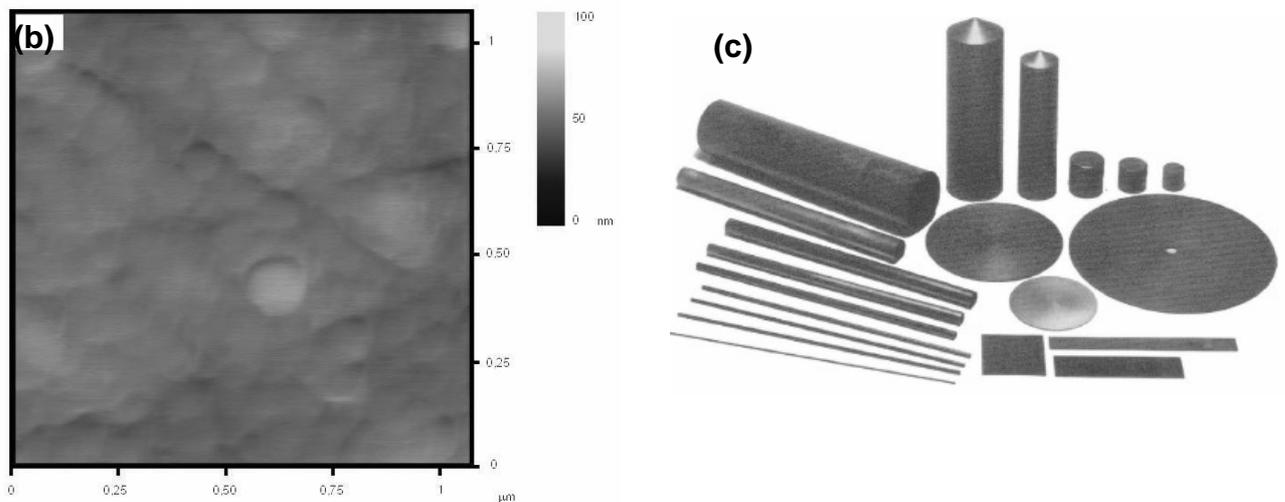
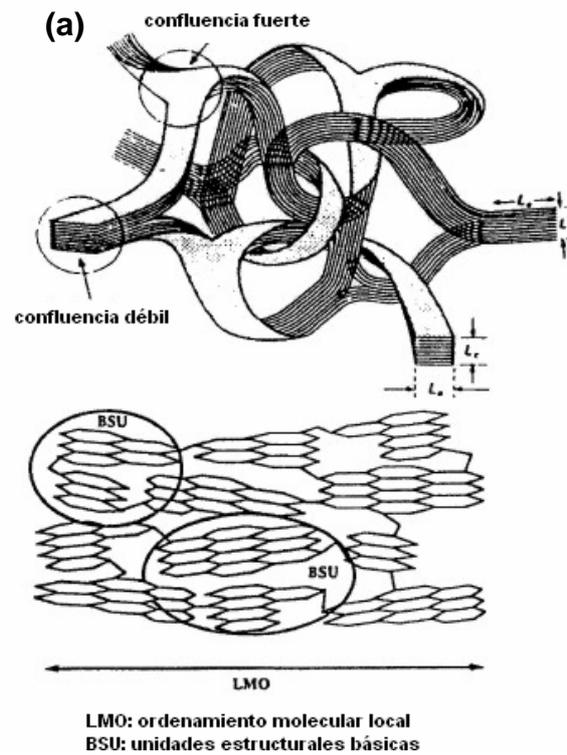


Figura 3.3 Modelo de la estructura del GC (a) [13]; imagen AFM de la superficie de un electrodo GC (b); diferentes productos de GC (c) [14].

Los cristales de GC están ordenados en capas tridimensionales de alrededor de 10 nm (Fig. 3.3(a)) formadas por dos tipos de carbono: uno con estructura tetraédrica modificada (estructura de diamante) y uno con estructura trigonal

modificada (estructura del grafito). La imagen AFM de la Fig. 3.3(b) muestra el aspecto superficial que presenta un electrodo de GC pulido.

La estructura grafitica es responsable de su elevada dureza. La densidad del GC es  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ , y su tamaño de poro es de 2 nm. Todas las variedades de GC tienen muy baja permeabilidad a gases, entre  $10^{-12}$  a  $10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , la resistividad eléctrica esta entre 45 y  $65 \mu\Omega \text{ m}$  y la conductividad térmica entre 3 y  $9 \Omega \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [12]. El GC es extremadamente estable en medios agresivos como sales y álcalis fundidos, ácidos concentrados y agentes oxidantes aunque la mezcla sulfonítrica puede descomponerlo.

### 3.2.2 Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)

Los pirografitos son preparados por descomposición de materiales que contienen carbono en superficies calentadas entre 1000 y 2500 °C (Fig. 3.4). Generalmente son preparados a partir de hidrocarburos gaseosos, como metano y propano [15]. La densidad del pirografito es de  $2,2 \text{ g cm}^{-3}$  entre 1000 y 1400 °C, cayendo a  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$  cerca de 1700 °C.

La conductividad como así también otras propiedades eléctricas muestran una marcada anisotropía variando con la concentración, composición, temperatura, etc.. El HOPG es producido a altas temperaturas y presiones. El espaciamiento entre las capas en el HOPG es de  $3,357 \text{ \AA}$  [3].

El pirografito se caracteriza por una baja porosidad y una alta resistencia a la corrosión. La cristalinidad del HOPG depende de la composición y especialmente de la temperatura final del tratamiento térmico.

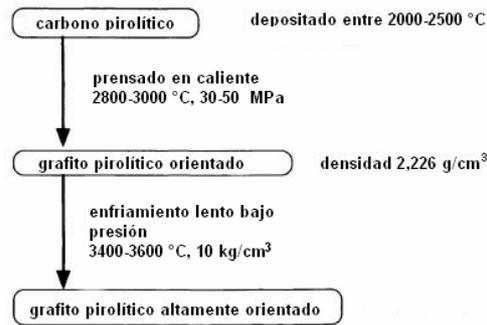


Figura 3.4 Procedimiento de producción de HOPG.

### 3.2.3 Fibras de grafito

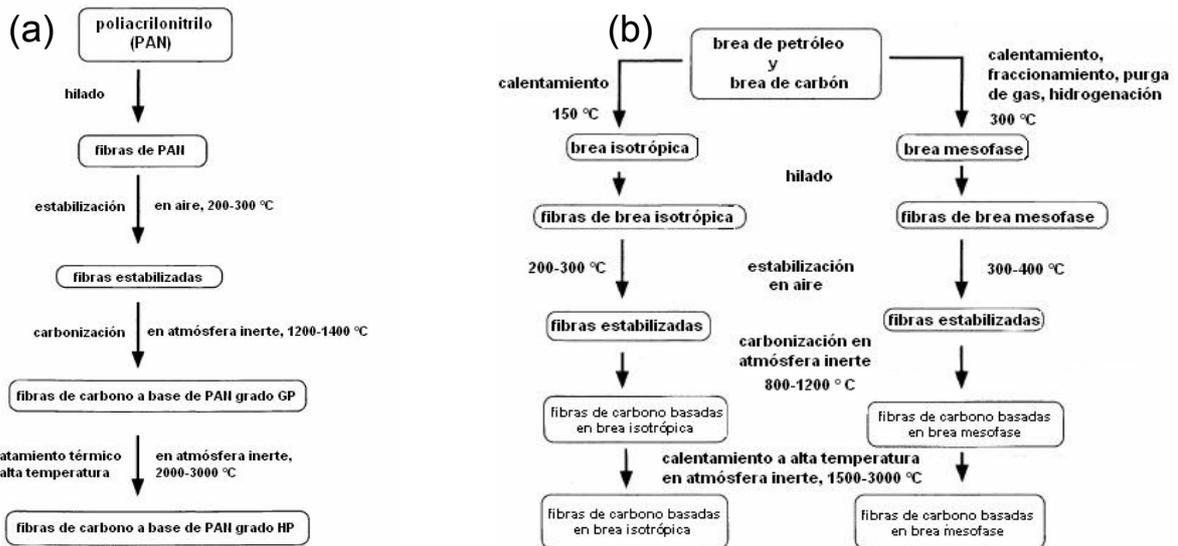


Figura 3.5 Procesos de producción de fibras de carbono: a partir de PAN (a), y a partir de breas de petróleo y de carbón (b).

En general son sintetizadas a partir de fibras de compuestos orgánicos en un proceso que involucra dos etapas: carbonización entre 900 y 1500 °C y grafitización entre 2600 y 2800 °C. El precursor más común para la obtención de fibras de carbono es el poliacrilonitrilo (PAN) [1,15] (Fig. 3.5(a)), aunque también pueden producirse a partir de brea de petróleo y brea de carbón [15] (Fig. 3.5(b)).

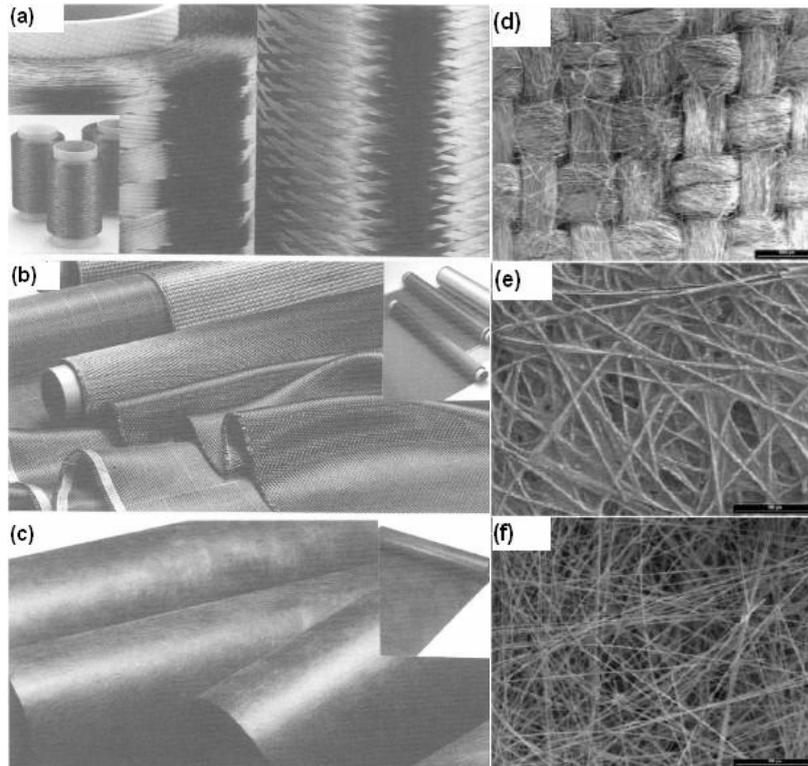


Figura 3.6 Izquierda, fibras de carbono: hilos (a), telas (b) y esterillas (c) ref. [15]. Derecha, imágenes SEM de baja resolución (60X) de GC-10 (d), GF-S2 (e) y CFP (f).

Las fibras pueden ser isotrópicas o anisotrópicas. Las fibras anisotrópicas son preparadas a partir de HOPG con desarrollo de una estructura fibrilar; las fibras isotrópicas por otro lado, son construidas partiendo de resinas fenólicas y de alquitrán de petróleo; los empaquetamientos organizados de carbono son pequeños en tamaño y tienen una estructura del tipo “cinta”.

Las fibras de carbono tienen una densidad de 1,3 a 1,7 g cm<sup>-3</sup>, su área específica puede ser mayor a 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (si han sido activadas) y su resistencia específica esta entre 0,4 a 70  $\Omega$  mm<sup>2</sup> m<sup>-1</sup> [3]. La grafitización de las fibras produce un aumento en la densidad y una disminución en el área superficial específica y en la resistencia específica. Las fibras de carbono son el componente principal de los composites de carbono (telas, fieltros, papel, etc.) (Fig. 3.6).

### 3.3 Activación oxidativa de los materiales de carbono

Las propiedades físicas y químicas de materiales carbonosos son fuertemente afectadas por la presencia de grupos funcionales superficiales, que producen mejoras en propiedades como la hidrofiliidad, adsorción y capacidad de intercambio iónico [16,18,19]. La existencia de esos grupos superficiales depende de la naturaleza del material de carbono y de las técnicas empleadas en los procesos de manufacturación.

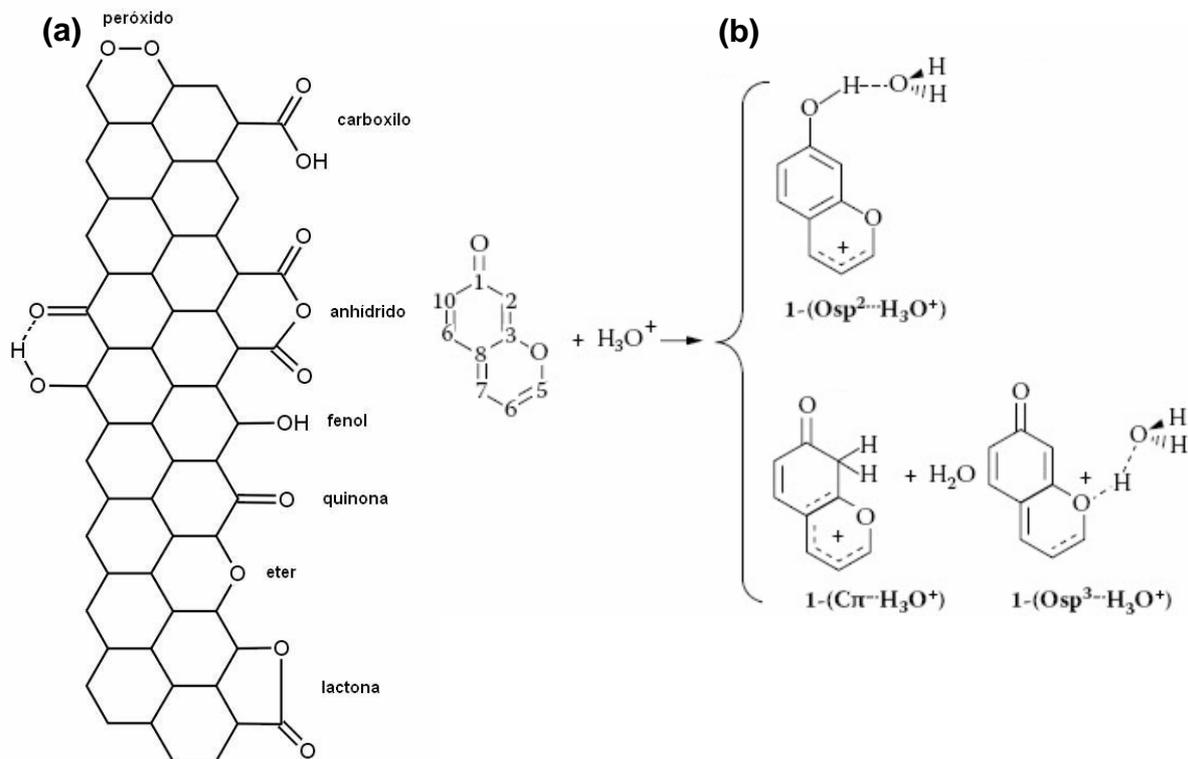


Figura 3.7 Grupos superficiales ácidos (a), y grupos superficiales básicos (b) de estructuras tipo pirano, obtenido mediante química computacional por cálculos ab-initio [20].

Los grupos funcionales que se pueden encontrar en la superficie de carbono están asociados fundamentalmente a la presencia de oxígeno e hidrógeno y en menor medida nitrógeno, azufre y halógenos [21,22]. Los grupos oxigenados en la

superficie del carbono hacen que el material presente un comportamiento anfotérico suscitando un interés especial en la preparación de catalizadores soportados [21-23].

En general la superficie de los carbonos está cubierta por diferentes tipos de grupos funcionales (Fig. 3.7(a)) de manera que su estructura resulta muy compleja. Funcionalidades superficiales como carboxilos, anhídridos, lactonas y fenoles aumentan la acidez e hidrofiliidad de los carbonos [23-25], como así también mejoran la dispersión de partículas metálicas de un catalizador como por ejemplo Pt [26].

Además de la reacción directa con oxígeno, estos grupos superficiales pueden ser propios de la naturaleza del material, de los procesos de activación y de los post-tratamientos (por ejemplo por reacción con NO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NaClO, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.). El uso de HNO<sub>3</sub> [27-30] y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [29-31] produce una extensa oxidación de la superficie del material, pero el uso de un medio fuertemente ácido también produce la destrucción parcial de la estructura porosa que este puede presentar.

El tratamiento de la superficie con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite disminuir la hidrofobicidad de la superficie y generar grupos menos acídicos. La oxidación en fase gaseosa aumenta la concentración de grupos hidroxilos y carbonilos, mientras que la oxidación en fase acuosa aumenta la concentración de grupos carboxílicos.

Otros compuestos inorgánicos utilizados habitualmente para realizar activación química son H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [32-35], ZnCl<sub>2</sub> [36-40], carbonatos alcalinos [41,42], KOH [43-49] y recientemente NaOH [41,44,46,49,50].

La activación química ofrece una serie de ventajas cuando se la compara con los métodos térmicos de activación [36,48,49] debido a que, en primer lugar, se

trabaja a bajas temperaturas y breves tiempos de tratamiento; en segundo lugar, porque se realiza en una sola etapa y por último se obtiene la activación de toda la superficie del carbón. Sin embargo, la activación química presenta una serie de desventajas, de las cuales la más importante es la necesidad de realizar el lavado de la muestra para eliminar los residuos producidos durante el proceso de activación [48,49,51].

Una alternativa más sencilla y ventajosa a la activación química es la oxidación electroquímica [16,17,52,53]. El método electroquímico de activación permite controlar el porcentaje de activación de la superficie sin la molesta generación de residuos. Esta técnica fue la utilizada durante el transcurso de la investigación y será detallada en la sección 3.4.

La naturaleza de los grupos ácidos se encuentra bien definida y está relacionada con la presencia de estructuras oxigenadas formadas en la superficie del material por alguno de los métodos de activación anteriormente citados. La existencia de grupos carboxílicos, lactónicos, fenólicos, etc., (Fig. 3.7(a)) son los que producen ese efecto de acidez superficial [21,54]. Ha sido demostrado que estos grupos tienen una gran influencia en la preparación, dispersión y actividad de muchos catalizadores [25-25]. Los grupos ácidos presentan diferentes valores de  $pK_a$  en función de su posición en la superficie carbonosa. La ocupación de los sitios superficiales puede ser descripta como una función de distribución de  $pK_a$  [55,56]; aquéllos grupos que tienen un  $pK_a < 8$  son considerados carboxílicos, mientras que aquéllos que tienen un  $pK_a > 8$  son considerados fenólicos y quinónicos [55].

Por otro lado, los sitios responsables de la basicidad de los carbonos no han sido aún claramente determinados. Algunas hipótesis sugieren que estos sitios se deben a la presencia de oxígenos libres que actúan como bases de Lewis, o son

consecuencia de la presencia de grupos superficiales que contienen oxígeno que se encuentra formando estructuras del tipo  $\gamma$ -pirano (Fig. A1.5(a), apéndice 1 y Fig. 3.7(b)), en la cual dos átomos de oxígeno no vecinos, presumiblemente ubicados en dos anillos diferentes de una capa de grafeno constituyen un sitio básico [54,57]. Sin embargo para algunos autores, los grupos superficiales se parecen más a moléculas del tipo cromeno (ver Fig. A1.5(b), apéndice 1) [54]. De acuerdo con la definición de Brönsted las estructuras del tipo pirano pueden ser consideradas como centros básicos. Si en la superficie del carbón se encuentra presente un número lo suficientemente grande de grupos tipo pirano, estos serán los responsables de la basicidad total del material.

Otra hipótesis atribuye la basicidad a la presencia de sitios con oxígenos libres



$C\pi$  es un sitio en un plano basal caracterizado por la presencia de electrones  $\pi$  deslocalizados, los cuales actúan como bases de Lewis. Estos sitios presumiblemente están ubicados en zonas ricas en electrones  $\pi$  en el interior de las cristalitas de carbono (grafenos) alejados de los bordes [58].

### 3.4 Detalles experimentales

El estado de los diferentes tipos de materiales de carbono usados como soporte en la construcción de los electrodos para el estudio de la reacción de oxidación de metanol fue analizado por VC en una solución 0,5 M de  $H_2SO_4$  preparada a partir de  $H_2SO_4$  96 % w/w CarloErba® y agua bidestilada utilizando el potencióstato PAR 273A. La velocidad de barrido ( $dE / dt$ ) fue de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

El pretratamiento electroquímico de los diferentes tipos de sustrato se llevó a cabo utilizando polarización potencioestática a 2 V en una solución 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> durante 300 s, seguido por una VLB desde 2 V hasta -1 V, a una velocidad de barrido de 1 mV s<sup>-1</sup>. Se ha encontrado que la reducción de los grupos oxigenados superficiales durante el barrido lineal catódico mejora la activación de la superficie de carbono [16,17].

La caracterización morfológica de los diferentes sustratos se realizó por microscopia SEM y AFM, mientras que la técnica TGA fue utilizada para evaluar la extensión de la oxidación de los diferentes sustratos.

En adelante se utilizará el subíndice OX para identificar a los sustratos que han sido sometidos al procedimiento de activación electroquímico para formar grupos superficiales oxigenados (por ejemplo GC-10<sub>OX</sub>).

### **3.5 Resultados y discusión**

#### **3.5.1 Comportamiento electroquímico de los materiales de carbono**

La Fig. 3.8 muestra la respuesta voltamétrica para las diferentes tipos de materiales de carbono utilizados por separado, por un lado tenemos los electrodos planos (GC y HOPG) (a) y por el otro los materiales 3D (GC-10, GF-S2 y CFP) (b). Los voltamogramas exhiben la forma característica correspondiente a materiales de carbono, aunque el valor de la densidad de corriente varía para los diferentes tipos de carbono. Este comportamiento se relaciona con la estructura superficial de los materiales, con su historia previa y con la cantidad de material presente por unidad de área (203,4; 14,0 y 58,6 g m<sup>-2</sup> para GC-10, GF-S2 y CFP, respectivamente). La estructura superficial se caracteriza por la presencia de defectos superficiales como escalones, bordes, codos, vacancias, etc., mientras que la historia previa determina

la rugosidad superficial y la presencia de grupos funcionales, asociados con átomos de O, N, S y en menor medida halogenuros, formados durante el proceso de manufactura.

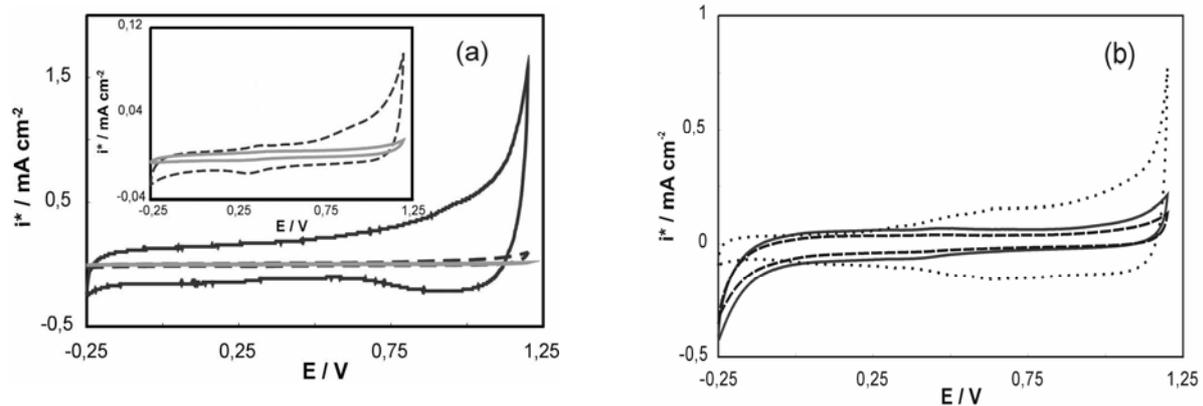


Figura 3.8 Voltamograma cíclico en 0,5 M  $H_2SO_4$  correspondiente al decimo ciclo para los diferentes tipos de materiales de carbono utilizados. (a) Materiales planos: GC (—),  $HOPG_{pulv}$  (---), y  $HOPG_{cliv}$  (....). (b) Materiales tridimensionales: GC-10 (—), GF-S2 (---), y CFP (....).  $(dE/dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .  $i^*$  representa a la densidad de corriente eléctrica por unidad de área geométrica.

### 3.5.2 Activación de carbonos por el uso de métodos electroquímicos

La oxidación anódica de materiales carbonosos en soluciones acuosas genera en el material óxidos superficiales, compuestos principalmente por grupos carboxílicos, fenólicos, lactónicos y óxidos tridimensionales [59-61].

La cantidad y composición de estos óxidos puede ser controlada por una elección de la corriente, la carga, o el potencial aplicado [16,17,52,53,62,63], como así también de la solución electrolítica.

Una característica importante del tratamiento de “funcionalización” de la superficie de los electrodos de carbón es que el anión del electrolito, en este caso el sulfato, puede penetrar a través de la estructura de los materiales de carbono produciendo un aumento en la distancia existente entre capas de grafito, generando

incluso compuestos de intercalación [64], facilitando la oxidación del material y la formación de óxido grafitico en capas [64,65]. Sin embargo, la penetración del anión al seno del material se encuentra limitada por la estructura grafitica del material.

A fin de lograr su activación los electrodos fueron sometidos a diferentes potenciales de oxidación anódicos (entre 1,5 y 2,5 V) en una solución 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, durante diferentes tiempos. A continuación del barrido anódico se aplicó un barrido lineal de potencial catódico, a baja velocidad, hasta aproximadamente -1 V, a fin de reducir los óxidos superficiales formados durante el tratamiento anódico. Mediante este procedimiento se logra una mayor activación de la superficie, ya que se reducen los grupos carboxílicos producidos durante la oxidación a grupos menos ácidos, tales como fenoles o quinonas que resultan más efectivos en el anclaje de las partículas metálicas del catalizador. Este efecto se describe con mayor detalle en el capítulo 4.

La Fig. 3.9(a) muestra la respuesta corriente versus tiempo correspondiente al procedimiento anódico empleado para funcionalizar la superficie de un material de fibras de carbono. Durante los primeros instantes del proceso se observa una elevada densidad de corriente debido a la carga de la doble capa eléctrica, seguido por una rápida caída de la misma y un nuevo crecimiento hasta alcanzar un máximo, seguido por una lenta caída con el tiempo. Este comportamiento es originado por la formación de óxidos, predominante hasta la zona en la que se alcanza el segundo máximo y a la posible presencia de otras reacciones como la evolución de O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> o la evolución de CO. Luego de que la velocidad de formación de óxidos disminuye, originando un decaimiento de la corriente, tiene lugar la evolución de gas convirtiéndose en el proceso anódico predominante [16,17].

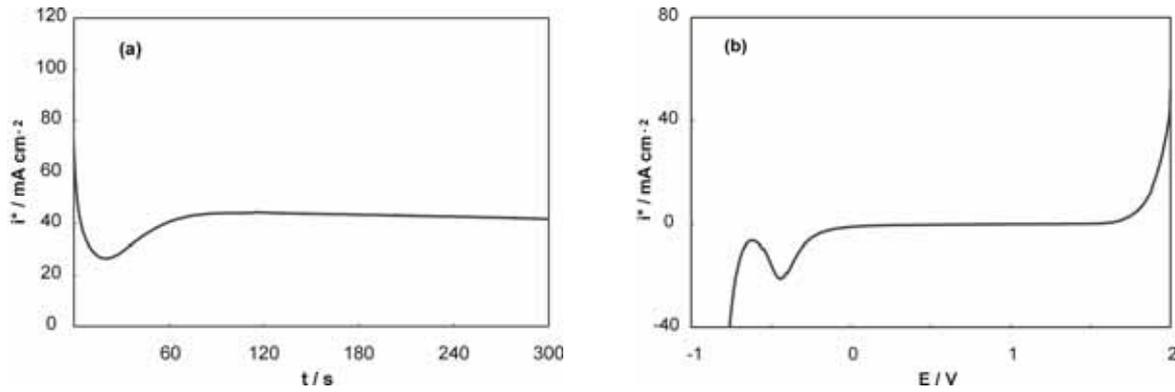


Figura 3.9 Respuesta  $i^*$  en función de  $t$  para el programa de oxidación aplicado ( $E_{ox} = 2 \text{ V}$ ,  $t_{ox} = 300 \text{ s}$ ) (a). VBL para la reducción de los óxidos formados, ( $dE / dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) (b).

Tabla 3.2 Carga de reducción de los óxidos superficiales.

| Material de carbono | $Q_{\text{reducción de óxidos superficiales}} / \text{mC cm}^{-2}$ |
|---------------------|--|
| GC <sub>OX</sub>    | $25,45 \pm 1,58$   |
| GC-10 <sub>OX</sub> | $345,30 \pm 2,52$  |
| GF-S2 <sub>OX</sub> | $44,75 \pm 4,13$   |
| CFP <sub>OX</sub>   | $1.105,50 \pm 3,81$  |

La Fig. 3.9(b) muestra el voltamograma de barrido lineal de potenciales para el material de fibras, el pico presente en  $-0,4 \text{ V}$  corresponde a la reducción de las funcionalidades oxigenadas presentes en la superficie. Las cargas promedio, por unidad de área geométrica, obtenidas de la integración del área de ese pico para los diferentes tipos de material de carbono se indican en la Tabla 3.2 y son utilizadas como criterio de reproducibilidad del método de activación aplicado. Las cargas promedio determinadas para los diferentes materiales dan una idea de la facilidad que presentan los materiales a oxidarse. De acuerdo a este criterio, el CFP es el material más oxidado seguido por GC-10, GF-S2 y GC, respectivamente.

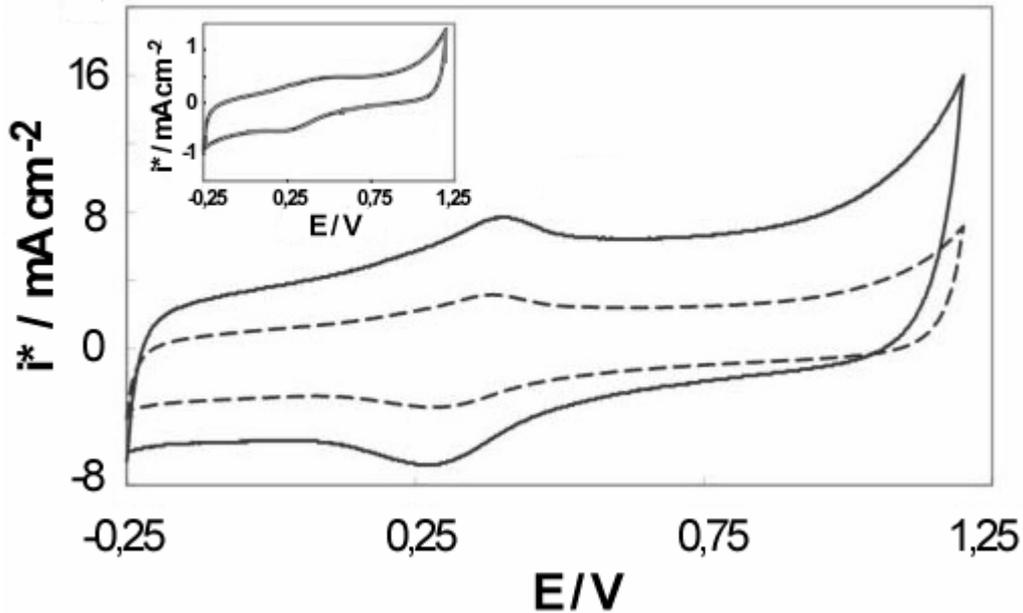


Figura 3.10 Voltamogramas cíclicos de GC-10<sub>ox</sub> (---), GF-S2<sub>ox</sub> (—), y CFP<sub>ox</sub> (—) en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ( $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). Dónde  $i^*$  es la densidad de corriente por unidad de área geométrica.

La Fig. 3.10 muestra los voltamogramas cíclicos correspondientes al primer ciclo en medio ácido de los diferentes tipos de materiales tridimensionales oxidados (GC-10<sub>ox</sub>, GF-S2<sub>ox</sub> y CFP<sub>ox</sub>). En los voltamogramas se observa un pico anódico a 0,4 V y un pico catódico a 0,3 V. Estos picos son característicos de la presencia de óxidos superficiales en el material y se identifican con la cupla redox quinona/hidroquinona [14-16,64-68]. El aumento de la densidad de corriente y la carga después del proceso de activación, comparado con el observado en la Fig. 3.8, puede ser explicado considerando un aumento en el área superficial y en la rugosidad del electrodo como consecuencia del proceso de oxidación electroquímico [16].

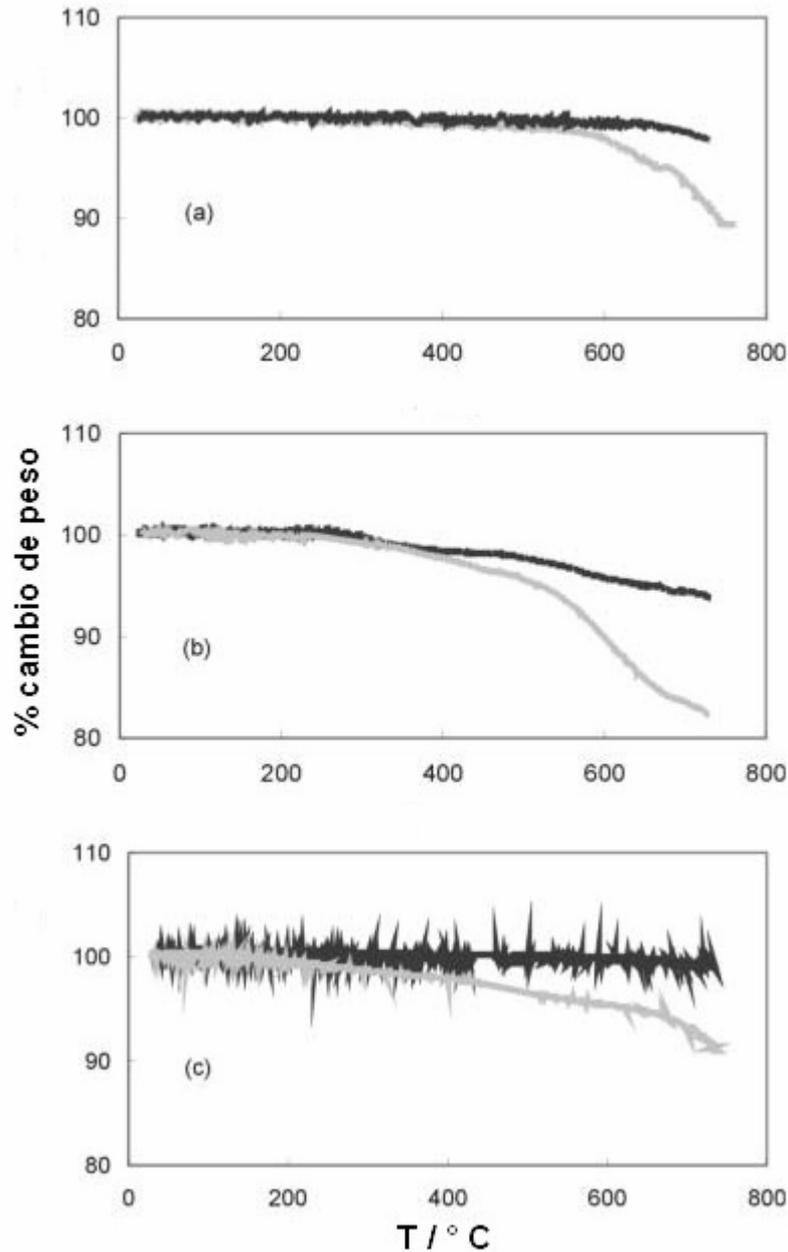


Figura 3.11 Curvas TGA de GC-10 (a), GF-S2 (b) y CFP (c). Materiales sin oxidar (—) y oxidados (---).

La Fig. 3.11 muestra las curvas TGA para los diferentes tipos de materiales de fibras de carbono (GC-10, GF-S2 y CFP), con y sin el tratamiento oxidativo. Las pérdidas de peso observadas se deben a la eliminación de CO y CO<sub>2</sub> de la superficie del material, procedentes de la formación de los grupos superficiales oxigenados. Las curvas TGA de los materiales sin oxidar muestran que GF-S2

presenta un cierto grado de oxidación inicial, mientras que GC-10 y CFP no presentan una apreciable pérdida de peso en el rango de temperaturas investigado. El comportamiento observado para el fieltro de grafito puede ser atribuido a su proceso de fabricación.

En contraste, las curvas de los electrodos que fueron oxidados anódicamente a 2 V muestran una elevada pérdida de masa. En el caso de GC-10, las pérdidas de masa comienzan a temperaturas mayores a 600 °C, mientras que en caso de GF-S2 y CFP las pérdidas de masa comienzan a temperaturas ligeramente mayores a 400 °C. El porcentaje de pérdida de masa en GC-10<sub>OX</sub> es menor que el que se obtiene con GF-S2<sub>OX</sub> y CFP<sub>OX</sub>, lo cual demuestra que estos dos últimos materiales son más fáciles de oxidar. Este fenómeno puede ser explicado por la anteriormente mencionada oxidación de los materiales por los procesos de manufactura, y probablemente por las características estructurales macroscópicas del material como se muestra en la Fig. 3.6.

Las telas están constituidas por haces de fibras entrelazados, mientras que en el fieltro y el papel, las fibras se encuentran distribuidas al azar y su integridad estructural es mantenida por el agregado de algún tipo de material polimérico que hace las veces de aglomerante o aglutinante (ver Fig. 3.6). En las telas la solución electrolítica fluye alrededor de los haces de fibras más que entre las propias fibras individuales que se encuentran en un espacio muy limitado. Por otro lado, en los fieltros la solución se encuentra en un contacto más eficiente con las fibras debido a que los espacios inter-fibra son más grandes y uniformemente distribuidos. Por este motivo las fibras en los materiales GF-S2 y CFP resultan más accesibles a la reacción de oxidación, en coincidencia con el comportamiento analizado a partir de las cargas de la Tabla 3.2.

El método de activación electroquímico en medio ácido, de manera similar a lo que sucede con la activación química, presumiblemente da lugar a la formación de grupos superficiales ácidos, mayoritariamente grupos quinónicos y carboxílicos, los cuales luego son reducidos a grupos menos ácidos (cuando se aplica el barrido catódico de potenciales durante el proceso de activación) actuando como sitios de anclaje mucho más eficientes para la deposición de los catalizadores.

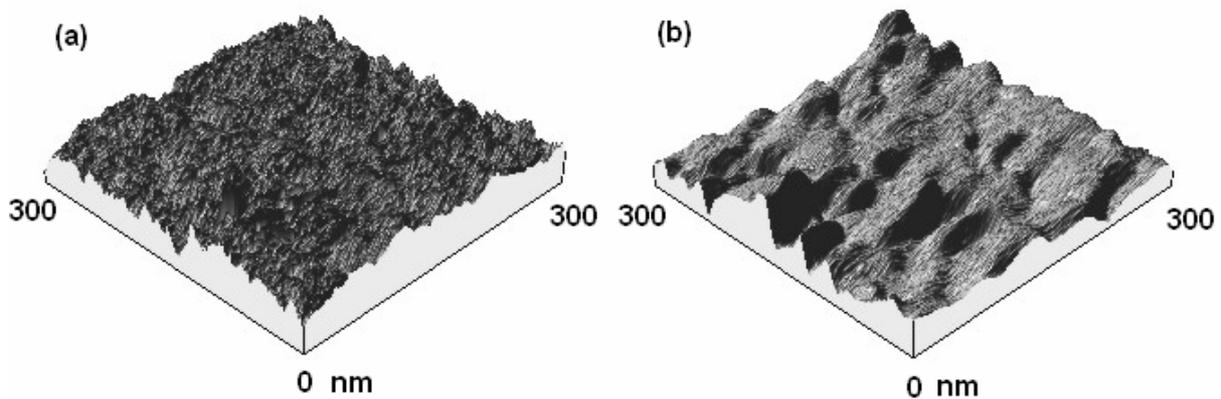


Figura 3.12 Imágenes AFM de un electrodo GC pulido (a), y un electrodo GC activado (b).

Las imágenes AFM de la Fig. 3.12 muestran la superficie de un electrodo de GC pulido con alumina y la del mismo electrodo oxidado electroquímicamente. Se observa claramente que el proceso de activación oxidativo produce un aumento de la rugosidad superficial de la muestra, en concordancia con lo observado por otros autores [71-74]. El proceso de activación produce la destrucción de planos basales, dando lugar a la formación de gran cantidad de planos de borde.

### 3.6 Conclusiones

Los diferentes tipos de materiales de carbono presentan diferentes propiedades físicas y químicas relacionadas con su estructura superficial y su



historia previa (tratamientos y manufacturación). La elección del tipo adecuado de sustrato de carbón es un punto muy importante de la preparación de electrodos con elevada actividad catalítica para celdas de combustible. La utilización de sustratos planos como GC y HOPG, para preparar electrodos soportados provee una herramienta poderosa para estudiar la electrocinética de reacciones en los catalizadores, evitándose el efecto producido por la porosidad de la superficie y conservando las características de un catalizador disperso, consiguiéndose de esta manera una aproximación conveniente para el estudio de la cinética de oxidación de metanol.

Por otro lado, la preparación de catalizadores soportados sobre materiales compuestos de fibras de grafito como GC-10, GF-S2 y CFP permite extender la investigación a materiales similares a los utilizados en las celdas comerciales DMFC.

La aplicación de un proceso de activación electroquímica en medio ácido produce alteraciones superficiales que dan lugar a la formación de grupos oxigenados. Dicho proceso oxidativo, conduce a un aumento en la rugosidad y en el área superficial del material.

El método electroquímico de activación superficial permite controlar el grado de oxidación de la superficie de los materiales evitando la formación de óxidos que penetran en la estructura cristalina del carbono.

Por otro lado, se observó que al menos uno de materiales de fibras de grafito presenta un cierto grado de oxidación inicial como consecuencia de su proceso de fabricación.



### 3.7 Referencias

- [1] C.L. Mantell, Carbon and Graphite Handbook. John Wiley & Sons, New York (1968).
- [2] Comprehensive Treatise on Electrochemistry, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White (Eds.), Vol. 2. Plenum Press, New York 1981.
- [3] M.R. Tarasevich, E.I. Khrushcheva. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, vol. 19 (1989) 295-358.
- [4] New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, I.V. Barsukov, C.S. Johnson, J.E. Doninger, V.Z. Barsukov. Springer (2006)
- [5] H. Liu, Ch. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. Wilkinson, J. Power Sources 155 (2006) 95.
- [6] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Appl. Catal. A 173 (1998) 259.
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
- [8] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [9] A.V. Rode, E.G. Gamaly, B. Luther-Davies. Appl. Phys. A 70 (2000) 135.
- [10] P. Heiduschka, A.W. Munz, W. Gopel, Electrochim. Acta 39 (1994) 2207.
- [11] M. Inagaki, New Carbons: Control of Structure and Functions, Chapter 1. Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
- [12] M. Inagaki, New Carbons: Control of Structure and Functions, Chapter 3. Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
- [13] B. McEnaney. T.D. Burchell (Ed.), Carbon Materials for Advanced Technologies, Chapter 1. Elsevier Science (1999) ISBN: 0080426832.
- [14] M. Inagaki, New Carbons: Control of Structure and Functions, Chapter 2. Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
- [15] M. Inagaki, New Carbons: Control of Structure and Functions, Chapter 4. Elsevier Science & Technology Books (2000) ISBN: 0080437133.
- [16] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, P.M. Taberner, C.E. Mayer, An. Asoc. Quim. Argen. 81 (1993) 415.
- [17] M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, An. Asoc. Quim. Argen. 85 (1997) 27.
- [18] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, J. Appl. Electrochem. 24 (1994) 58.
- [19] B.E. Conway, Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer, New York (1999).



- [20] D. Suarez, J.A. Menendez, E. Fuente, M.A. Montes-Moran, *Langmuir* 15 (1999) 3897.
- [21] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Chapter 2. Marcel Dekker, New York (1988).
- [22] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physiochemical Properties*. Wiley-Interscience, New York (1988).
- [23] C.A. Leon y Leon, L.R. Radovic, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 24. Marcel Dekker, New York (1994) p. 213.
- [24] L.R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25. Marcel Dekker, New York (1997) p. 243.
- [25] F. Rodriguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159.
- [26] S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski, A. Swiatkowski, *Carbon* 35 (1997) 1799.
- [27] C. Prado-Burquete, A. Linares-Solano, F. Rodriguez-Reinoso, C. Salinas-Martinez de Lecea, J. Catal. 115 (1989) 98.
- [28] A.N.A. El-Hendawy, *Carbon* 41 (2003) 713.
- [29] C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, *Carbon* 38 (2000) 1995
- [30] C.O. Ania, J.B. Parra, J.J. Pis, *Fuel Process. Technol.* 79 (2002) 265.
- [31] C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, A. Mueden, *Carbon* 35 (1997) 619.
- [32] H. Benaddi, D. Legras, J.N. Rouzaud, F. Béguin, *Carbon* 36 (1998) 306.
- [33] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, *Carbon* 33 (1995) 1105.
- [34] M.A. Díaz-Díez, V. Gómez-Serrano, C.F. González, E.M. Cuerda-Correa, A. Macías-García, *Appl. Surf. Sci.* 238 (2004) 309.
- [35] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D Tascón, *Microporous Mesoporous Mater.* 75 (2004) 73.
- [36] F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon* 30 (1992) 1111.
- [37] A. Ahmadpour, D.D. Do, *Carbon* 34 (1996) 471.
- [38] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 29 (1991) 999.
- [39] J.V. Ibarra, R. Moliner, J.M. Palacios, *Fuel* 70 (1991) 727.
- [40] J. Hayashi, A.P. Watkinson, K.C. Teo, S. Takemoto, K. Muroyama. J.A. Pajares, J.M.D. Tascón (Eds.), *Coal Science 1*. Elsevier Science, Netherlands (1995) p. 1121.
- [41] A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M.B. de Carvalho, *Carbon* 42 (2004) 672.



- [42] J. Hayashi, M. Uchibayashi, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes, Carbon 40 (2002) 2747.
- [43] M.J. Illán-Gómez, A. García-García, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, Energy Fuels 10 (1996) 1108.
- [44] A. Ahmadpour, D.D. Do, Carbon 35 (1997) 1723.
- [45] M.J.B.Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald, Carbon 37 (1999) 269.
- [46] H. Teng, L.Y. Hsu, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 2947.
- [47] T.Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, Gas Sep. Purif. 7 (1993) 241.
- [48] D. Lozano-Castelló, M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 39 (2001) 741.
- [49] M.A. Lillo-Ródenas, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, Carbon 39 (2001) 751.
- [50] A. Perrin, A. Celzard, A. Albinia, J. Kaczmarczyk, J.F. Maréché, G. Furdin, Carbon 42 (2004) 2855.
- [51] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martin-Gullon, E.A. Grulke. L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, vol. 27. Marcel Dekker, New York (2001) p. 1.
- [52] J.H. Marsh, S.W. Orchard, Carbon 30 (1992) 895.
- [53] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 1052.
- [54] H.P. Boehm, Carbon 32 (1994) 759.
- [55] I. Salame, T.J. Badosz, J. Colloid Interface Sci. 240 (2001) 252.
- [56] A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, Carbon 35 (1997) 83.
- [57] E. Papirer, S. Li, J.B. Donnet, Carbon 25 (1987) 243.
- [58] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, Carbon 30 (1992) 797.
- [59] J.P. Randin. J. Bard (Ed.), Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, vol. 7. Marcel Dekker, New York (1976) p. 22.
- [60] H. Olender, W.E. O'Grady, H.S. Isaacs, S. Srinivasan, A.C.C. Tseung, J. Appl. Electrochem. 12 (1982) 135.
- [61] V.M. Jovanović, S. Terzić, A.V. Tripković, K.Dj. Popović, J.L. Lović, Electrochem. Commun. 6 (2004) 1254.
- [62] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B.Ž. Nikolić, V.M. Jovanović, Carbon 39 (2001) 1195.
- [63] M. Musameh, N.S. Lawrence, J. Wang, Electrochem. Commun. 7 (2005) 14.



- [64] R.L. McCreery, A.J. Bard (Ed.), *Electroanalytical Chemistry, a series of advances*, vol. 17. Marcel Dekker, New York (1980) p. 223.
- [65] Y. Yang, Z.G. Lin, *J. Electroanal. Chem.* 346 (1994) 23.
- [66] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 159.
- [67] A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, J.O. Besenhard, *Appl. Electrochem.* 20 (1990) 619.
- [68] C. Barbero, J.J. Silver, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 248 (1988) 321.
- [69] K. Kinoshita, J. A. S. Bett, *Carbon* 12 (1974) 525.
- [70] J. Maruyama, I. Abe, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3381.
- [71] R.C. Engstrom, V.A. Strasser, *Anal. Chem.* 56 (1984) 136.
- [72] J. Wang, M.S. Lin, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1459.
- [73] R.C. Ångstrom, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2310.
- [74] P. Heiduschka, A.W. Muñiz, W. Göpel, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2207.

## CAPITULO 4

# ELECTRODEPOSICIÓN DE Pt Y Pt-Ru SOBRE MATERIALES CARBONOSOS

---

### 4.1 Introducción

Desde hace muchos años se viene realizando un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores económicos y altamente eficientes para la electrooxidación de metanol. Los electrocatalizadores más activos para oxidar metanol están constituidos por aleaciones binarias [1], ternarias [2] y cuaternarias [3], de base Pt combinado con otros metales (Ru, Os, Sn, Mo, W, Rh, etc.), estables en medio ácido. Desde comienzos de la década del 60 [4,5] y hasta la actualidad, los electrocatalizadores soportados de Pt-Ru han sido el sistema más estudiado y el que ha logrado tener la mayor eficiencia en ánodos de celdas DMFC [6,7].

Las características de los electrocatalizadores dispersos de Pt y Pt-Ru soportados sobre algún tipo de material carbonoso de alta área superficial, son afectadas por la composición [1,8-10] y uniformidad [8] de la solución sólida formada, la morfología y el tamaño de partícula [11,12], el estado electrónico [13,14], las impurezas presentes y las características del material soporte [15-17].

Los métodos de preparación de electrocatalizadores soportados buscan como objetivos principales obtener: una distribución homogénea de partículas de tamaño nanométrico, composición uniforme, alto grado de aleación y una alta



dispersión en el soporte carbonoso, minimizando la carga de metal debido al alto costo de los mismos (Tabla A2.1, apéndice 2).

Los métodos químicos más utilizados para la preparación de catalizadores incluyen: impregnación [18-22], dispersión coloidal [23-27] y formación de microemulsiones [28-32]. Estas tres técnicas requieren una etapa de reducción en fase líquida o gaseosa y la eliminación del surfactante utilizado.

La electrodeposición de partículas metálicas, ya sea por pulsos de corriente [33-35], corriente continua [36], potencial constante o escalones de potencial consecutivos [37-46], voltametría cíclica [47,48] y control de la carga total aplicada [49], representa una alternativa atractiva a los métodos químicos para preparar electrocatalizadores altamente dispersos sobre sustratos carbonosos.

Las técnicas electroquímicas de deposición permiten ubicar selectivamente las partículas metálicas en los sitios deseados del electrodo logrando un buen contacto iónico y electrónico, consiguiendo un mejor aprovechamiento del catalizador depositado.

El presente capítulo trata sobre la preparación electroquímica y caracterización morfológica de electrodos de Pt y Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de carbono activados y sin activar.

## 4.2 Experimental

Las determinaciones electroquímicas se llevaron a cabo en celdas convencionales de vidrio, en una atmósfera inerte de  $N_2$ . Como contraelectrodo se utilizó una lámina de Pt separada del compartimiento principal del electrolito mediante el uso de un diafragma de vidrio poroso. Un electrodo de calomel saturado

(0,241 V vs. ENH) conectado a la celda por medio de un capilar de Luggin sirvió como electrodo de referencia.

Los catalizadores soportados de Pt y Pt-Ru se prepararon utilizando diferentes tipos de materiales de carbono GC, HOPG, BGF, GC-10, GF-S2 y CFP como sustrato. La deposición de Pt se llevo a cabo a partir de soluciones 2 y 5 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La deposición de la mezcla bimetálica Pt-Ru se llevó a cabo utilizando soluciones 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y x mM de  $\text{RuCl}_3$  en 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (x= 2, 4, 10). Las Tablas 4.1 y 4.2 muestran un resumen de los diferentes métodos y condiciones de deposición utilizadas durante el transcurso del trabajo.

Se realizaron estudios de nucleación y crecimiento de Pt, Ru y Pt-Ru sobre GC por cronoamperometría [50-52] utilizando las siguientes soluciones: 0,5 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 0,5 mM  $\text{RuCl}_3$  y 0,5 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 0,5 mM  $\text{RuCl}_3$  en 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; en un rango de potenciales comprendidos entre -0,5 y 0,5 V. La duración de los transitorios potencioestáticos fue de 90 s.

Asimismo, se prepararon soluciones 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 2 mM  $\text{RuCl}_3$  en 0,25 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con el agregado de 0,2 M de  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (etilenglicol, EG); 0,2 M de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  (etanol, EtOH); 0,2 M  $\text{HCOOH}$  (ácido fórmico, AF); 0,2 M de  $\text{Na}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_7)$  (citrato de sodio, Cit); 0,2 M  $\text{Na}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)$  (tartrato de sodio, Tar) y 4 mM  $\text{Na}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)$  o  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  como agentes estabilizantes o acomplejantes.

Se examinó el comportamiento de los electrodos por VC en 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , entre -0,25 y 0,5 V (2 ciclos) a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . El límite anódico fue elegido de forma tal de evitar la formación de óxidos de rutenio y minimizar el efecto del tratamiento electroquímico en la estructura y composición del depósito [49]. Se evaluó la estabilidad de los electrodos soportados de Pt-Ru aplicando ciclos repetitivos de potencial entre -0,25 y 1,2 V a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tabla 4.1 Condiciones y métodos de electrodeposición utilizados durante el desarrollo del trabajo.

| Catalizador | Sustratos               | Pretratamiento oxidativo | Soluciones  | Condiciones de deposición  |
|-------------|-------------------------|--------------------------|---|--|
| Pt          | GC y HPOG               | no                       | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>con concentraciones de Pt de 2 y 5 mM  | (a) Partiendo del potencial de reposo se aplicó un potencial constante (E <sub>2</sub> ) durante tiempos variables entre 60 y 600 s (t <sub>2</sub> ); (b) aplicando dos escalones consecutivos de potencial, el primer escalón a E <sub>1</sub> = -0,5 V para tiempos variables entre 0,2 y 5 s (t <sub>1</sub> ) y el segundo escalón a E <sub>2</sub> = 0 para tiempos variables entre 60 y 600 s (t <sub>2</sub> ) |
| Pt          | GC                      | no                       |   | Potencial constante (-0,2 V) controlando la carga total aplicada: 0,1; 0,215 y 0,5 C cm <sup>-2</sup>  |
| Pt          | GC                      | no                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Varios ciclos consecutivos   |
| Pt          | BGF y GC-10             | no                       | H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> 2 y 5 mM en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Simple y doble pulso   |
| Pt          | GC-10, GF-S2 y CFP      | no                       | 2 mM de H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Varios ciclos consecutivos, N = 30   |
| Pt          | GC, GC-10, GF-S2 y CFP  | si                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Varios ciclos consecutivos, N = 30   |
| Pt-Ru       | GC                      | no                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> y diferentes concentraciones de RuCl <sub>3</sub> (0, 2, 4 y 10 mM) en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Carga aplicada total constante 0.5 C cm <sup>-2</sup> , a -0,2 V   |
| Pt-Ru       | GC                      | no                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Varios ciclos consecutivos, N = 30   |
| Pt-Ru       | GC-10, GF-S2 y CFP      | no                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> y 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Varios ciclos consecutivos, N = 30   |
| Pt-Ru       | GC-10, GF-S2 y CFP      | no                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Doble pulso  |
| Pt-Ru       | GC-10, GF-S2 y CFP y GC | si                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Doble pulso  |
| Pt, Pt-Ru   | GC, GC-10               | si                       | 2mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + un agente estabilizante (0,2 M EG, 0,2 M EtOH y 0,2 M AF)                               | Deposición potencioestática a -0,5 V durante 15 minutos  |
| Pt, Pt-Ru   | GC, GC-10               | si                       | 2 mM H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> + 2 mM RuCl <sub>3</sub> en 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + agente estabilizante (0,2 M Cit, 0,2 M Tar y 4 mM Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA) | Deposición potencioestática a -0,5 V durante 15 minutos  |

Tabla 4.2 Resumen de los métodos de preparación de los electrocatalizadores Pt/C y Pt-Ru/C.

| Método de electrodeposición | $E_1 / V$                  | $t_1 / s$                  | Nº pulsos <sub>1</sub> | $E_2 / V$                | $t_2 / s$               | Nº pulsos <sub>2</sub> | $E_3 / V$ | $t_3 / s$               | Esquema del programa de electrodeposición |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|---|
|                             | Variable entre -0,7 y 0    | Variable entre 60 y 900    | ·                      | ·                        | ·                       | ·                      | ·         | ·                       |   |
|                             | -0,5                       | Variable entre 0,2 y 5     | ·                      | Variable entre -0,2 y 0  | Variable entre 60 y 900 | ·                      | ·         | ·                       |   |
| Cronoamperometría           | -0,5                       | 5                          | Variable entre 1 y 5   | Variable entre 0,5 y 1   | 5                       | Variable entre 1 y 5   | 0         | Variable entre 60 y 900 |   |
|                             | Variable entre -0,2 y -0,7 | Variable entre 1 y 90      | Variable entre 5 y 70  | Variable entre 0,6 y 1,2 | Variable entre 5 y 30   | Variable entre 5 y 70  | ·         | ·                       |   |
|                             | $Q / mC \cdot cm^{-2}$     | $E_{deposición} / V$       |                        |                          |                         |                        |           |                         |   |
| Cronocoulometría            | Variable entre 100 y 500   | Variable entre -0,1 y -0,3 |                        |                          |                         |                        |           |                         |   |

El área superficial activa (S) de los electrodos, de Pt/C fue determinada a partir de los correspondientes picos de adsorción del hidrógeno (H-adsorción [53,54]), para lo cual se realizaron ensayos por voltametría cíclica a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

El tamaño promedio de las partículas de Pt,  $d_p$ , fue calculado a partir del área superficial activa por unidad de masa ( $S_w$ ) asumiendo partículas semiesféricas mediante la siguiente ecuación [55]:

$$d_p = \frac{6000}{\rho_{\text{Pt}} S_w} \quad (4.66)$$

Por otro lado, el área superficial activa de los electrodos Pt-Ru/C fue determinada por la técnica de deposición de Cu a subpotencial (Cu-UPD) [56]. En primer lugar se obtuvo un voltamograma cíclico de referencia en  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  entre  $-0,25$  y  $0,8 \text{ V}$  a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , polarizando luego el electrodo a  $0 \text{ V}$  durante  $300 \text{ s}$  para reducir los óxidos de Ru formados durante la voltametría cíclica. La deposición de Cu por UPD es llevada a cabo a partir de una solución  $2 \text{ mM}$  de  $\text{CuSO}_4$  en  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  polarizando a  $0,059 \text{ V}$  durante  $300 \text{ s}$  para formar una monocapa de Cu sobre el electrodo de Pt-Ru/C. La redisolución de la monocapa de Cu se logró barriendo entre  $0,059$  y  $0,8 \text{ V}$  a una velocidad de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . A partir de la carga del pico de redisolución de Cu se determinó el área superficial activa del electrodo corrigiendo la carga por el voltamograma base en el mismo rango de potenciales. Las densidades de corriente son referidas al área superficial activa del electrodo (S).

Los compuestos predominantes en las soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  fueron analizados por espectroscopia UV-vis. Asimismo, se realizó el mismo estudio para soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  que contienen aditivos orgánicos (EG, EtOH, AF, Cit,



Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ). Para el análisis UV-vis todas las soluciones utilizadas para la preparación de los electrocatalizadores bimetálicos fueron diluidas en una relación 1:50.

La morfología de los depósitos y el tamaño de partícula se determinaron por microscopía SEM y microscopía AFM. La composición de la mezcla bimetálica Pt-Ru en el seno del material se determinó por EDX (acoplado al microscopio SEM, SEM-EDX). Por último, se utilizó la técnica XRD para evaluar la estructura de los depósitos y el tamaño de las cristalitas.

Antes de la deposición electroquímica de los catalizadores, la superficie de los diferentes soportes carbonosos fue activada mediante un pretratamiento electroquímico oxidativo. Para ello, se realizó una polarización potencioestática anódica en una solución 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2 V durante 300 s, seguido por un barrido lineal de potenciales hasta -0,8 V a una velocidad de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . La reducción de los óxidos formados durante el barrido lineal mejora la activación de la superficie de carbono [57]. Se utilizó el subíndice OX para identificar a los materiales carbonosos que fueron activados electroquímicamente.

Algunas propiedades del Pt y del Ru pueden ser consultadas en el apéndice A2. Además, en los apéndices A2 y A3 se enumeran, las precauciones que deben tenerse en cuenta para manipular las sales de platino y rutenio, y los compuestos orgánicos utilizados como estabilizantes; como así también las cantidades máximas de exposición permitidas y los riesgos a la salud.

#### **4.3 Caracterización de las soluciones de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ y $\text{RuCl}_3$**

Para evitar la saturación de la señal que corresponde a la absorbancia de las muestras, los espectros UV-vis. de las soluciones empleadas fueron obtenidos

diluyendo 1:50 las soluciones 2 mM de  $H_2PtCl_6$ , 2 mM  $RuCl_3$  y 2mM  $H_2PtCl_6$  + 2 mM  $RuCl_3$  en agua bidestilada. Se analizaron los espectros de las soluciones recién preparadas y después de dos semanas de envejecimiento, con el objeto de observar el efecto del tiempo en la estabilidad y composición de las soluciones (Fig. 4.1(a)).

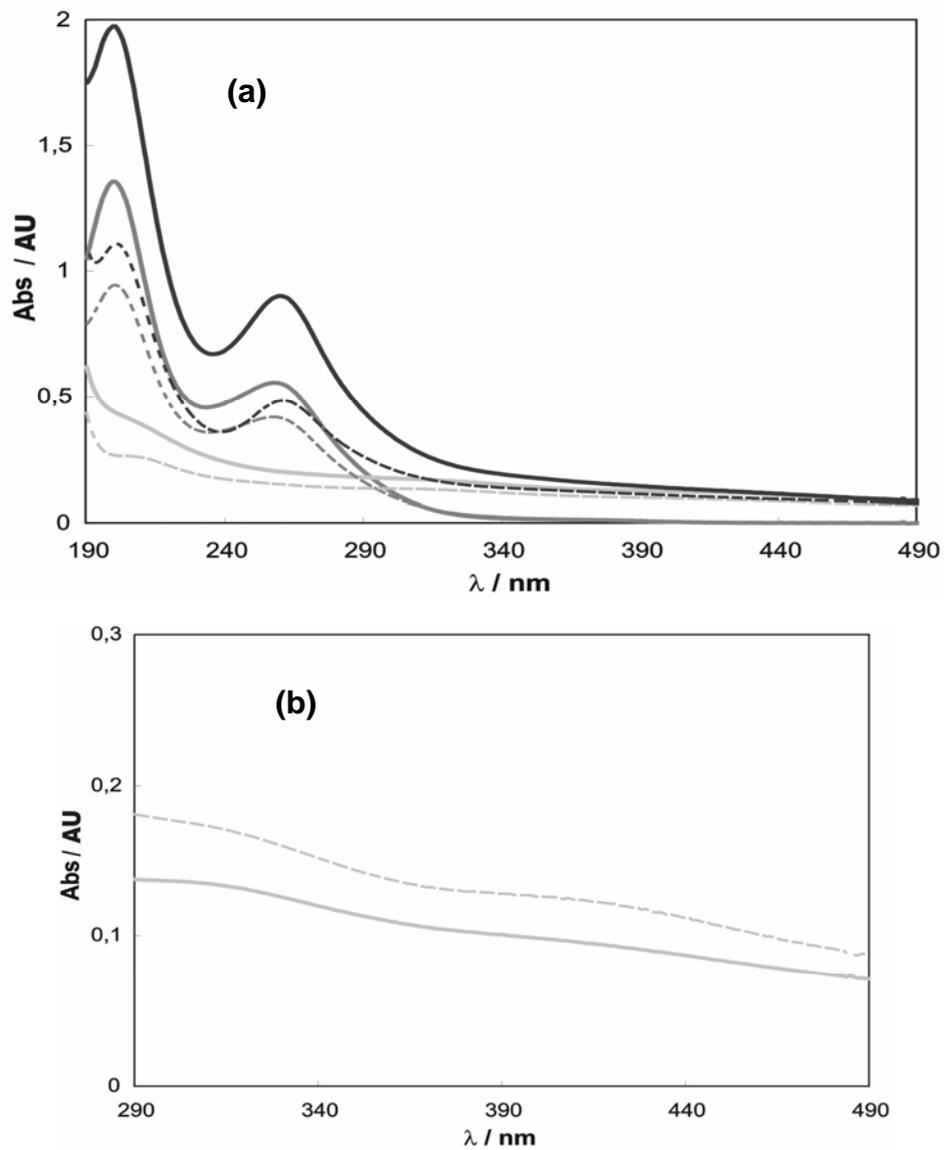


Figura 4.1 Espectros UV-vis. de las soluciones recién preparadas:  $H_2PtCl_6$  (—),  $RuCl_3$  (—), y  $H_2PtCl_6$  +  $RuCl_3$  (—) (a); y envejecidas 2 semanas:  $H_2PtCl_6$  (---),  $RuCl_3$  (---), y  $H_2PtCl_6$  +  $RuCl_3$  (---), y ampliación de la zona comprendida entre 290 y 490 nm para los espectros de la solución de  $RuCl_3$  recién preparada y envejecida (b).

La Fig. 4.1(a) muestra que los espectros UV-vis para las soluciones envejecidas presentan una disminución de la absorbancia de alrededor del 25 al 35 % en relación a la absorbancia de las soluciones recién preparadas.

Los espectros que corresponden a las soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  muestran dos picos de absorción, uno en aproximadamente  $\sim 260$  nm y el otro en  $\sim 200$  nm. El primero está relacionado con la absorción del anión complejo  $\text{PtCl}_6^{-2}$  y el segundo con la absorción del anión complejo  $\text{PtCl}_4^{-2}$ , respectivamente [58-63]. El pico que aparece en 260 nm es consecuencia de un fenómeno de transferencia de carga metal-ligando en los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$  [64]. Por otro lado, se observó que el agregado de cloruro de rutenio al ácido cloroplatínico produce un aumento en la absorbancia total por efecto de la aditividad de las absorbancias de las correspondientes especies en solución. Este comportamiento es indicativo de que no se produce ninguna reacción en solución entre las especies de Pt y de Ru. El agregado de  $\text{RuCl}_3$  produce un pequeño desplazamiento hacia la izquierda en el pico de absorción del complejo  $\text{PtCl}_6^{-2}$ . Este fenómeno también ha sido observado por otros autores [65].

En los espectros para ambas soluciones de  $\text{RuCl}_3$  no se observa la presencia del pico asociado con la absorción del  $\text{Ru}^{+3}$  (en  $\sim 360$  nm), el cual fue observado por Lee et al. [66] y Liu et al. [67]. En cambio, se observa un pequeño pico en  $\sim 215$  nm que posiblemente es consecuencia de la absorción de este tipo de iones en solución.

Este efecto de la influencia del proceso de envejecimiento o “maduración” puede verificarse mediante un voltamograma de un electrodo Ru/C a  $0,5 \text{ V s}^{-1}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que se obtiene al primer día. Se deja reposar el electrodo 3 días y se repite el espectro y luego a los 7 días. Superponiendo los tres espectros se observará una disminución considerable del área del electrodo entre el primer y el tercer día,

representada por una disminución del área de adsorción-desorción de hidrógeno [68].

La Fig. 4.1(b) muestra una ampliación de la Fig. 4.1(a) para los espectros de las soluciones de  $\text{RuCl}_3$ . El espectro para la solución envejecida muestra un pico en  $\sim 400$  nm consecuencia de la absorción de hidróxidos [65] y óxidos [69] de rutenio. Sin embargo, este pico se encuentra más relacionado con la formación de  $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$  que con la formación de óxidos e hidróxidos. El Ru en este complejo acuoso se encuentra en el estado de oxidación +IV [70-72] y se identifica generalmente en la literatura como  $\text{RuO}^{+2}$ .

La Fig. 4.2 muestra los cambios observados en los espectros UV-vis cuando diferentes agentes estabilizantes son agregados a la solución que contiene los iones metálicos.

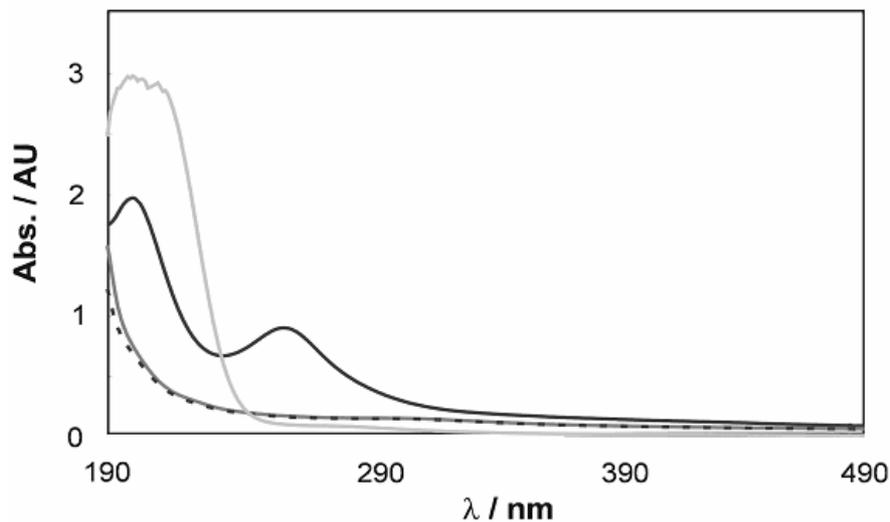


Figura 4.2 Espectros de absorción UV-vis de soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (---), EtOH (- · -), y AF (···).

En el espectro de la solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  sin estabilizador se observan dos picos de absorción en  $\sim 200$  y  $\sim 260$  nm, característicos de la absorción de los

complejos  $\text{PtCl}_4^{-2}$  y  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , respectivamente [73-75]. La absorción característica de los iones  $\text{Ru}^{+3}$  o de los hidroxocomplejos del rutenio en 436 nm [76] se encuentra ausente o enmascarada por la adsorción de los complejos de Pt a esa longitud de onda. Estas dos bandas de absorción características, desaparecieron después de la adición de EG y EtOH. Este rasgo del espectro UV-vis confirma la formación de partículas coloidales de Pt-Ru [77,78].

Por otro lado, la adición de AF a la solución de deposición generó la desaparición del pico a 260 nm y la aparición de un nuevo pico de mayor intensidad a ~205 nm. En realidad, este pico ancho parece ser la combinación de dos picos, uno centrado en 200 nm y el otro centrado en 212 nm. Posiblemente, el primer pico pueda ser atribuido a la formación de iones  $\text{PtCl}_4^{-2}$  producidos por la reducción parcial de los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , mientras que el segundo pico puede ser asociado con la absorción de las partículas coloidales de Pt [79-81].

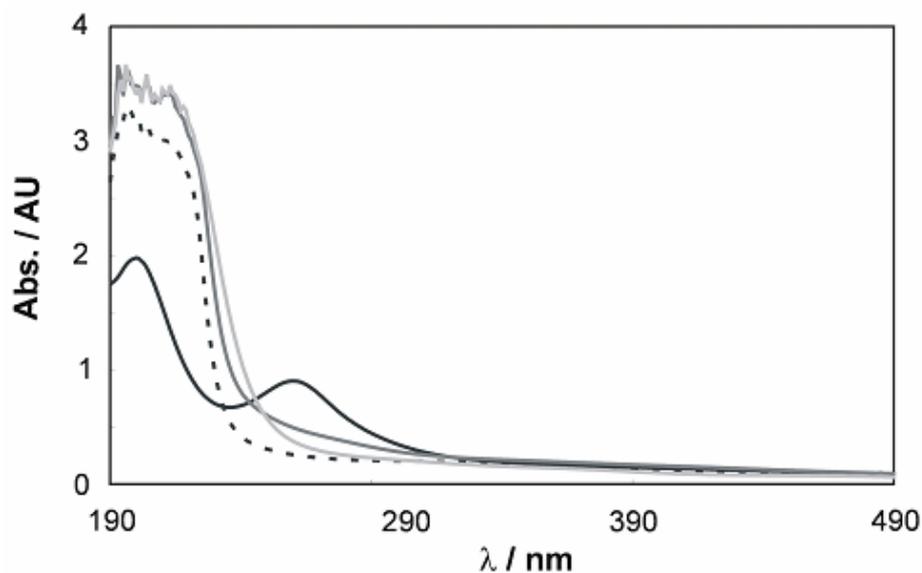


Figura 4.3 Espectros de absorción UV-vis de soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$  a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), Cit (---), Tar (- -),  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (—).

La Fig. 4.3 muestra los espectros UV-vis de las soluciones de electrodeposición antes y después del agregado de los agentes estabilizantes.

La solución sin estabilizante mostró dos picos de absorción en ~200 y ~260 nm, característicos de la absorbancia de  $\text{PtCl}_4^{-2}$  y  $\text{PtCl}_6^{-2}$ , respectivamente [73-75]. La banda característica a 260 nm desaparece después de la adición de Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , dando lugar a la aparición de una banda de absorción muy ancha entre 203-210 nm. Posiblemente, esta banda sea consecuencia de la formación de complejos de Pt con Cit, Tar, y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , los cuales actúan como ligandos polidentados desplazando a los iones cloruro de los iones complejos  $\text{PtCl}_6^{-2}$ . Los complejos de Pt formados con los ligandos polidentados son más estables en solución que los formados con los iones cloruro [82,83].

La Tabla 4.3 muestra el pH y el potencial a circuito abierto,  $E_{CA}$ , para las diferentes soluciones de electrodeposición. La adición de los acomplejantes a la solución de deposición produjo una importante disminución en el potencial de circuito abierto. Este comportamiento puede asociarse a un aumento en la estabilidad de los iones Pt y Ru en la solución luego de la adición de los ligandos polidentados.

Tabla 4.3 Potencial de circuito abierto y pH para las diferentes soluciones de deposición.

| $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$<br>en $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $E_{CA} /$<br>V | pH |
|---|-----------------|----|
| Sin acomplejante  | 0,68            | 2  |
| Cit   | 0,28            | 4  |
| Tar   | 0,33            | 5  |
| $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$                                      | 0,39            | 5  |



Después de la adición de Cit el pH de la solución fue de 5. En el pH no ajustado de la solución preparada, coexisten especies como  $H_3Cit$ ,  $H_2Cit^-$ ,  $HCit^{2-}$  y  $Cit^{3-}$ , donde  $HCit^{2-}$  y  $Cit^{3-}$  son las especies mayoritarias [84,85]. En estas condiciones es conocido que se forman los complejos más estables con los metales de transición, por ejemplo el complejo más estable conocido de  $Co^{+2}$  con citrato como ligando que existe en solución acuosa es  $[Co(HCit)_2]^{-2}$  [86]. Además la fuerza iónica de las soluciones fuertemente ácidas o básicas es muy desestabilizante para la formación de complejos [87].

En la solución que contiene tartrato el pH no ajustado de la solución fue ~5. A este pH el tartrato en la solución tiene el mismo comportamiento que el citrato. Sin embargo, sólo las especies  $HTar^{-1}$  y  $Tar^{-2}$  coexisten en la solución, debido a que a este pH el ácido tartárico se encuentra ausente [88].

En el baño de electrodeposición que contiene  $Na_2H_2EDTA$  el pH no ajustado de la solución fue de 5. A este pH coexisten en solución especies como  $H_4EDTA$ ,  $H_2EDTA$ ,  $HEDTA$  y  $EDTA$ , aunque las especies mayoritariamente presentes son  $H_2EDTA$  y  $HEDTA$  [89].

Con el Cit y el Tar los grupos carboxílicos actúan como grupos enlazantes dando lugar a la formación de complejos metálicos con Pt y Ru, mientras que para las moléculas de  $Na_2H_2EDTA$  no sólo los grupos carboxílicos actúan como ligandos, sino que también los átomos de N pueden interactuar con los iones metálicos dando lugar a la formación de una estructura del tipo quelato, donde los iones metálicos se encuentran enlazados a los grupos carboxílicos y a los átomos de N al mismo tiempo, como fue observado para los iones  $Pd^{+2}$  [90] y  $Ru^{+3}$  [91] en soluciones que contienen  $Na_2H_2EDTA$ .

## 4.4 Procesos de nucleación y crecimiento

### 4.4.1 Teoría de los transitorios cronoamperométricos para nucleación electroquímica con crecimiento controlado por difusión

El proceso de nucleación y crecimiento de un cristal en un sistema electroquímico se produce en tres etapas, la primera involucra la formación de adátomos del metal, seguido por la formación de una fase bidimensional (2D) o tridimensional (3D) del metal sobre el sustrato y por último el crecimiento de la fase cristalina [50-52].

Los procesos de nucleación y crecimiento pueden ser estudiados electroquímicamente por medio del análisis del transitorio corriente-tiempo obtenido durante los primeros instantes del proceso de electrocristalización después de aplicar un escalón de potencial.

El crecimiento de un núcleo metálico sobre un sustrato es controlado por transferencia de masa mientras que la corriente es determinada por la velocidad de difusión hemiesférica, la cual es independiente de la morfología del núcleo que crece [50].

Una expresión general para la corriente de un núcleo creciendo bajo control difusional puro durante la aplicación de un escalón de potencial puede ser obtenida a partir de la ecuación diferencial para difusión esférica semiinfinita.

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right) \quad (4.1)$$

donde  $r$  es la distancia radial del núcleo que esta creciendo, y  $c(r,t)$  y  $D$  representan la concentración y el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en solución. Resolviendo la Ec. 4.1 se obtiene la expresión de la densidad de corriente para un solo núcleo.

$$i(t) = z\pi F(2cD)^{3/2} M^{1/2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) \right]^{3/2} \frac{t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4.2)$$

que para altos sobrepotenciales se simplifica a:

$$i(t) = \frac{z\pi F(2cD)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4.3)$$

donde  $c$  es la concentración en el seno de la solución,  $zF$  es la carga molar de la especie electrodepositada,  $M$  y  $\rho$  son la masa molecular y la densidad de la especie depositada.

La densidad de corriente para el caso de nucleación múltiple, en donde todos los núcleos crecen independientemente unos de otros, puede obtenerse como la suma de las corrientes individuales:

$$i(N, t) = \sum_1^N i_i(\tau) \quad (4.4)$$

donde,  $i_i$  es la densidad de corriente de cada núcleo individual con un tiempo de existencia del núcleo  $\tau$ , siendo  $N$  es el número total de núcleos.

La corriente total de los núcleos de tiempo de vida  $\tau$ , surgidos en un tiempo  $u$  puede obtenerse por la siguiente expresión:

$$i(t) = \int_0^t i(\tau) N'(u) du = \int_0^t i(t-u) N'(u) du \quad (4.5)$$

Existen dos casos límite a considerar, en los cuales la expresión de la función  $N(t)$  queda definida de distinta manera. Cuando se produce una nucleación rápida en un pequeño número de sitios activos, se tiene que  $N = N_0$  (nucleación instantánea).

En el otro caso límite se produce una nucleación lenta en un gran número de centros activos, y el número de núcleos existentes aumenta linealmente con el

tiempo  $N = AN_0t$  (nucleación progresiva), siendo  $A$  la constante de velocidad de nucleación ( $s^{-1}$ ) referida a sitios individuales y  $N_0$  ( $cm^{-2}$ ) el número de sitios activos.

Para el caso de nucleación instantánea la expresión para la densidad de corriente total es la siguiente:

$$i(t) = \frac{N_0 z \pi F M^{1/2} (2Dc)^{3/2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) \right]^{3/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4.6)$$

Para altos sobrepotenciales la Ec. 4.6 se simplifica a:

$$i(t) = \frac{N_0 z \pi F M^{1/2} (2Dc)^{3/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (4.7)$$

En el caso de nucleación progresiva, donde el número de núcleos varía linealmente con el tiempo:

$$i(t) = \frac{2AN_0 z \pi F M^{1/2} (2Dc)^{3/2} \left[ 1 - \exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) \right]^{3/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (4.8)$$

Para altos sobrepotenciales la Ec. 4.8 se simplifica a:

$$i(t) = \frac{2AN_0 z \pi F M^{1/2} (2Dc)^{3/2} t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (4.9)$$

Todas estas expresiones son válidas sólo para núcleos que crecen independientemente unos de otros sin interferencia entre ellos. Pero en un caso más realista de nucleación múltiple, comienzan a aparecer interferencias en las zonas de difusión, es decir la simetría de difusión esférica alrededor de cada núcleo es distorsionada y la ley de las densidades de corriente individuales basadas en difusión hemiesférica localizada no es aplicable (Ec. 4.2).

En el caso del solapamiento con crecimiento controlado por difusión (Fig. 4.4), la nucleación ocurre en el plano del electrodo, pero el crecimiento del núcleo y

la difusión ocurren en el seno de la solución electrolítica por lo que se genera un problema de dos y media dimensiones. Una aproximación permite resolver el problema trabajando con un sistema acotado a dos dimensiones [51,52].

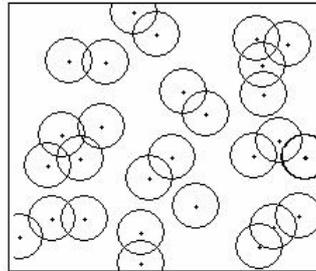


Figura 4.4 Vista de una situación en el plano de núcleos hemisféricos (●) distribuidos al azar en la superficie de un electrodo. Los círculos representan las zonas de difusión.

En el caso de núcleos distribuidos al azar, la fracción de área cubierta puede ser relacionada con el teorema de Avrami [52,92,93]:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (4.10)$$

Considerando que el radio de una zona de difusión hemisférica crece en el tiempo, se tendrá que:

$$r_d = (kDt)^{1/2} \quad (4.11)$$

donde  $k$  es una constante numérica determinada por las condiciones del experimento. La zona de difusión cubre un área plana:

$$\pi r_d^2 = \pi kDt \quad (4.12)$$

La densidad de corriente dependiente del tiempo puede ser calculada utilizando la ecuación de Cottrell considerando difusión lineal en un electrodo con una fracción de área  $\theta(t)$ .

$$i(t) = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \theta = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-\theta_{ex})] \quad (4.13)$$

En el caso de nucleación instantánea, donde se forman  $N_0$  núcleos en  $t = 0$ , el área cubierta por las zonas de difusión es:

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k Dt \quad (4.14)$$

Entonces la densidad de corriente para toda la superficie del electrodo es:

$$i(t) = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-N_0 \pi k Dt)] \quad (4.15)$$

Por otro lado, en el caso de nucleación progresiva el número de núcleos aumenta linealmente con el tiempo y el área cubierta por las zonas de difusión es:

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN_0 \pi k' D t dt = \frac{AN_0 \pi k' D t^2}{2} \quad (4.16)$$

y la densidad de corriente para toda la superficie del electrodo es:

$$i(t) = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{AN_0 \pi k' D t^2}{2}\right) \right] \quad (4.17)$$

Los valores de  $k$  y  $k'$  son determinados para  $t$  tendiendo a 0 y la densidad de corriente, en la fracción de área de electrodo cubierta, debería ser igual a la densidad de corriente cuando no existe solapamiento. Por lo tanto, igualando las ecuaciones 4.15 y 4.17 a las ecuaciones 4.7 y 4.9 respectivamente para  $t \rightarrow 0$  se obtienen los valores de  $k$  y  $k'$ .

$$k = \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.18)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left( \frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.19)$$

Las densidades de corriente expresadas en las ecuaciones 4.15 y 4.17 pasan a través de un máximo y luego se aproximan a la corriente límite de difusión siguiendo

un patrón similar al que se observa experimentalmente. Estos valores  $i_m$  y  $t_m$  corresponden a los valores en el punto máximo de corriente.

Las ecuaciones 4.15 y 4.17 pueden ser expresadas adimensionalmente relacionándolas con  $i_m$  y  $t_m$ .

Para el régimen de nucleación instantánea se tiene:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{(t/t_m)} \left[ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right]^2 \quad (4.20)$$

Mientras, que para el régimen de nucleación progresiva se tiene:

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{(t/t_m)} \left[ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right]^2 \quad (4.21)$$

La comparación de las curvas teóricas obtenidas con estas ecuaciones y las curvas experimentales permite identificar el régimen de nucleación y crecimiento de la muestra en estudio. La Tabla 4.4 muestra las expresiones obtenidas del análisis del máximo de densidad de corriente para los dos métodos de nucleación.

Tabla 4.4 Expresiones resultantes del análisis del máximo de densidad de corriente para nucleación instantánea y progresiva.

| Nucleación Instantánea   |        | Nucleación Progresiva  |        |
|--|--------|--|--------|
| $t_m = \frac{1,2564}{N_s \pi k D}$   | (4.21) | $t_m = \left( \frac{4,6733}{AN_0 \pi k' D} \right)^{1/2}$  | (4.22) |
| $i_m = 0,6382 z F D c (k N_s)^{1/2}$   | (4.23) | $i_m = 0,4615 z F D^{3/4} c (k' A N_0)^{1/4}$  | (4.24) |
| $\frac{i^2 t}{i_m^2 t_m} = 0,1629 (z F c)^2 D$   | (4.25) | $\frac{i^2 t}{i_m^2 t_m} = 0,2598 (z F c)^2 D$   | (4.26) |
| $\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,9542}{(t/t_m)} \left[ 1 - \exp \left[ -1,2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right]^2$ |        | $\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1,2254}{(t/t_m)} \left[ 1 - \exp \left[ -2,3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right]^2$ |        |



Por otro lado, puede determinarse el coeficiente de difusión a partir de la zona de decaimiento de Cottrell en los transitorios de corriente, a sobrepotenciales elevados graficando  $i$  vs.  $t^{-1/2}$  a partir de la siguiente ecuación:

$$i = zFc \left( \frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (4.27)$$

El número de núcleos formados durante el régimen de nucleación instantánea no se corresponde con la cantidad de sitios superficiales activos en la superficie del electrodo (como consecuencia de procesos irreversibles que ocurren durante el proceso de crecimiento), sino que es consecuencia de un proceso de inhibición producido en las llamadas zonas de exclusión. Markov, Boynov y Toshev [94] concluyeron que este efecto es debido a la deformación del campo eléctrico alrededor de los núcleos que están creciendo. Para poder determinar la densidad de núcleos formados Scharifker y Hills [52] consideraron que a tiempos relativamente grandes un sistema que se comporta bajo régimen de nucleación progresiva con crecimiento controlado por difusión puede convertirse a uno de régimen instantáneo. Esto puede ser entendido de la siguiente manera, cuando las zonas de difusión se extienden, la fracción de área de electrodo que no está cubierta disminuye continuamente y los núcleos que surgen en sitios incluidos por una zona de difusión no contribuyen a la densidad de corriente total. De esta forma el paso de nucleación progresiva a instantánea se considera simplemente como la interrupción del proceso de nucleación.

Debido a la naturaleza aleatoria (al azar) del proceso de nucleación, la probabilidad de que cualquier sitio posible para la nucleación no haya sido cruzado por el perímetro de una zona de difusión en cualquier tiempo  $t$ , puede ser expresada como:

$$1 - \theta = \exp\left(-\int_0^t AN_0 \pi k' D t dt\right) \quad (4.28)$$

El número de núcleos formados en un determinado tiempo  $t$  puede ser calculado teniendo en cuenta que la nucleación sólo tiene lugar en una fracción de la superficie  $(1-\theta)$  que no ha sido cubierta por las zonas de difusión.

$$N(t) = \int_0^t AN_0 \exp\left(-\int_0^t AN_0 \pi k' D t dt\right) d\tau = AN_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{AN_0 \pi k' D \tau^2}{2}\right) d\tau \quad (4.29)$$

El número de núcleos en condiciones de saturación,  $N_s$ , se determina para  $t \rightarrow \infty$ , a partir de la siguiente expresión:

$$N_s = \lim_{t \rightarrow \infty} N(t) = AN_0 \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{AN_0 \pi k' D t^2}{2}\right) dt \quad (4.30)$$

Puede notarse que la integral corresponde a la llamada función Gamma, de esta forma se obtiene la expresión a partir de la cual puede determinarse el número de núcleos para tiempos largos después de que toda la superficie del electrodo ha sido cubierta por las zonas de exclusión para la nucleación

$$N_s = \left(\frac{AN_0}{2k'D}\right)^{1/2} \quad (4.31)$$

El modelo descrito anteriormente, llamado modelo de Scharifker-Mostany [95] ha sido criticado por Sluyters-Rehbach [96] por las siguientes razones: en primer lugar notaron que la Ec. 4.13 predice el valor de la densidad de corriente en el límite de tiempos largos pero no deduce el valor esperado en el límite de tiempos muy cortos (Ec. 4.7 y Ec. 4.9, densidad de corriente en ausencia de solapamiento). Esta falla se debe al hecho de que la extensión del recubrimiento fue calculada con cilindros de difusión de diferentes alturas. Para difusión en un plano, la concentración debería ser sólo una función de la distancia perpendicular al electrodo. En segundo lugar, el modelo S-M permite la existencia de gradientes de



concentración en la dirección radial, lo cual parece físicamente inaceptable si se quiere aplicar el teorema de Avrami después de proyectar cilindros de diferentes alturas en la superficie del electrodo.

Finalmente, se notó que no resulta consistente el uso de cilindros de difusión con diferente alturas para el cálculo del recubrimiento y de esta manera utilizar la ecuación de Cottrell con  $t$  variable para la expresión final de la densidad de corriente.

Tanto el modelo S-M como el modelo SR están basados en el concepto de zonas de difusión en un plano. Heerman y Tarallo [97] propusieron un modelo alternativo (modelo H-T) al que propuso Sluyters-Rehbach et al. [96] (modelo SR), ya que ese modelo resulta erróneo al considerar igual a  $(\pi Dt)^{1/2}$  la altura de todos los cilindros de difusión, es decir considera el espesor de la capa de difusión de Nernst para una reacción redox simple en un experimento cronoamperométrico [98], como la altura de los cilindros de difusión. En el modelo SR la altura de los cilindros de difusión son iguales sin importar que la velocidad de formación de los núcleos sea rápida o lenta. Por lo tanto, si la nucleación es lenta, la altura de los cilindros de difusión es sobreestimada y para compensar este hecho, el área equivalente de las zonas de difusión en un plano es demasiado grande. De esta manera se sobreestima el grado de recubrimiento y se predice el máximo de corriente en tiempos muy cortos.

Para una situación físicamente más realista se puede esperar que la capa de difusión resulte uniforme sólo cuando la superficie del electrodo se encuentra completamente cubierta por las zonas de difusión ( $\theta \rightarrow 1$ ). Sin embargo, entre los bordes de las zonas de difusión en un plano, sólo resulta razonable asumir que la capa de difusión en el caso de solapamiento es siempre uniforme, lo cuál en

realidad también fue propuesto por Scharifker y Mostany [95] y por Sluyters-Rehbach et al. [96] pero sobreestimando la velocidad de expansión de esta capa de difusión uniforme.

Por lo tanto, la densidad de corriente debería ser calculada a partir de la siguiente ecuación

$$i(t) = \frac{zFDc\theta}{\bar{\delta}} \quad (4.32)$$

donde  $\bar{\delta}$  es el espesor de la capa de difusión uniforme en el caso de solapamiento.

La expresión para  $\bar{\delta}$  puede ser fácilmente obtenida a partir de:

$$zFDc\alpha N_0 t^{1/2} \Phi = \frac{zFDc\theta_{ex}}{\bar{\delta}} \quad (4.33)$$

donde  $\alpha$  y  $\Phi$  quedan definidas por:

$$\alpha = 2\pi \left( \frac{2MDc}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4.34)$$

$$\Phi = 1 - \frac{e^{-At}}{(At)^{1/2}} \int_0^{(At)^{1/2}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (4.35)$$

La Ec. 4.32 es una alternativa razonable a la determinada por el modelo SR, ya que también refleja el hecho de que la extensión del cubrimiento y el espesor de la capa de difusión no son independientes entre sí. La Ec. 4.33 puede considerarse como una condición de borde para el caso límite sin solapamiento.

Teniendo en cuenta las ecuaciones anteriores, la expresión de  $\bar{\delta}$  toma la siguiente forma:

$$\bar{\delta} = (\pi Dt)^{1/2} \frac{\Theta}{\Phi} \quad (4.36)$$

donde  $\Theta$  queda definido como:



$$\Theta = 1 - \left( \frac{1 - e^{-At}}{At} \right) \quad (4.37)$$

Asimismo, la velocidad de expansión de la capa de difusión depende de  $t$  y de  $A$  pero no de  $N$ . Esto es lógico debido a que el efecto de  $N$  se encuentra en la expresión del recubrimiento. Para valores altos de  $At$ , y  $\bar{\delta} \rightarrow (\pi Dt)^{1/2}$  el espesor de la capa difusional resulta igual al valor dado por Cottrell.

Para nucleación instantánea se tiene:

$$\bar{\delta}(t) = (\pi Dt)^{1/2} \quad (4.38)$$

mientras que para nucleación progresiva:

$$\bar{\delta}(t) = \frac{3}{4} (\pi Dt)^{1/2} \quad (4.39)$$

La combinación de las ecuaciones 4.32 y 4.37 permite obtener una expresión para la densidad de corriente:

$$i(t) = zFDc \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Theta}{\Phi} \left\{ 1 - \exp\left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta\right] \right\} \quad (4.40)$$

O alternativamente en forma adimensional:

$$i(At) = \frac{1}{(At)^{1/2}} \frac{\Theta}{\Phi} [1 - \exp(-kAt \Theta)] \quad (4.41)$$

En el caso de nucleación instantánea,  $\Theta/\Phi = 1$ , y los modelos de H-T y SR predicen el mismo resultado, y la capa de difusión esta dada por la ecuación de Cottrell. Sin embargo para un valor finito de  $A$  las predicciones de ambas ecuaciones son diferentes.

De acuerdo con la expresión de la densidad de corriente del modelo S-M (Ec. 4.13), la corriente nunca puede ser mayor que la corriente de Cottrell. Sin embargo la Ec. 4.40 predice que la corriente en el máximo será mayor que el valor de Cottrell y se aproximará a este valor después de superar el valor máximo. Esta

es una consecuencia lógica debido a que la capa de difusión se expande más lentamente, comparada con el caso de nucleación instantánea, ya que la formación de los núcleos ocurre más lentamente.

De acuerdo a la Ec. 4.40 la densidad de corriente no puede ser representada por la ecuación de Cottrell en el caso de nucleación lenta, excepto en tiempos largos. Por lo tanto, los coeficientes de difusión determinados después del máximo deberían ser considerados con extrema precaución.

Por último la Ec. 4.13 y la Ec. 4.40 son idénticas para el caso límite de nucleación instantánea, mientras que para el caso límite de nucleación progresiva la densidad de corriente obtenida a partir de la Ec. 4.40 es igual al valor predicho por la Ec. 4.13 multiplicado por un factor constante 4/3. De esta manera, para ambos casos límite los gráficos de  $i/i_m$  vs.  $t/t_m$  son iguales.

La expresión que se muestra a continuación, es análoga a la expresión para la densidad de corriente determinada a través del modelo S-M (Ec. 4.15), pero obtenida de la ref. [97].

$$i(t) = zFDc(\pi Dt)^{-1/2} \left\{ 1 - \exp\left[-\alpha N_0 (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta\right] \right\} \quad (4.42)$$

Alternativamente, en forma adimensional:

$$i(At) = (At)^{-1/2} \left\{ 1 - \exp\left[-kAt \Theta\right] \right\} \quad (4.43)$$

De acuerdo con Feltham et al. [99] la electrodeposición de Pt a partir del complejo clorado de Pt(+IV) se lleva a cabo en tres etapas. Por otro lado, la electrodeposición de Ru a partir de su complejo clorado de Ru(+III) aparentemente se produce en una sola etapa. Los potenciales estándares de reducción para todas las reacciones involucradas en la electrodeposición de Pt y Ru se indican a continuación [100,101]:



Todas estas reacciones involucran el intercambio de electrones y la ruptura de enlaces M-Cl. Es de esperar que el proceso de electrodeposición tenga densidades de corriente de intercambio pequeñas y exhiba una fuerte irreversibilidad. La especie  $\text{PtCl}_4^{-2}$  sufre una rápida reducción o un proceso de desproporción en soluciones con baja concentración de  $\text{Cl}^-$  [102], como en este caso donde se utiliza  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito soporte. En estas condiciones se produce un proceso de reducción en el que se intercambian dos electrones.

#### 4.4.2 Resultados y discusión

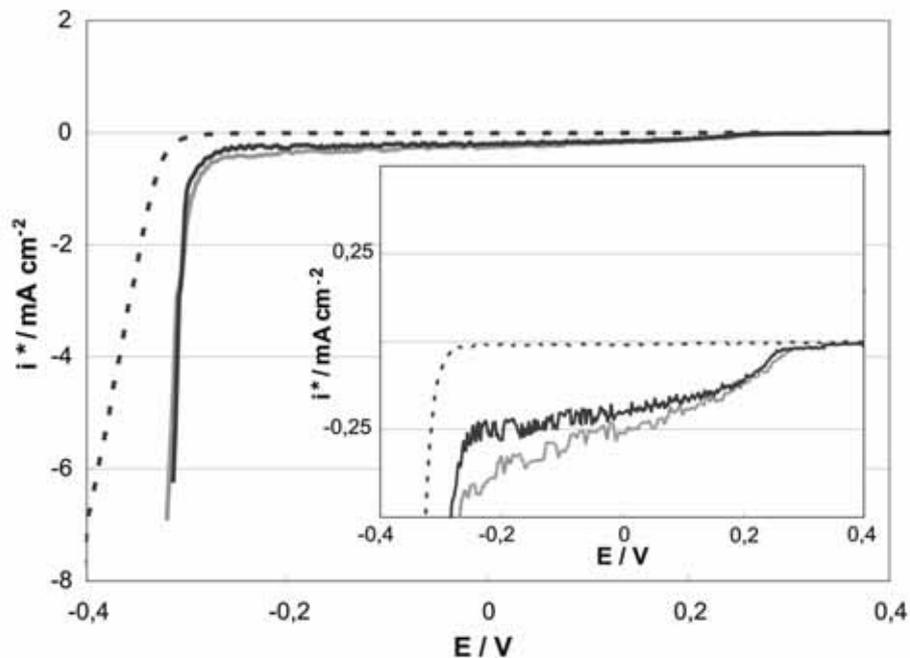
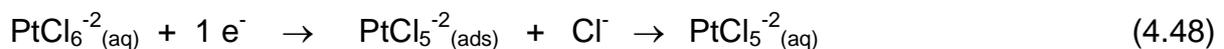


Figura 4.5 Curvas de polarización para el estudio de la electrodeposición de Pt (.....), Ru (-.-.), y Pt-Ru (—) sobre GC.  $(dE/dt) = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

La Fig. 4.5 muestra las curvas de polarización correspondientes a la electrodeposición de Pt, Ru y Pt-Ru sobre GC. La deposición de Pt comienza a potenciales algo inferiores a 0,4 V y la densidad de corriente aumenta cuando el potencial se desplaza a valores más negativos, alcanzando un proceso controlado por transferencia de masa en aproximadamente 0,2 V. El proceso de reducción del protón comienza cerca de -0,25 V y a potenciales más bajos se produce simultáneamente con la reducción de Pt [38]. Arvía y colaboradores [103] observaron en la curva de polarización de deposición de Pt sobre HOPG la presencia de tres picos catódicos, no presentes en este trabajo, el primero en aproximadamente 0,4 V vs. ECS relacionado con la electro reducción de especies de Pt(+IV) a Pt(+II), o a una reacción de desproporción de especies de Pt(+II) en Pt(0) y especies de Pt(+IV), el segundo en 0,1 V relacionado con la electro reducción de Pt(+IV) y Pt(+II) a Pt(0) y el último pico en -0,19 V relacionado con la electrodeposición simultánea de Pt y la descarga de hidrógeno.

De acuerdo a los estudios realizados por Arvía et al. [103], la etapa determinante de la velocidad para la electrodeposición de Pt sobre carbono involucra la difusión de un producto desde la superficie del electrodo hacia la solución, con la transferencia de un electrón.



Esta especie de Pt(+III) puede sufrir una reacción de desproporción de la siguiente manera:



Aunque también debe ser notado que bajo la aplicación de un elevado sobrepotencial, probablemente se produzca la descarga directa de los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$



bajo control difusional para producir la formación de Pt(0) de acuerdo con la reacción 4.45.

Es decir la reacción de electrodeposición de Pt sobre sustrato de carbonos involucra la electro-reducción de especies de Pt(+IV) a Pt(+III) seguido por una reacción de desproporción de Pt(+III) en Pt(0) y especies de Pt(+II) de manera simultánea con la reacción de electro reducción de Pt(+IV) a Pt(+II) bajo control difusional.

Por otro lado puede observarse que la deposición de Ru comienza a producirse conjuntamente con la evolución de hidrógeno. El elevado sobrepotencial que presenta el Ru para depositarse sobre un sustrato foráneo es consecuencia de la elevada barrera de energía para el proceso de nucleación del metal y sus óxidos [104]. Asimismo, es conocido que el Ru una vez depositado tiende a formar óxidos con una gran facilidad inhibiendo la posterior deposición del metal.

En realidad no se conoce con exactitud el mecanismo de electrodeposición del Ru, debido a que presenta en solución estados de oxidación +III y +IV [105,106], por lo que su mecanismo resulta muy complejo de analizar. Además, el Ru puede estar presente como complejo clorado ( $\text{RuCl}_5^{-2}$ ) o puede encontrarse como un complejo del tipo rutenilo  $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ .

Para la mezcla Pt-Ru puede observarse una curva de polarización similar a la del Pt, pero con la diferencia de que la densidad de corriente aumenta más lentamente a medida que nos desplazamos hacia potenciales más negativos debido al efecto de resistencia a la deposición que genera el Ru. No obstante, la facilidad que presenta el Pt para depositarse en un sustrato de carbono, podría producir un efecto sinérgico (de origen cinético) sobre la deposición de Ru, posibilitando la deposición simultánea de ambos metales. Posiblemente, este fenómeno se debe a

que los núcleos de Pt que se forman rápidamente posibilitan la deposición de Ru dando lugar a la formación de una aleación. Tsirlina y sus colaboradores [107] propusieron que bajo condiciones de descarga paralela de los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$  y  $\text{PtCl}_4^{-2}$ , se facilita la deposición de Ru a partir de  $\text{RuCl}_5^{-2}$ , siendo ésta una posible razón cinética para la deposición de Ru a sobrepotenciales más bajos. Este factor es influyente si la formación de los núcleos de Pt se produce simultáneamente con la de los ad-átomos de Ru, evitando o disminuyendo el desplazamiento en el potencial de carga cero (pzc), imposibilitando así la adsorción del anión del metal. Asimismo, la fuerte inhibición del proceso de deposición del Ru, puede asociarse a un alto grado de recubrimiento de la superficie del electrodo con el respectivo anión.

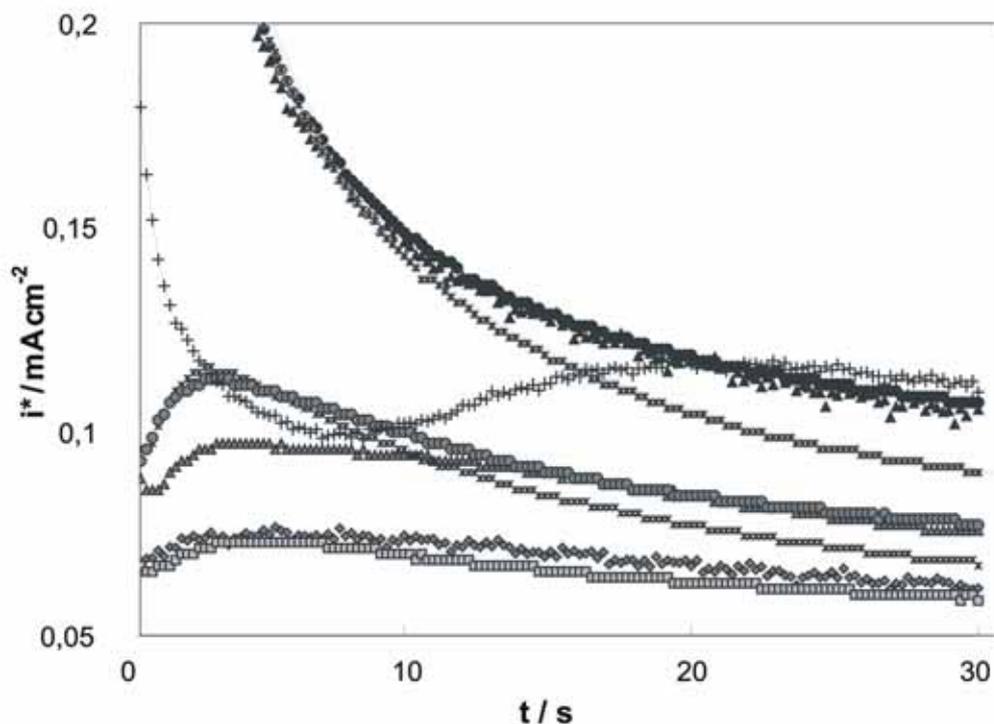


Figura 4.6 Transitorios  $i-t$  para la NyC de Pt sobre GC. 0,2 V ( $\blacklozenge$ ), 0,18 V ( $\blacksquare$ ), 0,16 V ( $\blacktriangle$ ), 0,14 V ( $\blackstar$ ), 0,13 V ( $\bullet$ ), 0,1 V ( $+$ ), 0 V ( $\blacktriangle$ ), -0,1 V ( $\bullet$ ), -0,2 V ( $\blackstar$ ).

El proceso de electrodeposición de Pt, Ru y Pt-Ru fue estudiado por medio de transitorios corriente-tiempo ( $i-t$ ). Los potenciales aplicados, entre 0,4 y -0,2 V, para Pt y Pt-Ru fueron elegidos de manera tal de evitar la evolución de hidrógeno. En el caso del Ru, donde fue necesario trabajar a potenciales aun más negativos (hasta -0,5 V) se realizó la corrección de la densidad de corriente medida por la corriente de evolución de hidrógeno.

La Fig. 4.6 muestra la familia de transitorios  $i$  vs.  $t$  correspondientes a la nucleación y crecimiento (NyC) de Pt sobre GC en el intervalo de potenciales comprendido entre 0,2 y -0,2 V. Los transitorios muestran la forma típica para un proceso NyC limitado por la difusión de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo [52]. En los primeros instantes puede observarse un aumento en la densidad de corriente como consecuencia de la formación de los núcleos metálicos y aumento del área electroactiva. Este incremento en el área activa, limitado por la difusión esférica alrededor de cada núcleo, es debido a dos factores: 1) el aumento del tamaño de los núcleos y/o 2) un aumento en la cantidad de núcleos formados. En las etapas posteriores del proceso se produce el solapamiento de las zonas de difusión de los núcleos adyacentes y la densidad de corriente alcanza un máximo, seguido por un decaimiento debido al proceso de difusión lineal de las especies electroactivas desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo (la transferencia de masa se vuelve lineal a la superficie). Este cambio en el régimen de difusión lleva a una disminución de la corriente con el tiempo.

En los procesos de nucleación múltiple, podemos considerar dos casos límite: elevadas velocidades de nucleación y bajas velocidades de nucleación [108]. Para el primer caso, todos los núcleos son formados rápidamente y su número

permanece constante durante el proceso de crecimiento, correspondiendo a una nucleación instantánea.

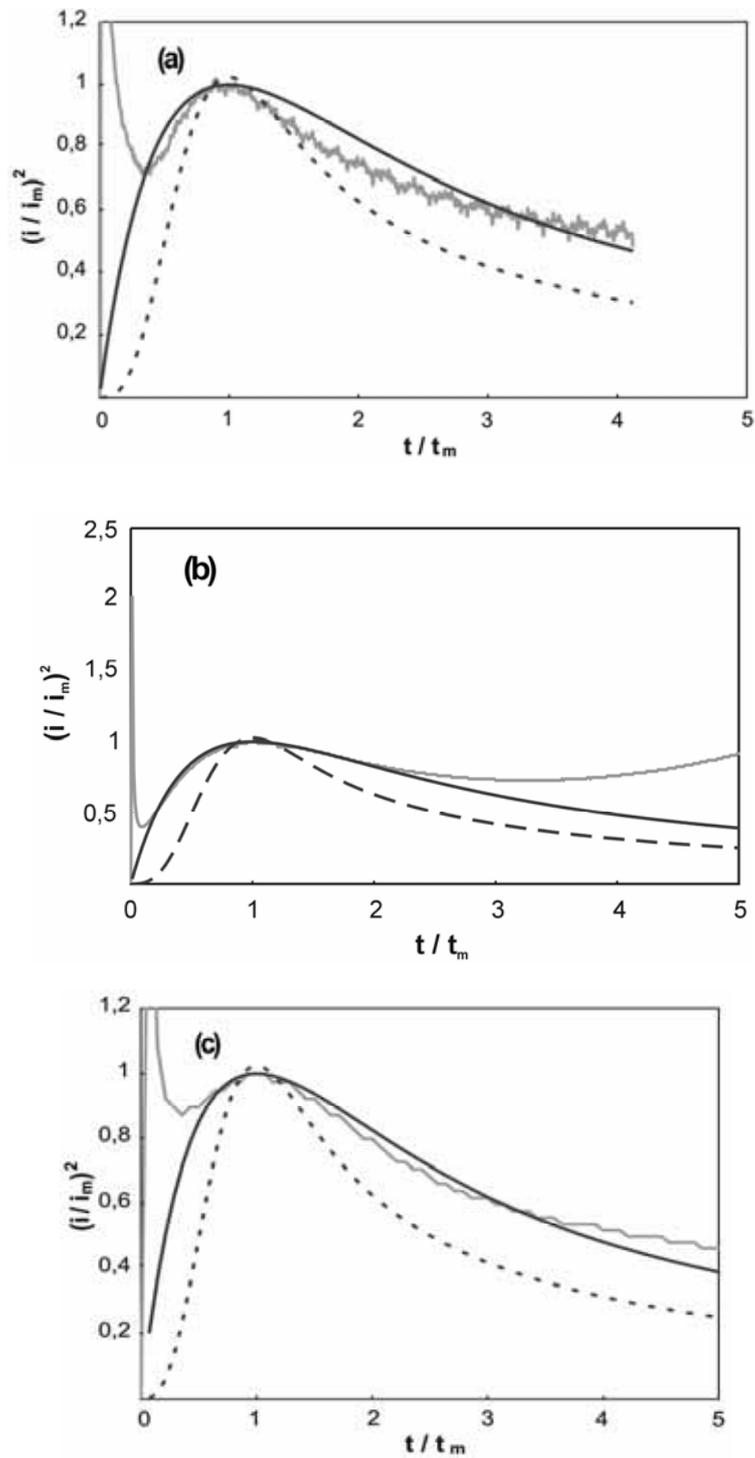


Figura 4.7 Análisis  $(i/i_m)^2$  vs.  $(t/t_m)$  para (a) Pt a  $\eta = 0,15$  V, (b) Ru a  $\eta = -0,32$  V y (c) Pt-Ru a  $\eta = -0,12$  V. Curva experimental (—), nucleación instantánea (—), y nucleación progresiva (---).

Por otro lado cuando la velocidad de nucleación es baja, los núcleos son formados continuamente durante todo el proceso de deposición, ocurriendo una nucleación progresiva.

Una de las formas más sencillas de determinar el tipo de régimen de NyC de un metal sobre un sustrato foráneo consiste en graficar las variables reducidas de los transitorios  $i$ - $t$  [52], es decir representar  $(i / i_m)^2$  vs.  $(t / t_m)$ . El análisis de este tipo de gráficas nos permite comparar los transitorios experimentales con los calculados a partir del modelo S-M. Los gráficos adimensionales  $(i / i_m)^2$  vs.  $(t / t_m)$  de la Fig. 4.7 muestran las curvas experimentales y las curvas calculadas a partir del modelo S-M (Ec. 4.20 para nucleación instantánea y Ec. 4.21 para nucleación progresiva) para el proceso de NyC de Pt (a), Ru (b) y Pt-Ru (c).

La Fig. 4.7 muestra que para los sistemas en estudio, las curvas experimentales ajustan bien con las curvas teóricas que corresponden a un régimen de nucleación instantáneo. La densidad de núcleos para el proceso de nucleación instantáneo puede ser estimada a través de la siguiente ecuación:

$$N = \frac{i_m^2}{k(0,6382zFDc)} \quad (4.50)$$

donde  $z = 3$  y  $4$  para Pt y Ru respectivamente,  $F$  es la constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $c$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) es la concentración en solución de  $\text{PtCl}_6^{-2}$  y  $\text{RuCl}_5^{-2}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión y  $k$  es una constante del material. Esta constante es determinada a partir de la Ec. 4.18 donde  $M = 195,09$  y  $101,07 \text{ g mol}^{-1}$  para Pt y Ru respectivamente y la densidad  $\rho$  es de  $21,4 \text{ g cm}^{-3}$  para Pt y  $12,2 \text{ g cm}^{-3}$  para Ru. El coeficiente de difusión fue estimado a partir de la siguiente ecuación:

$$D = \frac{i_m^2 t_m}{0,1629(zFc)^2} \quad (4.51)$$

donde  $c = 5 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ , e  $i_m$  y  $t_m$  corresponden a los transitorios  $i-t$ .

El coeficiente de difusión también puede ser determinado de la pendiente obtenida cuando se grafica  $i$  vs,  $t^{-1/2}$  (ecuación de Cottrell, Ec. 4.27) de la zona de caída de la corriente de los transitorios  $i-t$ . Los valores del coeficiente de difusión determinados de esta manera deben ser tomados con mucha precaución debido a que los valores de densidad de corriente para  $t > t_m$  no pueden ser descriptos adecuadamente por la ecuación de Cottrell.

En la Tabla 4.5 se muestran los valores de  $N$  y  $D$  determinados por el modelo de S-M, como así también los valores de  $i_m$  y  $t_m$  para Pt, Ru y Pt-Ru a diferentes sobrepotenciales.

Tabla 4.5 Parámetros de nucleación y crecimiento.

|   | $\eta /$<br>V | $t_m /$<br>s | $i_m /$<br>mA cm <sup>-2</sup> | $^{\$}N \times 10^{-5} /$<br>cm <sup>-2</sup> | $^{\$}D \times 10^6 /$<br>cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> | $^{\#}N \times 10^{-5} /$<br>cm <sup>-2</sup> | $^{\#}D \times 10^6 /$<br>cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
|---|---------------|--------------|--------------------------------|---|---|---|---|
| <b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub></b>                        | 0,13          | 3,47         | 0,113                          | 4,68  | 7,28  | 2,69  | 3,04  |
|   | 0,14          | 3,06         | 0,116                          | 5,72  | 6,75  | 2,71  | 3,10  |
|   | 0,16          | 4,49         | 0,097                          | 3,77  | 6,98  | 0,59  | 5,59  |
|   | 0,175         | 4,29         | 0,090                          | 4,28  | 5,72  | 2,32  | 2,61  |
| <b>RuCl<sub>3</sub></b>                                     | -0,3          | 15,51        | 0,023                          | 0,32  | 2,49  | 0,017   | 6,82  |
|   | -0,32         | 34,90        | 0,023                          | 0,64  | 3,54  | 0,0016  | 2,25  |
| <b>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> +<br/>RuCl<sub>3</sub></b> | 0,10          | 3,06         | 0,087                          | 7,48  | 5,32  | 5,20  | 2,02  |
|   | 0,12          | 1,84         | 0,107                          | 8,70  | 5,83  | 6,06  | 1,22  |

<sup>§</sup> Calculado desde  $i_m$  y  $t_m$ . <sup>#</sup> Calculado a partir de la ecuación de Cottrell.

Los coeficientes de difusión se encuentran en el orden de los coeficientes de actividad para la difusión de especies metálicas en solución, el  $D$  para el Pt es mayor que el determinado para Ru, pero similar al determinado para la mezcla Pt-Ru. Los coeficientes de difusión determinados para Pt son similares a aquellos determinados por otros autores. Por ejemplo Gloaguen et al. [109] determinaron un



coeficiente de difusión para una solución 10 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en 0,1 M  $\text{HClO}_4$  sobre HOPG de  $3,74 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , mientras que Zoval et al. [110], Shimazu et al. [111] y Massoni et al. [112] determinaron para una solución 1 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en agua, 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M HCl valores de  $5,89 \times 10^{-6}$ ,  $4,5 \times 10^{-6}$  y  $2,6 \times 10^{-6}$  respectivamente. No obstante, otros autores [102,113,114] determinaron valores para el coeficiente de difusión un orden mayor que los determinados durante este trabajo.

Sin embargo, para la deposición de Ru sobre GC a partir de  $\text{RuCl}_3$  no existe en la literatura disponible información sobre el coeficiente de difusión.

La Tabla 4.5 muestra, además, el número de núcleos formados durante la aplicación de los transitorios potencioestáticos. Puede observarse que la cantidad de núcleos metálicos formados durante el proceso de nucleación para la mezcla Pt-Ru es mayor que para el Pt, siendo el Ru el que presenta la menor cantidad de núcleos formados. Este orden resulta lógico si consideramos que la deposición de Pt facilita la deposición de Ru, produciendo un efecto sinérgico (de origen cinético) dando lugar a la formación de mayor cantidad de núcleos que para Pt. Es decir, el número de núcleos formados para Pt-Ru es mayor como consecuencia de la codeposición simultánea de Pt y Ru, la cual solo tiene lugar en los núcleos inicialmente formados de Pt.

Por otro lado, la pequeña cantidad de núcleos de Ru formados sobre GC, aún a altos sobrepotenciales, es debida a la elevada barrera de energía que presenta el Ru para nuclear sobre un sustrato de carbono. En la literatura casi no existen datos sobre el número de núcleos formados durante el proceso de nucleación y crecimiento para Pt, sólo Gloaguen y sus colaboradores [109] determinaron un valor de  $1,6 \times 10^6$  núcleos  $\text{cm}^{-2}$ , un poco más de un orden de magnitud superior a los valores que se muestran en la Tabla 4.5. La razón de esta diferencia puede estar

asociada a la mayor concentración de la solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (1 mM) utilizada en ese trabajo en comparación con la concentración utilizada en esta investigación (0,5 mM), el tipo de sustrato y el tipo y concentración del electrolito soporte.

Por otro lado, se analizaron los transitorios experimentales utilizando el modelo H-T. Cabe recordar que el modelo S-M presenta algunas limitaciones para predecir el comportamiento de los transitorios a tiempos muy cortos, cuando no hay solapamiento de las zonas de difusión. La Fig. 4.8 muestra los transitorios correspondientes al estudio de nucleación y crecimiento para Pt, para Pt-Ru y las respectivas curvas de ajuste utilizando el modelo H-T (Ec. 4.40). La densidad de corriente en el rango de tiempos de duración del transitorio fue calculada considerando que para un régimen de nucleación instantáneo  $\Theta/\Phi = 1$ . Además, se utilizó el coeficiente de difusión determinado a partir del análisis de  $i_m$  y  $t_m$ . El valor de los parámetros A y N, fue determinado a partir del análisis de los datos de densidad de corriente por ajuste de esos valores por el método de mínimos cuadrados utilizando el programa Solver. El valor del parámetro A determinado tanto para la nucleación de Pt como para la nucleación de Pt-Ru fue de  $5 \text{ s}^{-1}$ . El valor de A obtenido en ambos casos es el que permite obtener el mejor ajuste de los datos de densidad de corriente. Los valores de N resultan ser del mismo orden que los determinados a partir del modelo S-M, aunque algo inferiores.

La diferencia existente entre los valores de N calculados a partir de los dos modelos (el de Scharifker-Mostany y el de Heerman-Tarallo) puede deberse a la imposibilidad del modelo de S-M para describir el comportamiento del transitorio después del máximo utilizando sólo la ecuación de Cottrell, así como a las aproximaciones realizadas durante los cálculos, como por ejemplo la de utilizar el D del modelo S-M en el modelo H-T.

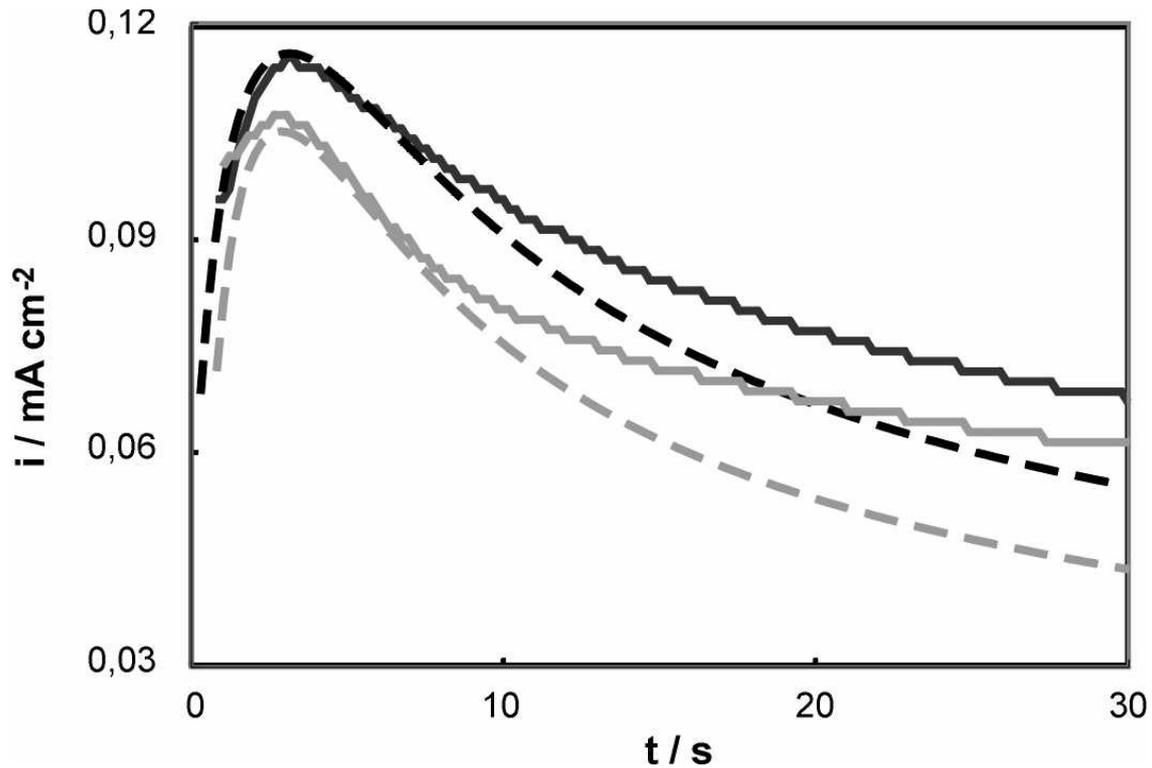


Figura 4.8 Transitorios  $i$ - $t$  para Pt (—)  $\eta = 0,15$  V y para Pt-Ru (---)  $\eta = -0,12$  V. Las líneas cortadas representan el ajuste de los datos experimentales con el modelo H-T (Ec. 4.40).

El análisis de la Fig. 4.8 muestra que se logra un excelente ajuste de los datos en la zona de tiempos cortos, como predice el modelo H-T, pero cuando pasamos el máximo, es decir en la zona en donde comienza el proceso controlado por difusión el ajuste de los datos no resulta ser tan bueno como sería de esperar con el uso de este modelo. El alejamiento del comportamiento predicho por el modelo H-T para  $t \gg t_m$  puede deberse a la presencia de un fenómeno de nucleación secundaria [115], a la aparición de dendritas y a la existencia de sitios activos limitados para la nucleación en los sustratos oxidados. Es decir, además de producirse la formación y crecimiento de núcleos metálicos sobre la superficie del sustrato (nucleación primaria), tiene lugar la formación y crecimiento de núcleos metálicos sobre las nanopartículas que ya se encuentran formadas (nucleación



secundaria). En los transitorios normalizados el comienzo de la nucleación secundaria puede ser definido como el momento en el que el valor de corriente experimental excede el valor predicho por el modelo para el proceso de nucleación y crecimiento primario.

Por otro lado, cuando se realizó el mismo tipo de análisis para los transitorios correspondientes al estudio de nucleación y crecimiento de Ru, se observó que el modelo H-T no permite obtener un buen ajuste de los datos experimentales con los calculados, es decir el modelo H-T no resulta satisfactorio para predecir la nucleación de Ru sobre GC, ni siquiera logra predecir la posición del máximo a los tiempos en los que sucede experimentalmente. La no validez del modelo puede ser consecuencia de la lenta nucleación del Ru debido a su alta barrera de energía o a la existencia de óxidos superficiales de Ru que hacen imposible el ajuste de los valores experimentales con los calculados.

## **4.5 Determinación del área superficial activa de los electrodos soportados de Pt y Pt-Ru**

### **4.5.1 Determinación del área superficial activa de electrodos soportados de Pt por adsorción de hidrógeno**

El área superficial activa de catalizadores soportados y no soportados de Pt puede ser determinada a partir de la integración de la carga asociada con la oxidación anódica de una monocapa de ad-átomos de hidrógeno adsorbidos. Para ello se asume una relación estequiométrica entre Pt:H de 1:1 considerando que para un área superficial de Pt de  $1 \text{ cm}^2$  ( $\sim 1 \times 10^{15}$  sitios superficiales  $\text{cm}^{-2}$  para Pt policristalino) es necesaria una carga de  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  para oxidar la monocapa de ad-átomos de hidrógeno adsorbido [53,54]. La carga de adsorción de hidrógeno es

determinada sustrayendo a la carga total la carga correspondiente a los procesos no faradaicos los cuales no son producidos por la oxidación de los ad-átomos de hidrógeno (carga correspondiente a la doble capa eléctrica).

Esta carga es causada principalmente por el soporte de grafito y en menor medida por la superficie de Pt [116].

El área superficial activa de Pt puede determinarse a través de la siguiente ecuación:

$$S = \frac{Q_{\text{ads.H}}}{Q_{\text{ref.H}}} = \frac{Q_{\text{ads.H}}}{210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (4.51)$$

donde,  $Q_{\text{ads,H}}$  y  $Q_{\text{ref,H}}$  representan a la carga de adsorción de hidrógeno y la carga necesaria para formar una monocapa de hidrógeno adsorbida, respectivamente. De manera alternativa expresado en unidad de área por unidad de masa, tenemos:

$$S_W = \frac{Q_{\text{ads.H}}}{w_{\text{Pt}} Q_{\text{ref.H}}} \quad (4.52)$$

donde,  $w_{\text{Pt}}$  representa la masa de Pt, en g, que puede calcularse a partir de la ley de Faraday, si se conoce la carga utilizada en la reducción del metal:

$$w_{\text{Pt}} = \frac{Q_{\text{dep.}} M}{zF} \quad (4.53)$$

siendo  $Q_{\text{dep}}$  la carga eléctrica, en  $\text{C cm}^{-2}$  de área geométrica, involucrada en la reducción del Pt(+IV) a Pt(0),  $z$  para el Pt es 4,  $M$  es la masa molar del Pt y  $F$  es la constante de Faraday.

Por otro lado también podemos definir el factor de rugosidad como:

$$R = \frac{S}{A_g} \quad (4.54)$$

R es un factor adimensional que da una medida de la rugosidad superficial y es definido en función de la relación entre el área superficial activa, S, y el área geométrica del electrodo. El factor R es por lo general, un orden de magnitud mayor que el área geométrica del electrodo.

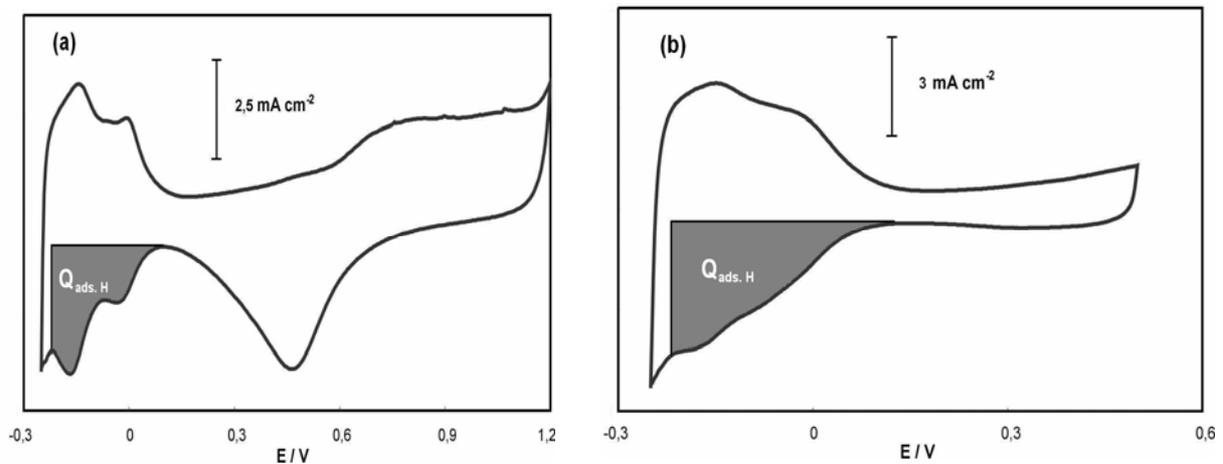


Figura 4.9 Voltamogramas cíclicos de Pt/GC a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$  en  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $(dE / dt) = 50\text{ mV s}^{-1}$ , en el rango de potenciales comprendido entre (a)  $-0,25$  a  $1,2\text{ V}$  y (b)  $-0,25$  a  $0,5\text{ V}$ .  $Q_{\text{ads,H}}$  representa la cantidad de carga intercambiada durante el proceso de adsorción de hidrógeno sobre átomos de Pt.

La Fig. 4.9 muestra los voltamogramas cíclicos en  $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  de un electrodo de Pt soportado sobre GC. El área superficial activa del catalizador se determina a partir de la carga coulombica de adsorción de hidrógeno obtenida por integración del área del voltamograma comprendida entre  $0,15$  y  $-0,25\text{ V}$ . Para potenciales más negativos se produce la formación y evolución de hidrógeno molecular. La carga específica de adsorción de hidrógeno puede ser obtenida a partir de la siguiente ecuación:



$$Q_{\text{ads,H}} = Q_{\text{total}} - Q_{\text{dl}} \quad (4.55)$$

siendo  $Q_{\text{dl}}$  la carga que corresponde a la doble capa eléctrica, y  $Q_{\text{total}}$  es obtenida por integración en el intervalo de potenciales donde se produce la adsorción de hidrógeno.

$$Q_{\text{total}} = \frac{1}{v} \int_{-0,25}^{0,15} i dE \quad (4.56)$$

dónde  $v$  es la velocidad de barrido, en  $V s^{-1}$ .

Los límites vertical y horizontal del área sombreada corresponden al final del segundo pico de adsorción de hidrógeno y a la carga de la doble capa, respectivamente.

En el apéndice A4 se da una descripción detallada del perfil potenciodinámico en medio ácido para un electrodo soportado de Pt de alta área superficial.

#### **4.5.2 Determinación del área superficial activa de electrodos soportados de Pt-Ru por deposición de Cu a subpotencial**

La determinación del área superficial activa ( $S$ ) de un electrodo bimetálico Pt-Ru/C por el método de adsorción de hidrógeno no es posible debido al solapamiento de las corrientes de oxidación de hidrógeno y de Ru en  $-0,25 V$ . Además, resulta posible la formación de más de una monocapa adsorbida de hidrógeno sobre una superficie compuesta de átomos de Ru debido a la absorción de hidrógeno dentro de la estructura de los óxidos de Ru que se forman a esos potenciales (proceso resultante de la formación de bronce de Ru [117-120]), como así también a la disolución de átomos de hidrógeno dentro de la propia estructura del Ru metálico (Ec. 4.57).





Por otra parte, la redisolución de una monocapa de CO adsorbido por medio de VLB parece ser el método más adecuado para la determinación de S en electrodos bimetálicos Pt-Ru [117-120]. Estudios realizados al respecto, muestran un pico que varía de altura dependiendo de la cantidad de Ru presente en la aleación con Pt [10,121,122]. El pico presenta un mínimo en el valor del potencial cuando el porcentaje de Ru en la aleación es del 50 % y aumenta para superficies con mayor porcentaje superficial de Ru. Sin embargo, no está aún clarificado el mecanismo por el cuál se produce el proceso de adsorción de CO sobre Pt y Ru, y la interpretación de la carga resultante del pico de redisolución de CO resulta bastante confusa y dificultosa.

La adsorción de CO sobre átomos de Pt se produce de manera lineal con una relación 1:1, pero la adsorción de CO sobre átomos de Ru resulta más difícil de interpretar debido a que se puede producir un enlace lineal (relación 1:1) o un enlace del tipo puente (relación 2:1), siendo este tipo de unión importante en ciertas condiciones de trabajo [55].

Una técnica electroquímica sencilla y no destructiva que permite determinar S en catalizadores bimetálicos Pt-Ru, es la redisolución de Cu depositado a subpotencial (Cu-UPD) [55]. Esta técnica fue utilizada para la determinación de S en electrodos planos de Pt y de Ru [123,124] y en electrodos bimetálicos de Pt-Pd [125].

La deposición a subpotencial permite depositar átomos metálicos sobre una superficie en cantidades menores o iguales a una monocapa, a potenciales más positivos que los requeridos para la deposición masiva del metal [54,126].

El Cu resulta ser un metal ideal para la deposición a subpotencial sobre Pt y Ru debido a la similitud en el radio atómico de los tres metales (Cu = 0,128 nm; Pt =

0,1385 nm y  $R_u = 0,134$  nm). La integración del área del pico correspondiente a la redisolución del Cu (ver Fig. 4.10) permite estimar el área superficial activa,  $S$ , asumiendo que cada átomo de Cu depositado se adsorbe sobre un átomo metálico de la superficie, siendo +2 la valencia de electroreducción del Cu [127]:



Se ha observado, que para potenciales por debajo de 0 V se produce la deposición masiva de Cu, mientras que entre 0 y 0,059 V no se observan cambios en la carga de deposición de Cu indicando que el metal se deposita a subpotencial.

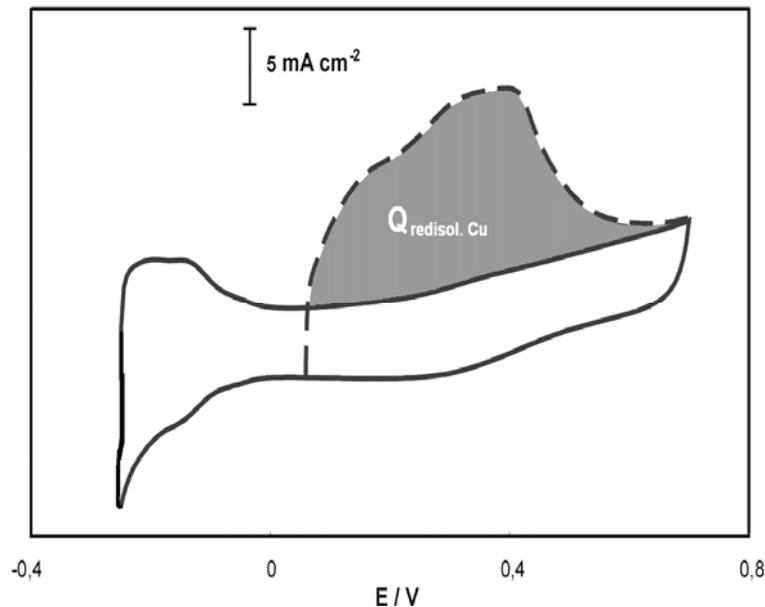


Figura 4.10 Voltamograma cíclico de base y voltamograma lineal de redisolución de Cu depositado por UPD sobre un electrodo  $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}/\text{GC}$ . La línea entera representa el voltamograma cíclico de base obtenido en una solución 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mientras que la línea a rayas representa el voltamograma lineal de redisolución de Cu depositado por UPD a partir de una solución 2 mM  $\text{CuSO}_4$  + 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ( $dE / dt$ ) = 10  $\text{mV s}^{-1}$ .  $Q_{\text{redisol. Cu}}$  representa la carga involucrada en la redisolución de átomos de Cu depositados sobre átomos de Pt y Ru.

La relación entre la carga de deposición de Cu y la carga de adsorción de hidrógeno en estas condiciones es 2, indicando que la capa de Cu depositada a UPD ha sido formada totalmente. Para una superficie de Pt el recubrimiento y la densidad superficial de Cu e hidrógeno adsorbido son iguales [55].

Para electrodos de áreas superficiales muy grandes es necesario trabajar con concentraciones de Cu en solución comprendidas entre 2 y 5 mM y con tiempos relativamente altos (> 60 s) para obtener una monocapa de Cu depositada por UPD, requerimientos debidos a las limitaciones difusionales en el transporte de masa de los iones  $\text{Cu}^{+2}$  hacia la superficie del electrodo.

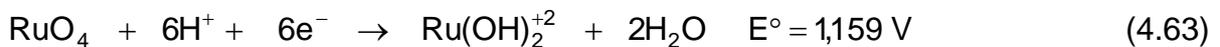
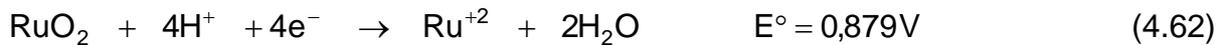
La Fig. 4.10 muestra el procedimiento que permite determinar el área superficial activa de un electrodo Pt-Ru/GC. Se observa, el voltamograma cíclico de base en 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  para un electrodo  $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}/\text{GC}$  y el correspondiente voltamograma de barrido lineal a  $10 \text{ mV s}^{-1}$  correspondiente a la redisolución de la monocapa de Cu formada sobre el electrocatalizador bimetalico por deposición a subpotencial a 0,059 V.

La curva de redisolución de Cu muestra un primer pico, poco definido, en  $\sim 0,2 \text{ V}$  correspondiente a la redisolución de los átomos de Cu que se encuentran adsorbidos sobre átomos de Ru metálico, y un segundo pico en  $\sim 0,4 \text{ V}$  correspondiente a la redisolución de los átomos de Cu adsorbidos sobre átomos de Pt. La remoción de los átomos de Cu que se encuentran sobre átomos de Ru a potenciales más bajos que cuando se encuentran sobre átomos de Pt puede ser explicado en función de las energías de enlace Cu-Ru y Cu-Pt [55].

La mayor limitación de esta técnica es la imposibilidad del Cu de depositarse sobre los distintos tipos de óxido de Ru, por lo que la técnica es adecuada para

determinar S en electrodos bimetálicos Pt-Ru siempre y cuando el Ru se encuentre en estado metálico.

Los potenciales de formación de los óxidos de Ru son los siguientes:



Antes de realizar la deposición de la monocapa de Cu a subpotencial se polariza durante 300 s al electrodo bimetálico de Pt-Ru a un potencial de 0 V para reducir los óxidos presentes.

## 4.6 Electrodeposición de Pt

### 4.6.1 Electrodeposición sobre sustratos planos (GC y HOPG)

#### 4.6.1.1 Deposición potencioestática de Pt: métodos de simple y doble pulso

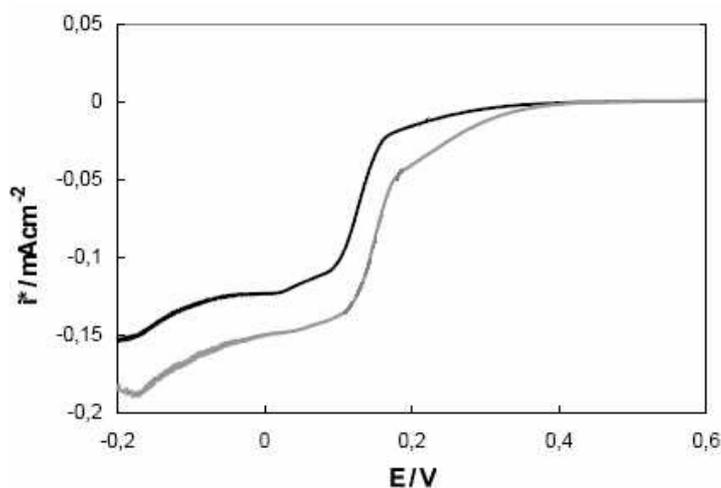


Figura 4.11 Curvas de polarización de la electrodeposición de Pt sobre GC (—), y HOPG (---).  $(dE / dt) = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Solución  $2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

La Fig. 4.11 muestra las curvas de polarización correspondientes a la deposición de Pt sobre GC y HOPG. Puede observarse que la deposición de Pt comienza en  $\sim 0,4$  V para ambos sustratos, pero la corriente aumenta más rápidamente para el HOPG que para GC cuando se desplaza hacia potenciales más negativos. Esto implica un mayor depósito de Pt sobre HOPG que sobre GC, lo cual puede ser explicado si se considera que el HOPG presenta mayor cantidad de átomos de C en sitios de borde que el GC, que son más favorables (de menor energía) para la deposición del metal. A potenciales próximos a 0,1 V se alcanza una corriente límite producida por limitaciones en la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la interfase solución-electrodo.

Tabla 4.6 Parámetros de los electrodepósitos de Pt sobre GC.

| $E_1 /$<br>V | $t_1 /$<br>s | $E_2 /$<br>V | $t_2 /$<br>S | $w_{Pt} /$<br>$\mu\text{g cm}^{-2}$ | R    | S /<br>$\text{cm}^{-2}$ | $S_w /$<br>$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ | d /<br>nm |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------------------|------|-------------------------|--------------------------------------|-----------|
| -            | -            | 0            | 60           | 10,7                                | 1,3  | 0,09                    | 12,2                                 | 23,0      |
| -            | -            | 0            | 300          | 60,0                                | 14,0 | 0,98                    | 23,3                                 | 12,0      |
| -            | -            | 0            | 600          | 128,0                               | 29,4 | 2,06                    | 23,0                                 | 12,2      |
| -            | -            | -0,1         | 300          | 70,0                                | 14,4 | 1,01                    | 26,6                                 | 10,5      |
| -            | -            | -0,1         | 600          | 121,0                               | 26,8 | 1,88                    | 22,1                                 | 12,7      |
| -            | -            | -0,2         | 300          | 77,0                                | 12,1 | 0,85                    | 16,0                                 | 17,5      |
| -            | -            | -0,2         | 600          | 133,0                               | 15,3 | 1,07                    | 11,5                                 | 24,4      |
| -0,5         | 0,2          | 0            | 60           | 10,7                                | 2,0  | 0,14                    | 19,1                                 | 14,7      |
| -0,5         | 0,5          | 0            | 60           | 14,6                                | 3,5  | 0,25                    | 24,2                                 | 11,6      |
| -0,5         | 1            | 0            | 60           | 17,8                                | 5,0  | 0,35                    | 28,1                                 | 10,0      |
| -0,5         | 1            | 0            | 120          | 16,1                                | 5,3  | 0,37                    | 33,2                                 | 8,4       |
| -0,5         | 1            | 0            | 300          | 61,1                                | 16,5 | 1,16                    | 27,0                                 | 10,4      |
| -0,5         | 1            | 0            | 600          | 100,0                               | 23,1 | 1,62                    | 23,0                                 | 12,2      |
| -0,5         | 2            | 0            | 60           | 17,6                                | 4,9  | 0,34                    | 32,1                                 | 8,7       |
| -0,5         | 5            | 0            | 60           | 17,0                                | 7,1  | 0,50                    | 41,6                                 | 6,7       |
| -0,5         | 5            | 0            | 300          | 56,2                                | 13,9 | 0,97                    | 25,3                                 | 11,2      |
| -0,5         | 5            | 0            | 600          | 110,0                               | 21,1 | 1,48                    | 19,2                                 | 14,6      |

La Tabla 4.6 muestra la influencia del potencial y del tiempo de electrodeposición sobre la cantidad de Pt depositado sobre GC y sobre el área del electrodo.

El potencial del electrodo sólo tiene, en general, una pequeña influencia en  $S_w$ , salvo para potenciales  $E_2$  menores a  $-0,2$  V donde se observa una disminución en  $S_w$ . Esta desviación puede ser atribuida a la carga de adsorción de hidrógeno que introduce un cierto grado de inexactitud en la determinación de la carga utilizada para la electroreducción de Pt [128].

Los primeros siete valores de la Tabla 4.6 corresponden a electrodos que han sido preparados por el método de un solo escalón de potencial. En este caso,  $S_w$  aumenta durante los primeros minutos de deposición (hasta 300 s) y luego se mantiene aproximadamente constante.

Los últimos diez valores corresponden a electrodos que han sido preparados por el método de dos escalones de potencial.

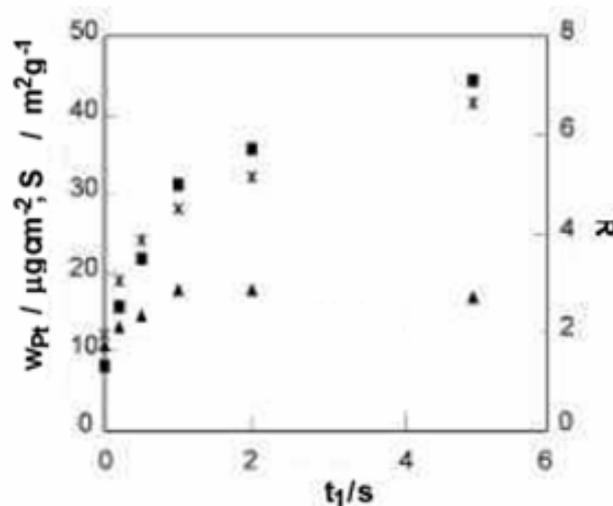


Figura 4.12 Influencia de  $t_1$  sobre la carga de Pt, el factor de rugosidad y el área superficial específica por unidad de masa,  $E_1 = -0,5$  V,  $E_2 = 0$  V y  $t_2 = 60$  s.  $R$  (■),  $S_w$  (X), y  $w_{Pt}$  (▲).

La aplicación de un escalón de potencial muy negativo (-0,5 V) durante un periodo de tiempo muy corto permite obtener  $S_w$  mayores que cuando se aplica un solo escalón de potencial. El factor predominante es el tiempo de duración del primer pulso. Esto puede verse en la Fig. 4.12, donde resulta evidente la influencia de la duración de  $t_1$  en los parámetros  $w_{Pt}$ ,  $S_w$  y  $R$ . Sin embargo, esta tendencia no persiste indefinidamente. Si la duración del segundo pulso ( $t_2$ ) es mayor que 120 s, el efecto desaparece.

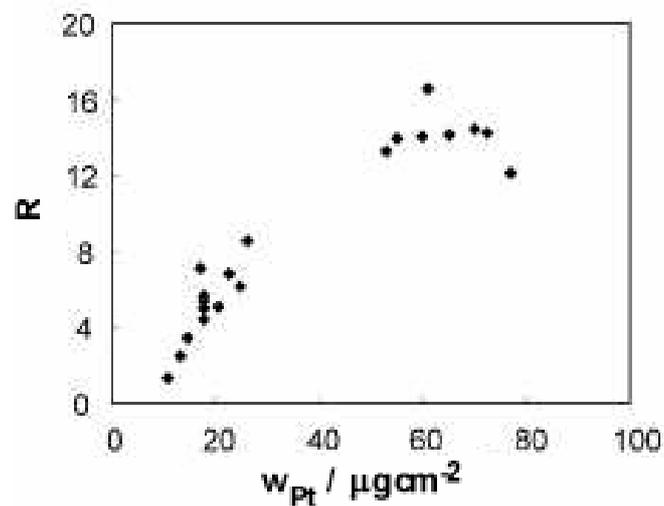


Figura 4.13 Dependencia de  $R$  con la carga de Pt para los ensayos de la Tabla 4.4.

Este efecto es ilustrado en la Fig. 4.13 donde se observa la dependencia de  $R$  con la carga de Pt para algunos ensayos llevados a cabo bajo diferentes condiciones de preparación. Se observa un pronunciado crecimiento de  $R$  cuando la carga de Pt aumenta hasta  $30 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Sin embargo, para cargas mayores a  $50 \mu\text{g cm}^{-2}$  sólo se observa un pequeño efecto y  $R$  permanece aproximadamente constante. Los puntos en la gráfica que exhiben un valor casi constante de  $R$  corresponden a  $t_2 = 300$  s. Estos resultados pueden ser explicados teniendo en cuenta los principios involucrados en la nucleación y crecimiento de los

electrodepósitos. La velocidad de nucleación aumenta durante el primer pulso debido al elevado sobrepotencial dando lugar a la formación y cristalización de nuevos núcleos antes de que los iones del metal depositado difundan hacia los sitios energéticamente más estables. Durante el segundo pulso de potencial, a un sobrepotencial más bajo, el crecimiento de los cristales existentes es superior a la formación de nuevos núcleos [129].

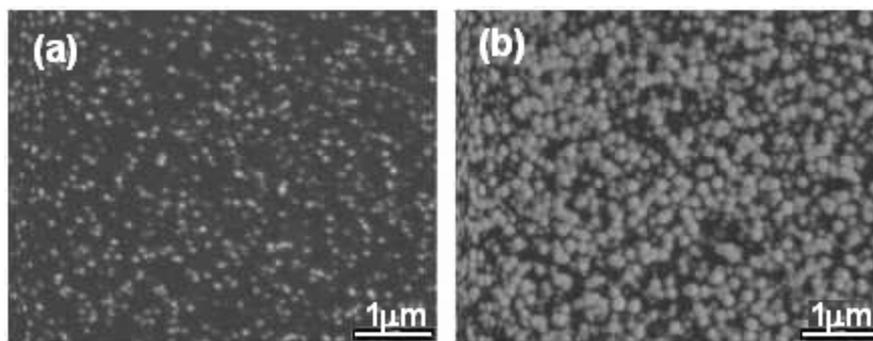


Figura 4.14 Imágenes SEM de un electrodo Pt/GC preparado utilizando el método de un solo escalón de potencial desde una solución 2 mM  $H_2PtCl_6$  + 0,5 M  $H_2SO_4$  a  $E_2 = 0$  V, (a)  $t_2 = 300$  s y (b)  $t_2 = 600$  s.

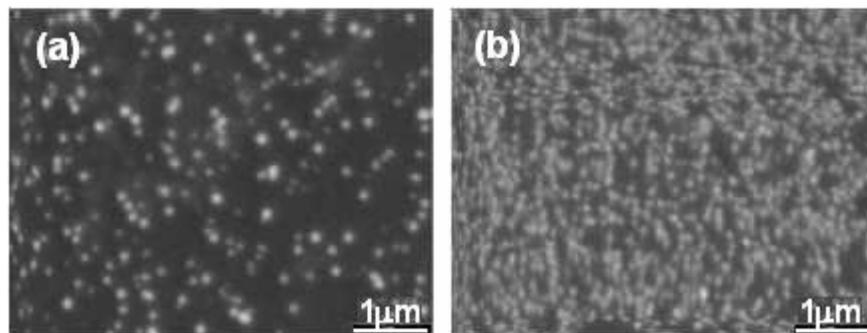


Figura 4.15 Imágenes SEM de electrodos Pt/GC obtenidos utilizando diferentes métodos: (a) un solo pulso,  $E_2 = 0$  V,  $t_2 = 60$  s y (b) doble pulso,  $E_1 = -0,5$  V,  $t_1 = 0,2$  s;  $E_2 = 0$  V  $t_2 = 60$  s.

La Fig. 4.14 muestra las micrografías correspondientes a los depósitos de Pt sobre GC obtenidos utilizando el método de un solo pulso de potencial durante

diferentes tiempos de deposición. Las partículas exhiben tamaño uniforme y aparecen uniformemente distribuidas sobre toda la superficie del electrodo. Puede observarse que el tamaño de las partículas depende del tiempo de deposición. Por ejemplo para  $t_2 = 60$  s se miden partículas con diámetros menores a  $0,1 \mu\text{m}$ , pero para tiempos mayores,  $t_2 = 300$  s, el tamaño promedio de las cristalitas varía entre  $0,2$  y  $0,6 \mu\text{m}$ . Para tiempos de deposición más largos las partículas muestran un crecimiento aún mayor.

La Fig. 4.15 presenta las micrografías SEM correspondientes a los depósitos de Pt preparados utilizando el método del doble pulso. Los resultados muestran que por la aplicación de un pulso de corta duración a un potencial de  $-0,5$  V se logra la formación de una gran cantidad de núcleos, aunque las cristalitas de Pt exhiben tamaño y forma similares a las observadas cuando se aplica el método de un solo pulso.

Cuando el tiempo de deposición es de 60 s, la distribución del tamaño de las cristalitas determinada a través de las imágenes SEM, muestran valores similares a los calculados asumiendo geometría semiesférica y superficie lisa (Tabla 4.6).

No obstante, para tiempos más largos el diámetro promedio de las partículas resulta ser bastante más grande. Estudios utilizando STM muestran resultados similares a los obtenidos por SEM [106]. Las partículas observadas por SEM son aglomerados porosos y puede considerarse que estas partículas están formadas por aglomerados nanométricos que se encuentran apilados en capas, más que por cristalitas que crecen masivamente dando lugar a la formación de una superficie rugosa.

La Fig. 4.16 muestra los histogramas correspondientes a las imágenes SEM de la Fig. 4.15. El histograma de la Fig. 4.16(a), correspondiente al depósito

obtenido con el método de un solo pulso, muestra una distribución de tamaños de partícula algo extendida. La Fig. 4.15(b) que corresponde al depósito obtenido por el método de doble pulso, muestra una gran cantidad de partículas de pequeño tamaño y una “cola” que corresponde a la presencia de partículas de mayor tamaño pero que constituyen solo una pequeña fracción del número total de partículas existentes en la superficie del electrodo.

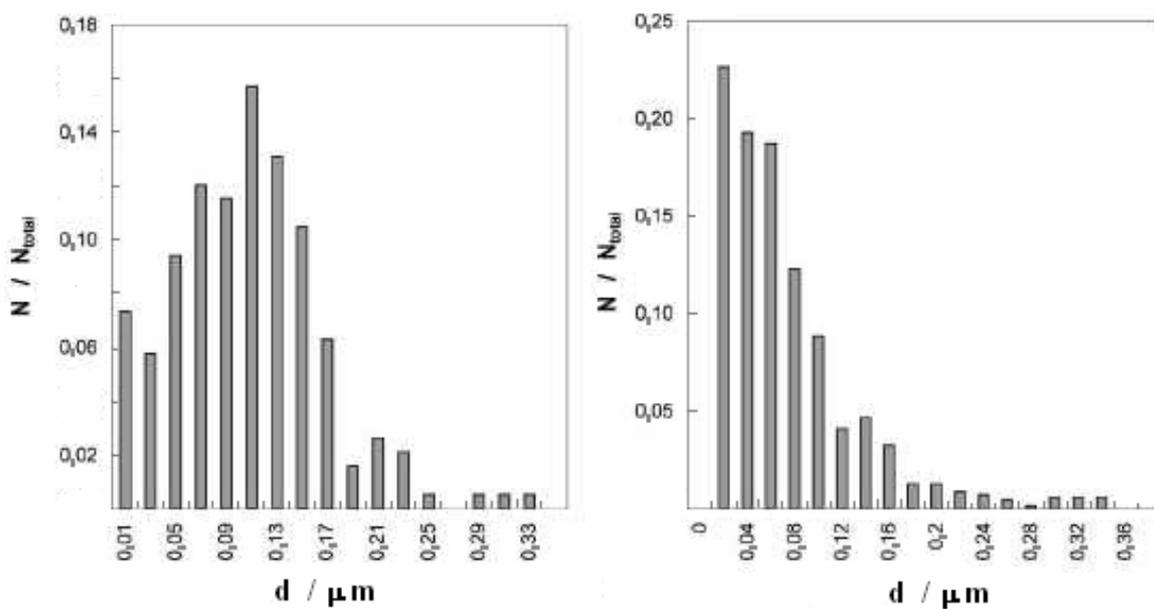


Figura 4.16 Histogramas de distribución de tamaños de partícula de Pt en electrodos Pt/GC. Condiciones correspondientes a los electrodos de la Fig. 4.15: pulso simple (a) y pulso doble (b).  $N_{total} = 150$ .

La aplicación de un pulso de potencial muy negativo durante un tiempo muy corto, produce la deposición de mayor cantidad de partículas con tamaños muchos menores que los que se obtiene cuando se utiliza el método de un solo pulso.

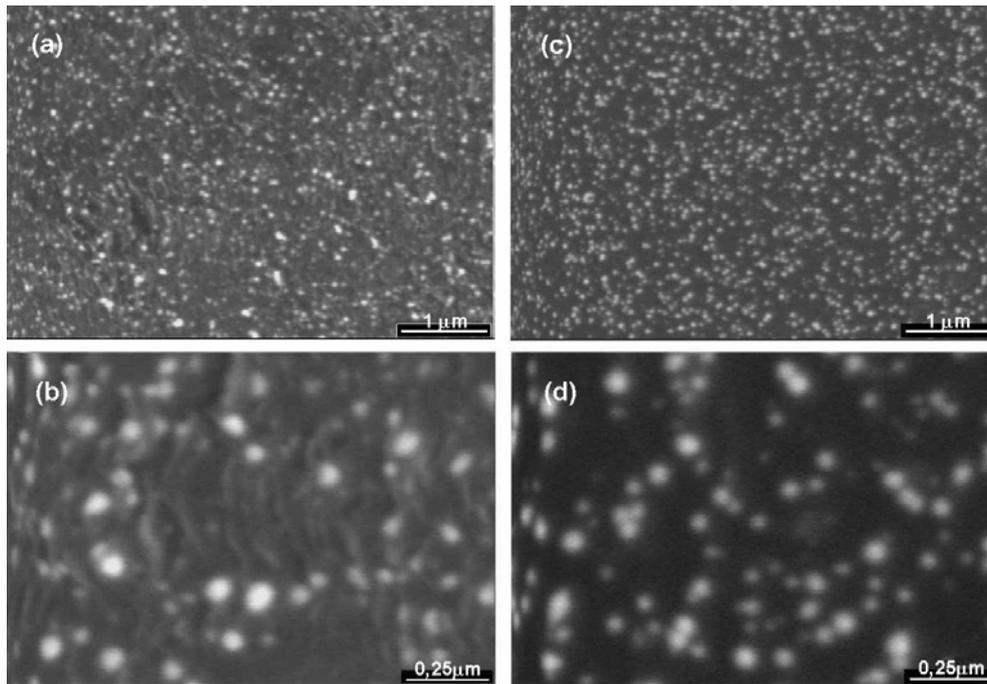


Figura 4.17 Imágenes SEM de electrodos Pt/HOPG comparando las partículas de Pt obtenidas por el método de doble pulso,  $E_1 = -0,5$  V,  $t_1 = 1$  s y  $E_2 = 0$  V  $t_2 = 60$  s, para HOPG clivado (a) y (b), y pulido (c) y (d).

La Fig. 4.17 muestra los depósitos de Pt sobre HOPG pulido y clivado. Puede observarse que la cantidad de partículas depositadas sobre el sustrato pulido es mayor que sobre el sustrato clivado. Por otro lado, puede observarse que el sustrato clivado presenta una estructura superficial rugosa con algunos huecos como consecuencia del proceso de eliminación de las primeras capas gráficas.

Utilizando HOPG se encontró una fuerte dependencia de la reacción de electrodeposición de Pt con el tratamiento previo de la superficie. Luego del pulido con alumina se observó una mayor actividad que cuando se eliminaron algunas capas superficiales del electrodo por clivaje con una cinta adhesiva. En este caso la actividad fue apreciablemente menor, posiblemente debido a que el primer tratamiento origina una mayor cantidad de átomos en planos de borde, que son mucho más reactivos que los que se encuentran en el plano basal [130].

#### 4.6.1.2 Deposición de Pt bajo control de la carga total aplicada a potencial constante

La Tabla 4.7 muestra los diferentes parámetros obtenidos para electrodepósitos de Pt sobre GC preparados por el método de control de la carga total aplicada a potencial constante. El método utilizado resulta totalmente reproducible, aunque los tiempos de preparación de los electrodos son relativamente largos (~60 min).

Tabla 4.7 Parámetros de electrodepósitos de Pt sobre GC. Electrodo preparado coulóstáticamente.

|                 | $Q_{ads. H}$<br>/ mC | $S$<br>/ $cm^2$ | $S_w$<br>/ $m^2 g^{-1}$ | $R$  |
|-----------------|----------------------|-----------------|-------------------------|------|
|                 | 561,2                | 3,10            | 15,1                    | 38,2 |
|                 | 505,8                | 2,41            | 13,6                    | 34,4 |
|                 | 570,4                | 2,72            | 15,4                    | 38,8 |
|                 | 503,9                | 2,40            | 13,6                    | 34,3 |
| <b>Promedio</b> | 553,3                | 2,55            | 14,4                    | 36,4 |

$$w_{Pt} = 272,51 \mu g cm^{-2} \text{ (área geométrica)}$$

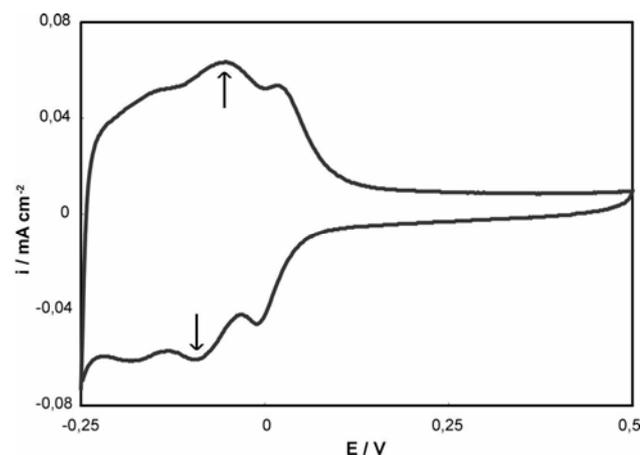


Figura 4.18 Voltamograma cíclico en 0,5 M  $H_2SO_4$  para un electrodo de Pt/GC preparado coulóstáticamente,  $E = -0,2 V$ ;  $Q = 0,5 C cm^{-2}$ .  $(dE / dt) = 50 mV s^{-1}$ .

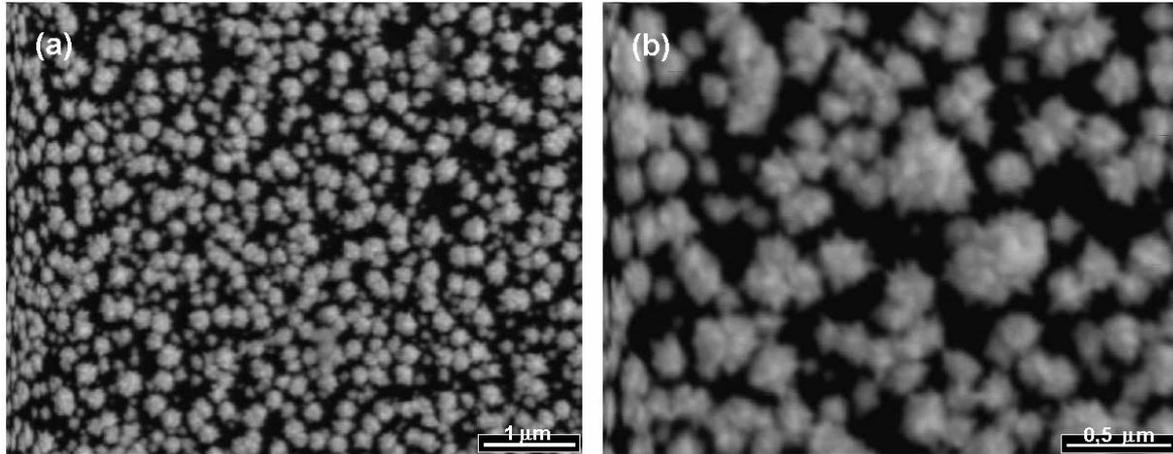


Figura 4.19 Imagen SEM de un electrodo Pt/GC preparado por el método de control de la carga total aplicada,  $E = -0,2 \text{ V}$  y  $Q = 0,5 \text{ C cm}^{-2}$ .

La Fig. 4.18 muestra el voltamograma cíclico en medio ácido para este tipo de depósitos. Un análisis del mismo, muestra la presencia de los picos de adsorción/desorción correspondientes a la adsorción y desorción de hidrógeno en los bordes de las cristalitas de Pt (ver apéndice A5), lo que resulta indicativo de la presencia de partículas del metal con una elevada rugosidad superficial.

La Fig. 4.19 muestra las imágenes SEM de un depósito de Pt obtenido con este método. Puede observarse que los depósitos están formados por partículas semiesféricas muy rugosas similares a las partículas de polen, hallándose regularmente distribuidas sobre la superficie del sustrato. Estas partículas en realidad son aglomerados formados por partículas de tamaño mucho menor, es decir se produce la interconexión de partículas con tamaños entre 20 y 50 nm a través de los bordes de grano para dar lugar a la formación de aglomerados tridimensionales de tamaños comprendidos entre 100 y 300 nm con una elevada rugosidad superficial.

La formación de depósitos con esta estructura globular puede deberse a la interacción que existe entre la nucleación primaria (sobre el sustrato) y la nucleación secundaria (en la superficie de las nanopartículas de Pt) bajo condiciones de no equilibrio [115]. Posiblemente la formación de “zonas de agotamiento” alrededor de las partículas de Pt a altos sobrepotenciales favorece y aumenta la distancia de separación entre los núcleos secundarios dando lugar a la formación de estructuras ramificadas. Los cristales secundarios de Pt crecen en la vecindad de los cristales primarios pudiendo aparecer una tensión mutua, tensión que aumentará hasta que los iones  $\text{PtCl}_6^{-2}$  sean totalmente consumidos en las regiones intercristalinas. Otra posible explicación para morfología observada es considerar que la estructura globular es efecto de una distribución de corriente terciaria.

Por otro lado cuando dos cristales se encuentran cercanos entre sí, se produce la coalescencia de los mismos, acompañado por la reestructuración de las partículas y de los bordes de grano. El principal proceso del sinterizado de las partículas involucra la formación de ad-átomos o partículas multiatómicas a partir de partículas mucho más grandes, la difusión de estas partículas multiatómicas sobre la superficie del sustrato y la captura de otras partículas. Este proceso de migración atómico es conocido comúnmente como maduración de Ostwald [131].

Una comparación de las Tablas 4.6 y 4.7 muestra que el método de control de carga permite obtener áreas superficiales activas y factores de rugosidad de tres a cinco veces superiores a las obtenidas con los métodos de simple y doble pulso. Sin embargo, la cantidad de Pt depositado y el tamaño de las partículas obtenidas con el método de control de carga total son mucho más grandes (Fig. 4.20) que las determinadas por los métodos de simple y doble pulso (Fig. 4.16), como consecuencia del tiempo de deposición tan prolongado.

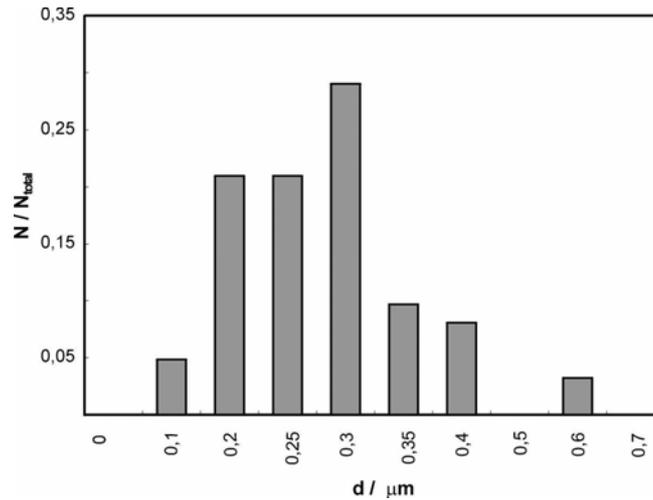


Figura 4.20 Histograma de la distribución de tamaños de partícula correspondiente al electrodo Pt/GC mostrado en la Fig. 4.19.  $N_{total} = 114$ .

#### 4.6.1.3 Deposición de Pt mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial

A -0,5 V la formación de burbujas de hidrógeno es acompañada por la generación de una gran cantidad de núcleos metálicos.

La velocidad de formación de los núcleos aumenta durante el pulso catódico ( $E_{(-)}$ ) debido al elevado sobrepotencial, dando lugar a la formación y crecimiento de nuevos núcleos antes de que los ad-átomos comiencen a difundir hacia sitios superficiales más estables [38].

Tabla 4.8 Parámetros de electrodepositos de Pt sobre GC preparados por ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

| Nº de ciclos de pulsos | $Q_{ads. H} / \mu C$ | $S / cm^2$ | R    |
|------------------------|----------------------|------------|------|
| 10                     | 134,2                | 0,64       | 9.1  |
| 20                     | 407,3                | 1,94       | 27.7 |
| 30                     | 661,8                | 3,15       | 45.0 |

Las burbujas de hidrógeno adheridas a la superficie del electrodo de trabajo impiden que los iones metálicos alcancen la superficie del sustrato. Por la aplicación del pulso anódico se logra su eliminación.

El área superficial activa y el factor de rugosidad de los electrodos fueron determinados a partir de la carga de adsorción de hidrógeno. Los valores de los parámetros obtenidos se muestran en la Tabla 4.8. Puede observarse que cuando la cantidad de ciclos de pulsos aplicada es pequeña (10 ciclos) se obtienen áreas similares a las logradas con el método de doble pulso, siempre y cuando la duración del segundo pulso sea  $\leq 60$  s. Por la aplicación de 20 ciclos de pulsos de potencial se obtienen áreas superficiales algo superiores a las conseguidas por el método de doble pulso cuando el tiempo de duración del segundo pulso es de 600 s. Por otro lado, cuando se aplican 30 ciclos de pulsos de potencial se obtienen áreas superficiales activas superiores a las conseguidas con los electrodos preparados a partir del método de control de la carga total aplicada.

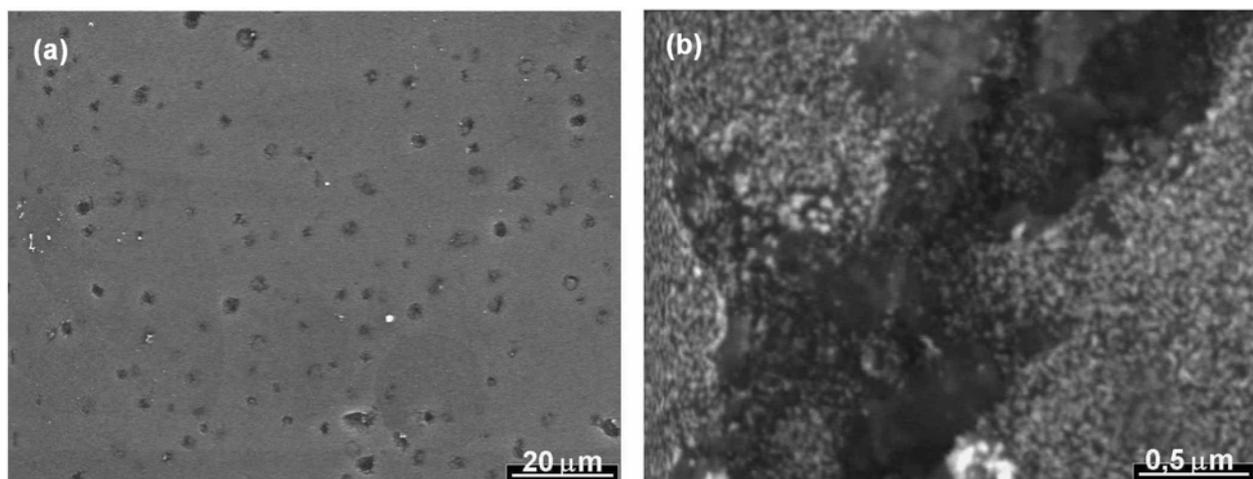


Figura 4.21 Imagen SEM de un electrodo Pt/GC preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial (30 ciclos), baja magnificación (a); alta magnificación (b).

La Fig. 4.21 muestra las imágenes SEM de un electrodo de Pt/GC preparado por el método de pulsos sucesivos, cuando se aplicaron 30 ciclos de pulsos de potencial. En la Fig. 4.21(a) (de baja resolución) puede observarse que la superficie del electrodo se encuentra totalmente cubierta por partículas de Pt. Además, puede notarse la presencia de agujeros o huecos distribuidos al azar sobre la superficie del electrodo producidos por las burbujas de hidrógeno que no son eliminadas durante el pulso anódico.

Dichos agujeros tienen diámetros promedios entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ . La ampliación de uno de esos agujeros muestra que en el fondo del hueco se depositaron partículas de Pt, que no han podido crecer debido al bloqueo de la superficie producido por las burbujas de hidrógeno.

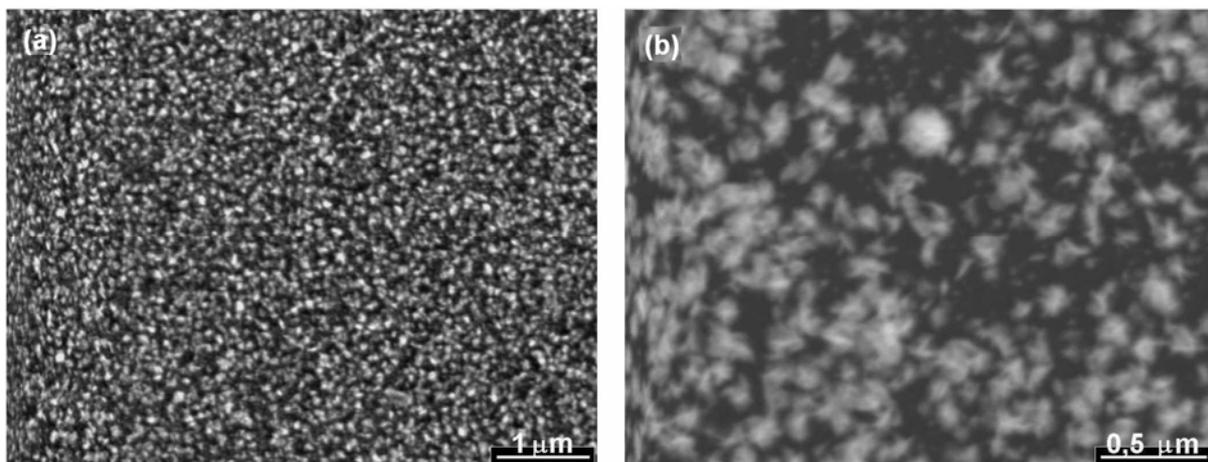


Figura 4.22 Imágenes SEM de un electrodo Pt/GC preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial (30 ciclos).

Un análisis más detallado de la superficie del electrodo (Fig. 4.22) muestra que las partículas de Pt presentan forma dendrítica con partículas que se encuentran distribuidas uniformemente sobre toda la superficie del sustrato. La

morfología de las partículas de Pt observada es característica de electrodos preparados por pulsos de potencial [129]. Estos aglomerados dendríticos se encuentran formados por partículas más pequeñas sin orientación definida, posiblemente dendritas con forma de Y, como fue observado por Käsberger et al. [132] para la deposición de Pt sobre Ru (0001).

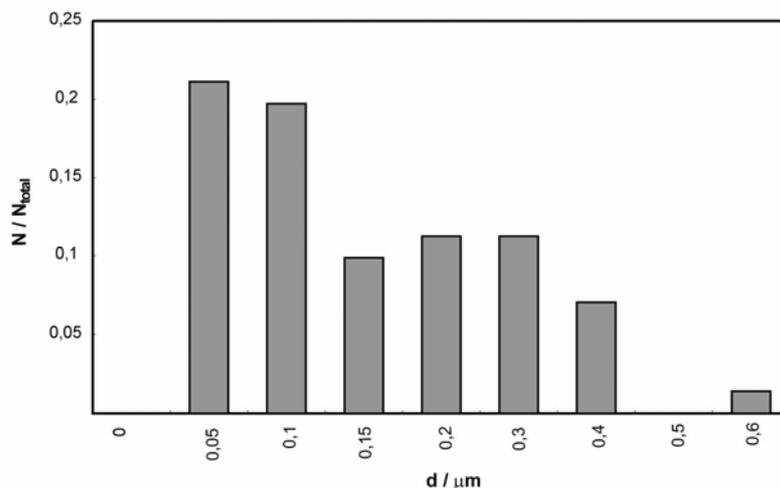


Figura 4.23 Histograma de distribución de tamaños de partícula para el electrodo de la Fig. 4.22.

$N_{total} = 150$ .

La Fig. 4.23 muestra la distribución de tamaños de partícula para el electrodo de la Fig. 4.22. Puede observarse que la distribución de tamaños se encuentra algo extendida, pero la mayoría de partículas metálicas presentan diámetros promedio entre 50 y 100 nm.

Estas partículas tienen diámetros mayores que las partículas de Pt obtenidas por el método de doble pulso, pero tamaños similares a las obtenidas con el método de simple pulso, con mayor factor de rugosidad, a pesar de que el método de ciclos de pulsos insume de 3 a 5 veces más tiempo de deposición que los otros dos. En cambio estas partículas son mucho más pequeñas que las obtenidas por el método de control de la carga total, con factores de rugosidad muy similares, consumiendo



la mitad del tiempo requerido para la deposición por el método de control de carga. La mayor diferencia existente entre todos los métodos es consecuencia de la cantidad de núcleos metálicos formados durante el proceso de electrodeposición. En el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial se generan nuevos núcleos metálicos durante todo el proceso de deposición lo que asegura una buena distribución superficial de las partículas, un alta área superficial activa y partículas de pequeño tamaño, en cambio en los otros métodos la nucleación sólo se produce en los primeros instantes de la electrodeposición por lo que los núcleos una vez formados comienzan a crecer dando lugar a la formación de aglomerados de partículas que coalescen durante su crecimiento. Otro de los factores importantes que afectan al proceso de electrodeposición es el sobrepotencial utilizado, en el método de ciclos sucesivos de pulsos se aplica un potencial muy negativo que da lugar a una gran cantidad de núcleos metálicos (junto con la formación de gran cantidad de burbujas de hidrógeno que son eliminadas durante el pulso anódico), en cambio en los otros métodos el sobrepotencial de deposición es más bajo, salvo en el método del doble pulso en el que se aplica un pulso corto al mismo potencial utilizado en el método de ciclos, lo que hace que la “fuerza motora” del proceso sea menor. El otro parámetro influyente es el tiempo consumido por el proceso empleado, en este caso cuanto mayor sea el tiempo de deposición mayor será la cantidad de metal depositado, pero por otro lado menor será el área superficial activa y mayor será el tamaño de partícula. El tiempo máximo empleado por el método de simple y doble pulso es cercano a los quince minutos, se obtienen partículas pequeñas pero el área superficial activa también lo es, en cambio el método de control de la carga a potencial constante tiene una duración cercana a los 60 min, un tiempo muy largo lo que hace que se deposite mayor cantidad de

metal pero se forman aglomerados de partículas que disminuyen el área superficial activa. En cambio, el método de ciclos sucesivos de pulsos tiene una duración intermedia entre los otros dos, se obtienen altas áreas superficiales activas y tamaños de partículas razonablemente pequeños.

Por ende cuando se ponen en la balanza todos estos factores resulta claro que la aplicación de ciclos de pulsos de potencial es el mejor método para preparar catalizadores soportados.

## 4.6.2 Electrodeposición de Pt sobre materiales de fibras de carbono

### 4.6.2.1 Deposición potencioestática de Pt: métodos de simple y doble pulso

Los depósitos de Pt presentan algunas diferencias con aquellos obtenidos con GC. La Tabla 4.9 muestra los parámetros característicos determinados para los diferentes electrodos de Pt/GC-10 y Pt/BGF.

Tabla 4.9 Parámetros de electrodepositos de Pt en electrodos GC-10 y BGF.

| $E_1 /$<br>V | $t_1 /$<br>s | $E_2 /$<br>V | $t_2 /$<br>s | $S_{w,GC-10} /$<br>$m^2 g^{-1}$ | $S_{w,BGF} /$<br>$m^2 g^{-1}$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|-------------------------------|
| -            | -            | 0            | 60           | 10,4                            | -                             |
| -0,5         | 1            | 0            | 60           | 14,0                            | -                             |
| -0,5         | 5            | 0            | 60           | 19,6                            | 32,5                          |
| -            | -            | 0            | 300          | 13,0                            | 17,9                          |
| -0,5         | 1            | 0            | 300          | 2,2                             | 21,6                          |
| -0,5         | 5            | 0            | 300          | 6,4                             | 24,5                          |
| -            | -            | 0            | 600          | 9,4                             | -                             |
| -0,5         | 5            | 0            | 600          | 10,5                            | 23,0                          |

Comparando estos resultados con aquellos mostrados en la Tabla 4.6, se puede observar que el área superficial másica,  $S_w$ , es menor en estos electrodos que en los electrodos Pt/GC.

Además, se encontró que el área superficial activa,  $S$ , depende del tiempo empleado para impregnar a las fibras antes de la electrodeposición del metal. Este comportamiento está relacionado con la alta hidrofobicidad superficial de estas fibras que dificulta la impregnación con el electrolito [57]. Las micrografías SEM de la Fig. 4.24 corresponden a un electrodo Pt/GC-10 preparado bajo diferentes condiciones.

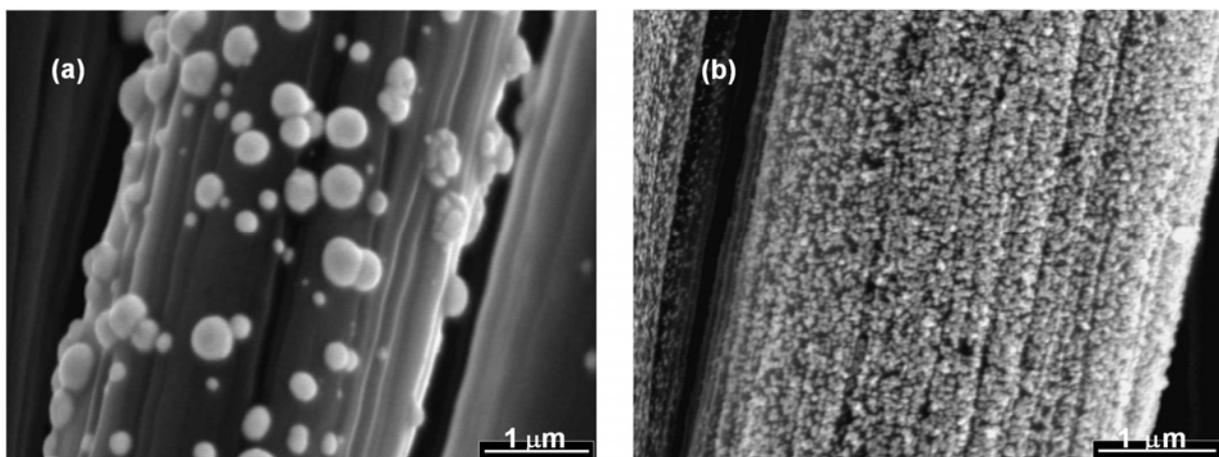


Figura 4.24 Imágenes SEM de electrodos de Pt preparados a partir de una solución 5 mM  $H_2PtCl_6$  + 0,5 M  $H_2SO_4$ :  $E_2 = 0$  V,  $t_2 = 300$  s (a);  $E_1 = -0,5$  V,  $t_1 = 1$  s y  $E_2 = 0$  V,  $t_2 = 300$  s (b).

La Fig. 4.24(a) fue obtenida utilizando el método de pulso simple. La comparación de esta imagen con la obtenida para un depósito de Pt en GC (Fig. 4.14) permite observar la presencia de menor cantidad de partículas pero con tamaños más grandes. Además, puede observarse una distribución de tamaños de partícula bastante amplia, como así también la existencia de aglomerados de varias partículas.

Los depósitos de Pt preparados por el método de doble pulso exhiben una mejora significativa en la carga de Pt y en la distribución de las partículas metálicas sobre las fibras (Fig. 4.24(b)) si se comparan con los obtenidos en los electrodos

preparados por el método de pulso simple (Fig. 4.24(a)). En la Fig. 4.25 puede observarse la distribución de los tamaños de partícula para los depósitos de Pt obtenidos por ambos métodos de electrodeposición. Puede observarse que para el electrodo de Pt/GC-10 depositado por el método de pulso simple las partículas de Pt tienen mayoritariamente un diámetro de 100 nm, pero cuando se utiliza el método del doble pulso el depósito de Pt presenta mayoritariamente partículas con un diámetro promedio de 50 nm, con una distribución de tamaños bastante amplia.

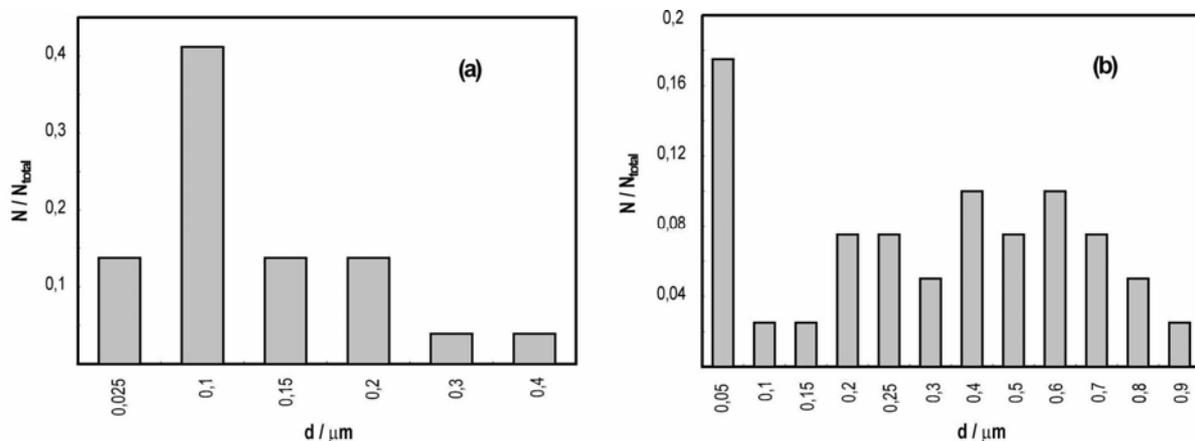


Figura 4.25 Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los electrodos de la Fig. 4.24:  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (a)  $N_{total} = 70$ ;  $E_1 = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_1 = 1 \text{ s}$ ;  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$  (b)  $N_{total} = 250$ .

La duración relativa de ambos escalones de potencial, tiene un efecto importante en las características de los depósitos de Pt. Cuando se aumenta la duración del primer escalón de potencial,  $t_1$ , desde 0,2 a 5 s se obtiene una dispersión mucho más uniforme del metal sobre las fibras de grafito. Por otro lado, el extensión de la duración del segundo pulso,  $t_2$ , sólo causa un aumento del tamaño de las partículas.

Cuando el Pt se deposita sobre GC-10, se observa una marcada mejora. Cuando se comparan los resultados para ambos electrodos, Pt/GC-10 y Pt/BGF (Tabla 4.9) se puede observar que las telas de grafito presentan áreas superficiales

másicas mucho mayores que los haces de fibras de grafito. Este resultado es confirmado por las imágenes SEM de los depósitos de Pt, las que muestran una distribución de partículas más uniforme y tamaños menores para los depósitos obtenidos con las telas de grafito.

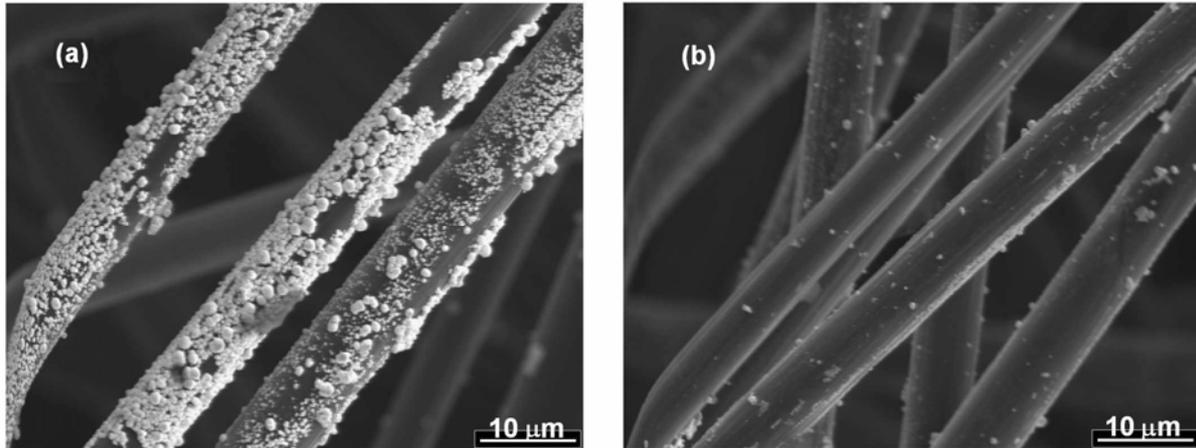


Figura 4.26 Imagen SEM de un electrodo de Pt/GC-10 en diferentes zonas del material: fibras muy cubiertas (a); fibras escasamente cubiertas (b).

La diferencia puede ser atribuida a una distribución de corriente más uniforme en el electrodo de tela de grafito. Los electrodos de haces de fibras de grafito se encuentran conectados en el final del contacto de Pt y consecuentemente la corriente deberá pasar a través de toda la longitud del electrodo

Como se dijo anteriormente, uno de los principales inconvenientes para depositar Pt en materiales de fibras de grafito radica en el hecho de que debido a su alta hidrofobicidad no todas las fibras son accesibles a la solución del metal a depositarse. Por esta razón, algunas fibras se encuentran completamente vacías o escasamente cubiertas por las partículas metálicas, mientras que otras se encuentran completamente cubiertas (Fig. 4.26).

#### 4.6.2.2 Deposición de Pt mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial

Los parámetros electroquímicos obtenidos para los depósitos de Pt sobre los diferentes tipos de materiales tridimensionales se encuentran fuertemente afectados por las características superficiales propias de los diferentes tipos de material (Tabla 4.10).

Tabla 4.10 Parámetros de electrodepositos de Pt sobre GC-10, GF-S2 y CFP.  $E_{(-)} = -0,5$  y  $t_{(-)} = 30$  s;  $E_{(+)} = 1$  V y  $t_{(+)} = 5$  s donde  $N = 30$ .

| Electrodo | $Q_{ads. H} /$<br>mC | $S /$<br>cm <sup>2</sup> |
|-----------|----------------------|--------------------------|
| GC-10     | 26,12                | 124,38                   |
| GF-S2     | 11,90                | 56,67                    |
| CFP       | 5,05                 | 24,05                    |

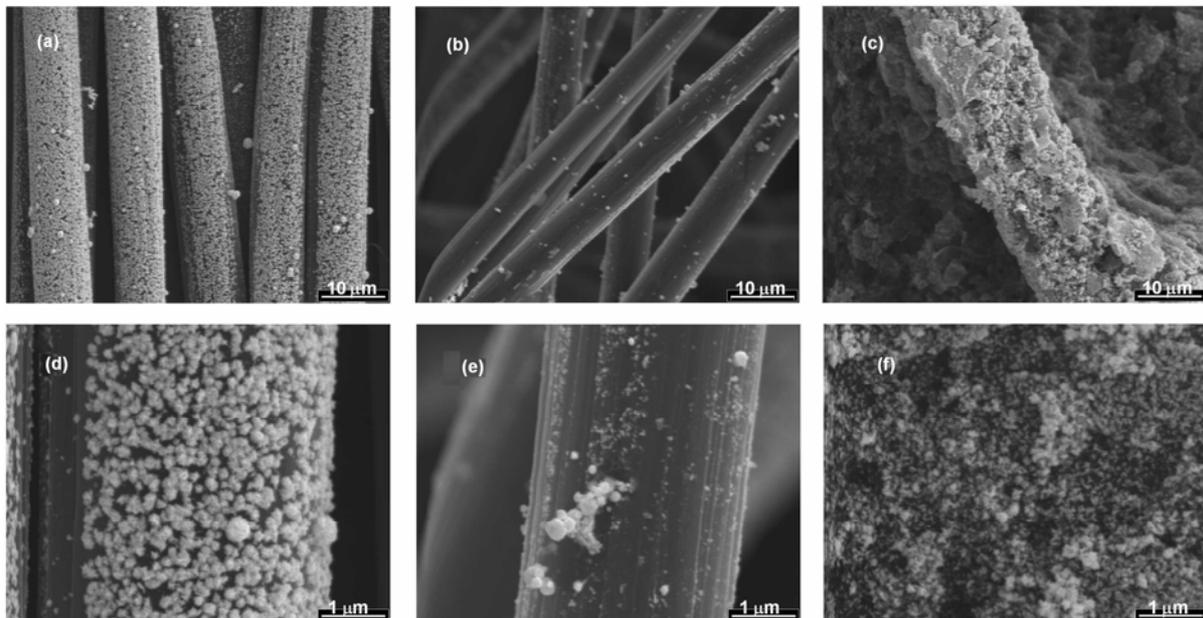


Figura 4.27 Imágenes SEM mostrando los electrodepositos de Pt sobre: GC-10 (a) y (d); GF-S2 (b) y (e); CFP (c) y (f).

Del análisis de los valores obtenidos puede observarse que el área superficial activa,  $S$ , para el depósito de Pt sobre GC-10 es mucho mayor que sobre los otros sustratos. Concretamente,  $S$  para GC-10 es dos veces mayor que el valor de  $S$  para el electrodo de GF-S2 y cinco veces mayor que el valor de  $S$  para el electrodo de CFP.

El comportamiento observado está relacionado con las diferencias existentes en el área real de sustrato por unidad de área geométrica, con las características superficiales obtenidas por la diferente manufacturación de los materiales y, especialmente, a una limitación en la distribución de corriente en los últimos dos materiales, debido a sus estructuras macroscópicas (ver Fig. 3.7(d), (e) y (f)). Es decir que, como el área real de GC-10 es mayor que el área real de CFP y GF-S2 respectivamente, por lo que es lógico esperar que se deposite mayor cantidad de metal en este sustrato en relación a los otros dos. Por otro lado, debido a una estructuración particular de los electrodos GF-S2 y CFP, las fibras se encuentran unidas entre sí por la acción de un aglomerante, dificultando el paso de la corriente y limitando la cantidad de Pt depositado. En el caso del electrodo GC-10, los haces de fibras se encuentran entrelazados entre sí permitiendo la circulación de corriente por todo el material. Este efecto puede ser observado en las micrografías SEM para los distintos tipos de materiales (Fig. 4.27).

Las Fig. 4.27(a), (b) y (c) muestran imágenes SEM de baja magnificación de los electrodepósitos de Pt sobre los diferentes electrodos. Puede observarse que el depósito obtenido sobre GC-10 muestra partículas de tamaños similares que se encuentran uniformemente distribuidas sobre todas las fibras del material mientras que el electrodo GF-S2 se encuentra escasamente cubierto por partículas muy pequeñas de Pt y aglomerados de partículas muy grandes. Para el electrodo de

CFP se observa un comportamiento totalmente diferente a los anteriores, por un lado existen fibras en las que no se ha depositado Pt y en contraste podemos observar otras fibras en las que el Pt se deposita masivamente formado una especie de cascarón o “corteza” que cubre toda la fibra.

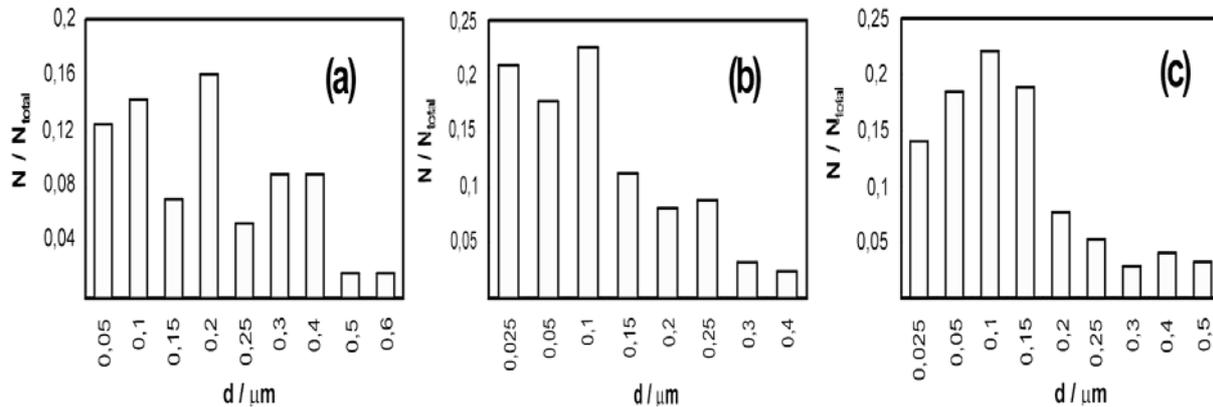


Figura 4.28 Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los depósitos de Pt de la Fig. 4.27. (a) GC-10,  $N_{\text{total}} = 115$ ; (b) GF-S2,  $N_{\text{total}} = 75$  y (c) CFP,  $N_{\text{total}} = 220$ .

Las imágenes SEM de las Fig. 4.27(d), (e) y (f) corresponden a los electrodepósitos a mayor magnificación. En el electrodo de GC-10 puede observarse partículas que presentan una estructura globular con dendritas incipientes, lo que les confiere una elevada rugosidad superficial, las partículas metálicas tienen tamaños comprendidos entre 0,05 y 0,2  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.28(a)). Se observa, además, la coalescencia de estas partículas para formar aglomerados de tamaños entre 0,4 y 0,6  $\mu\text{m}$ .

La formación de depósitos con esta estructura globular se debe a la interacción que existe entre la nucleación primaria (sobre el sustrato) y la nucleación secundaria (en la superficie de las nanopartículas de Pt) bajo condiciones de no equilibrio [104].

Por otro lado, las partículas de Pt depositadas sobre GF-S2 presentan una importante rugosidad superficial con diámetros entre 0,025 y 0,1  $\mu\text{m}$ , aunque también puede observarse la presencia de aglomerados de partículas con tamaños comprendidos entre 0,3 y 0,4  $\mu\text{m}$ .

Por último, el depósito de Pt sobre CFP presenta una estructura dendrítica formada por partículas con diámetros entre 0,025 y 0,15  $\mu\text{m}$  (Fig. 4.26(c)). La morfología de las partículas de Pt observada es característica de electrodos preparados por pulsos de potencial [129].

Una rápida comparación de los resultados obtenidos con los electrodos de Pt/GC-10 depositados por los métodos de simple y doble pulso y por el método de pulsos sucesivos permite observar que el área superficial activa,  $S$ , de los electrodos preparados por el segundo método es 10 veces superior a la de los electrodos preparados por el primer método, aunque las partículas presentan tamaños ligeramente mayores que los obtenidos por el método de simple y doble pulso.

Las diferencias observadas entre ambos métodos radican en la aplicación de los pulsos catódicos que generan una gran cantidad de núcleos sobre todas las fibras del material, dando lugar a un recubrimiento mucho más extendido y a una distribución más homogénea de las partículas metálicas sobre el electrodo.

#### **4.6.3 Electrodeposición de Pt sobre sustratos activados**

Una manera ventajosa de ampliar la dispersión de partículas metálicas sobre un sustrato de elevada área superficial consiste en generar sitios superficiales de anclaje o amarre, los cuales, son sitios energéticamente más favorables para la formación y crecimiento de las cristalitas metálicas.



La formación de grupos superficiales activos oxigenados (especialmente grupos carboxílicos, carbonílicos, quinónicos y fenólicos) modifica las propiedades físicas y químicas del carbono, aumentando la hidrofiliidad del material y la adsorción y capacidad de intercambio iónico. Además, mejora la dispersión de las partículas metálicas y genera una reducción en el tamaño de las mismas maximizando el área superficial activa.

La mejora en la dispersión de las partículas y en la reducción del diámetro promedio es debida a una notable modificación en la naturaleza electrónica de las cristalitas de Pt producida por una fuerte interacción metal-soporte [133,134], o mejor dicho metal-grupo oxigenado, por la transferencia de electrones desde el Pt a átomos de oxígeno en la superficie del soporte (las propiedades de adhesión de la cupla metal-soporte dependen de la naturaleza física, química y morfológica de la interfase formada). Es decir, la resistencia a sinterizar esta relacionada con la presencia de los grupos superficiales oxigenados que limitan el movimiento de las partículas en la superficie del material de carbono (la estabilidad de las cristalitas metálicas y el mecanismo de crecimiento de Pt dependen de las propiedades del soporte carbonoso) [133]

La Tabla 4.11 muestra los valores de área superficial activa,  $S$ , de los electrodeósitos de Pt sobre los diferentes electrodos activados.

Otro importante efecto producido por la presencia de grupos superficiales oxigenados en la superficie de un sustrato carbonoso, es el aumento en la hidrofiliidad de las fibras de carbono, las cuales presentan generalmente una elevada hidrofobicidad superficial, facilitando el acceso de la solución que contiene al metal a las fibras gráficas que se encuentran en el interior del material.

Tabla 4.11 Parámetros de electrodepósitos de Pt sobre  $GC_{OX}$ ,  $GC-10_{OX}$ ,  $GF-S2_{OX}$  y  $CFP_{OX}$ .  $E_{(-)} = -0,5$  V y  $t_{(-)} = 30$  s;  $E_{(+)} = 1$  V y  $t_{(+)} = 5$  s con  $N = 30$ .

| Electrodepósitos de Pt sobre: | $Q_{ads. H} /$<br>mC | $S /$<br>$cm^2$ |
|-------------------------------|----------------------|-----------------|
| $GC_{OX}$                     | 2,1                  | 10,14           |
| $GC-10_{OX}$                  | 53,2                 | 253,26          |
| $GF-S2_{OX}$                  | 35,8                 | 170,62          |
| $CFP_{OX}$                    | 30,2                 | 143,90          |

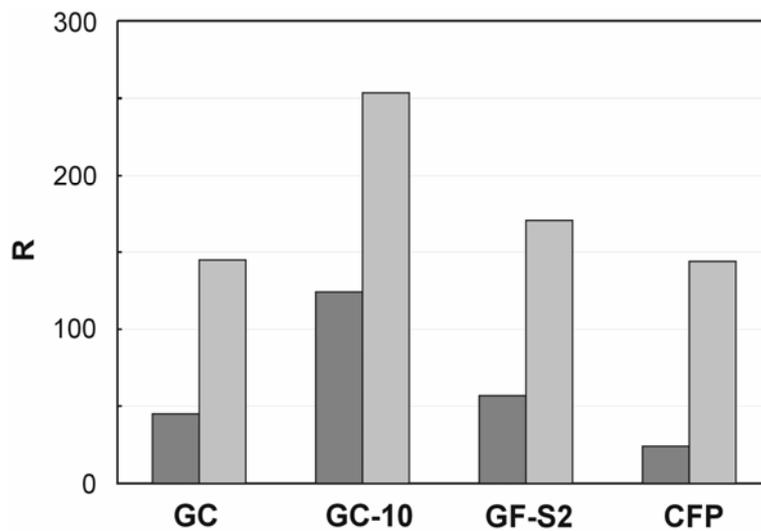


Figura 4.29 Efecto de la activación superficial de los materiales de carbono sobre el factor de rugosidad ( $R$ ). Los valores de  $R$  para los sustratos sin oxidar son tomados de las Tablas 4.6 y 4.8. Sustrato oxidado (□), y sustrato sin oxidar (■).

La Fig. 4.29 muestra el efecto de la activación superficial de los diferentes tipos de materiales de carbono sobre el área superficial activa. De los electrodos de fibras de grafito, el  $GC-10_{OX}$  presenta el mayor valor de  $R$ , seguido por el  $GF-S2_{OX}$ , mientras que el  $CFP_{OX}$  presenta el menor valor. Los diferentes valores de  $R$  tienen su origen en las características propias del material como consecuencia del proceso de manufacturación, en el área real del sustrato por unidad de área geométrica y en la distribución de corriente entre las fibras durante el proceso de electrodeposición.

El efecto de activación superficial resulta más importante para el electrodo de CFP cuyo valor de  $R$  es seis veces mayor que el obtenido para el sustrato sin activar. Por otro lado el valor de  $R$  se triplica para FG-S2 y GC, mientras que se duplica para GC-10. Asimismo, puede observarse que los valores de  $R$  para los electrodos GC y CFP activados y sin activar son similares entre si.

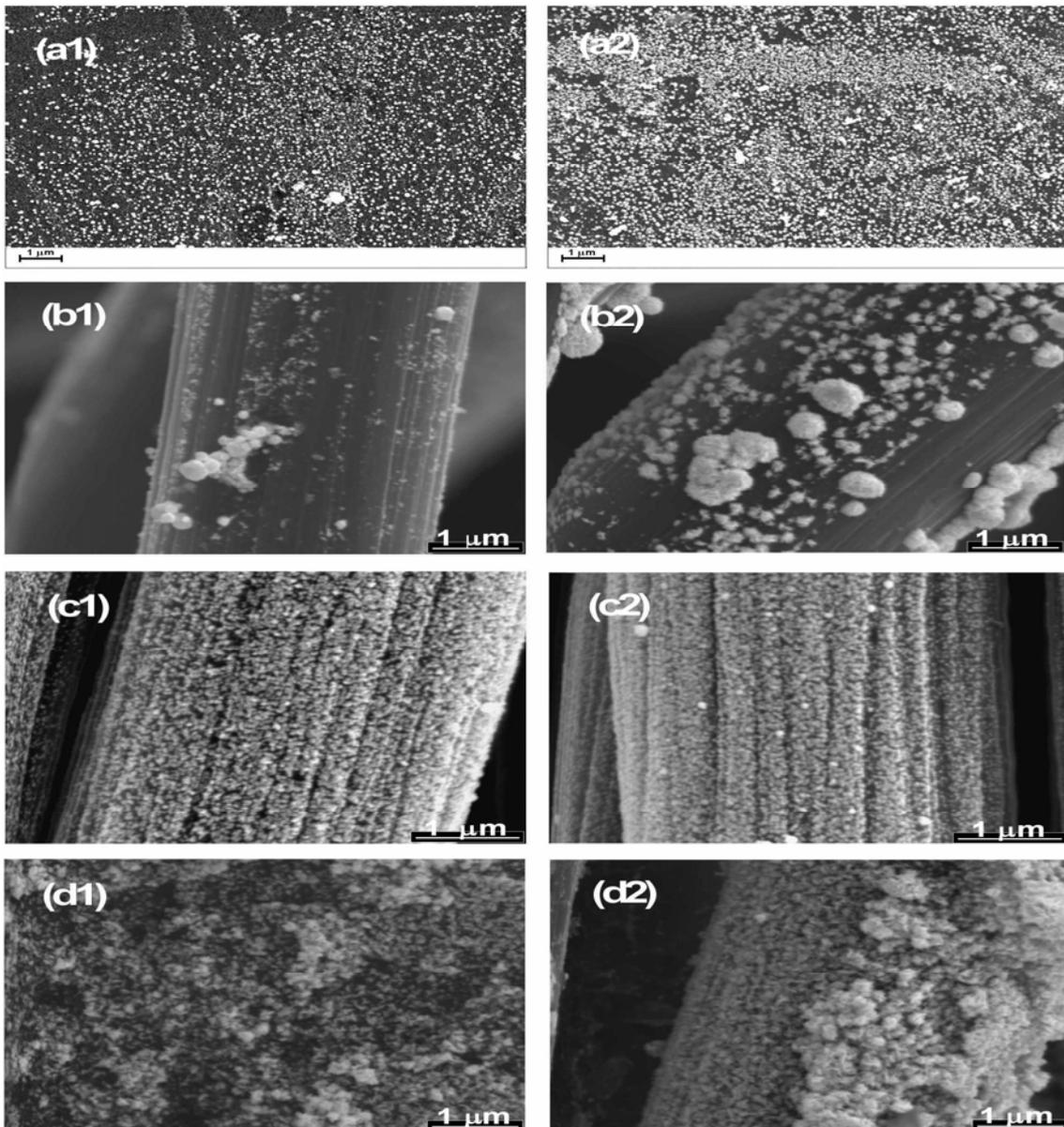


Figura 4.30 Imágenes SEM de los electrodepósitos de Pt sobre los diferentes sustratos de carbono; sin activar (1) y activados (2). GC (a), GC-10 (b), GF-S2 (c) y CFP (d).

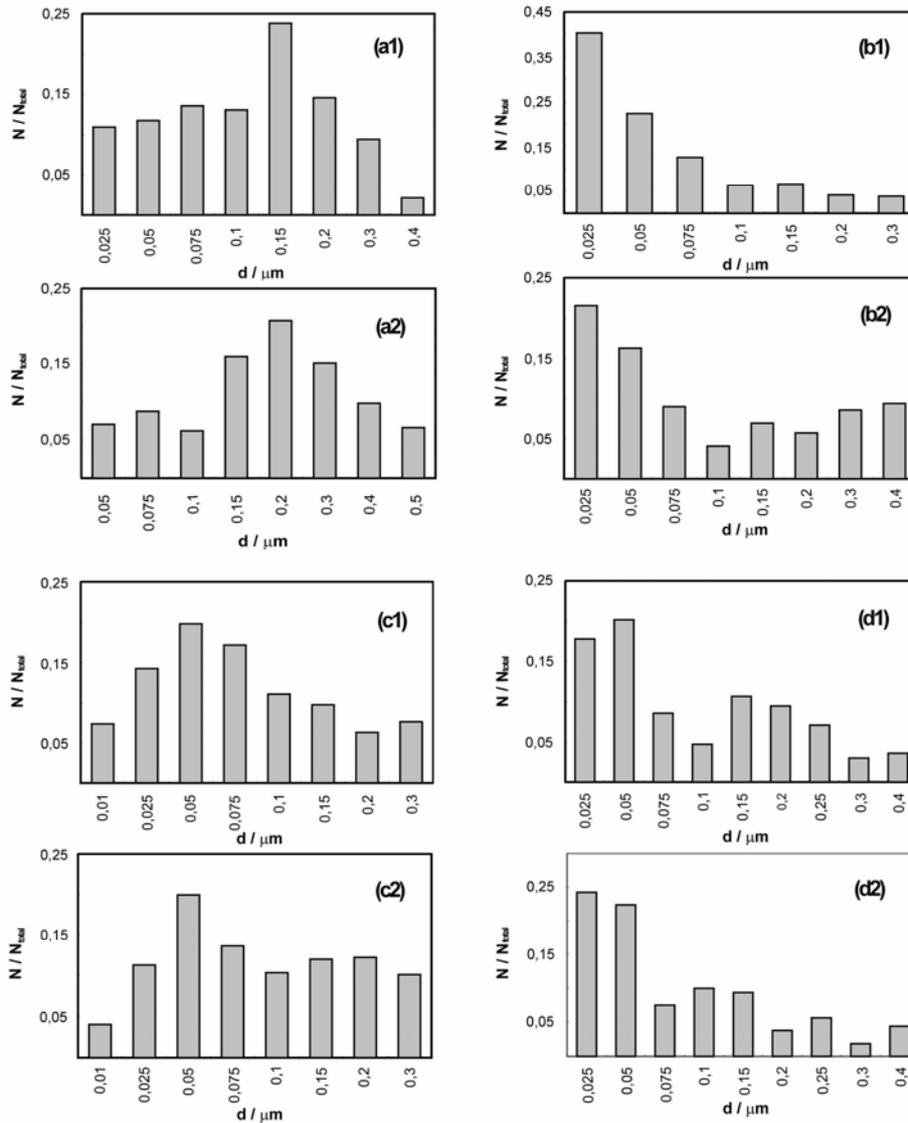


Figura 4.31 Histogramas de distribución de tamaños de partícula para los electrodos de la Fig. 4.30.  $N_{total}$  es igual a 470 (a1), 990 (a2), 250 (b1), 730 (b2), 380 (c1), 430 (c2), 180 (d1) y 340 (d2).

Se confirma de esta manera que la activación electroquímica tiene un gran efecto sobre el área superficial del catalizador.

La Fig. 4.30 muestra las imágenes SEM para los electrodepuestos de Pt sobre los diferentes tipos de materiales de carbono. En la columna de la izquierda se muestran los depósitos de Pt sobre los materiales sin oxidar y sobre la derecha los depósitos de Pt sobre los sustratos oxidados. En todos los materiales utilizados se

observó que la activación electroquímica produce un aumento en la cantidad de Pt depositado.

Sin embargo, el proceso de activación oxidativo no genera un efecto apreciable en el tamaño de las partículas (Fig. 4.31). En cambio genera una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños, es decir se observa una tendencia a obtener una distribución de tamaños de partícula más uniforme. En otras palabras, la mayoría de las partículas de Pt depositadas sobre los sustratos activados presentan diámetros promedio similares, contrariamente a lo que sucede en los sustratos sin oxidar en los cuales se obtiene una distribución de tamaños de partícula más variada y un corrimiento hacia tamaños de partículas más pequeños.

Un análisis más detallado de las imágenes SEM de los distintos electrodos muestra que las partículas de Pt presentan forma dendrítica con elevada rugosidad superficial y se encuentran uniformemente distribuidas sobre toda la superficie del sustrato. Por otro lado, en dos de los sustratos, GF-S2 y CFP, Figs. 4.30(b) y 4.30(d) respectivamente, se observa la presencia de aglomerados semiesféricos de tamaños comprendidos entre 200 y 400 nm. Las partículas de Pt depositadas sobre los sustratos oxidados presentan una morfología similar a la obtenida para los electrodos preparados con los sustratos sin oxidar por la aplicación pulsos de potencial [129].

Por otra parte, los tamaños de partícula de Pt observados por SEM pueden ser comparados con aquellos obtenidos por análisis de difracción de rayos X (XRD). Los electrodos utilizados para dicho análisis fueron preparados utilizando como sustrato GC-10 oxidado y sin oxidar. La elección de este sustrato se sustenta en base al límite de sensibilidad mínimo permitido por el equipo de XRD ( $> 5 \% w/w$ ).

Es decir, la cantidad de una sustancia en una mezcla debe ser superior a ese valor para obtener los picos característicos de difracción de un compuesto en una mezcla.

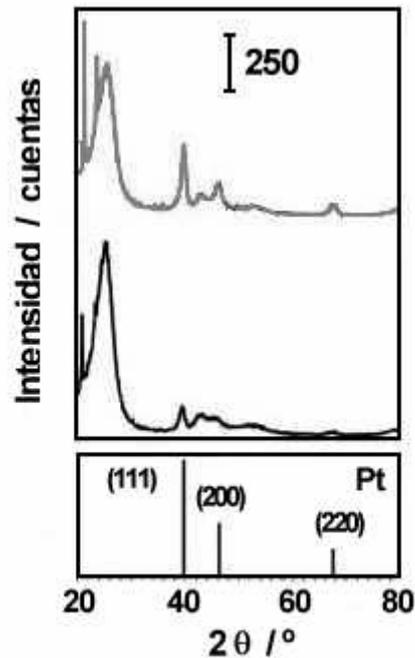


Figura 4.32 Espectros XRD para un electrodeposito de Pt sobre GC-10 ( — ) y GC-10<sub>ox</sub> ( - - ).

La Fig. 4.32 muestra los espectros XRD para un electrodo de Pt/GC-10 y para un electrodo de Pt/GC-10<sub>ox</sub>. En ambos espectros pueden identificarse los picos de difracción característicos para un electrodeposito de Pt policristalino sobre carbono [28,135]. A simple vista se observa que la única diferencia de los espectros para el sustrato oxidado y sin oxidar es la intensidad de las líneas de difracción, consecuencia de una mayor cantidad de Pt depositado sobre el sustrato oxidado en relación al sustrato sin oxidar. Un análisis más minucioso de los parámetros de difracción (Tabla 4.12) muestra un pequeño corrimiento hacia la izquierda en los picos de difracción correspondientes al electrodo preparado con el sustrato oxidado. Posiblemente este corrimiento en los picos de difracción sea consecuencia de la

interacción electrónica entre los grupos superficiales oxigenados y las partículas de Pt.

Asimismo, pueden observarse los picos correspondientes a la reflexión de las caras (111), (200) y (220) de la estructura fcc del Pt. Los valores del parámetro de red, correspondiente a la difracción del plano (220), resultan ser ligeramente más pequeños que aquellos determinados por otros autores [134,135], pero similares a los determinados por Aricó et al. [136], en ambos casos para Pt depositado sobre Vulcan® XC-72.

Tabla 4.12 Parámetros obtenidos de los espectros XRD de la Fig. 4.32 para los electrodepósitos de Pt sobre GC-10 y GC-10<sub>ox</sub>. a: constante de red; d: tamaño de partícula; D: dispersión.

| Electrodo              | a /<br>Å | 2θ <sub>max</sub> (220) | d /<br>nm | D    | S <sub>w</sub> /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> |
|------------------------|----------|-------------------------|-----------|------|--|
| Pt/GC-10               | 3,914    | 67,525                  | 8         | 0,14 | 35   |
| Pt/GC-10 <sub>ox</sub> | 3,919    | 67,472                  | 6         | 0,18 | 47   |

Los valores de diámetro de partícula pueden calcularse de manera aproximada utilizando la ecuación de Scherrer:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.64)$$

donde d esta dada en Å, k es un coeficiente que toma un valor de 0,9; λ es la longitud de onda del rayo X utilizado (1,54056 Å); β es el ancho del pico de difracción a media altura (rad) y θ es el ángulo en el valor máximo del pico (rad).

Por otro lado, se puede obtener una idea de la distribución relativa superficie/seno del material de los átomos de Pt en los catalizadores a partir de la siguiente ecuación [137,138]:

$$D = \frac{N_s}{N_t} = \frac{1,1}{d} \quad (4.65)$$



donde  $D$  es la dispersión,  $N_s$  es el número de partículas en la superficie de la partícula,  $N_t$  es el número total de átomos que forman la partícula y  $d$  es el tamaño promedio de la partícula en Å.

El área superficial específica por unidad de masa,  $S_w$ , puede ser calculada a partir del diámetro de partícula utilizando la siguiente ecuación:

$$S_w = \frac{6 \cdot 10^4}{\rho d} \quad (4.66)$$

donde  $\rho$  es la densidad del metal en  $\text{g cm}^{-3}$ . Los cálculos se realizan considerando partículas semiesféricas.

De la Tabla 4.12 puede observarse que los tamaños de partícula determinados a través del espectro XRD para los electrodos de Pt/GC-10 y Pt/GC-10<sub>ox</sub> no concuerdan con los valores medidos directamente de las imágenes SEM. Por lo tanto es factible que las partículas de tamaños entre 20 y 50 nm determinadas por SEM sean en realidad aglomerados de partículas de tamaños aún menores, 6 y 8 nm para Pt/GC-10<sub>ox</sub> y Pt/GC-10, respectivamente.

En la Tabla 4.12 también puede observarse que la dispersión y el área superficial másica para los electrodos oxidados son mayores que para los electrodos preparados a partir del sustrato sin oxidar.

## **4.7 Electrodeposición de Pt y Ru**

### **4.7.1 Electrodeposición sobre carbono vítreo (GC)**

#### **4.7.1.1 Deposición de Pt y Ru bajo control de la carga total aplicada a potencial constante**

En la Tabla 4.13 se muestra la composición atómica de los depósitos de Pt-Ru sobre GC determinados por EDX en función de la relación de las

concentraciones de ácido cloroplatínico y cloruro de rutenio en la solución de electrodeposición.

Tabla 4.13 Composición de los electrocatalizadores Pt-Ru depositados sobre GC.

| [H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ] : [RuCl <sub>3</sub> ] | % at. Ru | R    | S / cm <sup>2</sup> |                  |
|--|----------|------|---------------------|------------------|
|  |          |      | Redisolución de Cu  | Adsorción de H * |
| 1:0  | -        | 42,3 | 2,96                | 3,00             |
| 1:1  | 7        | 41,4 | 2,90                |                  |
| 1:2  | 14       | 40,9 | 2,86                |                  |
| 1:5  | 18       | 34,4 | 2,41                |                  |

\* Calculado de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.5.1.

La proporción de Ru depositada resulta ser más baja que la esperada, teniendo en cuenta que la relación molar entre las concentraciones de RuCl<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> es igual o mayor a 1. Una posible explicación para este fenómeno, es que en el potencial utilizado en este trabajo (-0,2 V) la deposición de Pt ocurre bajo control difusional [38] mientras que la deposición de Ru ocurre bajo condiciones de control mixto y por lo tanto la cantidad de metal depositado no es directamente proporcional a la concentración. Además, es posible que los átomos de hidrógeno adsorbidos en las nanopartículas de Pt bloqueen el acceso de los iones metálicos a la superficie del electrodo, afectando seriamente la deposición de los metales. Por otro lado, es conocido que en una capa plana de Ru la ionización de hidrógeno a -0,2 V es acompañada por la adsorción de agua sobre los átomos de Ru, pudiendo afectar la electrodeposición del metal [95,139,140].

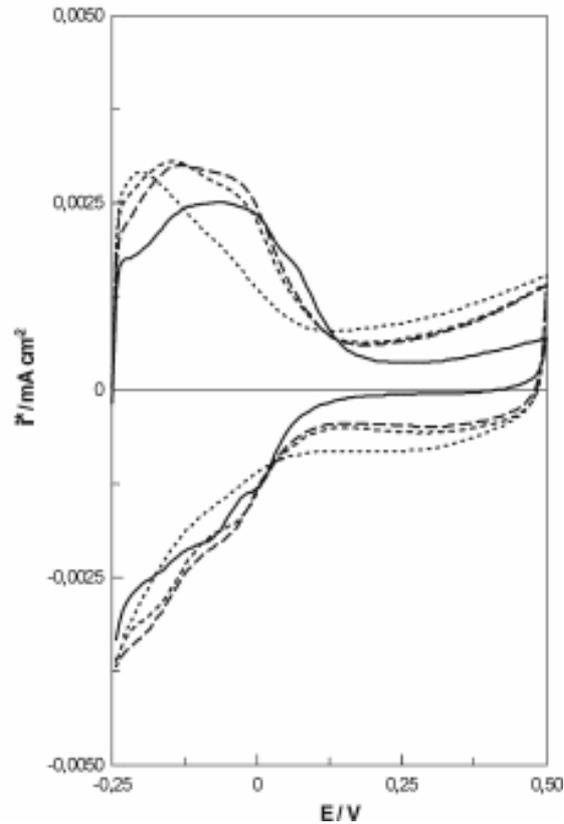


Figura 4.33 Voltamogramas cíclicos de los catalizadores Pt-Ru/GC en 0,5 M  $H_2SO_4$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Pt (—), 7 % at. Ru, (---), 14 % at. Ru (· · · · ·), 18 % at. Ru (· · · · ·).  $(dE / dt) = 50\text{ mV s}^{-1}$ .

La Figura 4.33 muestra los voltamogramas cíclicos en 0,5 M  $H_2SO_4$  para los catalizadores Pt-Ru/GC. El límite anódico de 0,5 V fue establecido para evitar la formación de óxidos irreversibles del Ru [105,106] y para minimizar el efecto del tratamiento electroquímico en la estructura del depósito. La desaparición de los picos de adsorción/desorción de hidrógeno con el aumento en el contenido de Ru, como así también el aumento en la corriente de la región de la doble capa electroquímica relacionados a la adsorción de especies oxigenadas sobre los átomos de Ru son fenómenos característicos de este tipo de sistemas [1,39,141-143].

Cuando el Ru es depositado junto con el Pt los rasgos característicos del Ru desaparecen luego de repetir varias veces el ciclado hasta dicho límite anódico.

Este efecto es generalmente atribuido a la disolución del rutenio [143,144]. Para evaluar la existencia o no de este efecto en los electrodos preparados por control de la carga aplicada a potencial constante se hicieron algunas experiencias utilizando como límite anódico 1 V. Se observó que el comportamiento de los electrodos no cambia durante la aplicación de varios ciclos sucesivos lo que es indicativo de la estabilidad del depósito bimetálico formado.

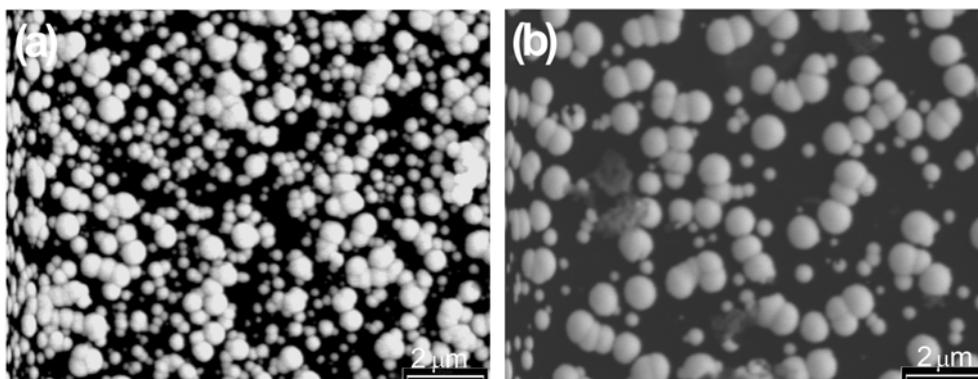


Figura 4.34 Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC comparando las partículas obtenidas usando diferentes concentraciones de ácido cloroplátnico y cloruro de rutenio.  $[H_2PtCl_6] / [RuCl_3] = 1:1$  (a),  $[H_2PtCl_6] / [RuCl_3] = 1:5$  (b).

Este comportamiento está asociado a la formación de aleaciones, en las cuales el Ru se encuentra disperso en la matriz de Pt manteniendo la estructura fcc característica de los cristales de Pt [49,145], lo que impide su disolución.

La Fig. 4.34 muestra las imágenes SEM correspondientes a los depósitos de Pt-Ru sobre carbono vítreo preparados utilizando soluciones de diferente relación de composición de Pt y Ru. Las partículas metálicas exhiben generalmente un tamaño uniforme y forma semiesférica, encontrándose regularmente distribuidas sobre la superficie del soporte carbonoso [37]. La codeposición de Ru modifica apreciablemente la morfología del depósito, y además produce un notorio aumento

en el tamaño de las partículas metálicas cuando se las compara con los depósitos de Pt obtenidos por el mismo método (Fig. 4.19). La desaparición del proceso de nucleación secundario observado en la deposición de Pt sobre GC es causado por la rápida adsorción de H<sub>2</sub>O u otras especies provenientes de la disociación del agua sobre los átomos superficiales de Ru [1,39,141-143] que se encuentran formando una aleación superficial con Pt, provocando el bloqueo de la superficie de las partículas metálicas e inhibiendo la formación de dendritas.

En la Tabla 4.13 puede observarse una disminución en el área superficial activa, S, a medida que aumenta la cantidad de Ru presente en el depósito metálico. Esta reducción en el valor de S esta asociada al aumento en el tamaño de las partículas a medida que aumenta el contenido de Ru en la aleación formada.

Debido al extenso tiempo de deposición, aproximadamente 60 minutos, las partículas tienden a coalescer y a solaparse unas con otras.

Las imágenes SEM muestran aglomerados metálicos con tamaños entre 200 y 500 nm, y entre 30 y 90 nm. Los aglomerados están en realidad constituidos por partículas mucho más pequeñas. El tamaño medio de estas partículas medido por XRD y AFM es de alrededor de 5-8 nm, en correspondencia con los tamaños de partícula medidos por Coutanceau et al. [33] para electrodos soportados de Pt-Ru preparados mediante pulsos galvanostáticos.

La técnica de análisis EDX fue utilizada para determinar la distribución espacial de Pt y Ru (Fig. 4.35). Ambos metales se encuentran ubicados en las mismas regiones sobre la superficie del sustrato. Este resultado puede ser correlacionado con los datos obtenidos por voltametría cíclica, los cuales indican que la fase metálica es principalmente una aleación de Pt y Ru.

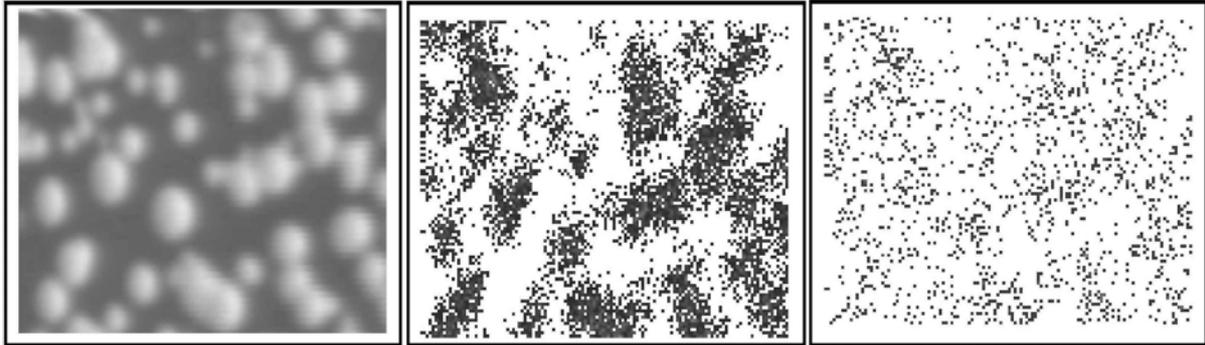


Figura 4.35 Imagen SEM de un depósito de Pt-Ru sobre GC (izquierda), mapeo semicuantitativo de Pt (centro), y mapeo semicuantitativo de Ru (derecha).

#### 4.7.1.2 Deposición de Pt y Ru mediante ciclos sucesivos de pulsos de potencial

##### 4.7.1.2.1 Electrodeposición y morfología de los depósitos

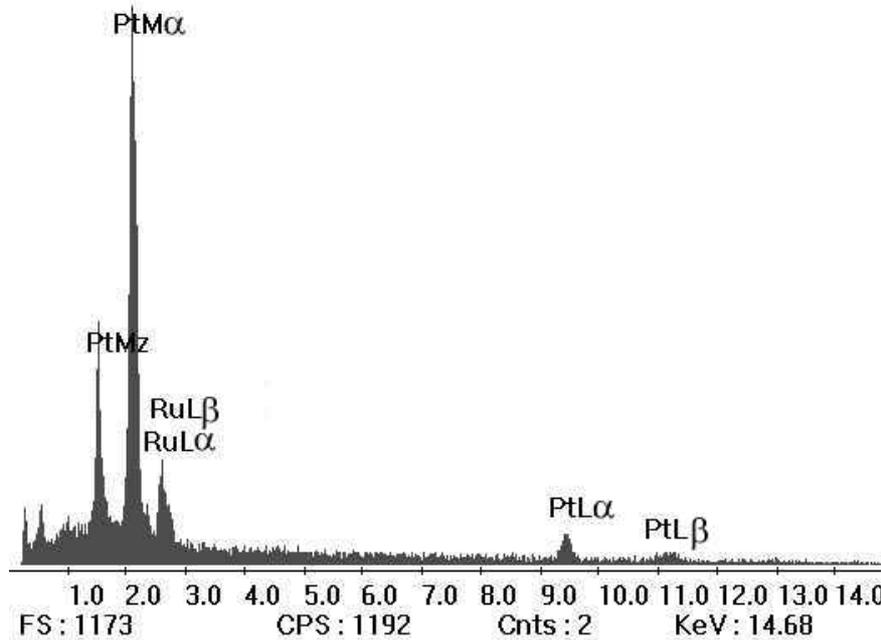


Figura 4.36 Espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC preparado por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

La composición atómica de los depósitos de Pt-Ru sobre GC fue determinada por EDX (Fig. 4.36). Un contenido de Ru entre 23 y 25 % at. fue determinado en todos los electrodos preparados. La cantidad de Ru depositado es menor a la esperada, teniendo en cuenta que la relación molar de las concentraciones de  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  es 1:1. La posible explicación a este fenómeno dada por Sieben et al. [49] se comentó anteriormente (p. 66). El acceso de los iones metálicos a la superficie del sustrato puede quedar limitado por la presencia de hidrógeno, no eliminado durante la aplicación del pulso anódico, adsorbido en la superficie de las partículas metálicas.

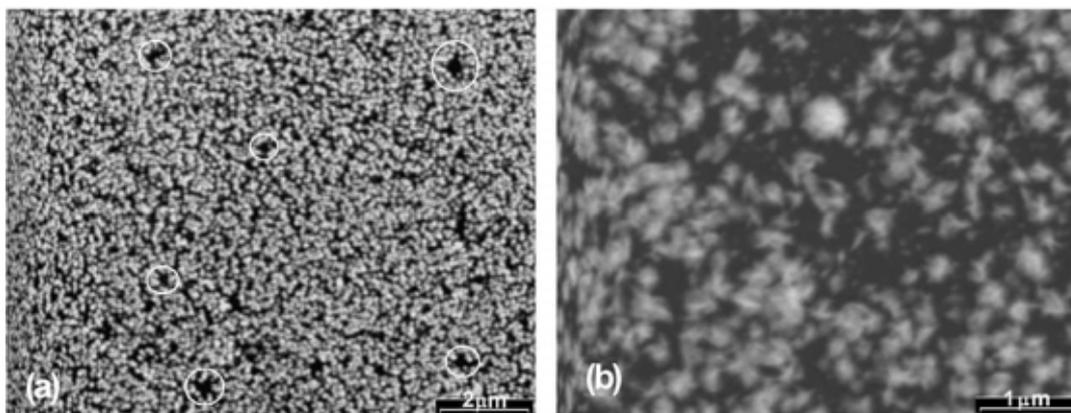


Figura 4.37 Imágenes SEM para un depósito de Pt-Ru sobre GC. Los círculos blancos indican los huecos creados por las burbujas de hidrógeno formadas durante los pulsos catódicos.

La Fig. 4.37 muestra las imágenes SEM de un depósito de Pt-Ru sobre GC. Generalmente, las partículas electrodepositadas exhiben tamaño uniforme, forma semiesférica y aparecen uniformemente distribuidas sobre toda la superficie del electrodo [37], sin embargo el método de electrodeposición utilizado aquí genera islas rugosas con dendritas incipientes. Asimismo, la codeposición de Ru no modifica apreciablemente la morfología de las partículas. Aunque las partículas

formadas tienden a coalescer y solaparse unas con otras, la existencia de partículas mucho más pequeñas indica que durante todo el proceso de electrodeposición se están formando nuevos núcleos. Inicialmente se forma una gran cantidad de núcleos en los defectos superficiales, permaneciendo atrapados e inmóviles. Los núcleos continúan creciendo mientras que nuevos núcleos se forman durante la aplicación de los sucesivos pulsos catódicos. No obstante, después de un cierto tiempo las fuerzas cohesivas de los átomos en las partículas resultan más fuertes que las fuerzas adhesivas al sustrato. Las partículas que se encontraban en defectos superficiales ahora se vuelven móviles desplazándose sobre la superficie del sustrato hasta encontrar otra partícula formando de esta forma un aglomerado. Como se explicó anteriormente, la morfología dendrítica de las partículas es el resultado de un proceso de deposición en las regiones donde la electrodeposición tiene lugar bajo control por transferencia de masa o control mixto. Este efecto acelera el crecimiento de las dendritas debido a la elevada velocidad de difusión de los iones metálicos en las puntas de las dendritas (similar al mecanismo de difusión en un microelectrodo) [98,99].

El área superficial activa promedio de los electrodos  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC$  medida por Cu-UPD fue de  $4,05 \text{ cm}^2$ , mientras que el factor de rugosidad calculado a partir de la Ec. 4.56 fue de 58.

Las imágenes SEM muestran aglomerados metálicos con tamaños de partícula comprendidos entre 50 y 200 nm. En realidad estos aglomerados de partículas están constituidos por partículas mucho más pequeñas. El tamaño medio de las partículas medido por XRD esta entre 5 y 8 nm.

La Fig. 4.37(a) muestra los huecos formados en la superficie del depósito como consecuencia de las burbujas de hidrógeno formadas durante los pulsos

catódicos y que no pudieron ser eliminadas durante la aplicación de los pulsos anódicos. A pesar de este fenómeno, la distribución de las partículas en todo el depósito de Pt-Ru resulta bastante homogénea.

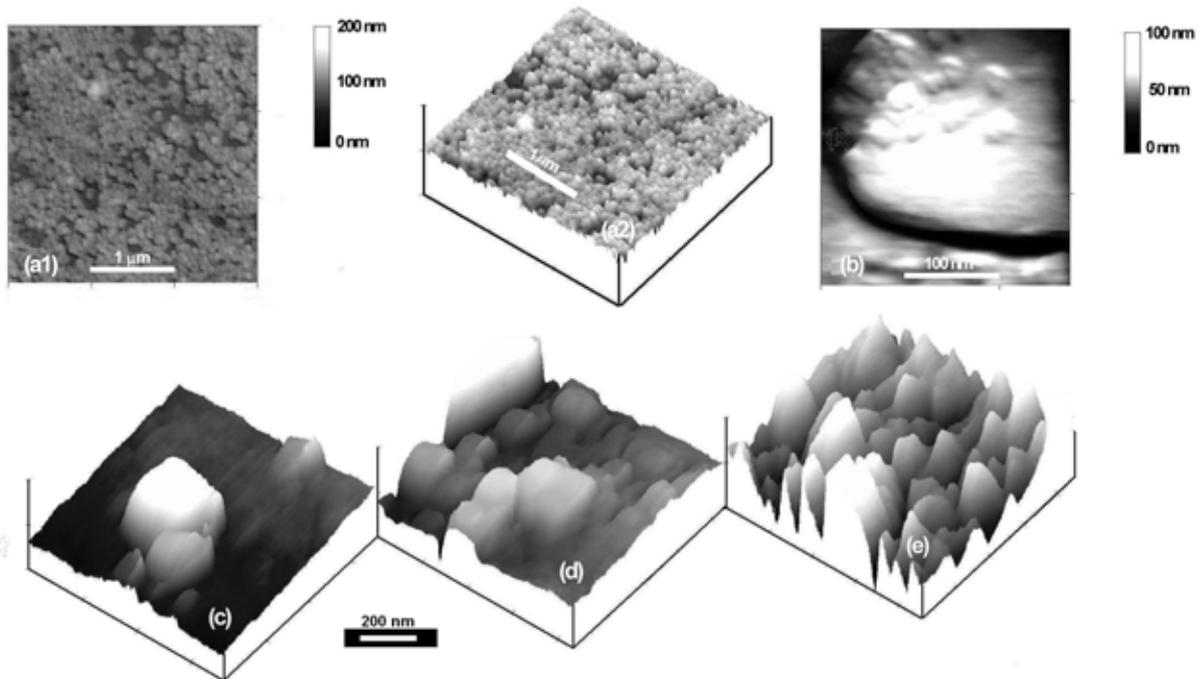


Figura 4.38 Imágenes AFM de un electrodo Pt-Ru/GC, (a1) y (a2) muestran una visión general del depósito, (b) rugosidad superficial, (c) tiempo de deposición 0,5 s, (d) tiempo de deposición 1 s, y (e) tiempo de deposición 5 s.

Las imágenes AFM de las Fig. 4.38(a1) y (a2) dan una visión general de un electrodo de Pt-Ru/GC. La superficie del sustrato se encuentra completamente cubierta por las partículas del catalizador bimetalico. Por otro lado, las partículas bimetalicas presentan una elevada rugosidad superficial como puede observarse en la Fig. 4.38(b).

Las Figuras 4.38(c), (d) y (e) muestran las imágenes AFM de electrodos GC para diferentes tiempos de duración de un pulso catódico, de forma tal de seguir el proceso de crecimiento de los aglomerados de partículas del catalizador bimetalico.

Inicialmente, puede observarse que algunas partículas con diámetros cercanos a 200 nm comienzan a formar aglomerados por coalescencia (Fig. 4.38(c)), seguidamente cuando transcurrió 1 s del pulso catódico puede observarse la presencia de algunos aglomerados de partículas sobre la superficie del sustrato (Fig. 4.38(d)), finalmente estos aglomerados coalescen dando lugar a la formación de una masa uniforme y altamente rugosa del catalizador bimetálico (Fig. 4.38(e)).

Si se realiza un análisis comparativo de los resultados obtenidos con los métodos de electrodeposición descritos hasta el momento, se observa que la electrodeposición por la aplicación de ciclos de pulsos de potencial permite obtener partículas de aleación Pt-Ru mucho más pequeñas que aquellas obtenidas por el método de control de la carga. Además, el depósito de Pt-Ru presenta una rugosidad superficial mayor que la obtenida por el método coulométrico, como también mayor área superficial activa. Asimismo, se reduce el tiempo del procedimiento de deposición a la mitad.

#### 4.7.1.2.2 Efecto de la adición de una película de Nafion® 117 sobre los electrodos Pt-Ru/GC

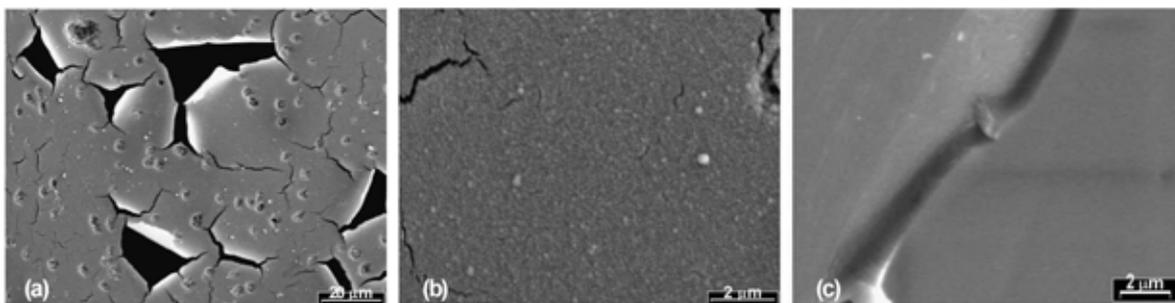


Figura 4.39 Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC mostrando las diferentes características de una película de Nafion® 117 de 0,85  $\mu\text{m}$ . 1000X (a), 10.000X (b) y corte transversal de la película (c).

Películas de Nafion® 117 de espesor variable fueron preparadas colocando diferentes cantidades de una solución alcohólica del ionómero (5 % w/v) sobre los electrodos Pt-Ru/GC. Seguidamente, los electrodos fueron dejados durante un día al aire antes de utilizar [146]. Algunas características y propiedades del polímero Nafion® 117 son enumeradas en el apéndice A5.

Tabla 4.14 Características de las películas de Nafion® 117.

| $V_{\text{Nafion}^{\circledR}} /$<br>$\mu\text{L}$ | $w^a /$<br>$\text{mg}$ | $(w / A_g) /$<br>$\text{mg cm}^{-2}$ | $l^b /$<br>$\mu\text{m}$ |
|--|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 1  | 0,044                  | 0,621                                | $0,85 \pm 0,30$          |
| 5  | 0,218                  | 3,107                                | $5,10 \pm 0,40$          |
| 10   | 0,435                  | 6,214                                | $9,72 \pm 0,43$          |

<sup>a</sup> Masa de la película de Nafion® 117. <sup>b</sup> Espesor de la película de Nafion® seca medido por SEM.

La morfología superficial de las películas de Nafion® 117 fueron estudiadas utilizando microscopía SEM. Algunas imágenes de los electrodos se muestran en la Fig. 4.39. Las características de las películas de Nafion® son detalladas en la Tabla 4.14, el espesor de las películas de Nafion aumenta entre un 15 y 20 % cuando el polímero se encuentra hidratado. Los agujeros, de características similares al papel quemado, observados en la Fig. 4.39(a), son producidos por el haz electrónico del microscopio SEM que destruye la delgada película del polímero conductor.

Además, la superficie de la película polimérica presenta una superficie agrietada con poros de gran tamaño. Estas grietas son consecuencia de la contracción volumétrica producida en la película después de la evaporación del agua que se encuentra ocluida dentro de la membrana.

No obstante, puede verse que la película polimérica es bastante lisa y plana (Fig. 4.39(b)). La Fig. 4.39(c) muestra el corte transversal de una película del ionómero conductor sobre un electrodo Pt-Ru/GC. Las imágenes SEM también muestran que la superficie del electrodo se encuentra completamente cubierta por el polímero conductor, no observándose la presencia de microporos.

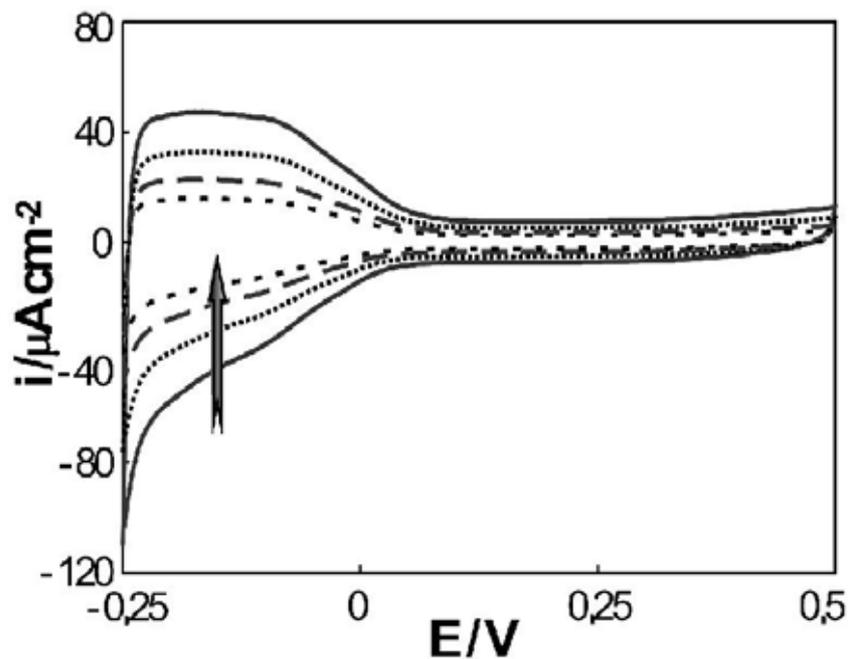


Figura 4.40 Voltamogramas cíclicos para los electrodos de Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sin Nafion® (—), 0.85 μm film (.....), 5.10 μm film (---), y 9.72 μm (- · -). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>.

La Fig. 4.40 muestra los voltamogramas cíclicos de los catalizadores de Pt-Ru/GC para diferentes espesores de la película de Nafion® 117. La desaparición de los picos correspondientes a la adsorción/desorción de hidrógeno y el aumento de la corriente en la región de la doble capa electroquímica están relacionados con la adsorción de especies oxigenadas sobre los átomos de Ru y son característicos del sistema Pt-Ru [1,39,141-143].

Además, en la Fig. 4.40 puede observarse una disminución de la corriente de adsorción de hidrógeno a medida que aumenta el espesor de la película polimérica. Cuando la membrana se encuentra completamente hidratada la migración de los protones a través de los canales existentes en el interior del polímero hacia la superficie del electrodo es producido vía las moléculas de agua (como aglomerados del tipo  $[H_5O_2]^+$  y  $[H_9O_4]^+$ ) que se fijan a la membrana vía otras moléculas de agua que están ligadas por enlaces puente hidrógeno débiles [147]. Sin embargo, el bloqueo parcial de algunos sitios superficiales activos por la formación de dominios hidrofóbicos impide que los protones puedan acceder a la superficie del electrodo. Este bloqueo produce un ligero aumento de la polarización por transferencia de masa [148,149], similar al observado en un electrodo plano de Pt policristalino [150,151].

#### 4.7.2 Electrodeposición de Pt y Ru sobre materiales de fibras de carbono

##### 4.7.2.1 Deposición de Pt y Ru por ciclos sucesivos de pulsos de potencial

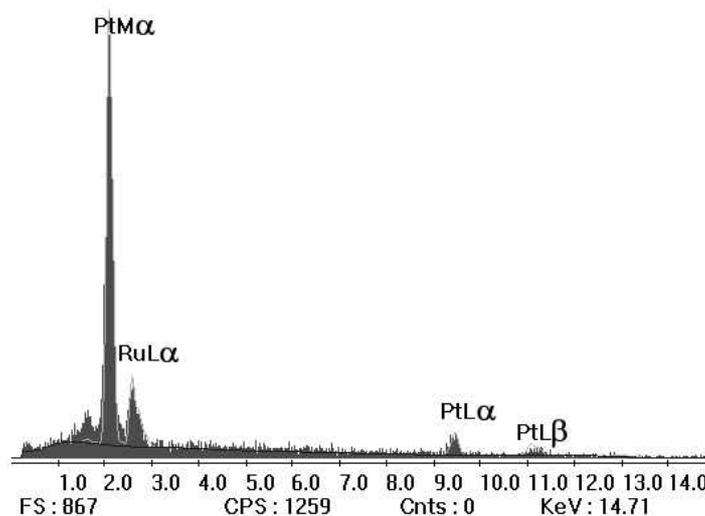


Figura 4.41 Espectro EDX de un electrodo Pt-Ru/GC-10 preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

La Fig. 4.41 muestra el espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC-10 sintetizado por la aplicación de ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

Todos los electrodos preparados, mostraron tener un contenido de Ru de ~25 % at., es decir la composición del catalizador no depende de la naturaleza del sustrato.

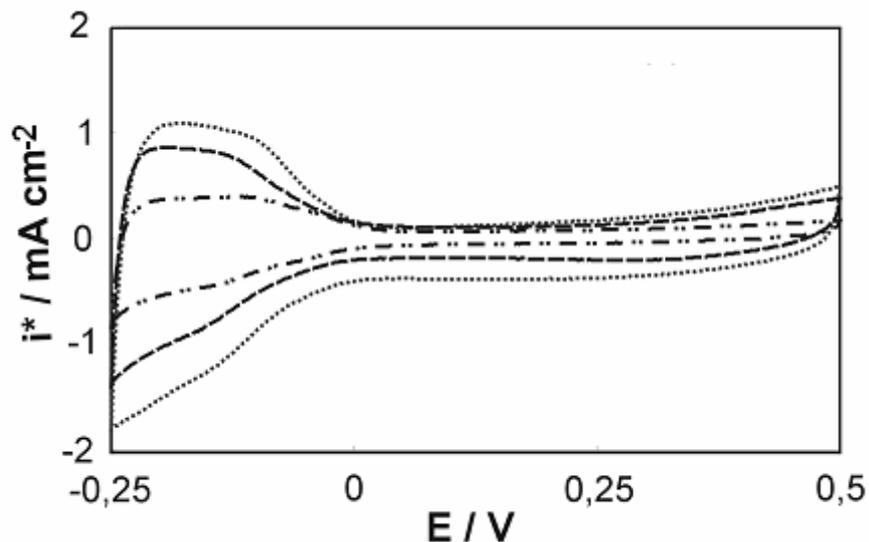


Figura 4.42 Voltamogramas cíclicos de los catalizadores  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/C$  en una solución 0,5 M  $H_2SO_4$ , a temperatura ambiente.  $(dE/dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . (.....) GC-10, GF-S2 (-.-.-), y CFP (---).

La Fig. 4.42 muestra los voltamogramas cíclicos en una solución de  $H_2SO_4$  para los electrodos preparados utilizando los diferentes materiales de fibras de grafito. La desaparición de los picos de adsorción/desorción de hidrógeno y el aumento del espesor de la doble capa electroquímica son característicos de la presencia de Ru en el depósito como fue observado para los electrodos Pt-Ru/GC [1,39].

Por otro lado, los perfiles potenciodinámicos muestran la existencia de diferencias significativas en las densidades de corriente para los diferentes tipos de

electrodos, este comportamiento puede ser relacionado, cualitativamente, con la variación en el área superficial activa de los catalizadores para los diferentes materiales de fibras de carbono.

La Tabla 4.15 muestra los valores de S para los catalizadores bimetálicos Pt-Ru depositados sobre los diferentes materiales compuestos por fibras de grafito. La tabla muestra que el electrodo  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10$  presenta el mayor valor de S, seguido por el electrodo  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GF-S2$  y  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/CFP$  respectivamente.

Tabla 4.15 Área superficial activa de los electrodos Pt-Ru preparados utilizando diferentes materiales de fibras de grafito. Para comparar se han colocado los datos de S para electrodos de Pt.

| Catalizador Pt-Ru<br>soportado sobre: | $Q_{\text{redisol. Cu}}$ /<br>mC | S /<br>cm <sup>2</sup> | S* /<br>cm <sup>2</sup> | $d_{(\text{SEM})}$ /<br>nm |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
| GC-10                                 | 56,2                             | 133,86                 | 124,38                  | 25-50                      |
| GF-S2                                 | 40,1                             | 95,38                  | 56,67                   | 25-50                      |
| CFP                                   | 32,2                             | 76,55                  | 24,05                   | 25-50                      |

\* Para electrodos de Pt

Como se dijo anteriormente, el comportamiento observado, puede ser explicado en función de las propiedades superficiales de los diferentes materiales, y a una limitación en la distribución de corriente debido a la geometría particular de cada uno de los materiales (ver Fig. 3.7(d),(e) y (f)).

El área superficial activa, S, de todos los electrodos bimetálicos preparados por la aplicación de ciclos de pulsos de potencial es superior al de los electrodos de Pt. En principio, la diferencia existente entre el área superficial activa de electrodos de Pt y Pt-Ru se podría asociar a la contribución del Ru al valor de S. Sin embargo, esta diferencia es muy diferente a la esperada, por lo que deben buscarse otras causas que permitan explicar este comportamiento.

El comportamiento observado si puede ser explicado considerando una distribución más homogénea de las partículas bimetálicas sobre la superficie del sustrato y el aumento de la rugosidad superficial de los depósitos (Fig. 4.43).

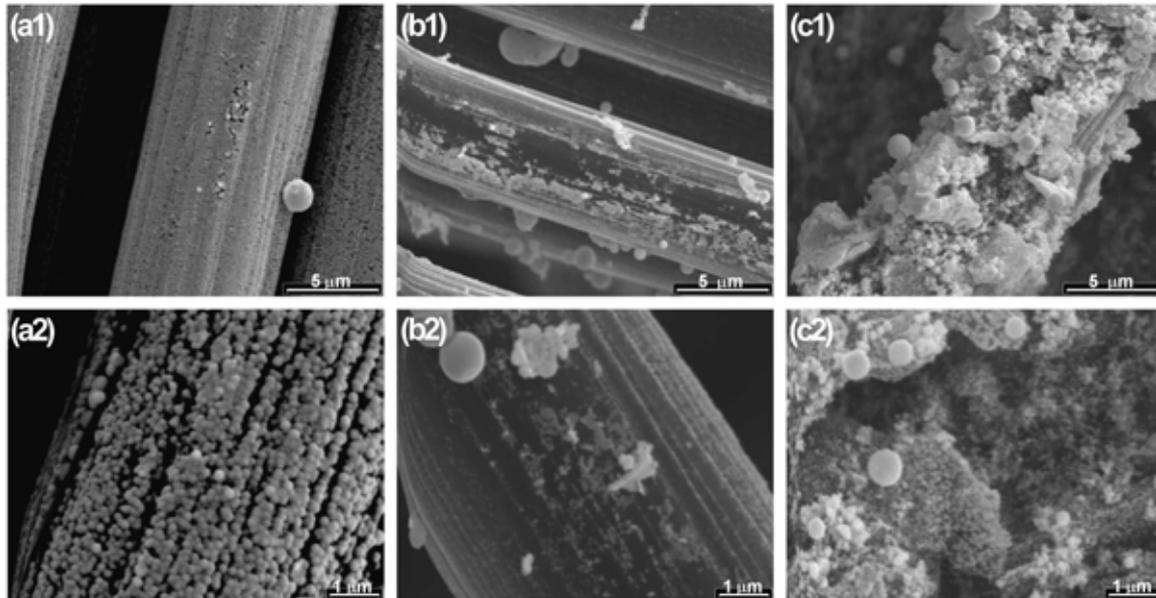


Figura 4.43 Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru preparados por la aplicación de ciclos sucesivos de pulsos de potencial. GC-10 (a), GF-S2 (b), y CFP (c).

La Fig. 4.43 muestra las imágenes SEM correspondientes a los electrodepositos de Pt-Ru sobre los diferentes materiales de fibras de grafito. La mayoría de las partículas en todos los electrodos presentan tamaños comprendidos entre 25 y 50 nm, aunque en las imágenes SEM de los depósitos de Pt-Ru correspondientes a los electrodos GF-S2 y CFP puede observarse la presencia de aglomerados con tamaños superiores a los 300 nm.

Lo que si cabe destacar, es la distribución variable de las partículas sobre los diferentes tipos de materiales de fibras de grafito. Puede observarse que en el electrodo GC-10 las partículas metálicas se encuentran homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie de las fibras y en todo el material, mientras que

en el caso del electrodo GF-S2 las partículas metálicas no se encuentran homogéneamente distribuidas sobre todo el material y además existen algunas fibras que presentan una escasa población de partículas de Pt-Ru. Por otro lado, los electrodos CFP muestran la presencia de un depósito masivo sobre la superficie de las fibras, observándose varias capas de partículas metálicas formando una especie de “cáscara” que recubre las fibras del material. De la misma forma que en caso del electrodo GF-S2 también se observaron fibras del material escasamente pobladas por las partículas metálicas aunque, comparativamente este efecto es mucho menor.

Las partículas del catalizador presentan una morfología semiesférica con una alta rugosidad superficial. La deposición simultánea de Pt y Ru inhibe la formación de estructuras dendríticas. Como se dijo anteriormente, este efecto puede estar asociado a la adsorción de agua o grupos hidroxilados sobre los átomos de Ru [1,39,141-143].

La Fig. 4.44 muestra los espectros XRD para catalizadores de Pt y Pt-Ru soportados sobre GC-10. En el espectro XRD correspondiente al electrocatalizador bimetalico se encuentran ausentes los picos característicos de la difracción de Ru, mientras que los picos característicos de la difracción de Pt se encuentran ligeramente desplazados hacia la izquierda si se los compara con los picos de difracción del electrodo de Pt/GC-10, por efecto de la formación de una aleación entre Pt y Ru. Por otro lado, no se detectó la presencia de óxidos amorfos de Ru,  $RuO_xH_y$ , indicando un alto grado de aleación entre los metales [134].

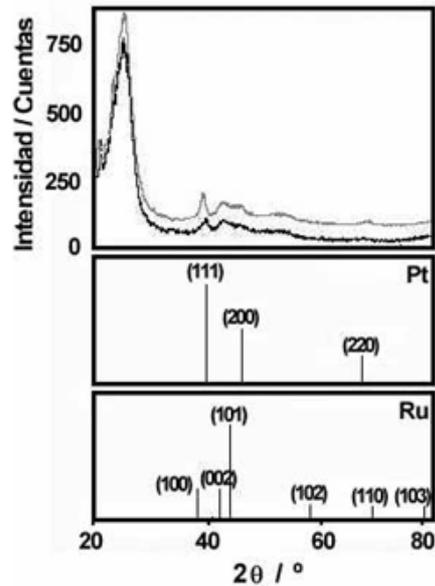


Figura 4.44 Espectros XRD para electrodos de Pt ( — ) y Pt-Ru ( — ) soportados sobre GC-10.

No obstante, un gran número de autores [139,145,152-154] concuerdan que sobre la superficie de los electrodos bimetalicos de Pt-Ru se forman óxidos de Ru, donde el Ru se encuentra en estado de oxidación +IV formando compuestos como  $\text{RuO}_2$  y  $\text{RuO}_x\text{H}_y$ . Por estudios de XPS también ha sido posible observar la presencia de óxidos superficiales de Pt, donde el Pt presenta estados de oxidación +II y +IV. Sin embargo, estos resultados han sido obtenidos con electrodos preparados con métodos químicos. Por otro lado, Cattaneo et al. [155] no evidenciaron la presencia de óxidos de Pt pero si la presencia de pequeñas cantidades de óxidos de Ru cuando estudiaron catalizadores bimetalicos preparados utilizando técnicas electroquímicas, es decir la mayoría de la superficie del catalizador se encontraba en estado metálico.

Los resultados de XRD presentados en la Tabla 4.16 muestran que el parámetro de red,  $a$ , cambia desde 3,932 para Pt a 3,905 para  $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}$ . Además, puede observarse que el tamaño de las partículas medido por XRD disminuye desde 7 a 4 nm cuando se encuentra presente el Ru. La dispersión superficial y el

área superficial por unidad de masa ( $S_w$ ) aumentan para el catalizador bimetálico en relación con el catalizador de Pt.

Tabla 4.16 Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10 y Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC-10.

| Electrodo                                    | 2θ      | 2θ <sub>max</sub> | d <sup>a</sup> (XRD) /<br>nm | d(SEM) /<br>nm | D <sup>b</sup> | S <sup>c</sup> <sub>w</sub> /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | a /<br>Å | ρ <sup>d</sup> /<br>g cm <sup>-3</sup> |
|--|---------|-------------------|------------------------------|----------------|----------------|---|----------|--|
|  | Pt(220) |                   |                              |                |                |   |          |  |
| Pt/GC-10                                     | 67,396  | 67,325            | 7                            | 50             | 0,16           | 40  | 3,932    | 21,40                                  |
| Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10 | 67,113  | 67,113            | 4                            | 25-50          | 0,28           | 70  | 3,905    | 18,87                                  |

<sup>a</sup> Ec. 4.67. <sup>b</sup> Ec. 4.68. <sup>c</sup> Ec. 4.69. <sup>d</sup>  $\rho = X_{Pt} \cdot M_{Pt} + X_{Ru} \cdot M_{Ru}$

Los tamaños de partícula determinados por XRD indican que las partículas determinadas por microscopía SEM son en realidad aglomerados de partículas de menor tamaño, como se indicó en secciones anteriores.

#### 4.7.2.2 Deposición potencioestática de Pt y Ru: método de doble pulso

Los voltamogramas cíclicos en medio ácido para los diferentes electrodos (no mostrados) presentaron características similares a las obtenidas con los electrodos preparados por la aplicación de ciclos de pulsos sucesivos de potencial (Fig. 4.42).

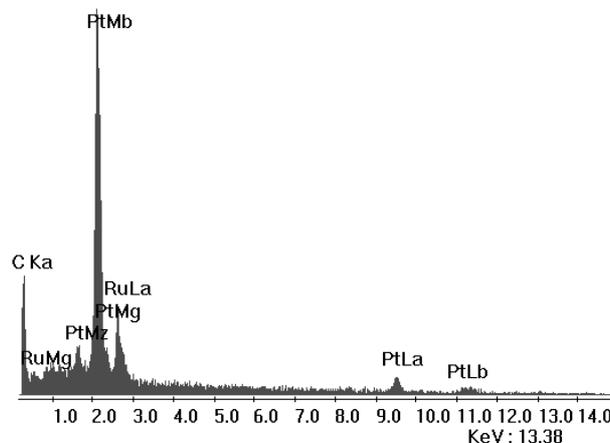


Figura 4.45 Espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC-10 sintetizado utilizando el método de doble pulso de potenciales.  $E_1 = -0,5$  V,  $t_1 = 5$  s;  $E_2 = -0,2$  V  $t_2 = 300$  s.

La Fig. 4.45 muestra el espectro EDX para un electrodo Pt-Ru/GC-10 sintetizado por la aplicación de ciclos de pulsos sucesivos de potencial. Todos los electrodos, mostraron tener un contenido de Ru de ~25 % at., no observándose la influencia del soporte en la composición atómica de los metales depositados.

La Tabla 4.17 muestra los valores de S para los electrodos preparados utilizando los diferentes materiales de fibras de carbono como soporte. Puede observarse que el aumento en el tiempo de duración del segundo pulso produce en todos los casos un aumento en el área superficial activa de los electrodos. Asimismo, puede observarse que el mayor aumento en S se observa entre 60 y 300 s, mientras que para tiempos mayores el aumento en S no es tan pronunciado, posiblemente debido a la formación de aglomerados de partículas.

Tabla 4.17 Área superficial activa y tamaño de partícula para un catalizador  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}$  soportado sobre distintos materiales de fibras de grafito.

| Electrodo | $t_1 /$<br>s | $t_2 /$<br>s | $d_{(SEM)} /$<br>nm | S /<br>$cm^2$ |
|-----------|--------------|--------------|---------------------|---------------|
| GC-10     | 5            | 60           | 70                  | 24,42         |
|           | 5            | 300          |                     | 30,25         |
|           | 5            | 600          |                     | 42,71         |
| GF-S2     | 5            | 60           | 70                  | 9,62          |
|           | 5            | 300          |                     | 28,86         |
|           | 5            | 600          |                     | 36,38         |
| CFP       | 5            | 60           | 100                 | 5,40          |
|           | 5            | 300          |                     | 9,35          |
|           | 5            | 600          |                     | 15,33         |

Los electrodos de Pt-Ru con GC-10 como sustrato son los que presentan la mayor área superficial activa, seguido por los electrodos con GF-S2 y CFP respectivamente. Como fue explicado anteriormente, la facilidad o dificultad de los

metales a electrodepositarse sobre los diferentes materiales carbonosos esta relacionada con la diferencia existente en el área real de los sustratos por unidad de área geométrica, las características superficiales de dichos materiales y con la distribución de corriente por efecto de su estructura macroscópica, es decir del entrelazado entre las fibras del material. Los tamaños de partículas determinados a partir de las imágenes SEM varían entre 50 y 70 nm, para los depósitos de Pt-Ru obtenidos durante el segundo escalón de potencial de 300 s.

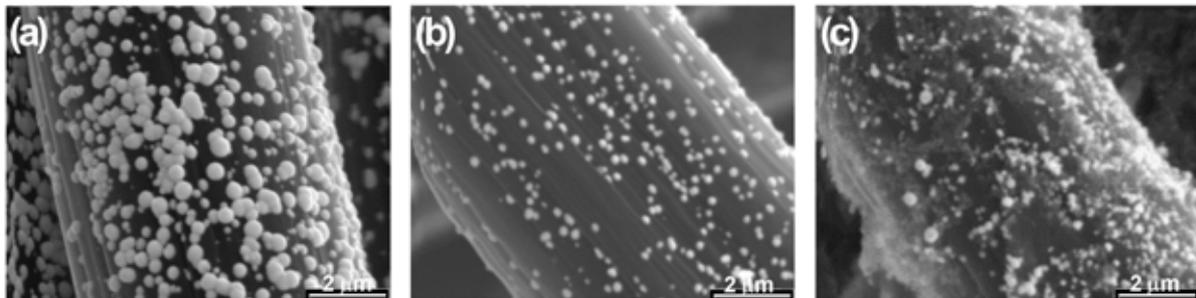


Figura 4.46 Imágenes SEM mostrando los depósitos de  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}$  preparados por el método del doble pulso potencioestático sobre los diferentes materiales de fibras de carbono. GC-10 (a), GF-S2 (b), y CFP (c).  $E_1 = -0,5$  V,  $t_1 = 5$  s;  $E_2 = -0,2$  V  $t_2 = 300$  s.

La Fig. 4.46 muestra las imágenes SEM para los electrocatalizadores Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de grafito. En todos los depósitos las partículas presentan formas semiesféricas con alta rugosidad superficial. El depósito de Pt-Ru sobre GC-10 presenta una distribución homogénea de las partículas sobre todas las fibras del material. Asimismo, puede observarse el comienzo de la formación de aglomerados producidos por la coalescencia de partículas pequeñas. No obstante, el depósito de Pt-Ru sobre GF-S2 se encuentra homogéneamente distribuido, aunque el cubrimiento de las fibras del material con las cristalitas metálicas es mucho menor, observándose la presencia de fibras con escasa o nula

población. Por otro lado, el depósito de Pt-Ru sobre CFP presenta una distribución de partículas mucho menos homogénea, observándose también la presencia de fibras con escasa población de cristalitas metálicas.

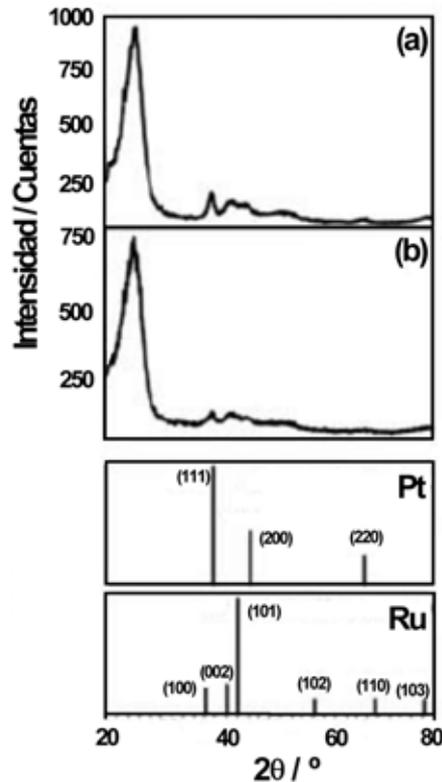


Figura 4.47 Espectros XRD para electrocatalizadores soportados sobre GC. Pt (a),  $Pt_{0.75}Ru_{0.25}$  (b).

La Fig. 4.47 muestra los espectros XRD para un electrodo  $Pt_{0.75}Ru_{0.25}/GC-10$  y para un electrodo Pt/GC-10, mientras que en la Tabla 4.18 se muestran los parámetros determinados a partir de dichos espectros. El tamaño de partícula es de 4 nm, lo que sugiere que las partículas determinadas por SEM son en realidad aglomerados de partículas formados por cristalitas de menor tamaño. Asimismo, puede observarse un desplazamiento hacia la izquierda de los picos correspondientes a la difracción de Pt para el electrodo de Pt-Ru en relación al electrodo de Pt, lo que indica la formación de una aleación entre Pt y Ru. De la

misma forma la ausencia de los picos correspondientes a la difracción de las partículas de Ru es otro indicio de la formación de una solución sólida entre los dos metales.

Tabla 4.18 Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10 y Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC-10.

| Electrodo                                    | 2θ      | 2θ <sub>max</sub> | d <sup>a</sup> (XRD) /<br>nm | d(SEM) /<br>nm | D <sup>b</sup> | S <sup>c</sup> <sub>w</sub> /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | a /<br>Å | ρ <sup>d</sup> /<br>g cm <sup>-3</sup> |
|--|---------|-------------------|------------------------------|----------------|----------------|---|----------|--|
|  | Pt(220) |                   |                              |                |                |   |          |  |
| Pt/GC-10                                     | 67,596  | 67,525            | 8                            | 50             | 0,14           | 35  | 3,922    | 21,40                                  |
| Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10 | 67,513  | 67,513            | 5                            | 70             | 0,22           | 63  | 3,918    | 18,87                                  |

<sup>a</sup> Ec. 4.67. <sup>b</sup> Ec. 4.68. <sup>c</sup> Ec. 4.69. <sup>d</sup>  $\rho = X_{Pt} \cdot M_{Pt} + X_{Ru} \cdot M_{Ru}$

Si se realiza un análisis comparativo de la electrodeposición simultánea de Pt y Ru sobre electrodos compuestos de fibras de grafito por la aplicación de ciclos de pulsos sucesivos de potencial y por la aplicación de un doble pulso, podemos observar que el valor de S de los electrodos preparados por el primer método es superior al del segundo método. Además, el tamaño de las partículas obtenidas es menor consiguiéndose además mayor grado de dispersión de las cristalitas sobre el soporte. La diferencia entre los dos métodos radica principalmente en el hecho de que para el primer método los núcleos de las partículas metálicas se forman durante la aplicación de los pulsos catódicos, en cambio cuando se utiliza el segundo método, los núcleos metálicos sólo se forman durante el transcurso del primer escalón de potencial, mientras que durante el segundo escalón de potencial se produce el crecimiento de núcleos formados en la superficie.

### 4.7.3 Electrodeposición de Pt y Ru sobre sustratos activados

La Fig. 4.48 muestra los voltamogramas cíclicos en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para los electrodos de Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de carbono que han sido sometidos al procedimiento de activación electroquímica.

Un incremento evidente de la corriente es observado cuando se comparan los electrodos preparados utilizando los sustratos oxidados con respecto a aquéllos que han sido preparados con sustratos sin activar.

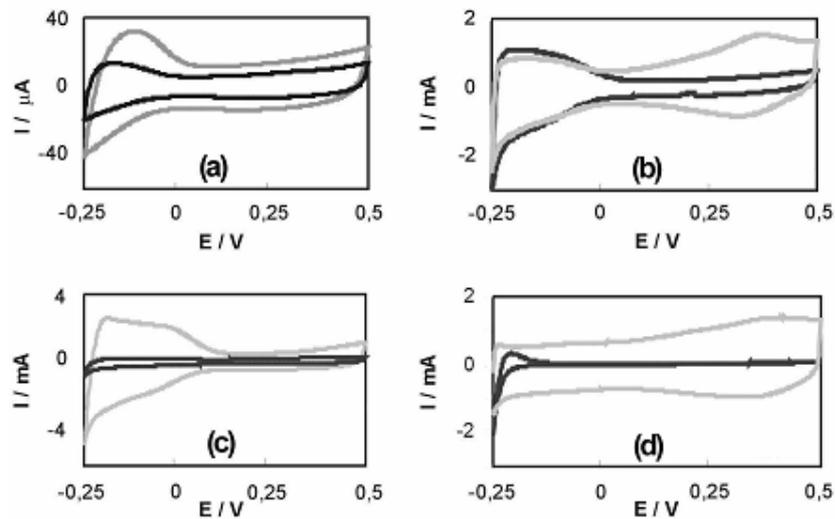


Figura 4.48 Voltamogramas cíclicos en 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente para electrocatalizadores Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de carbono. GC (a), GC-10 (b), GF-S2 (c), y CFP (d). ( $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ). Sustrato sin oxidar (—), sustrato oxidado (---).

Este comportamiento puede ser asociado a la densidad y al tipo de los grupos oxigenados presentes en la superficie de los materiales desarrollados por el tratamiento oxidativo. Una consecuencia de la oxidación electroquímica de un sustrato carbonoso en una solución de sulfatos es la formación de una gran cantidad de sitios con grupos funcionales oxigenados. Este efecto puede ser explicado debido a la penetración del anión a través de las capas gráficas y a la

reacción química que puede dar lugar a la formación de compuestos de intercalación, aumento de la rugosidad por ruptura de las capas gráficas y aumento de los átomos en planos de borde [147,156].

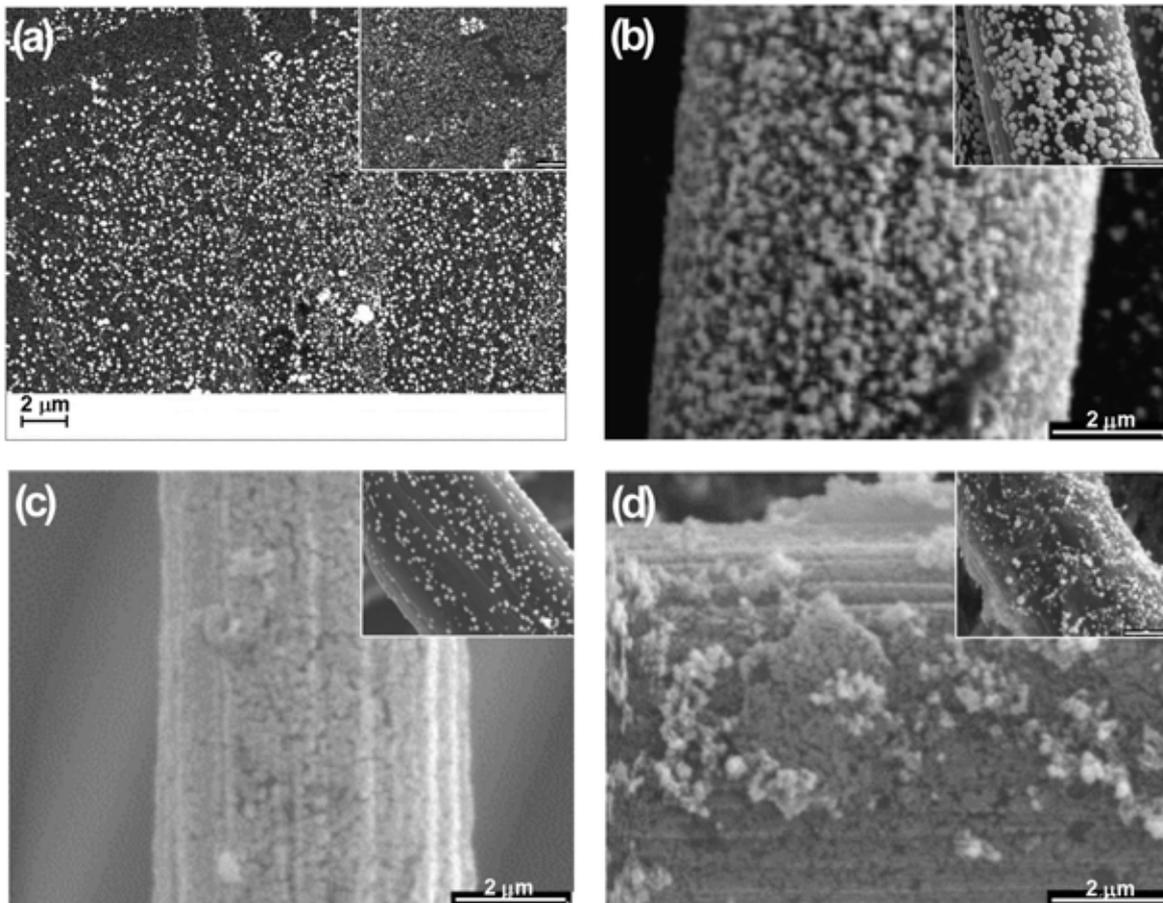


Figura 4.49 Imágenes SEM mostrando los electrodepositos de Pt-Ru sobre los distintos materiales de carbono activados.  $GC_{ox}$  (a),  $GC-10_{ox}$  (b),  $GF-S2_{ox}$  (c), y  $CFP_{ox}$  (d). Las imágenes insertadas en el borde superior derecho corresponden a depósitos de Pt-Ru sobre los sustratos sin oxidar.

La elevada rugosidad superficial producida por este proceso causa el aumento de la corriente de la doble capa electroquímica. En los voltamogramas correspondientes a los sustratos altamente oxidados pueden observarse los picos correspondientes a la cupla redox quinona/hidroquinona a aproximadamente 0,4 V

[57,152,153,157-159], además de los picos correspondientes a la reacción de adsorción/desorción de hidrógeno sobre los átomos de Pt.

La Fig. 4.49 muestra las imágenes SEM de los electrodepositos de Pt-Ru sobre los diferentes tipos de materiales de carbono. La composición de los depósitos bimetálicos Pt-Ru, determinada por EDX, dio valores entre 20 y 25 % at. Ru. El tamaño de las partículas bimetálicas del depósito depende del pretratamiento y del tipo de sustrato. Las cristalitas son más pequeñas y se encuentran más uniformemente distribuidas cuando los electrodos de GC, GC-10 y GF-S2 han sido previamente oxidados. En contraste, cuando se utiliza CFP como material electródico se obtienen partículas irregulares y más grandes, dando lugar a la formación de un depósito de los metales catalizadores en múltiples capas. La oxidación de los sustratos carbonosos genera una alta densidad de sitios superficiales activos que sirven como sitios de anclaje para las partículas metálicas y además modifican la interacción entre las partículas del catalizador y el sustrato. Esta interacción entre catalizador/sustrato puede ser asociada con la diferencia en la función trabajo entre el metal y el material soporte [157]. Las partículas metálicas depositadas sobre los sustratos oxidados presentan formas irregulares mientras que las depositadas sobre los sustratos sin oxidar son semiesféricas.

La Tabla 4.19 muestra el área superficial activa para los electrodos de Pt-Ru soportados sobre los materiales compuestos de fibras de grafito. S aumenta para todos los electrodos cuando aumenta la duración del segundo pulso. Los electrodos Pt-Ru/GC-10<sub>OX</sub> presentan los valores más grandes de S, seguidos por los electrodos de Pt-Ru/GF-S2<sub>OX</sub> y Pt-Ru/CFP<sub>OX</sub>, respectivamente.

El proceso de activación superficial de los materiales de carbono ejerce una importante influencia en el área superficial activa de los electrocatalizadores de Pt-

Ru, por ejemplo para los electrocatalizadores preparados sobre GC-10 por la aplicación de un pulso de 300 s de duración el valor de S pasa de 30 a 90 cm<sup>2</sup> (Fig. 4.50). El mismo comportamiento es observado para GF-S2 y CFP.

Tabla 4.19 Área superficial activa y diámetro medio de partícula para los electrodepositos de Pt-Ru sobre sustratos de carbono activados.

| Electrodo           | t <sub>1</sub> / s | t <sub>2</sub> / s | d <sub>(SEM)</sub> / nm | S / cm <sup>2</sup> |
|---------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|
| GC-10 <sub>ox</sub> | 5                  | 60                 |                         | 45,48               |
|                     | 5                  | 300                | 50                      | 92,62               |
|                     | 5                  | 600                |                         | 100,33              |
| GF-S2 <sub>ox</sub> | 5                  | 60                 |                         | 20,35               |
|                     | 5                  | 300                | 50                      | 29,33               |
|                     | 5                  | 600                |                         | 43,67               |
| CFP <sub>ox</sub>   | 5                  | 60                 |                         | 7,91                |
|                     | 5                  | 300                | 70                      | 13,28               |
|                     | 5                  | 600                |                         | 23,68               |

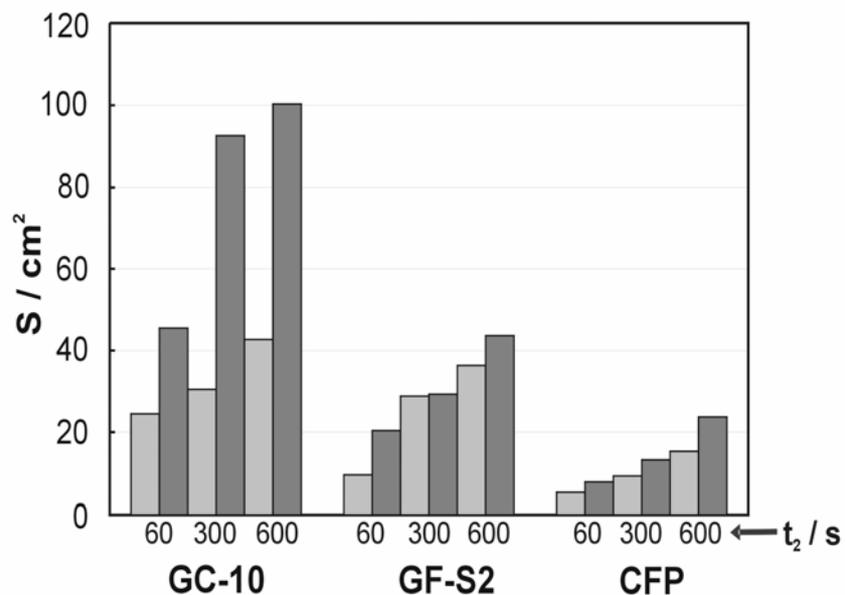


Figura 4.50 Área superficial activa de todos los electrocatalizadores de Pt-Ru depositados sobre GC-10, GF-S2 y CFP para diferentes tiempos t<sub>2</sub>. Sustratos sin oxidar (■), y sustratos oxidados (■).

El pretratamiento anódico influye positivamente no sólo en el área superficial activa sino también en la distribución de partículas probablemente como consecuencia del aumento de la hidrofiliidad de los materiales y de la generación de sitios energéticamente más favorables para la nucleación de los metales. Una característica interesante que puede observarse en la Fig. 4.50 es que cuando se utiliza GC-10 como sustrato la activación superficial tiene un gran efecto en la deposición de los catalizadores, mientras que para GF-S2 y CFP es mucho menor. Este comportamiento puede ser relacionado con las propiedades superficiales propias de cada material como consecuencia de su manufacturación, tal como se indicó en el desarrollo del capítulo 3.

Tabla 4.20 Parámetros determinados por XRD para electrodos Pt/GC-10<sub>OX</sub> y Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC-10<sub>OX</sub>.

| Electrodo  | 2θ      | 2θ <sub>max</sub> | d <sup>a</sup> (XRD) /<br>nm | d(SEM) /<br>nm | D <sup>b</sup> | S <sup>c</sup> <sub>w</sub> /<br>m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | a /<br>Å | ρ <sup>d</sup> /<br>g cm <sup>-3</sup> |
|--|---------|-------------------|------------------------------|----------------|----------------|---|----------|--|
|  | Pt(220) |                   |                              |                |                |   |          |  |
| Pt/GC-10 <sub>OX</sub>                                     | 67,513  | 67,472            | 6                            | 20             | 0,18           | 47  | 3,918    | 21,40                                  |
| Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10 <sub>OX</sub> | 67,677  | 67,677            | 5                            | 50             | 0,22           | 63  | 3,914    | 18,87                                  |

<sup>a</sup> Ec. 4.67. <sup>b</sup> Ec. 4.68. <sup>c</sup> Ec. 4.69. <sup>d</sup>  $\rho = X_{Pt} \cdot M_{Pt} + X_{Ru} \cdot M_{Ru}$

La Tabla 4.20 muestra que la deposición simultánea de Pt y Ru produce un desplazamiento en el ángulo correspondiente a la difracción del plano (220) del Pt, indicativo de la formación de una aleación entre los metales. Asimismo, puede observarse la influencia del Ru en el tamaño medio de las partículas del catalizador.

#### 4.7.4 Efecto del uso de agentes estabilizantes y acomplejantes en la electrodeposición de Pt y Ru a partir de soluciones acuosas

##### 4.7.4.1 Etilenglicol (EG), etanol (EtOH) y ácido fórmico (AF) como agentes estabilizantes

La Fig. 4.51 muestra las curvas voltamétricas para la electrodeposición de Pt y Ru sobre GC-10 en un baño de electrodeposición que contiene  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con y sin los agentes estabilizantes. En todas las soluciones la deposición de Pt comienza cerca de 0,3 V y la corriente debida a la reacción aumenta cuando el potencial se desplaza hacia valores más negativos, convirtiéndose en un proceso controlado por transporte de masa a 0 V.

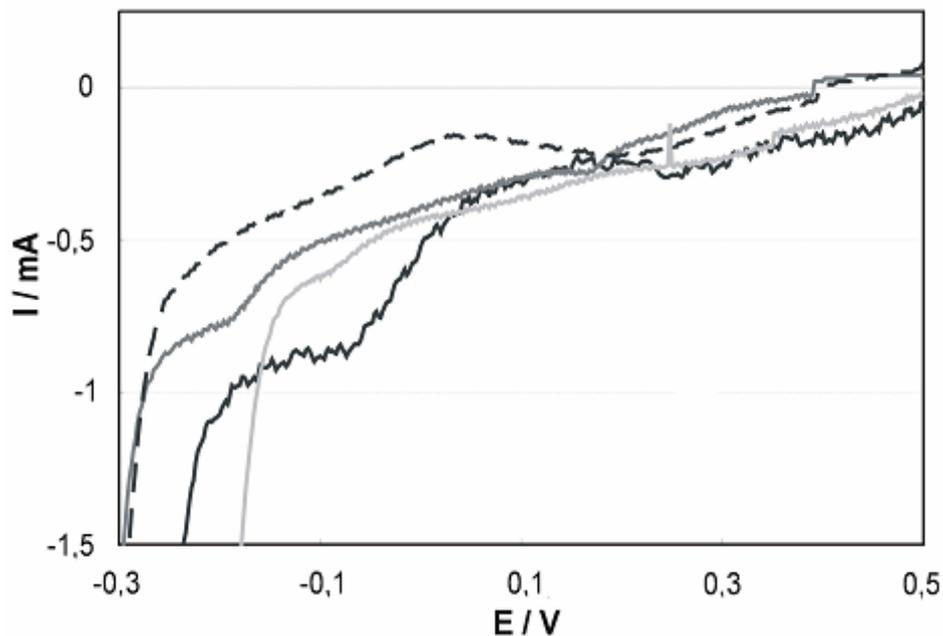


Figura 4.51 Curvas voltamétricas para un electrodo GC-10 en una solución 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 2mM  $\text{RuCl}_3$  en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ( $dE/dt$ ) = 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ . Sin estabilizante (—), EG (— · —), EtOH (— — —), y AF (- - -).

La reducción del protón comienza cerca de -0,25 V y a potenciales más negativos ocurre simultáneamente con la reducción de Pt. La electrodeposición de Ru comienza a potenciales más negativos que el platino, cerca de 0 V, mientras que en las soluciones que contienen a los dos metales está favorecida cinéticamente por la electrodeposición de Pt [49].

Cuando se agregan los agentes estabilizantes a la solución de electrodeposición la corriente sufre una disminución, lo cual puede representar una inhibición en el proceso de deposición. La adición de los compuestos estabilizantes a la solución produce una reducción en la concentración de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y  $\text{RuCl}_3$ . La formación de partículas nanocoloidales de Pt y Ru por la reducción de los iones metálicos con EG, EtOH y AF produce una disminución en la concentración de los iones metálicos disponibles para electrodeponerse, lo cual da lugar a una disminución en la corriente de deposición. Además, la disminución de la corriente de deposición puede ser relacionada con la adsorción específica de las moléculas del estabilizador sobre las partículas metálicas [160]. Durante la aplicación del campo eléctrico ocurre la deposición electroforética (EPD) de las nanopartículas coloidales de Pt y Ru en un proceso que involucra dos etapas: un proceso de migración hacia el electrodo y una etapa de deposición que tiene lugar por medio de una superposición compleja de los fenómenos electroquímicos y de agregación [161,162]. La etapa de migración depende de la concentración de las partículas en el seno de la solución, la distribución de tamaños, la conductividad del baño, la viscosidad y la densidad superficial de cargas [50]. Este proceso no puede ser observado en las curvas voltamétricas ya que no es faradáico. No obstante, hasta el momento, no resulta claro cual de los dos mecanismos es el predominante, el de electrodeposición o el electroforético y esto será objeto de estudio en el futuro.

La Fig. 4.52 muestra las micrografías SEM de los depósitos de Pt-Ru sobre GC-10. El método de electrodeposición utilizado genera islas rugosas con dendritas incipientes. La formación de dendritas usualmente resulta de un proceso de deposición en las regiones donde la electrodeposición tiene lugar bajo control por

transferencia de masa o control mixto, lo que da lugar a un proceso de nucleación secundario [104].

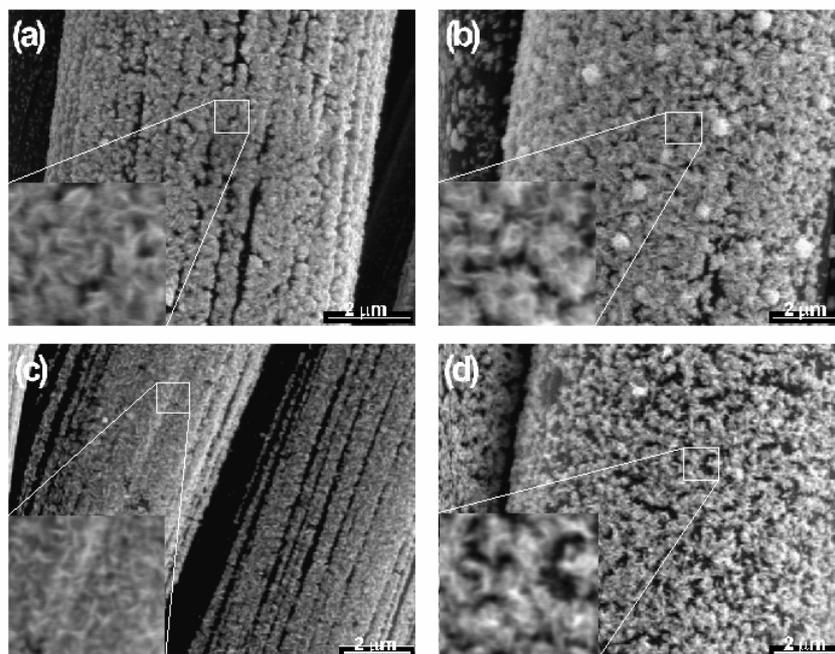


Figura 4.52 Imágenes SEM de los electrodos Pt-Ru/GC-10 comparando las partículas obtenidas utilizando diferentes agentes estabilizantes. Sin estabilizador (a), EG (b), EtOH (c), y AF (d).

Tabla 4.21 Tamaño medio de partícula y área superficial activa para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando diferentes estabilizantes.

| <b>catalizadores</b> | <b>d<sup>a</sup><sub>(SEM)</sub> /</b> | <b>d<sup>b</sup><sub>(AFM)</sub> /</b> | <b>d<sup>c</sup><sub>(XRD)</sub> /</b> | <b>S<sup>d</sup> /</b> |
|----------------------|--|--|--|------------------------|
| <b>Pt-Ru</b>         | <b>nm</b>                              | <b>nm</b>                              | <b>nm</b>                              | <b>cm<sup>2</sup></b>  |
| Sin estabilizante    | 100                                    | 100-125                                | 30                                     | 61,81                  |
| EG                   | 25                                     | 25                                     | 6                                      | 71,33                  |
| EtOH                 | 25                                     | 25-50                                  | 7                                      | 92,76                  |
| AF                   | 50                                     | 50                                     | 7                                      | 141,36                 |

<sup>a</sup> electrodo GC-10. <sup>b</sup> electrodo GC. <sup>c</sup> electrodo GC-10, calculado usando la ecuación 4.67. <sup>d</sup>

Determinado por Cu-UPD.

La Tabla 4.21 muestra los valores de tamaños medios de partículas determinados a partir de las imágenes SEM de la Fig. 4.52. La adición de un agente



estabilizante a la solución de electrodeposición tiene un efecto notable sobre el tamaño de las partículas. El tamaño promedio de las partículas disminuye entre tres y cuatro veces con la adición de EG, EtOH y AF a la solución que contiene los metales, obteniéndose además una distribución de tamaños de partículas relativamente estrecha.

Del análisis de los espectros XRD se determinaron tamaños de partícula entre 5 y 8 nm para los catalizadores que fueron preparados utilizando los agentes estabilizantes, mientras que en ausencia de ellos el tamaño medio de las partículas fue de 30 nm. A partir de los difractogramas XRD se observaron algunas diferencias estructurales en los depósitos preparados con los diferentes baños de deposición. En las muestras analizadas se observaron los típicos picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos de la estructura fcc del Pt (111), (101), (100), (200) y (220). No obstante, algunos de los picos estaban ausentes en los diferentes electrodos, particularmente el plano (200) en el electrodo preparado sin estabilizante, el plano (100) en los electrodos preparados con EG, EtOH y AF; y el plano (220) en los electrodos preparados con EG y AF. En los electrodos preparados sin estabilizador y con EG y EtOH la orientación cristalográfica preferida de las partículas fue la del plano (111), mientras que para el electrodo preparado utilizando AF es la del plano (101). Además, se observó que el plano (220) era el segundo en importancia para el electrodo preparado sin estabilizador, mientras que para los electrodos preparados utilizando EtOH y AF lo fue el plano (200) y el plano (101) para el electrodo preparado usando EG. Por otro lado, no se observó la presencia de compuestos de Pt y Ru con oxígeno. Por otro lado, se prepararon electrocatalizadores de Pt-Ru utilizando como material soporte carbono vítreo. Estos

electrodos fueron empleados para estudiar los electrodepósitos bimetálicos por microscopía AFM (Fig. 4.53).

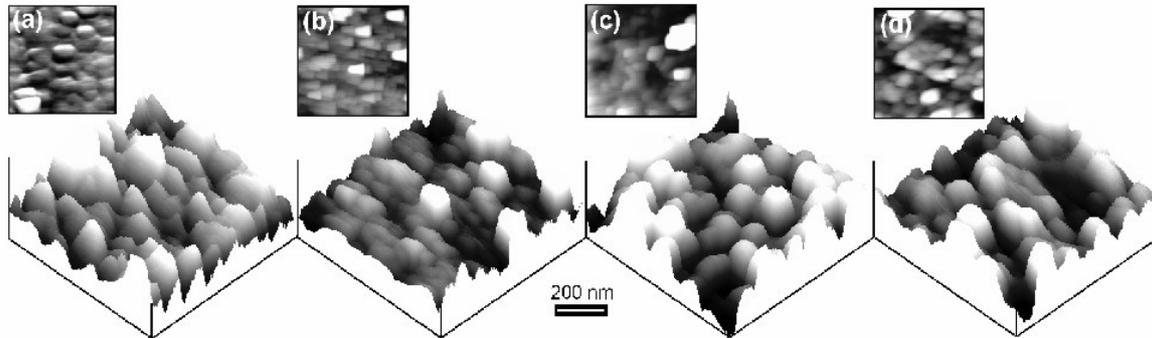


Figura 4.53 Imágenes AFM 3D de los electrodos Pt-Ru/GC comparando los depósitos obtenidos utilizando los agentes estabilizantes. Sin estabilizador (a), EG (b), EtOH (c), y AF (d).

Las imágenes de AFM muestran la presencia de aglomerados metálicos constituidos por partículas de menor tamaño, con una elevada rugosidad superficial. Las partículas del catalizador se encuentran homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie del sustrato, de la misma forma que en los electrodos GC-10, pero no presentan la morfología dendrítica observada en las imágenes SEM. Esta diferencia es el resultado de la alteración de la imagen real de las partículas metálicas por efecto de la forma de la sonda de AFM. Los tamaños medios de partícula determinados a partir de las imágenes AFM son mostrados en la Tabla 4.21, los valores medidos se encuentran en concordancia con aquellos determinados a partir de las micrográficas SEM.

Cuando se adicionan los agentes estabilizantes al baño de electrodeposición se obtiene un notable efecto en el área superficial activa (Tabla 4.21). Se observa que el valor de S más grande se obtiene con la adición de AF como estabilizante, seguido por EtOH y EG, respectivamente. Este resultado puede ser racionalizado



teniendo en cuenta una disminución en el tamaño de partícula y una distribución más homogénea del depósito de Pt-Ru sobre la superficie del sustrato debido a la adición de los estabilizantes al baño de deposición. Las diferencias en el proceso de deposición cuando están presentes los acomplejantes puede ser relacionado con cuatro efectos diferentes: (1) la capacidad de los agentes estabilizantes para acomplejar a los iones metálicos, (2) la reducción de la polaridad de los electrolitos que mejora el proceso de intercambio de los iones Pt y Ru con los grupos oxigenados formados sobre la superficie del soporte, (3) la adsorción específica de las moléculas orgánicas sobre las partículas metálicas y (4) el poder reductor de los compuestos orgánicos.

El primer punto está relacionado con la presencia de especies como los grupos carboxilo que pueden acomplejar a los iones metálicos o a las partículas coloidales estabilizándolos gracias a la formación de quelatos [163]. Sin embargo, este efecto puede no ser tan importante debido a que la cantidad de grupos carboxílicos es muy reducida por la elevada acidez de la solución.

La adsorción específica reversible de las moléculas en la superficie del electrodo inhibe la difusión superficial de los adátomos. Los pares de electrones libres de los grupos oxigenados de las moléculas orgánicas interactúan fuertemente con las partículas de Pt-Ru haciendo que el efecto de inhibición del crecimiento sea muy importante, como ha sido observado para los sistemas nano-Cu/ácido cítrico [164], nano-Ni/sacarina, y nano-Ag/EDTA [165].

La adición de EG (permitividad relativa,  $\epsilon_r = 37,8$ ), EtOH ( $\epsilon_r = 24$ ) y AF ( $\epsilon_r = 58,3$ ) sólo tiene un impacto muy pequeño en la conductividad iónica del electrolito de la solución que contiene a los metales [166], aunque este pequeño efecto puede ser lo suficientemente importante como para influir en el tamaño de las partículas.

La composición atómica de los electrodos fue determinada por EDX. El contenido de Ru en la muestra sin acomplexante fue de alrededor del 20 % at., cantidades similares de Ru fueron determinadas para los electrodos preparados con EG y EtOH, mientras que para los electrodos preparados con AF fue de alrededor del 36 % at..

#### 4.7.4.2 Citrato de sodio (Cit), tartrato de sodio (Tar) y la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ) como agentes acomplexantes

La Fig. 4.54 muestra las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10 utilizando los diferentes baños de electrodeposición.

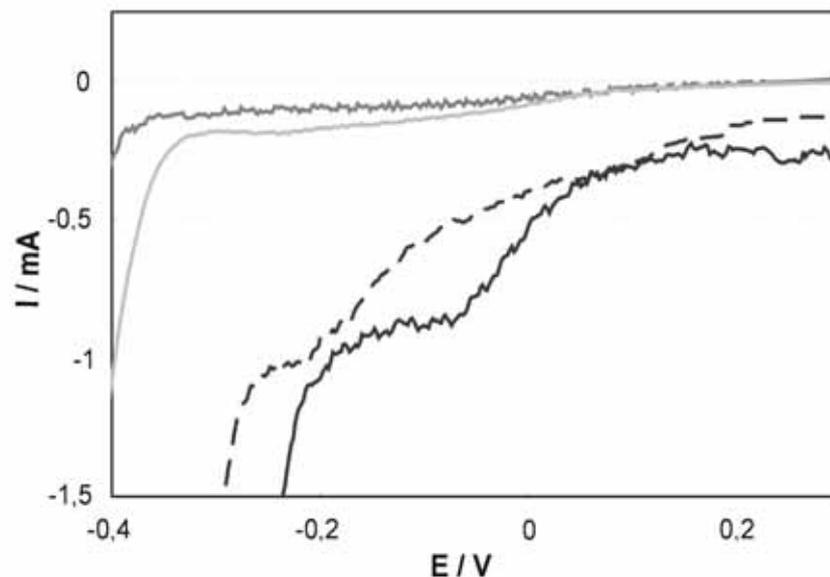


Figura 4.54 Curvas voltamétricas para un electrodo GC-10 en una solución 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  + 2 mM  $\text{RuCl}_3$  en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . ( $dE / dt$ ) = 0,5 mV  $\text{s}^{-1}$ . Sin acomplexante (—), Cit (— · —), Tar (— · —), y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (- · -).

El potencial al cual se produce la electrodeposición de los metales depende del electrolito. En presencia de un agente acomplexante el potencial de reducción de



Pt (IV) y Ru (III) se desplaza hacia potenciales más negativos, debido a la formación de complejos mucho más estables entre los iones de Pt y Ru con los aniones polidentados Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , lo que produce un aumento en el sobrepotencial de cristalización [167].

Puede observarse que la adición de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  sólo produce una ligera disminución en la corriente de deposición, posiblemente debido a su baja concentración en la solución (debe notarse que la máxima solubilidad de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  en el baño de electrodeposición utilizado en este trabajo es de 4 mM). Por otro lado, la adición de Cit y Tar generan una fuerte disminución de la corriente, observándose además que el proceso de deposición de Pt y Ru, se inicia a potenciales mucho más negativos. La disminución de la corriente puede deberse a la inhibición del proceso de deposición por la formación de complejos muy estables de Pt y Ru en el baño de electrodeposición como fue observado por Oliveira et al. [165] para la electrodeposición de plata sobre GC utilizando  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  como agente acomplejante. La disminución de la corriente durante el proceso de deposición también puede estar asociada a la adsorción específica de las moléculas de los agentes acomplejantes sobre las partículas metálicas dificultando el crecimiento de las cristalitas [160].

La composición atómica de los electrodos fue determinada por EDX. El contenido de Ru en la muestra sin acomplejante fue de alrededor del 25 % at., mientras que para las muestras preparadas con los diferentes acomplejantes fue de alrededor de 21 % at.. La disminución en el contenido de Ru puede estar asociada con las constantes de estabilidad de los complejos formados.

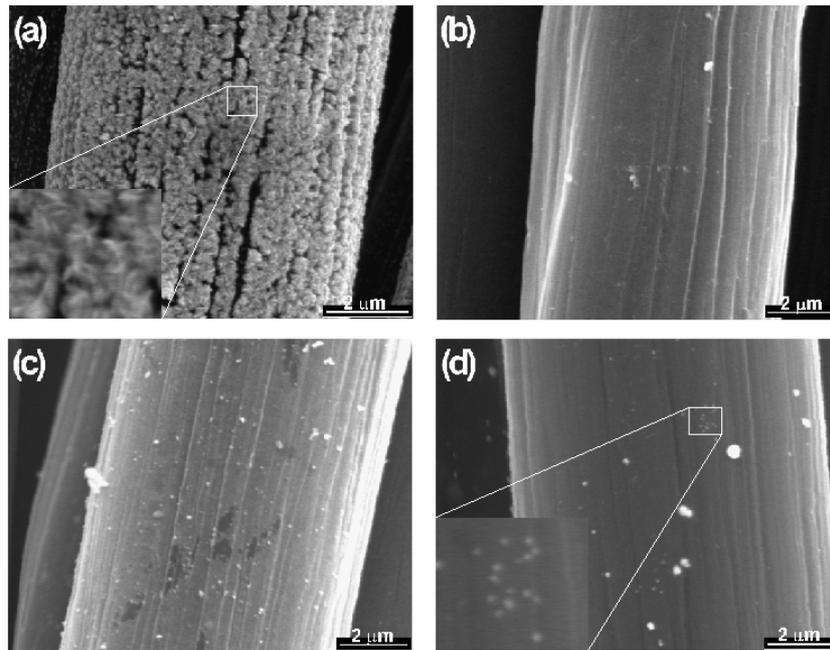


Figura 4.55 Imágenes SEM para los electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando diferentes agentes acomplejantes a temperatura ambiente. Sin acomplejante (a), Cit (b), Tar (c) y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (d).

La Fig. 4.55(a) muestra la micrografía SEM para un electrodo Pt-Ru/GC-10 preparado a partir de una solución que no contiene ningún acomplejante. El método de electrodeposición utilizado genera islas rugosas con dendritas incipientes. La formación de dendritas usualmente resulta de un proceso de deposición en las regiones donde la electrodeposición tiene lugar bajo control por transferencia de masa o control mixto [168-170]. Este efecto acelera el crecimiento de las dendritas debido a la elevada velocidad de difusión de los iones metálicos en las puntas de las dendritas (similar al mecanismo de difusión en un microelectrodo [105,171]). La adición de agregados (incluyendo agentes acomplejantes, agentes humectantes u otros aditivos) dentro del baño de electrodeposición reduce la densidad de corriente en la punta de las dendritas [172] inhibiendo el proceso de formación/crecimiento de las mismas como es observado en las Figs. 4.55(b), (c) y (d). Las partículas observadas son de menor tamaño que aquellas observadas en la Fig. 4.55(a), y

algunas exhiben forma semiesférica, mientras que otras presentan formas irregulares.

La Tabla 4.22 muestra los valores de tamaño medio de partícula determinados a partir del análisis de las imágenes SEM. Puede observarse que la adición de los agentes acomplejantes tiene un gran efecto en el tamaño de las partículas.

Tabla 4.22 Tamaño medio de partícula y área superficial activa para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando diferentes acomplejantes orgánicos.

| Catalizadores<br>Pt-Ru              | $d^a_{(SEM)}$ /<br>nm | $d^b_{(AFM)}$ /<br>nm | $d^c_{(XRD)}$ /<br>nm | S /<br>$cm^2$ |
|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Sin acomplejante                    | 100                   | 100-125               | 30                    | 61,81         |
| Cit                                 | 50                    | 50-75                 | 5                     | 5,29          |
| Tar                                 | 50                    | 50-75                 | 7                     | 4,19          |
| Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA | 25-50                 | 50                    | 6                     | 60,24         |

<sup>a</sup> electrodo GC-10. <sup>b</sup> electrodo GC. <sup>c</sup> electrodo GC-10, calculado usando la ecuación 4.67. <sup>d</sup>

Determinado por Cu-UPD.

El tamaño de las partículas determinado para los electrodos preparados adicionando Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA a la solución de deposición es dos veces menor al determinado para el electrodo preparado a partir de una solución sin quelante.

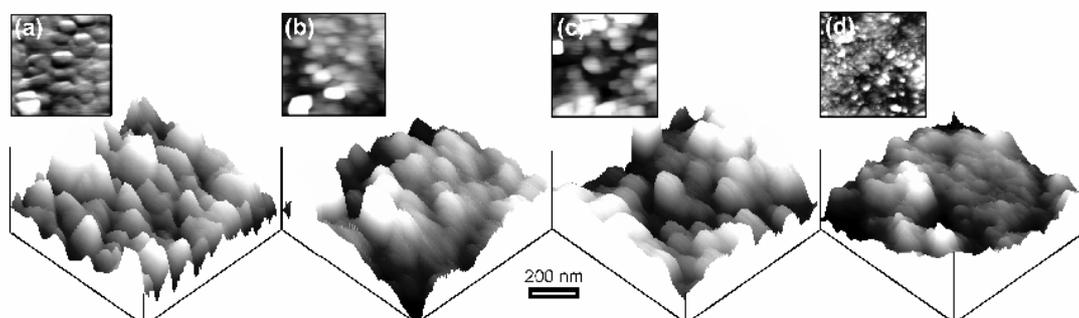


Figura 4.56 Imágenes AFM 3D mostrando los depósitos de Pt-Ru sobre GC preparados utilizando diferentes agentes acomplejantes. Sin acomplejante (a), Cit (b), Tar (c), y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA (d).



El tamaño de partícula determinado mediante el análisis de los espectros XRD fue de 5 a 6 nm para los electrodos agregando agentes acomplejantes a la solución de electrodeposición, mientras que el tamaño medio de partícula de los depósitos metálicos obtenidos utilizando una solución sin acomplejante fue de 30 nm. Por otra parte, se prepararon electrodos Pt-Ru utilizando como sustrato GC. Estos electrodos fueron empleados para estudiar la estructura de los electrodeósitos de Pt-Ru por microscopía AFM (Fig. 4.56).

Las imágenes AFM muestran la presencia de aglomerados metálicos constituidos por partículas de menor tamaño. La adición de los agentes acomplejantes produce una disminución en la rugosidad de las partículas. En la Tabla 4.22 pueden observarse los valores de tamaño medio de partícula medidos a partir de las imágenes AFM para todos los electrodos. Los valores obtenidos se encuentran en correspondencia con aquellos determinados a partir de las imágenes SEM.

Los valores del área superficial activa,  $S$ , para todos los electrodos se encuentran en la Tabla 4.22. El valor de  $S$  para los electrodos preparados a partir de una solución de electrodeposición que contiene  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  es similar al valor de  $S$  determinado para el electrodo preparado utilizando una solución sin agente quelante. Por otro lado,  $S$  sufre una importante disminución cuando los electrodos de Pt-Ru han sido preparados utilizando Cit y Tar como agentes acomplejantes. En la Tabla 4.22 puede observarse que la adición del estabilizante produce una importante disminución en el tamaño de las partículas, pero además, la adición de Cit y Tar producen una fuerte disminución en el área superficial activa. Este comportamiento puede ser explicado considerando que el Cit y el Tar son agentes quelantes mucho más poderosos que el  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  para la acomplejación de los

iones de Pt y Ru en las condiciones de síntesis utilizadas en este trabajo. Esto puede inferirse de las curvas voltamétricas para la deposición de Pt y Ru sobre GC-10 (Fig. 4.54), que muestran que la deposición de Pt y Ru tiene lugar a potenciales mucho más negativos por efecto de la adición de Cit y Tar. Asimismo, la adsorción específica reversible de las moléculas orgánicas sobre las partículas de Pt-Ru dificulta el crecimiento de las partículas metálicas durante el proceso de electrodeposición. Los pares de electrones libres en las moléculas orgánicas interaccionan fuertemente con las partículas de la aleación de Pt-Ru dificultando el crecimiento de las cristalitas, como fue observado en los sistemas nano-Cu/ácido cítrico [164], nano-Ni/sacarina [173] y nano-Ag/EDTA [165].

#### 4.8 Conclusiones

El proceso de electrodeposición de Pt sobre un sustrato carbonoso involucra tres etapas, mientras que la electrodeposición de Ru se produce en una sola etapa. La electrodeposición de Pt comienza a potenciales cercanos a 0,3 V mientras que la deposición de Ru comienza a potenciales cercanos a 0 V favorecida cinéticamente por la formación de núcleos de Pt. No obstante, a altos sobrepotenciales es probable que la electrodeposición de Pt se produzca en una sola etapa.

A partir del análisis de los transitorios potencioestáticos se determinó que el proceso de nucleación y crecimiento de Pt, Ru y Pt-Ru sobre GC es controlado por un régimen instantáneo. Los modelos de Scharifker-Mostany y Heerman-Tarallo predicen adecuadamente el comportamiento experimental de los sistemas aunque el modelo H-T describe con mayor exactitud el comportamiento experimental en la zona de  $t \leq t_m$ . El alejamiento del comportamiento predicho por los modelos S-M y H-T para  $t \gg t_m$  podrían ser consecuencia de la presencia de un proceso de



nucleación secundario sobre las partículas metálicas ya existentes sobre la superficie del sustrato. El modelo H-T falla al describir el proceso de nucleación y crecimiento de Ru sobre GC.

El método de redisolución de una monocapa adsorbida de Cu depositado a subpotencial, Cu-UPD, es un método conveniente para la determinación del área superficial activa de catalizadores bimetálicos Pt-Ru soportados sobre sustratos carbonosos.

Los tamaños de partícula, el área superficial activa y la rugosidad superficial de los electrocatalizadores soportados de Pt y Pt-Ru dependen: (1) del método de electrodeposición utilizado, (2) del tipo y estado del material soporte y (3) de la composición de la solución de electrodeposición.

De los métodos de electrodeposición utilizados para preparar los electrocatalizadores soportados de Pt y Pt-Ru el de ciclos de pulsos sucesivos de potencial fue el que presentó mejores resultados. Con los métodos electroquímicos de preparación de catalizadores se obtuvieron aleaciones bimetálicas de Pt-Ru con cantidades de Ru que no superan el 30 % at. en la mayoría de las muestras analizadas.

De los materiales de carbono utilizados durante el desarrollo de la investigación la tela de grafito (GC-10) es la que presenta mejores condiciones para ser utilizada como material de electrodo. La activación electroquímica oxidativa de los materiales de carbono no sólo produce una mejora en la distribución de los depósitos sino que también reduce el tamaño de las partículas.

La adición de diferentes agentes estabilizantes y acomplejantes al baño de electrodeposición produce una notable reducción en el tamaño de las partículas. Dentro de los compuestos orgánicos utilizados podemos diferenciar dos



comportamientos diferentes: EG, EtOH y AF producen un aumento en el área superficial activa de los depósitos, mientras que Cit, Tar y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA producen una disminución en los valores de S.

La adición de una película delgada de Nafion® 117 sobre la superficie del electrodo produce una disminución en el área superficial activa de los catalizadores por el bloqueo parcial de sitios superficiales activos como consecuencia de la formación de dominios hidrofóbicos sobre la superficie del depósito.

#### 4.9 Referencias

- [1] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 267.
- [2] K.L. Ley, R. Liu, C. Pu, Q. Fan, N. Leyarowska, C. Segre, E.S. Smotkin, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1543.
- [3] A.S. Aricó, P. Cretí, N. Giordano, V. Antonucci, P.L. Antonucci, A. Chuvilin, J. Appl. Electrochem. 26 (1996) 959.
- [4] J.O'M. Bockris, H. Wroblowa, J. Electroanal. Chem. 7 (1964) 428.
- [5] O.A. Petry, B.L. Podlovchenko, A.N. Frumkin, H. Lal, J. Electroanal. Chem. 10 (1965) 253.
- [6] X.M. Ren, P. Zelenay, S. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld, J. Power Sources 86 (2000) 111.
- [7] B.D. McNicol, D.A.J. Rand, K.R. Williams, J. Power Sources 83 (1999) 15.
- [8] Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 4421.
- [9] F. Vigier, F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, Electrochim. Acta 46 (2001) 4331.
- [10] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E. Cairns J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1795.
- [11] S. Mukerjee, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 537.
- [12] Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Electrochim. Acta 48 (2003) 3861.
- [13] C.W. Hills, M.S. Nashner, A.J. Frenkel, J.R. Shapley, R.G. Nuzzo, Langmuir 15 (1999) 690.
- [14] Y. Takasu, Y. Matsuda, J. Toyoshima, Chem. Phys. Lett. 108 (1984) 384.
- [15] S. Steigerwalt, G.A. Deluga, D.E. Cliffler, C.M. Lukehart, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8097.
- [16] H. Liu, Ch. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D.P. Wilkinson, J. Power Sources 155 (2006) 95.



- [17] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* 412 (2001) 169.
- [18] H. William, A. Valdecir, R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3715.
- [19] A.J. Dickinson, L.P.L. Carrete, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3733.
- [20] K.A. Friedrich, L.P. Geysers, A.J. Dickinson, U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* 524/525 (2003) 261.
- [21] D.L. Boxall, G.A. Deluga, E.A. Kenik, W.D. King, C.M. Lukehart, *Chem. Mater.* 13 (2001) 891.
- [22] T.C. Deivaraj, J.Y. Lee, *J. Power Sources* 142 (2005) 43.
- [23] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 229 (1987) 395.
- [24] H. Bönnemann, R. Brinkmann, S. Kinge, T.O. Ely, M. Armand, *Fuel Cells* 4 (2004) 289.
- [25] Z. Liu, X. Ling, J. Lee, X. Su, L.M. Gan, *J. Mater. Chem.* 13 (2003)
- [26] T.J. Schmith, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 1.
- [27] T. Kim, M. Takahashi, M. Nagai, K. Kobayashi, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 813.
- [28] S. Rojas, F.J. García, S. Jaras, M.V. Huerta, J.L.F. Fierro, M. Buotonet, *Appl. Catal. A* 285 (2005) 24.
- [29] J. Solla-Gullon, F.J. Vidal-Iglesias, V. Montiel, A. Aldaz, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5079.
- [30] Z. Liu, J.Y. Lee, M. Han, W. Chen, L.M. Gan, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2453.
- [31] L. Xiong, A. Manthiram, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 385.
- [32] X. Zhang, K. Chan, *Chem. Mater.* 15 (2003) 451.
- [33] C. Coutanceau, A.F. Rakotondrainibe, A. Lima, E. Garnier, S. Pronier, J.-M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 61.
- [34] Z.D. Wei, S.H. Chan, *J. Electroanal. Chem.* 569 (2004) 23.
- [35] Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, *Electrochim Acta* 50 (2005) 2279.
- [36] M. Shen, S. Roy, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.* 35 (2005) 1103.
- [37] M.P. Hogarth, J. Punk, A.K. Shukla, A. Hamnett, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 85.
- [38] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, J.M. Sieben, C.E. Mayer, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 159.
- [39] F. Maillard, F. Gloaguen, J.-M. Léger, *J. Appl. Electrochem.* 33 (2003) 1.
- [40] A. Aramata, T. Kodera, M. Masuda, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 577.
- [41] L. Niu, Q. Li, F. Wei, S. Wu, P. Liu, X. Cão, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 331.
- [42] C.-H. Lee, C.-W. Lee, D.-I. Kim, S.-E. Bae, *Int. J. of Hydrogen Energy* 27 (2002) 445.



- [43] E.K. Tusseeva, A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, K.-D. Kourtakis, *Russian J. Electrochem.* 40 (2004) 1146.
- [44] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974.
- [45] J.P. Iúdice de Souza, T. Iwasita, E.C. Narta, W. Vielstich, *J. Appl. Electrochim.* 30 (2000) 43.
- [46] M.F. García, J.M. Sieben, A.S. Pilla, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *Int. J. of Hydrogen Energy* (2008) 3517.
- [47] F.J. Rodríguez-Nieto, T.Y. Morante-Catacora, C.R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.* 571 (2004) 15.
- [48] T. Selvaraju, R. Ramaraj, *J. Electroanal. Chem.* 585 (2005) 290.
- [49] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 483.
- [50] T. Vargas, R. Varma, *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*. R. Varma (Ed.), John Wiley & Sons, New York (1991) p. 717 ISBN: 0-471-82499-2.
- [51] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 138 (1982) 225.
- [52] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 879.
- [53] T. Biegler, D.A.J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* 29 (1971) 269.
- [54] S. Trasatti, O.A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.* 327 (1992) 253.
- [55] A. Pozio, M. de Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, *J. Power Sources* 105 (2002) 13.
- [56] C.L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 1036.
- [57] M.M.E. Duarte, A.S. Pilla, P.M. Taberner, C.E. Mayer, *An. Asoc. Qim. Argent.* 81 (1993) 415.
- [58] D.G. Duff, P.P. Edwards, B.F.G. Johnson, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15934.
- [59] A. Heinglein, B.G. Ershhov, M. Malow, *J. Phys. Chem* 99 (1995) 14129.
- [60] J.F. Rivadullar, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, J. Rivas, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8997.
- [61] Z. Zhou, W. Zhou, Suli Wang, G. Wang, L. Jiang, H. Li, Q. Xin, *Catal. Today* 93/95 (2004) 523.
- [62] Z. Liu, X.Y. Ling, B. Guo, L. Hong, J.Y. Lee, *J. Power Sources* 167 (2007) 272.
- [63] S.P. Jiang, Z. Liu, H.L. Tang, M. Pan, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5721.
- [64] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3818.
- [65] Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, L.M. Gan, *J. Power Sources* 149 (2005) 1.
- [66] D. Lee, S. Hwang, I. Lee, *J. Power Sources* 160 (2006) 155.
- [67] Y. Zhang, J. Yu, H. Niu, H. Liu, *J. Colloid and Interface Science* 313 (2007) 503.



- [68] H. Rodríguez, B. Hoyos, *Dyna* 71(2004) 55.
- [69] L.-M. Huang, T.-C. Wen, A. Golapan, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3469.
- [70] F.P. Gortsema, J.W. Cobble, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4317.
- [71] K.R. Seddon, *Platinum Met. Rev.* 40 (1996) 128.
- [72] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974.
- [73] J.F. Ravadullar, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, J. Rivas, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 8997.
- [74] A. Henglein, B.G. Ershov, M. Malow, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 14129.
- [75] T. Teranashi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3818.
- [76] V.I. Pârvulescu, S. Coman, P. Palade, D. Macovei, C.M. Teodorescu, G. Filoti, R. Molina, G. Poncelet, F.E. Wagner, *Appl. Surf. Sci.* 141 (1999) 164.
- [77] D.G. Duff, P.P. Edwards, B.F.G Johnson, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15934.
- [78] S. Chen, K. Kimura, *J. Phys. Chem B* 105 (2001) 5397.
- [79] Ch.-W. Chen, T. Takezako, K. Yamamoto, T. Serizawa, M. Akashi, *Colloids and Surfaces A*, 169 (2000) 107.
- [80] A. Creighton, D.G. Eadon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3881.
- [81] Z. Zhou, W. Zhou, S. Wang, G. Wang, L. Jiang, H. Li, Q. Xin, *Catal. Today* 93-95 (2004) 523.
- [82] J.C. Bailar Jr., *The Chemistry of the Coordination Compound*. Chapman & Hall, London (1956).
- [83] M. Gerloch, E.C. Constable, *Transition Metal Chemistry*. VHC, Weinheim, Germany (1994).
- [84] T. Doi, K. Mizumoto, Sh. Tanaka, T. Shamayita, *Metal Finishing* 106 (2004) 104.
- [85] S. Rode, C. Henninot, C. Vallieres, M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) C405.
- [86] IUPAC, *Stability Constants of Metal-ion Complexes: Part B, Organic Ligands*. Pergamon Press (1979) p. 361.
- [87] M. Borkowski, G.R. Choppin, R.C. Moore, S.J. Free, *Inorgan. Chim. Acta* 298 (2000) 141.
- [88] E. Gaus, J. Torrent-Burgués, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301.
- [89] A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1. Plenum Press (1974) p. 204.
- [90] M. Kaplun, M. Sandström, D. Boström, A. Shchukarev, P. Persson, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 527.
- [91] D. Chatterjee, M.S. Ward, R.E. Sheperd, *Inorg. Chim. Acta* 285 (1999) 170.
- [92] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.



- [93] M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177.
- [94] I. Markov, A. Boynov, S. Toshev, Electrochim. Acta 18 (1973) 377.
- [95] B. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem. 177 (1984)13.
- [96] M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wijenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 236 (1987) 1.
- [97] L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem. 470 (1999) 70.
- [98] A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley & Sons, New York (1980) p. 143.
- [99] A.M. Feltham, M. Spiro, Chem. Rev. 71 (1971) 177.
- [100] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solutions. Marcel Dekker, New York (1985).
- [101] D. Dodos, Electrochemical Data. Elsevier, Amsterdam (1975) p. 256.
- [102] G. Lu, G. Zangari, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 7998.
- [103] J.L. Zubimendi, L. Vázquez, P. Ocón, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvía, J. Phys. Chem. 97 (1993) 5095.
- [104] B.-O. Park, C.D. Lokhande, H.-S. Park, K.-D. Jung, O.-S. Joo, Mater. Chem. And Phys. 87 (2004) 59.
- [105] M. Vuković, D. Čukman, J. Electroanal. Chem. 474 (199) 167.
- [106] V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, M. Vuković, D. Čukman, J. Electroanal. Chem. 482 (2000) 188.
- [107] A.N. Gavrilov, O.A. Petrii, A.A. Mukovnin, N.V. Smirnova, T.V. Levchenko, G.A. Tsirlina, Electrochim. Acta 52 (2007) 2775.
- [108] J. Lin-Cai, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem. 149 (1983) 237.
- [109] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Electrochim. Acta 44 (1999) 1805.
- [110] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gore, R.M. Penner, J. Phys. Chem. B 102 (1998)1166.
- [111] K. Shimazu, K. Uosaki, H. Kita, Y. Nodasaka, J. Electroanal. Chem. 223 (1987) 223.
- [112] N. Massoni, A. Beaumont-Martinent, J.-Y. Laurent, J. Power Sources 166 (2007) 68.
- [113] A. Kelaidopoulou, G. Kokkinidis, A. Milchev, J. Electroanal. Chem. 444 (1998) 195.
- [114] S. Chen, A. Kucernak, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 8392.



- [115] L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, A.N. Gavrilov, S.V. Cherepanova, O.V. Cherstiouk, N.A. Rudina, E.R. Savinova, G.A. Tsirlina, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4477.
- [116] F.A. de Bruijn, B.F.M. Kuster, G.B. Marin, *App. Catal. A* 145 (1996) 351.
- [117] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *Langmuir* 12 (1996) 3702.
- [118] T.J. Schmidt, M. Noeske, H.A. Gasteiger, R.J. Behm, P. Brito, W. Brijoux, H. Bonnemann, *Langmuir* 13 (1997) 2591.
- [119] Z. Jusys, J. Kaiser, R.J. Behm, *Electrochim Acta* 47 (2002) 3693
- [120] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, V.I. Zaikovskii, E.R. Savinova, *J. Electroanal. Chem.* 554/555 (2003) 241.
- [121] H.A. Gasteiger, N. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 617.
- [122] K. Kinoshita, P.N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* 78 (1977) 313.
- [123] C.L. Scortichini, C.N. Reiley, *J. Electroanal. Chem.* 139 (1982) 233.
- [124] M.A. Quiroz, Y. Meas, E. Lamy-Pitara, J. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* 157 (1983) 165.
- [125] F. Ficicioglu, F. Kadirgan, *J. Electroanal. Chem.* 346 (1993) 187.
- [126] G.J. Kokkinidis, *J. Electroanal. Chem.* 201 (1986) 217.
- [127] S.A.S. Machado, A.A. Tanaka, E.R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1325.
- [128] A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, V.S. Bagotzky, *J. Electroanal. Chem.* 480 (2000) 225.
- [129] K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee, *J. Power Sources* 75 (1998) 230.
- [130] P. Ehrburger, *Adv. In Colloid and Interface Science*, 21 (1984) 275.
- [131] S.N. Pronkin, O.A. Petrii, G.A. Tsirlina, D.J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* 480 (2000) 112.
- [132] U. Käsberger, P. Jacob, *Surf. Sci.* 540 (2003) 76.
- [133] E. Antolini, *J. Mat. Sci.* 38 (2003) 2295.
- [134] G. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and Catalysis*. Wiley, New York (1994) p. 442.
- [135] Z. Liu, X.Y. Ling, X. Su, J.Y. Lee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8234.
- [136] A.S. Aricó, P.L. Antonucci, E. Modica, V. Baglio, H. Kim, V. Antonucci, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3723.
- [137] K.A. Starz, E. Auer, T. Lehmann, R. Zuber, *J. Power Sources* 84 (1999) 167.
- [138] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* 261 (1989) 375.
- [139] S. Hadži-Jordanov, H. Argerstein, M. Vuković, B.E. Conway, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2271.
- [140] T. Hepel, F.H. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2094.



- [141] D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1685.
- [142] A.V. Tripković, K.D. Popović, B.N. Grgur, B. Bliznac, P.N. Ross, N.M. Marcović, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3707.
- [143] S.Lj. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Durović, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3607.
- [144] C. He, H.R. Kunz, J.M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 970.
- [145] B.R. Rauhe, F.R. McLarnon, E. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1073.
- [146] J.M. Sieben, M.M.E. Duarte, C.E. Mayer, *J. Sol. St. Electrochem.* (2008) in press.
- [147] K. Ramya, G. Velayutham, C.K. Subramaniam, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, *J. Power Sources* 160 (2006) 10.
- [148] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 601.
- [149] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, *J. Power Sources* 132 (2004) 11.
- [150] M.J. Croissant, T. Napporn, J.-M. Léger, J.M. Lamy, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 2247.
- [151] J. Jiang, A. Kucernak, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 123.
- [152] F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Appl. Electrochem.* 27 (1997) 1052.
- [153] J. Maruyama, I. Abe, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 3381.
- [154] A.S. Aricó, V. Baglio, A. Di Blasi, E. Modica, P.L. Antonucci, V. Antonucci, *J. Electroanal. Chem.* 557 (2003) 167.
- [155] C. Cattaneo, M.I. Sanchez de Pinto, H. Mishina, B.A. López de Mishina, D. Lescano, L. Cornaglia, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 32.
- [156] A. Dekanski, J. Stevanović, R. Stevanović, B.Ž. Nikolić, V.M. Jovanović, *Carbon* 39 (2001) 1195.
- [157] P.L. Antonucci, V. Alderucci, N. Giordano, D.L. Cocke, H. Kim, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 58.
- [158] A.D. Jannakoudakis, P.D. Jannakoudakis, E. Theodoridou, J. O. Besenhard, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 619.
- [159] C. Barbero, J.J. Silver, L. Sereno, *J. Electroanal. Chem.* 248 (1988) 321.
- [160] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R.J. Bhém, *J. Power Sources* 155 (2006) 33.
- [161] N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2<sup>nd</sup> ed.. Academic Press, New York (1992) p. 248.
- [162] F. Bouyer, A. Foissy, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 2001.



- [163] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.A. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8028.
- [164] H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 19525.
- [165] G.M. de Oliveira, L.L. Barbosa, R.L. Broggi, I.A. Carlos, *J. Electroanal. Chem.* 578 (2005) 151.
- [166] M.-Ch. Tsai, T.-K. Yeh, Ch.-H. Tsai, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1445.
- [167] B. Hong, Ch.-H. Jiang, X.-J. Wang, *Surf. & Coat. Technol.* 201 (2007) 7449.
- [168] J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*. Plenum Press, New York, 1993, p. 361.
- [169] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, second ed.. Blackie Academic & Professional, London, 1993.
- [170] C.C. Hu, C.Y. Chang, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 195.
- [171] M. Fleischmann, S. Pons, D.R. Rolison, P.P. Schmidt. Datatech Systems, Inc. (Ed.), *Scientific Publishing Division* 1987.
- [172] J.W. Diggle, A. Damjanovic, *Sov. Electrochem.* 1 (1971) 1063.
- [173] H. Natter, M. Schmelzer, R. Hempelmann, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1186.



## CAPITULO 5

# ELECTROOXIDACIÓN DE METANOL

---

### 5.1 Introducción

La oxidación de metanol se encuentra entre las reacciones más estudiadas de la electroquímica, ya que las celdas DMFC representan una opción muy favorable para generar energía limpia debido a la facilidad de almacenamiento del combustible y al alto rendimiento energético [1,2].

Todas las investigaciones realizadas sobre el tema tienen como principal objetivo el de postular y entender el mecanismo por el cual tiene lugar la reacción. El mecanismo de reacción para la oxidación del alcohol metílico es muy complejo ya que incluye el intercambio de seis electrones y la presencia de varios intermediarios de reacción. En general, entender el mecanismo de reacción es de vital importancia para el desarrollo de las celdas DMFC ya que la lenta cinética de la reacción limita el rendimiento de las mismas. Para elucidar un mecanismo de reacción resulta vital conocer los siguientes ítems: (a) identidad de los productos de reacción y la cinética de reacción, (b) identificación de todos los intermediarios de reacción y su distribución en la superficie del electrodo y (c) la identificación de la cinética electródica de los pasos intermedios en el mecanismo global y su correlación con la estructura y composición de la superficie del electrocatalizador. El mecanismo de reacción se puede estudiar utilizando diferentes herramientas, como por ejemplo, determinación de velocidades de reacción a presión, concentración y temperatura



constante en función del sobrepotencial, determinación de los órdenes de reacción, energías de activación y la identificación de los intermediarios de reacción por diferentes técnicas espectroscópicas [3].

No obstante, no sólo el estudio del mecanismo de reacción es importante, también resulta esencial optimizar el rendimiento de los catalizadores soportados utilizados para oxidar al metanol. Para ello es necesario discutir la actividad catalítica de todos los electrodos presentados en el capítulo 4 teniendo en cuenta los métodos y las condiciones experimentales de preparación de los catalizadores, el material de carbono utilizado como soporte y su estado superficial, así como la influencia de una película del polímero conductor Nafion® sobre los electrodos planos de carbono vítreo.

## 5.2 Experimental

Se utilizaron electrodos de trabajo de Pt y Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de carbono (GC, GC-10, GF-S2 y CFP) activados y sin activar. La deposición de Pt y la codeposición simultánea de Pt y Ru se llevó a cabo utilizando soluciones 2 mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con cantidades variables de  $\text{RuCl}_3$  (0, 2, 4, 10 mM) en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Los metales fueron electrodepositados siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 4.

Las medidas electroquímicas fueron realizadas en celdas tradicionales de vidrio en un rango de temperaturas comprendido entre 23 y 50 °C. Durante el desarrollo del trabajo se utilizaron técnicas convencionales como voltametría lineal de barrido (VLB), voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).

Para estudiar la cinética de oxidación de metanol se utilizó voltametría lineal de barrido entre 0 y 0,6 V a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución de



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se varió la concentración de metanol en las soluciones de trabajo entre 0,1 M y 2 M, mientras que la concentración del H<sup>+</sup> fue modificada variando el pH del medio entre 0,4 y 2,1. Todas las soluciones fueron preparadas con agua bidestilada y reactivos de grado analítico y desaireadas burbujando N<sub>2</sub>. Las densidades de corriente están referidas al área superficial activa del electrodo.

Posteriormente, sobre la superficie del electrodo se pulverizaron diferentes cantidades de una solución alcohólica de Nafion® 117 (5 % w) para obtener películas de distintos espesores. A continuación los electrodos se secaron al aire durante un día.

Para estudiar la cinética de oxidación de metanol en presencia del ionómero Nafion® se empleó espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones de impedancia fueron realizadas utilizando un rango de frecuencia desde 100 kHz a 10 mHz aplicando una onda sinusoidal de 10 mV de amplitud. Los resultados experimentales fueron ajustados a un circuito equivalente utilizando el programa Z-View de Scribner Associates.

Se determinó la actividad de los electrodos utilizando una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aplicando un barrido triangular de potencial de 50 mV s<sup>-1</sup>, entre 0 y 0,8 V. Las curvas cronoamperométricas se obtuvieron a diferentes potenciales, aplicando un pulso de potencial desde 0 V.

Las características de los electrodos preparados con diferentes espesores de Nafion® se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Características de los electrodos bimetálicos soportados Nafion/Pt-Ru/GC.

| $V_{\text{Nafion}} /$<br>$\mu\text{L}$ | $w^a /$<br>$\text{mg}$ | $(w / A_g) /$<br>$\text{mg cm}^{-2}$ | $l^b /$<br>$\mu\text{m}$ |
|--|------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| 0                                      | -                      | -                                    | -                        |
| 1                                      | 0,044                  | 0,621                                | $0,85 \pm 0,30$          |
| 5                                      | 0,218                  | 3,107                                | $5,10 \pm 0,40$          |
| 10                                     | 0,435                  | 6,214                                | $9,72 \pm 0,43$          |

<sup>a</sup> Masa de la película de Nafion® 117. <sup>b</sup> Espesor de la película seca de Nafion® medido por SEM.

### 5.3 Estudio cinético de la oxidación de metanol

#### 5.3.1 Influencia de la composición de los catalizadores bimetálicos Pt-Ru

La Fig. 5.1 muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos para los electrodos Pt-Ru/GC con diferente contenido de Ru a 23 °C.

En una solución que contiene metanol, los picos característicos de adsorción/desorción de hidrógeno sobre platino son suprimidos por la adsorción de las moléculas de metanol sobre la superficie del catalizador [4,5]. Para los electrodos Pt-Ru/GC el comienzo de la reacción de oxidación de metanol tiene lugar a potenciales cercanos a 0,2 V. En cambio, para los electrodos Pt/GC la oxidación comienza a 0,4 V, aunque la densidad de corriente de pico obtenida con estos electrodos es mayor que la obtenida con los electrodos de la aleación bimetálica.

El desplazamiento del comienzo de la oxidación de metanol en presencia de Ru hacia potenciales más negativos ( $\sim 0,3$  V) que sobre átomos de Pt, se asocia con la formación de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , originadas de la disociación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Este efecto se explica por el llamado “mecanismo bifuncional” [6,7].

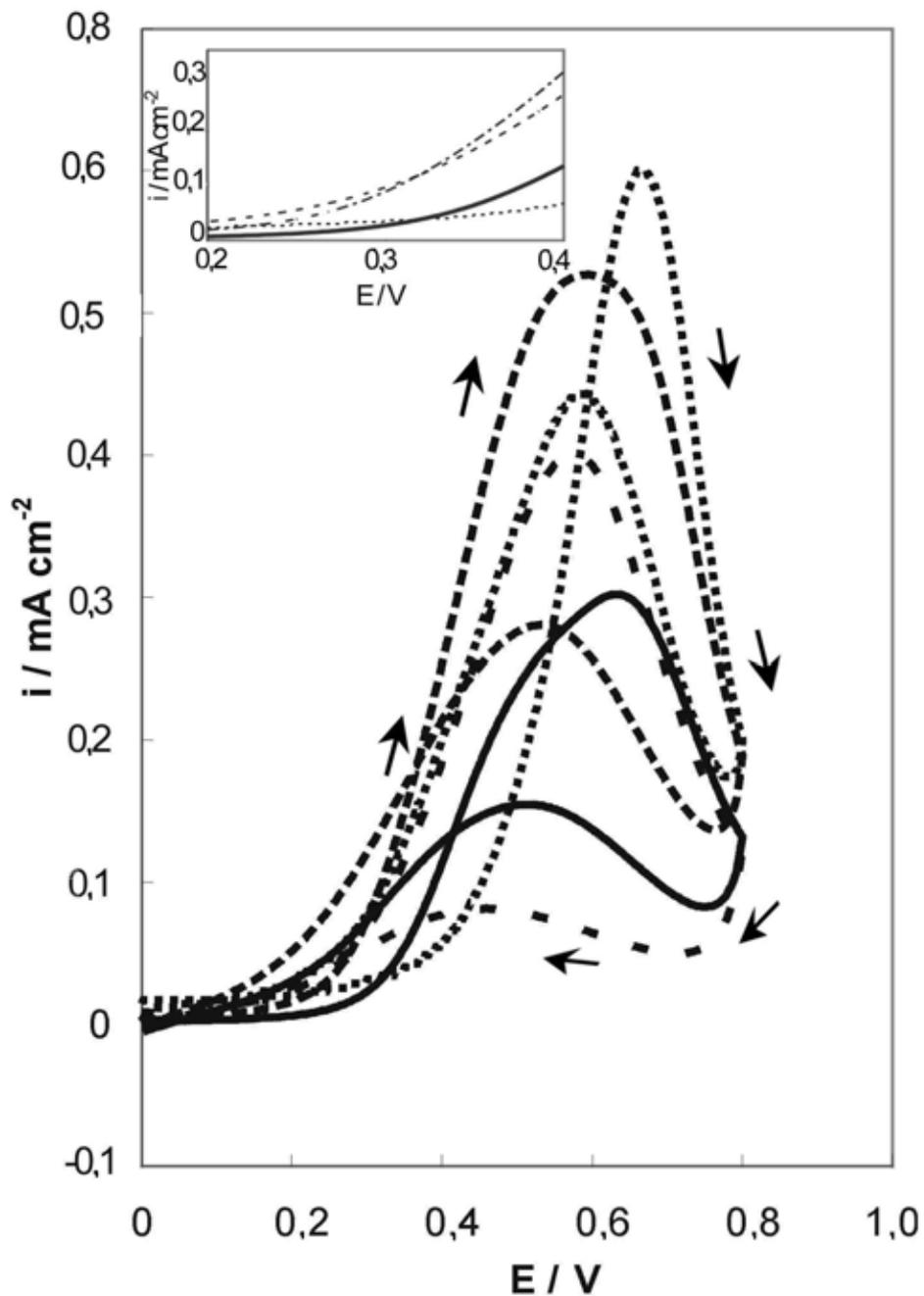


Figura 5.1 Voltamograma cíclico para la oxidación de 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para electrodos Pt-Ru de diferente composición: Pt (.....), 7 % at. Ru (—), 14 % at. Ru (---), y 18 % at. Ru (- · -). La Figura insertada es una magnificación de la región de potencial comprendida entre 0,2 y 0,4 V. ( $dE / dt$ ) =  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

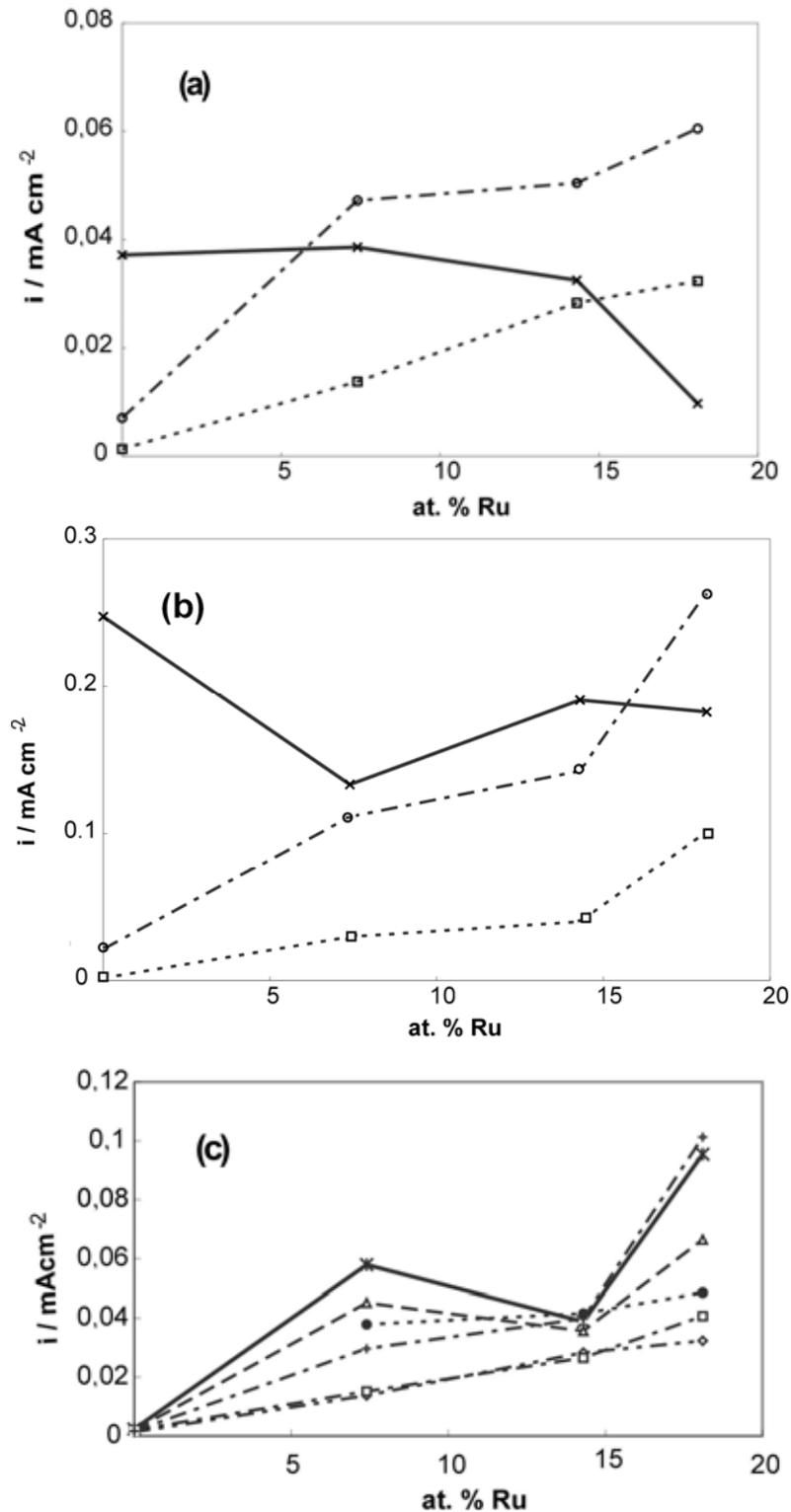


Figura 5.2 Dependencia de la densidad de corriente con el contenido de Ru en los electrodos Pt-Ru/GC a 23 °C en 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a) y en 0,1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b) a diferentes potenciales: 0,3 V (○), 0,4 V (□) y 0,6 V (×), y dependencia de  $i$  con la concentración de metanol a 0,3 V: 0,1M (◇), 0,25 M (□), 0,5 M (△), 0,75 M (✱), 1 M (✚), y 1,5 M (●) (c).

Las curvas potenciodinámicas (Fig. 5.1 (inserción)) y las Figs. 5.2(a) y (b) muestran que entre 0,2 y 0,4 V el catalizador más eficiente para oxidar al metanol es la aleación con 18 % at. Ru, seguido por el catalizador con 14 % at. Ru. En el rango comprendido entre 0,4 y 0,6 V las actividades de los catalizadores se invierten. Para potenciales mayores a 0,6 V, el Pt es el mejor catalizador ya que los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  son formados sobre átomos de Pt, mientras que en los átomos de Ru se forman óxidos irreversibles del tipo  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 4-5$ ) [8], no activos para la oxidación del  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , reduciendo el área efectiva del catalizador.

La Fig. 5.2(c) muestra la actividad de todos los catalizadores a 0,3 V al cambiar la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Para todas las concentraciones, el catalizador más efectivo es aquel que contiene un 18 % at. Ru. El aumento de la actividad catalítica desde 0,1 a 1 M de  $\text{CH}_3\text{OH}$  es debido al aumento de la concentración del reactante y por ende a un incremento en la concentración del producto más estable, CO, en la superficie del catalizador [9,10]. Para concentraciones de metanol mayores que 1 M, la actividad de los electrodos disminuye debido a que la cantidad de intermediarios formados ( $-\text{CH}_3\text{O}$ ,  $-\text{CHOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$  y  $-\text{CO}$ ) es tan alta que bloquean los sitios activos del catalizador, inhibiendo la oxidación del alcohol.

La Fig. 5.3 muestra las gráficas de Tafel derivadas de las correspondientes curvas de polarización para diferentes concentraciones de metanol, correspondientes al electrodo que contiene 18 % at. Ru. Puede observarse que la corriente de oxidación de metanol aumenta a medida que aumenta el potencial, hasta 0,4 V y luego se alcanza un máximo de corriente, el cual se desplaza hacia valores más positivos al aumentar la concentración de metanol.

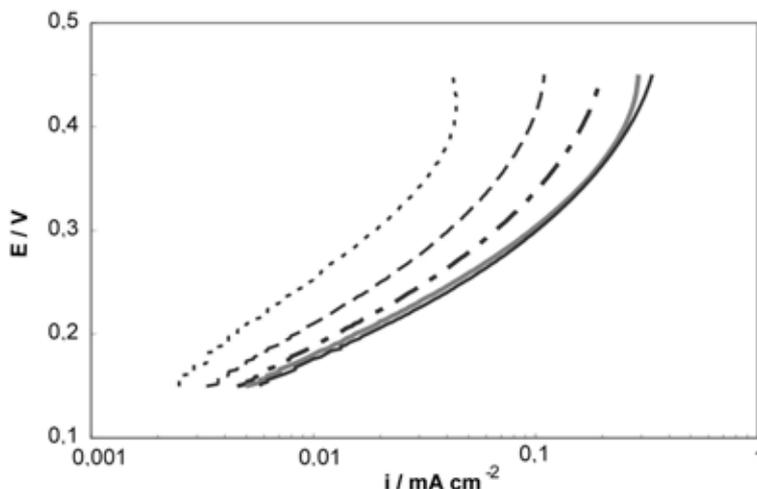


Figura 5.3 Curvas de polarización para la oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en un electrodo  $\text{Pt}_{0,82}\text{Ru}_{0,18}/\text{GC}$  a 23 °C en función de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$ : 0,1 M (· · ·), 0,25 M (---), 0,5 M (- · -), 0,75 M (—), y 1 M (—).  $(dE / dt) = 1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tabla 5.2 Parámetros cinéticos para los electrodos Pt-Ru/GC de diferente composición.

| % at. Ru | Pendiente de Tafel <sup>a</sup> / | Orden de reacción      | Orden de reacción | $E_{a,app}^b /$<br>kJ mol <sup>-1</sup> |
|----------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|---|
|          | mV dec <sup>-1</sup>              | $\text{CH}_3\text{OH}$ | $\text{H}^+$      |   |
| 0        | 100-120                           | 0,5                    | -                 | 58,8                                    |
| 7        | 120-130                           | 0,7                    | -0,15             | 33,7                                    |
| 14       | 120-130                           | 0,7                    | -0,3              | 33,6                                    |
| 18       | 130-140                           | 0,8                    | -0,4              | 34,2                                    |

<sup>a</sup> Valores tomados entre 23 y 50 °C en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . <sup>b</sup> a 0,3 V en 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

La Tabla 5.2 muestra los valores de los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de metanol, para la región de potenciales controlada por activación, es decir entre 0,15 y 0,35 V, en la cual se determinaron las pendientes de Tafel con un razonable nivel de exactitud, mientras que en la región comprendida entre 0,35 y 0,5 V se alcanzó una especie de corriente límite. Se observa que las pendientes de Tafel dependen de la cantidad de Ru presente en el catalizador. El menor valor de

pendiente fue obtenido para el catalizador de Pt (100-120 mV dec<sup>-1</sup>), mientras que los valores calculados para las aleaciones fueron más altos (120-140 mV dec<sup>-1</sup>).

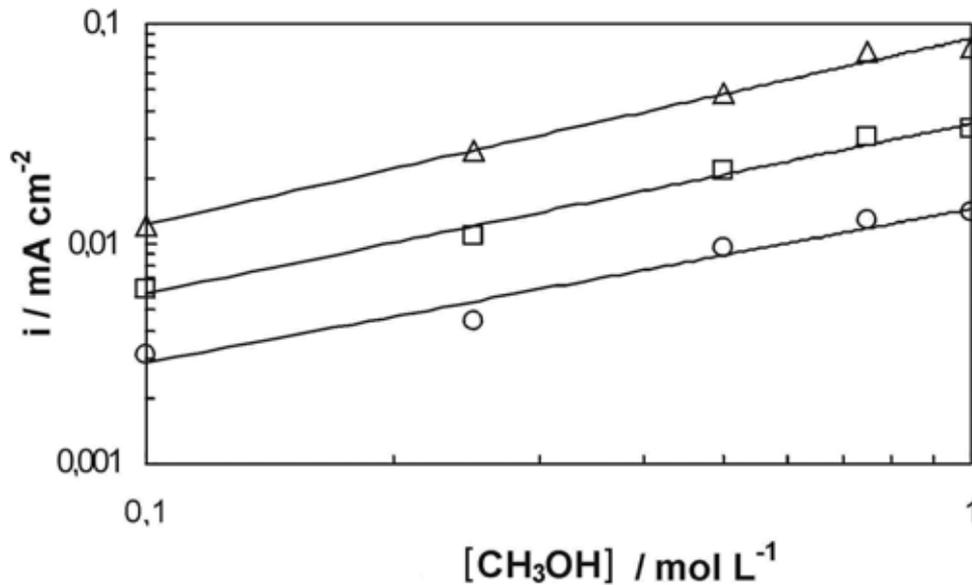


Figura 5.4 Densidad de corriente de oxidación de CH<sub>3</sub>OH a potencial constante en electrodos Pt<sub>0,82</sub>Ru<sub>0,18</sub>/GC como función de la concentración de metanol en soluciones 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 0,25 V (○), 0,3 V (□), y 0,35 V (△).

El orden formal de reacción con respecto al metanol,

$$\text{orden de reacción} = \left( \frac{d \log i}{d \log [\text{CH}_3\text{OH}]} \right)_{E, [\text{H}^+]} \quad (5.1a)$$

fue determinado a partir de las curvas de polarización a 23 °C en soluciones 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con concentraciones de CH<sub>3</sub>OH entre 0,1 y 2 M. La velocidad de la reacción de oxidación de metanol, en términos de la densidad de corriente, a potencial constante, fue graficado en función de la concentración de metanol (Fig. 5.4). Los resultados son resumidos en la Tabla 5.2. El orden de reacción con respecto a la concentración de CH<sub>3</sub>OH varía entre 0,5 y 0,8; aumentando con el incremento de la cantidad de Ru presente en el catalizador.

Asimismo, se determinó la influencia de la concentración de los protones. Para ello se utilizaron soluciones electrolíticas conteniendo cantidades variables de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  a 23 °C. El orden de reacción con respecto al ión hidrógeno es definido como la relación existente entre el logaritmo de la densidad de corriente y la concentración del  $\text{H}^+$  a potencial constante [11], o sea:

$$\text{orden de reacción} = \left( \frac{d \log i}{d \log [\text{H}^+]} \right)_{E, [\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (5.1b)$$

En el rango de pH entre 0,1 y 2, se observó, para los electrodos Pt-Ru/GC, una dependencia lineal con pendiente negativa. A partir del análisis de los correspondientes gráficos (Fig. 5.5) se encontró que el orden de reacción cambia para las diferentes aleaciones, variando desde -0,2 a -0,4.

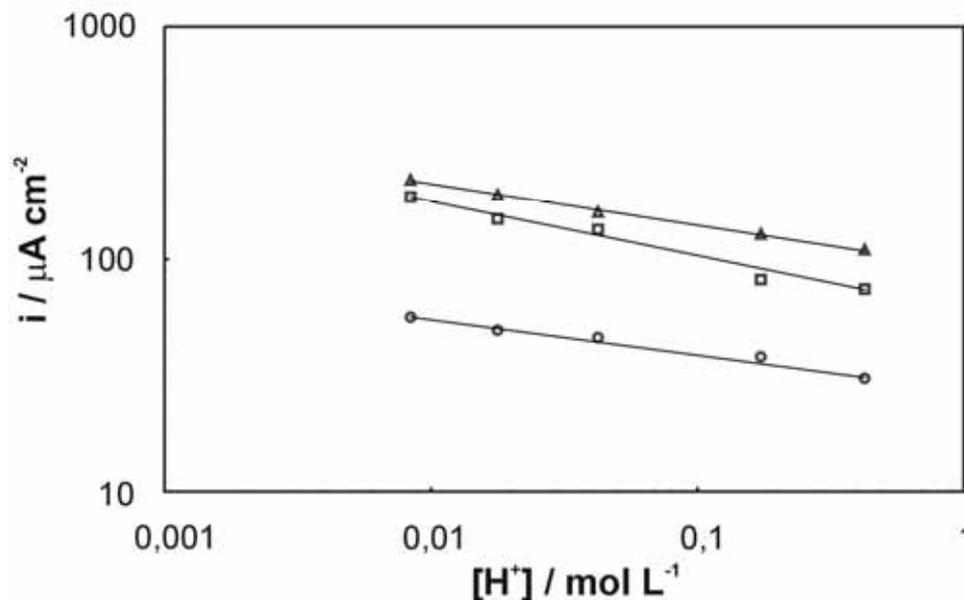


Figura 5.5 Densidad de corriente de oxidación de metanol en función de la concentración de protones para electrodos de Pt-Ru/GC de diferente composición: 7 % at. Ru (○), 14 % at. Ru (□), y 18 % at. Ru (Δ). Ensayos a temperatura ambiente y  $[\text{CH}_3\text{OH}] = 0,1 \text{ M}$ .

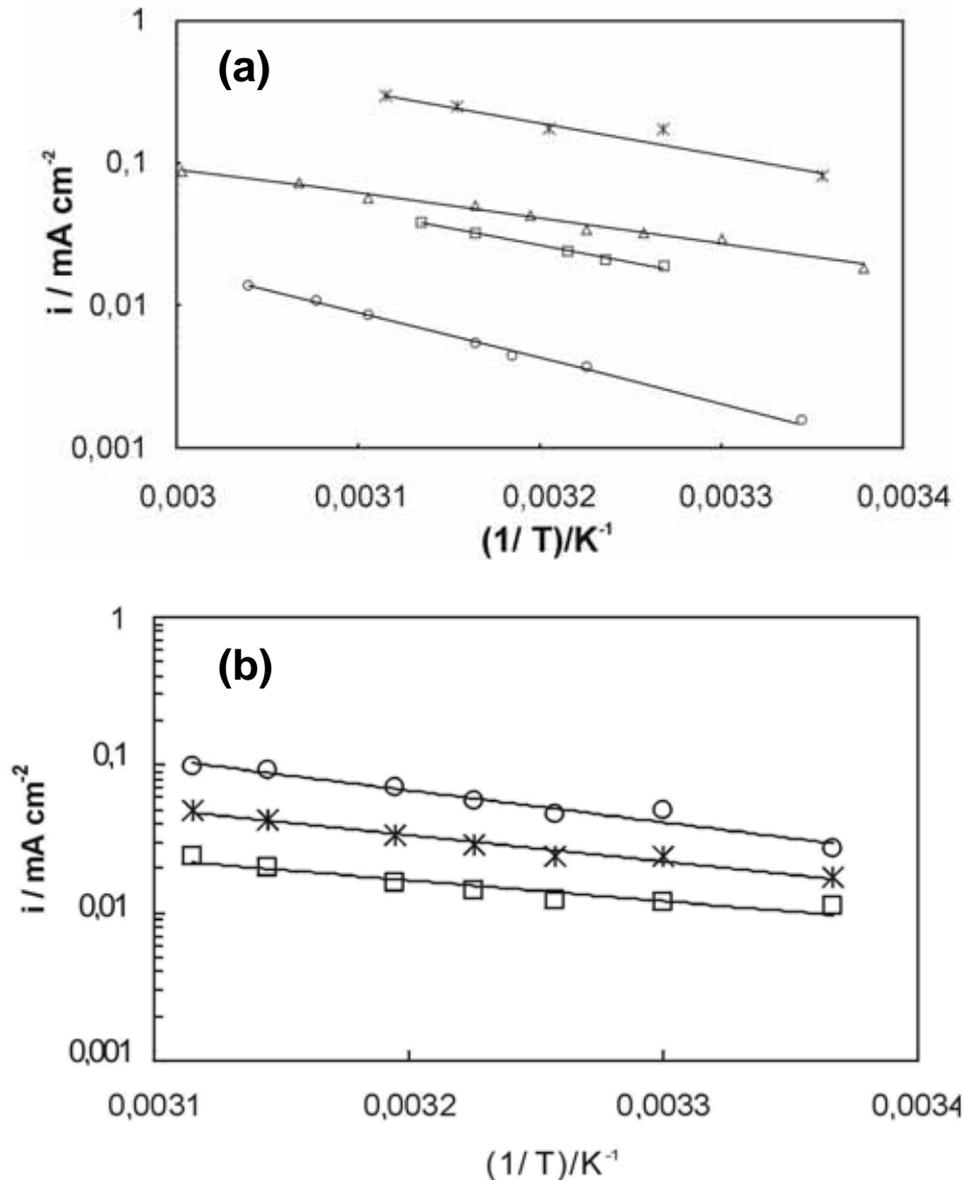


Figura 5.6 Gráficas de Arrhenius para electrodos Pt-Ru/GC en 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Datos tomados desde las gráficas de Tafel para: Pt (○), 7 % at Ru (◻), 14 % Ru (Δ) y 18 % at. Ru (✱) a 0,3 V (a), y un electrodo  $\text{Pt}_{0,82}\text{Ru}_{0,18}/\text{GC}$  a 0,25 V (◻), 0,3 V (✱), y 0,35 V (○) (b).

La Fig 5.6(a) muestra que la actividad de los diferentes catalizadores para la oxidación de metanol, medida por la densidad de corriente a 0,3 V, aumenta con la temperatura en el rango de comprendido entre 23 y 50 °C.

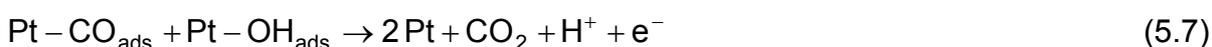
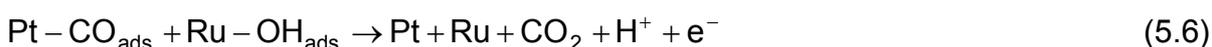
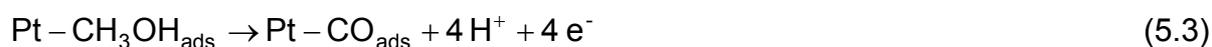
La Fig. 5.6(b) muestra la gráfica de Arrhenius del catalizador  $\text{Pt}_{0,82}\text{Ru}_{0,18}/\text{GC}$  para tres potenciales que se encuentran comprendidos en la región lineal de Tafel.

La energía de activación aparente,  $E_{a,app}$ , calculada desde este tipo de gráficos varía con la composición del catalizador, mostrando los valores más bajos de alrededor de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  para las aleaciones y el valor más alto de  $58,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el Pt. Gasteiger et al. [7] encontró diferencias entre las energías de activación para aleaciones de diferente composición, reportando valores de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  para una aleación que contenía 7 % at. Ru, y  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  para aleaciones con 33 y 46 % at. Ru. Otros autores han reportado valores de  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$  para catalizadores con 50 % at. Ru [12],  $70 \text{ kJ mol}^{-1}$  para aleaciones Pt-Ru 40 % w. [13],  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  para aleaciones Pt-Ru electrodepositadas [14],  $20\text{-}33 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Pt-Ru electrodepositado sobre Nafion® [4],  $46,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  para Pt y  $40,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  para un catalizador de composición  $\text{Pt}_3\text{Ru}_2$  en medio alcalino [15]. Los valores elevados de energías de activación aparente pueden ser atribuidos a la reacción entre  $\text{CO}_{ads}$  y  $\text{OH}_{ads}$  [13] o a la adsorción disociativa de metanol [7], mientras que valores bajos de energía de activación aparente pueden ser relacionadas con la difusión superficial de CO [7], a procesos electrocatalíticos heterogéneos [16] o control mixto activación-adsorción [17].

No obstante, la discusión del mecanismo de reacción teniendo en cuenta sólo la energía de activación resulta incompleta. Para tener una visión completa del problema es necesario tener en cuenta, además de la energía de activación aparente, las pendientes de Tafel, el recubrimiento superficial de las especies adsorbidas, el tamaño de partícula, etc.

De acuerdo con Léger [18], como se dijo anteriormente, para elucidar un mecanismo de reacción resulta vital conocer los siguientes ítems: (a) identificación de los productos de reacción y la determinación de la cinética del electrodo para todas las reacciones, (b) identificación de todos los intermediarios de reacción y su

distribución en la superficie del electrodo y (c) la identificación de la cinética electródica de los pasos intermedios en el mecanismo global y su correlación con la estructura y composición de la superficie del electrocatalizador. El efecto del Ru en los sistemas bimetalicos Pt-Ru es correctamente explicado por el mecanismo bifuncional [7,11] como se discutirá más adelante. La interacción entre CH<sub>3</sub>OH y Ru es un proceso fuertemente activado correlacionado con una elevada energía de activación para la adsorción del átomo de oxígeno en átomos de Ru ( $\approx 330 \text{ kJ mol}^{-1}$  para el átomo de oxígeno) [7]. La disociación de agua sobre átomos de Ru lleva a la generación de especies OH<sub>ads</sub> (Ec. 5.4) y las especies adsorbidas en Pt se combinan con las adsorbidas en Ru para formar CO<sub>2</sub> (Ec. 5.6) en una reacción del tipo Langmuir-Hinshelwood (L-H) [11].



Para el electrodo de Pt/GC se determinó una energía de activación aparente de  $58,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pendientes de Tafel en el rango de  $100\text{-}120 \text{ mV dec}^{-1}$  y un orden de reacción con respecto al metanol de 0,5 (ver Tabla 5.2). Estos valores resultan razonables si se considera que la Ec. 5.7 (reacción L-H) es la etapa determinante de la velocidad (edv). El orden de reacción con respecto a la concentración de metanol (0,1-1 M) coincide con los valores determinados por otros autores [4,6,19-21], indicando una adsorción del tipo Temkin. De la misma forma, las pendientes de



Tafel entre 100 y 120 mV dec<sup>-1</sup> son similares a aquellas encontradas por Bagotzki et al. [6]. La variación en los valores de las pendientes de Tafel en el rango 100-120 mV dec<sup>-1</sup> podrían ser explicadas considerando que a altos potenciales el CO<sub>ads</sub> resulta ser más susceptible a los ataques nucleofílicos dando una pendiente de Tafel más pequeña que la esperada para una reacción de transferencia de un solo electrón [22]. Finalmente, la energía de activación aparente es mayor que aquellas obtenidas por otros autores. Por ejemplo se han reportado valores tan bajos como 20-33 kJ mol<sup>-1</sup> para Pt sobre un electrolito polimérico sólido (SPE) [4], 35 kJ mol<sup>-1</sup> para Pt/Nafion® 117 [23] y 35,9 kJ mol<sup>-1</sup> para Pt no soportado [6], pero también se han reportado valores más cercanos a los determinados experimentalmente, por ejemplo de 53 kJ mol<sup>-1</sup> para la difusión superficial de CO<sub>ads</sub> en Pt(111) [24].

Posiblemente, la difusión de CO<sub>ads</sub> hacia los sitios donde se encuentran los grupos OH<sub>ads</sub> (Pt-OH<sub>ads</sub>) está incluida en la edv. La difusión del CO<sub>ads</sub> podría estar obstaculizada por la presencia de otros residuos metanólicos adsorbidos en la superficie del catalizador [13] y por la adsorción específica de los aniones bisulfato [25,26].

Por último la diferencia existente entre la energía de activación aparente determinada en este trabajo para Pt y la que se encuentra en la literatura puede atribuirse a diferencias en la morfología, tamaño y distribución de las partículas del catalizador sobre la superficie del electrodo y a la rugosidad superficial de los depósitos, como así también al material utilizado como soporte. Mukerjee [27] encontró que el tamaño de partícula y los efectos estructurales son factores de vital importancia en el rendimiento de un catalizador. En primer lugar se pueden producir cambios en la actividad electrocatalítica de un catalizador disperso debido a efectos sinérgicos con el material soporte como consecuencia de cambios en el estado



electrónico de los átomos de Pt cuando son depositados sobre materiales de carbono: el metal actúa como donador de electrones y la interacción entre estos depende de sus niveles de Fermi (el aumento en la densidad electrónica del metal sólo puede ocurrir si el tamaño de las partículas es comparable con el espesor de la doble capa electroquímica). Asimismo, cuando el catalizador es sometido a un pretratamiento las heterogeneidades superficiales en cada plano cristalográfico pueden aumentar debido a los diferentes números de coordinación de algunos átomos metálicos, lo que modifica el medio ambiente resultante para la reacción en cada sitio catalítico. De esta forma, aumenta la longitud de los bordes cristalinos y cambia el número de coordinación de los átomos en la superficie modificando la actividad catalítica del Pt.

Por otro lado, para los electrodos de Pt-Ru/GC se establecieron valores de energía de activación aparente más bajos que para Pt/GC; mientras que se obtuvieron valores de pendientes de Tafel entre 120 y 140 mV dec<sup>-1</sup> (ver Tabla 5.2).

Asimismo, se determinaron órdenes de reacción para las diferentes aleaciones con respecto a la concentración de metanol (0,1-1 M) entre 0,7 y 0,8; para el pH de la solución entre -0,15 y -0,4.

Las energías de activación calculadas en este trabajo fueron similares a las halladas por Gasteiger et al. [7] para aleaciones de Pt-Ru con un contenido de Ru de 7 % at. (30 kJ mol<sup>-1</sup>). Teniendo en cuenta esta coincidencia, se considera que la etapa correspondiente a la Ec. 5.6 (reacción tipo L-H), es la etapa determinante de la velocidad. La menor energía de activación aparente determinada para los electrodos bimetalicos Pt-Ru/GC en comparación con la determinada para los electrodos Pt/GC puede ser explicada considerando la generación facilitada de OH<sub>ads</sub> en átomos de Ru a 0,3 V debido a que las moléculas de CO<sub>ads</sub> pueden migrar



desde sitios de Pt a sitios de Ru donde ocurre la nucleación de los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Los valores de las pendientes de Tafel concuerdan con los determinados por otros autores [4,6,13] que también consideran a la Ec. 5.6 como la edv.

El orden de reacción negativo con respecto al pH sugiere que las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  están involucradas en la etapa determinante de la velocidad [13,20].

Los órdenes de reacción con respecto a la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  son ligeramente mayores que 0,5 (orden de reacción formal) [6,13,16,20], pero son similares a los determinados por Vidaković et al. [12] a 0,5 V vs. ENH.

Algunos autores [9,10] establecieron que el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es el producto más estable durante la oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , pero otras especies adsorbidas como  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $-\text{CHOH}$  y  $-\text{COOH}$  también han sido identificadas por RMN, DEMS, ECTDMS y SNIFTIRS [28-32]. Todos estos intermediarios menos estables dificultan la difusión del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  hacia los sitios donde se encuentran los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . La presencia de Ru en los electrodos, formando una aleación con Pt facilita la formación de los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  a menores potenciales que en electrodos de Pt, favoreciendo la oxidación del CO adsorbido, el cual debe migrar menores distancias para oxidarse a  $\text{CO}_2$ .

Un desarrollo extendido de las expresiones de velocidad de reacción para el caso de la oxidación de metanol se presenta en el apéndice A6.

### **5.3.2 Influencia de la presencia de una película de Nafion® sobre electrodos Pt-Ru/GC**

Un aspecto importante que debe ser tenido en cuenta cuando se estudia la cinética de oxidación de metanol en celdas DMFC es el efecto que puede producir la presencia del ionómero conductor sobre la oxidación del combustible. El Nafion® es

uno de los polímeros conductores más utilizados en FC debido a su alta conductividad iónica, estabilidad química y térmica, y fortaleza mecánica. Las películas de Nafion® son altamente permeables al metanol, pero pueden afectar la cinética de oxidación a través de diferentes mecanismos. El objetivo de esta sección es evaluar la influencia de una película de Nafion® sobre catalizadores Pt-Ru en la cinética de oxidación de metanol.

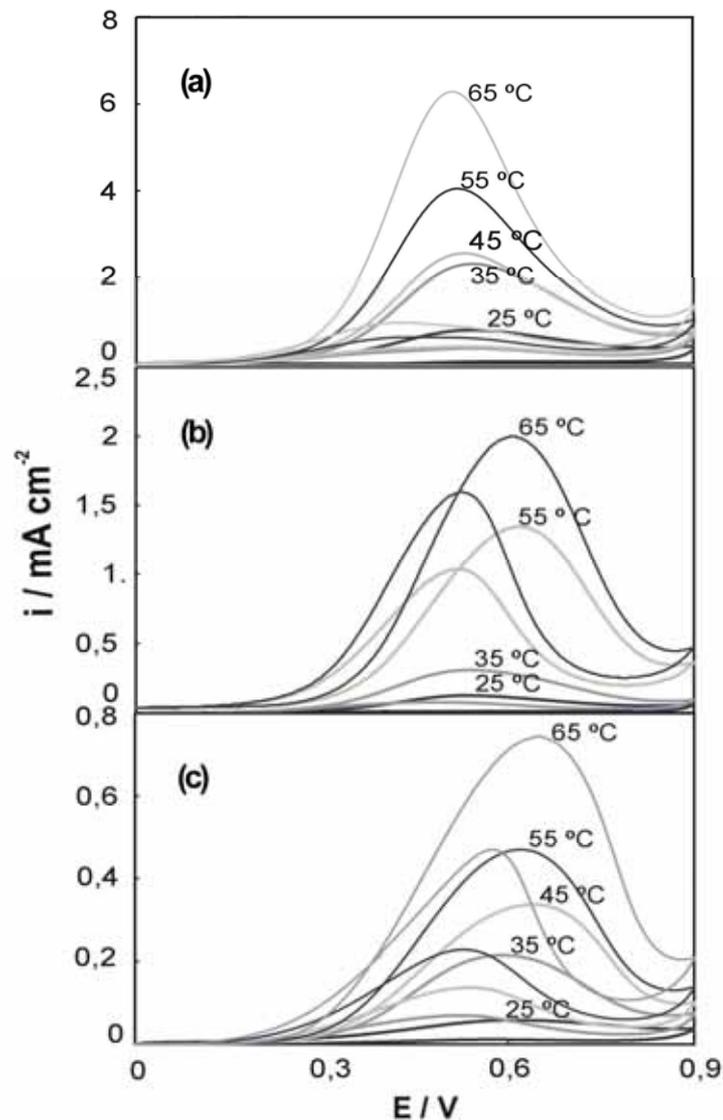


Figura 5.7 Voltamogramas cíclicos de electrodos de Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mostrando la influencia de la temperatura en el rango comprendido entre 25 y 60 °C. Espesor de las películas de Nafion®: 0 (a), 0,85  $\mu$ m (b), y 9,72  $\mu$ m (c). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>.

La Fig. 5.7 muestra los voltamogramas registrados para el electrodo Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en un rango de temperaturas entre 25 y 60 °C. La oxidación de metanol comienza a un potencial de 0,35 V a 25 °C, desplazándose hasta 0,2 V a 60 °C. Como se comentó anteriormente, en presencia de metanol adsorbido se dificulta la reacción de adsorción de hidrógeno a medida que aumenta la temperatura [4,5].

El comienzo de la oxidación de metanol a menores potenciales y el incremento en la actividad a mayores temperaturas es consecuencia de la elevada constante de velocidad para la reacción de oxidación. Asimismo, puede observarse que el aumento de la densidad de corriente de oxidación de metanol es superior a diez cuando la temperatura del sistema se aumenta desde 25 a 60 °C.

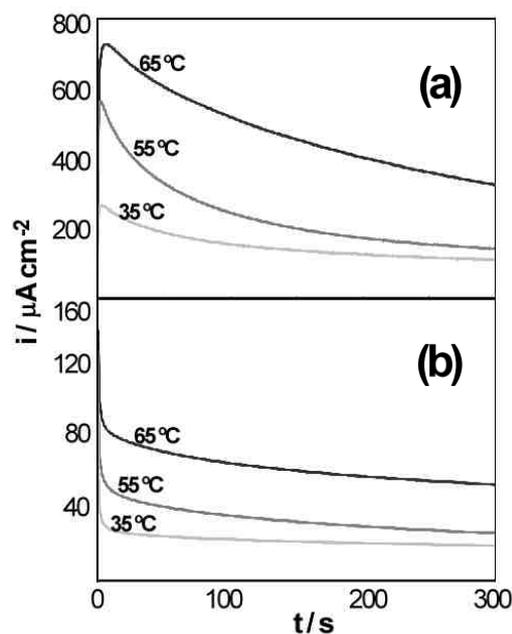


Figura 5.8 Curvas cronoamperométricas a 0,4 V del electrodo Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para temperaturas entre 25 y 60 °C, y diferentes espesores de Nafion®: 0,85 μm (a), y 9,72 μm (b).

La Fig. 5.8 muestra las curvas cronoamperométricas de los diferentes electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC en el rango de temperaturas comprendido entre 25 y 60 °C. La rápida disminución de la corriente en los primeros instantes es debida a la formación de CO adsorbido (el producto más estable) [9,10] y simultáneamente a la presencia de otras especies adsorbidas como CH<sub>3</sub>OH, CHOH, COOH, [27-32] conjuntamente con la formación de los grupos OH<sub>ads</sub> (provenientes de la disociación del H<sub>2</sub>O), generados durante el proceso de oxidación de metanol.

Después de transcurrido un cierto tiempo en el que la corriente decae, se alcanza un estado pseudo-estacionario. La densidad de corriente medida a 0,4 V (Fig. 5.8) en el electrodo decae cuando aumenta el espesor de la película ionomérica, y aumenta para un mismo electrodo cuando se eleva la temperatura del sistema. Este comportamiento puede ser atribuido al aumento de la velocidad de desorción de los adsorbatos presentes en la superficie del catalizador con la temperatura debido a la disminución de la energía de adsorción, generando moléculas de CO débilmente adsorbidas y por lo tanto más reactivas. Además, la difusión del metanol a través de la película polimérica es un proceso activado (19 kJ mol<sup>-1</sup>) [33,34]. Como es de esperarse, un aumento de la temperatura lleva a una mayor permeabilidad del metanol a través de la membrana aumentando la velocidad del proceso difusivo. Este efecto es más pronunciado para el electrodo con  $l = 0,85 \mu\text{m}$ , y resulta similar al comportamiento observado para el electrodo en el cual se encuentra ausente la película polimérica.

La presencia de la película de Nafion® reduce la actividad catalítica del electrodo en la oxidación de metanol. La densidad de corriente del electrodo con  $l = 0$  es tres veces mayor que la obtenida con el electrodo con  $l = 0,85 \mu\text{m}$ . Asimismo, disminuye dos veces cuando el espesor de la capa polimérica aumenta desde  $0,85$



$\mu\text{m}$  a  $5,10 \mu\text{m}$ . No obstante, para los electrodos con  $l = 5,10$  y  $9,72 \mu\text{m}$  se observan densidades de corriente similares. La disminución significativa de la actividad catalítica del electrodo en presencia del polímero conductor puede correlacionarse con la reducción de los sitios superficiales disponibles en la superficie del catalizador. Las cadenas fluorocarbonadas del polímero Nafion® unidas a la superficie del catalizador producen el bloqueo parcial de sitios superficiales activos por la formación de dominios hidrofóbicos, reduciendo la cantidad de locaciones disponibles para la reacción de oxidación de metanol. Asimismo, la disminución en el rendimiento del electrodo puede atribuirse a limitaciones en el transporte de masa del reactante a la superficie del catalizador. Además, la presencia del polímero en un electrodo plano podría también retardar la remoción del  $\text{CO}_2$  desde los sitios de reacción. En otras palabras, la eliminación del  $\text{CO}_2$  debe ocurrir por difusión de las moléculas del gas a través de los microcanales hidrofílicos existentes en el interior del polímero, siendo más obstaculizado cuando aumenta el espesor de la película del ionómero. De esta manera, las moléculas del gas pueden encontrarse atrapadas dentro de los microcanales hidrofílicos, limitando la llegada del reactivo a la superficie del catalizador, produciendo polarización por concentración.

Cuando aumenta el espesor de la película polimérica de Nafion® desde  $0,85$  a  $5,10 \mu\text{m}$  las moléculas de metanol deben viajar una distancia mayor a través de los microcanales formados en el interior de la estructura polimérica, retrasando la llegada del reactante a la superficie del catalizador. La escasa diferencia en la actividad catalítica para los electrodos con películas de Nafion® de  $5,10$  y  $9,72 \mu\text{m}$  puede interpretarse, como fue comentado anteriormente, considerando la existencia de aglomerados de moléculas de agua de mayor tamaño dentro de la estructura polimérica facilitando la llegada del reactante a la superficie del electrodo. Este

resultado puede ser interpretado, considerando que los canales de migración están conectados entre ellos y el transporte de metanol y la eliminación del  $\text{CO}_2$  aumenta rápidamente con el contenido de agua [35].

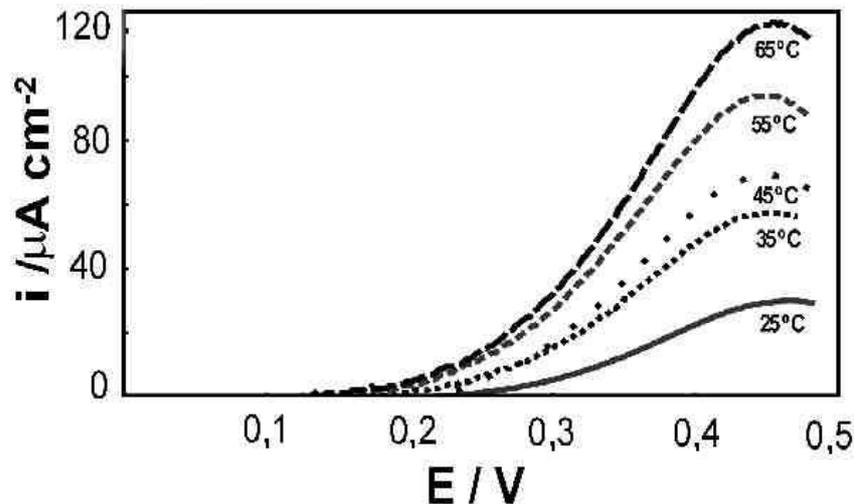


Figura 5.9 Curvas voltamétricas para un electrodo de Nafion/ $\text{Pt}_{0,75}\text{Ru}_{0,25}/\text{GC}$  en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . ( $dE / dt$ ) =  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Espesor de la película de Nafion® 5,10  $\mu\text{m}$ .

La Fig. 5.9 muestra las curvas voltamétricas para la oxidación de metanol en el rango de temperaturas comprendido entre 25 a 65 °C a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Aunque la región lineal en el gráfico logarítmico no es lo suficientemente extensa en todos los casos, en la zona comprendida entre 0,15 y 0,35 V (región controlada por activación), las pendientes de Tafel fueron determinadas con un razonable nivel de exactitud, mientras que a mayores potenciales ( $> 0,35 \text{ V}$ ) se registró un máximo de corriente (Fig. 5.10). Se encontró que las pendientes de Tafel,  $2,303 \text{ RT}/\beta F$ , dependen ligeramente del espesor de la película del polímero conductor. El valor más bajo determinado, de  $108 \text{ mV dec}^{-1}$ , corresponde al electrodo que no contiene una película de Nafion®. Cuando la película de Nafion® se encuentra presente sobre la superficie del electrodo se

determinaron valores de pendientes de Tafel de 113, 119 y 123 mV dec<sup>-1</sup> para 0,85; 5,10 y 9,72  $\mu\text{m}$ , respectivamente. La pequeña diferencia entre los valores de las pendientes de Tafel, como se dijo con anteriormente, pueden ser consecuencia de problemas difusionales, ya que las moléculas de metanol tienen que viajar a través de los canales hidrofílicos formados dentro del polímero, retrasando su llegada a la superficie del catalizador.

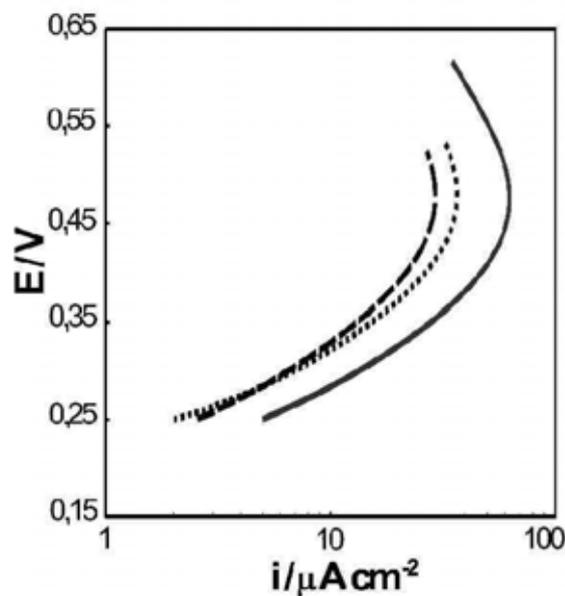


Figura 5.10 Gráfica de Tafel a 25 °C para los electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC con diferentes espesores de la película de Nafion® 117. 0,85  $\mu\text{m}$  (—), 5,10  $\mu\text{m}$  (.....), y 9,72  $\mu\text{m}$  (- - -).

Los valores de las pendientes de Tafel determinados en este trabajo concuerdan con aquellos determinados por otros autores [4,7,17] que consideran a la reacción de desorción oxidativa (Ec. 5.6) como la etapa determinante de la velocidad.

La Fig. 5.11 muestra los espectros de impedancia correspondientes a la oxidación de metanol a temperatura ambiente para el electrodo Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC.

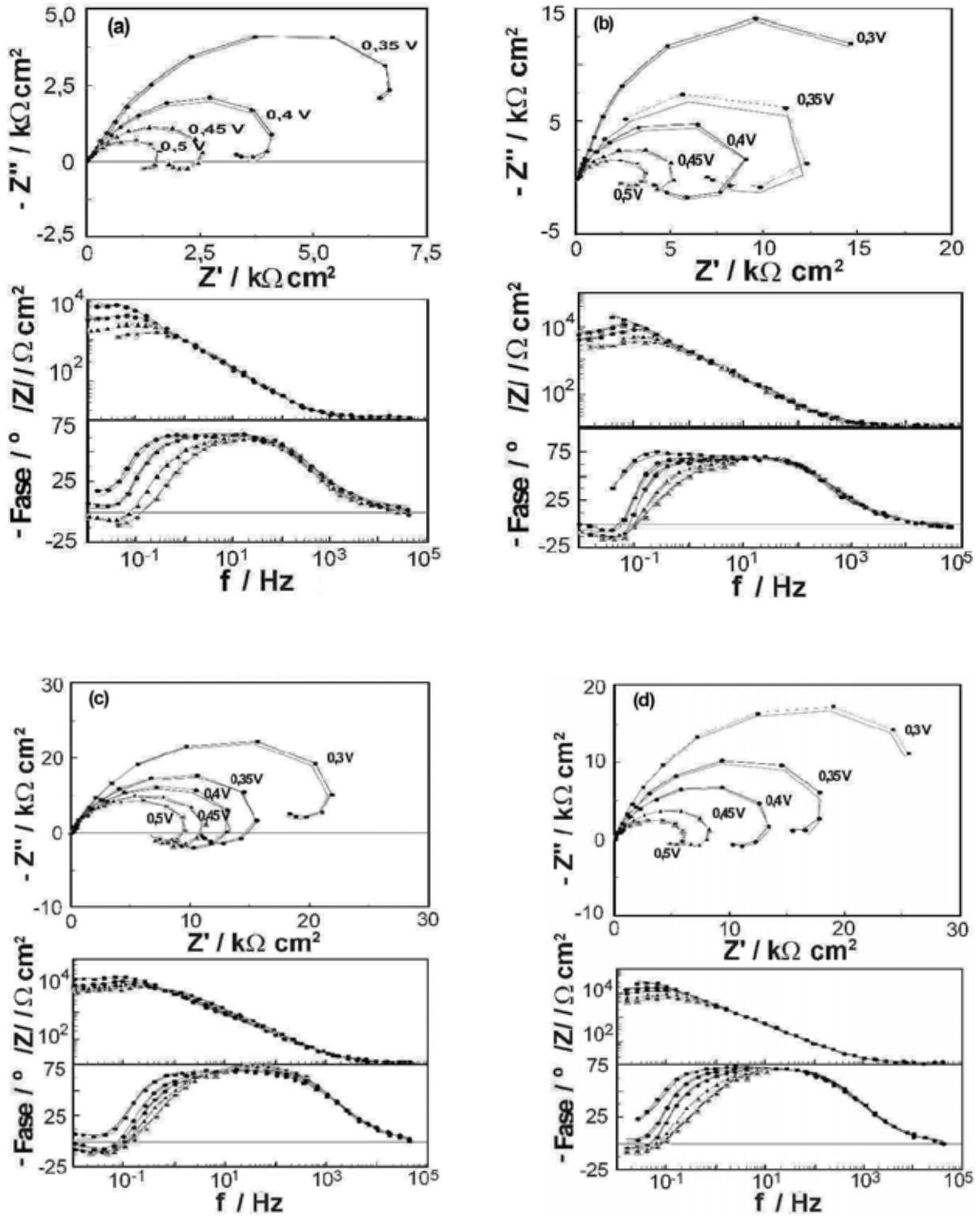


Figura 5.11 Gráficos de Nyquist y de Bode para el electrodo Nafion/ $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC$  en  $1 M CH_3OH + 0,5 M H_2SO_4$  a  $25\text{ }^{\circ}C$  mostrando la influencia del espesor de la película de Nafion®:  $0$  (a),  $0,85\text{ }\mu m$  (b),  $5,10\text{ }\mu m$  (c), y  $9,72\text{ }\mu m$  (d). Las líneas de color gris representan el ajuste de los resultados experimentales utilizando el circuito equivalente de la Fig. 5.12.



En la mayoría de los casos se observan dos lazos, un semicírculo capacitivo a alta frecuencia que aparece en el primer cuadrante y un semicírculo a baja frecuencia que aparece en el cuarto cuadrante indicando comportamiento inductivo. Los gráficos de Nyquist muestran una disminución en el “diámetro” del lazo capacitivo cuando se produce un aumento de potencial, indicando que la resistencia a la transferencia de carga para la oxidación de metanol se vuelve más pequeña [36].

La reducción en el lazo inductivo es menos pronunciada, lo que puede ser observado en el gráfico de Bode como un desplazamiento del ángulo de fase. El lazo capacitivo presenta una forma de semicírculo achatado, la cual es característica para una superficie con alta rugosidad superficial [37].

Los gráficos de Bode de ángulo de fase muestran un máximo extendido que parece estar compuesto por dos picos pobremente definidos. El primer pico es independiente del potencial en el rango de frecuencias comprendido entre 10 Hz y 10 kHz, no estando relacionado con la cinética del proceso. Posiblemente, este pico está asociado a la existencia de un elemento de fase constante (CPE) que distorsiona la respuesta del electrodo. A frecuencias más bajas puede distinguirse un segundo máximo que disminuye y se desplaza hacia mayores frecuencias cuando se eleva el potencial, indicando que un proceso de transferencia de carga está teniendo lugar sobre la superficie del electrodo. Una respuesta análoga ha sido observada para reacciones acopladas, donde los múltiples procesos presentes son interrelacionados por sus constantes de tiempo [38]. A frecuencias menores que 0,1 Hz, aparece un máximo negativo que se desplaza a mayores frecuencias cuando el potencial crece. El comportamiento observado puede ser atribuido a la existencia de dos constantes de tiempo diferentes, aquella a altas frecuencias corresponde a una

etapa rápida, mientras que la de baja frecuencia corresponde a una etapa lenta. La primera constante de tiempo podría ser relacionada con el proceso de deshidrogenación del metanol y la otra a la velocidad del proceso de desorción oxidativo de las moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  [39]. Los datos de impedancia indican que la velocidad de ambas reacciones aumenta con el potencial aplicado.

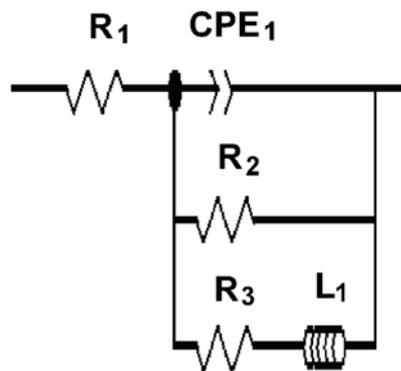


Figura 5.12 Circuito equivalente utilizado para modelar los espectros de impedancia de los electrodos de trabajo durante el estudio cinético de la reacción de oxidación de metanol.

La Fig. 5.12 muestra el circuito equivalente utilizado para ajustar los datos experimentales. En la figura, el elemento de fase constante (CPE) que representa la carga de la doble capa electroquímica está conectado en paralelo a la rama faradaica del circuito. En este caso, la típica combinación en paralelo de un resistor (R) y un capacitor (C) que representa la adsorción de CO [40] ha sido reemplazada por una inductancia (L) haciendo más sencilla la interpretación mecánica de los elementos del circuito. Este modelo mecánico fue propuesto en primer lugar por Harrington y Conway [41] para una reacción que involucra sólo un intermediario adsorbido y un proceso que no presenta limitaciones difusionales. En el circuito equivalente,  $R_1$  representa la suma de las resistencias del electrolito y del film ionomérico, mientras que  $R_2$  representa la resistencia a la transferencia de carga

asociada con la oxidación del metanol. Además,  $R_3$  y  $L_1$  están asociadas con la adsorción de los intermediarios formados durante la reacción.

La capacitancia que reproduce el efecto producido por la doble capa eléctrica ha sido reemplazada por un elemento de fase constante,  $CPE_1$ , debido a que se obtiene un mejor ajuste de los resultados experimentales con este elemento que con una simple capacitancia. Este elemento imaginario fue introducido por primera vez por Cole y Cole [42] para considerar la dispersión de frecuencias originadas por la heterogeneidad o la rugosidad de la superficie del electrodo. La impedancia para el elemento de fase constante, CPE, se define por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Q(j\omega)^p]} \quad (5.8)$$

donde  $Q$  es la admitancia en la interfase,  $j = \sqrt{-1}$  y  $p$  es el parámetro de ajuste. Si  $p = 1$ ,  $Z_{CPE}$  es igual a la impedancia de un capacitor, no obstante  $p$  generalmente toma valores entre 0,5 y 0,9. La obtención de un ajuste más confiable de los datos experimentales utilizando CPE en vez de  $C$  tiene su fundamento en el hecho de que la capacitancia de la doble capa es influenciada por la rugosidad superficial, el tipo de material constituyente del electrodo y la conductividad del electrolito [43]. Asimismo, esta capacitancia varía cuando se forma un óxido en la superficie del metal [44]. Los valores medidos de  $Q$  ( $3 \cdot 10^{-4}$ - $7 \cdot 10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-2}$ ) son más grandes que los valores normalmente reportados para la capacitancia de la doble capa. Estas diferencias pueden estar relacionadas con el área superficial y la morfología del catalizador, la existencia de óxidos superficiales en el soporte se carbono, la presencia del polímero Nafion® 117 y la existencia de especies adsorbidas.

La impedancia total para el circuito equivalente que representa al electrodo está dada por la siguiente expresión:

$$Z_{\text{Electrodo}} = \frac{R_2(R_3^2 + \omega^2 L_1^2)}{1 + R_2[R_3 - j\omega L_1 + Q_1(j\omega)^{p_1}]} \quad (5.9)$$

Tabla 5.3 Valores de los parámetros del circuito equivalente de la Fig 5.12 utilizado para ajustar los espectros EIS. Electrodo  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC$ .

| Espesor Nafion® / $\mu\text{m}$ | E / V | $R_1 / \Omega \text{ cm}^2$ | $10^4 \cdot Q_1 / \text{S cm}^2$ | $p_1$ | $10^{-3} \cdot R_2 / \Omega \text{ cm}^2$ | $10^{-3} \cdot R_3 / \Omega \text{ cm}^2$ | $10^{-4} \cdot L_1 / \text{H cm}^2$ | $10^4 \cdot \chi^2$ |
|---------------------------------|-------|-----------------------------|----------------------------------|-------|---|---|-------------------------------------|---------------------|
| 0                               | 0,50  | 13,4                        | 1,68                             | 0,79  | 1,97                                      | 2,64                                      | 0,18                                | 0,69                |
|                                 | 0,45  | 11,4                        | 2,00                             | 0,76  | 3,33                                      | 4,16                                      | 0,78                                | 1,37                |
|                                 | 0,40  | 11,2                        | 2,37                             | 0,74  | 7,36                                      | 7,24                                      | 1,11                                | 4,00                |
|                                 | 0,35  | 11,3                        | 2,53                             | 0,73  | 32,30                                     | 13,50                                     | 1,38                                | 4,45                |
| 0,85                            | 0,50  | 11,6                        | 9,59                             | 0,84  | 4,22                                      | 4,71                                      | 1,01                                | 5,10                |
|                                 | 0,45  | 11,6                        | 1,09                             | 0,83  | 6,69                                      | 4,21                                      | 0,94                                | 4,43                |
|                                 | 0,40  | 11,5                        | 1,18                             | 0,82  | 16,10                                     | 5,81                                      | 1,13                                | 3,95                |
|                                 | 0,35  | 11,5                        | 1,23                             | 0,82  | 38,60                                     | 9,34                                      | 1,39                                | 7,34                |
|                                 | 0,30  | 11,7                        | 1,25                             | 0,82  | -   | 63,00                                     | 1,92                                | 5,11                |
| 5,1                             | 0,50  | 13,1                        | 0,25                             | 0,87  | 10,70                                     | 17,50                                     | 2,50                                | 2,45                |
|                                 | 0,45  | 13,2                        | 0,30                             | 0,84  | 12,80                                     | 15,90                                     | 2,94                                | 2,32                |
|                                 | 0,40  | 13,1                        | 0,36                             | 0,82  | 16,90                                     | 16,70                                     | 3,03                                | 1,92                |
|                                 | 0,35  | 13,1                        | 0,41                             | 0,80  | 23,40                                     | 21,20                                     | 2,83                                | 1,13                |
|                                 | 0,30  | 13,1                        | 0,45                             | 0,79  | 49,10                                     | 37,10                                     | 3,15                                | 3,42                |
| 9,72                            | 0,50  | 12,1                        | 0,57                             | 0,83  | 6,91                                      | 14,50                                     | 2,86                                | 1,13                |
|                                 | 0,45  | 12,2                        | 0,63                             | 0,82  | 10,10                                     | 16,30                                     | 3,21                                | 0,94                |
|                                 | 0,40  | 12,2                        | 0,65                             | 0,82  | 19,70                                     | 21,30                                     | 3,88                                | 1,02                |
|                                 | 0,35  | 12,2                        | 0,66                             | 0,82  | 35,20                                     | 33,10                                     | 4,23                                | 1,77                |
|                                 | 0,30  | 12,2                        | 0,69                             | 0,81  | 84,50                                     | 60,70                                     | 4,55                                | 8,10                |

$\chi^2$  Coeficiente de determinación del ajuste

Los parámetros de ajuste obtenidos utilizando el circuito equivalente de la Fig. 5.13 son resumidos en la Tabla 5.3 y se encuentran graficados en función del potencial en la Fig. 5.13. Estos gráficos claramente muestran que  $R_2$ ,  $R_3$  y  $L_1$  disminuyen cuando se aumenta el potencial desde 0,3 a 0,5 V, mientras que  $Q_1$  permanece casi constante.

Entre 0,3 y 0,4 V el valor de  $R_2$  cae abruptamente, luego la disminución de la resistencia con el potencial se vuelve menos significativa. Para el caso del parámetro  $R_3$  se observa el mismo comportamiento, pero en este caso la disminución gradual de la resistencia esta asociada con el aumento de la velocidad de desorción oxidativa del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  (Ec. 5.6) con el potencial, como ha sido observado

para la reacción de adsorción/oxidación de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en electrodos de Pt [32] y Pt-Ru [9].

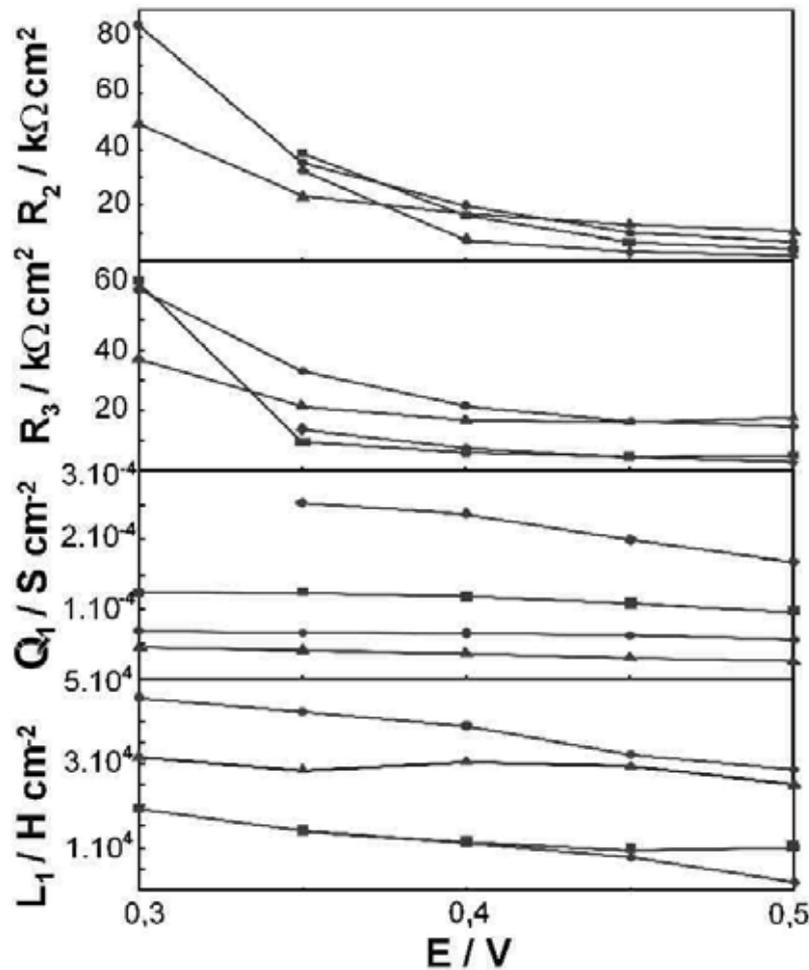


Figura 5.13 Parámetros físicamente significativos graficados en función del potencial del electrodo. Datos tomados de los espectros EIS ajustados con el circuito de la Fig. 5.13. Espesor de la película de Nafion®: 0 (♦), 0,85  $\mu\text{m}$  (■), 5,10  $\mu\text{m}$  (▲), y 9,72  $\mu\text{m}$  (●).

La Fig 5.14 muestra el gráfico logarítmico de la inversa de la transferencia de carga en función del potencial para los electrodos Nafion/Pt-Ru/GC. El incremento exponencial de la inversa de la transferencia de carga con el potencial puede ser ajustado a una línea de Tafel con pendientes que toman valores entre 110 y 130  $\text{mV dec}^{-1}$ . La pendiente determinada de esta forma debería ser comparada con aquella obtenida por mediciones con técnicas de corriente directa. Los valores obtenidos

desde la Fig. 5.14 son similares a los hallados a partir de las curvas de polarización (Fig. 5.9) y concuerdan con los determinados por Melnick et al. [40,45] y Harrington et al. [41]. La inversa de la resistencia de transferencia de carga,  $R_2^{-1}$ , indica cuan rápido se modifica la transferencia de carga con el cambio en el recubrimiento causado por un cambio en el potencial [40].

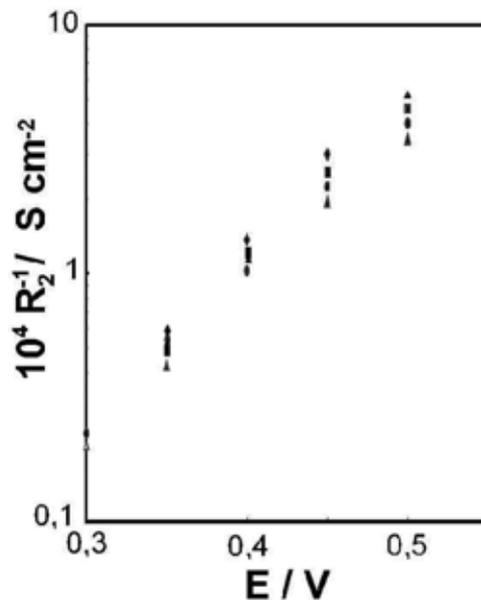


Figura 5.14 Gráficas de Tafel de la inversa de la resistencia de carga,  $R_2^{-1}$ , para la electrooxidación de  $CH_3OH$  en electrodos Nafion/ $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC$ . Espesor de la película de Nafion® 117: 0 (◆), 0,85  $\mu m$  (■), 5,10  $\mu m$  (▲), y 9,72  $\mu m$  (●).

Otro parámetro informativo es la inversa del tiempo de relajación del recubrimiento, la cual es equivalente a una constante de velocidad de una reacción de primer orden para la reacción de desorción oxidativa que involucra a un intermediario adsorbido en la superficie del catalizador y se expresa por:

$$\tau^{-1} = \frac{R_3}{L_1} \quad (5.10)$$

El valor de  $\tau^{-1}$  aumenta en el rango de potenciales comprendido entre 0,3 y 0,45 V, alcanzando un máximo alrededor de 0,45 V y luego decrece (Fig. 5.15).

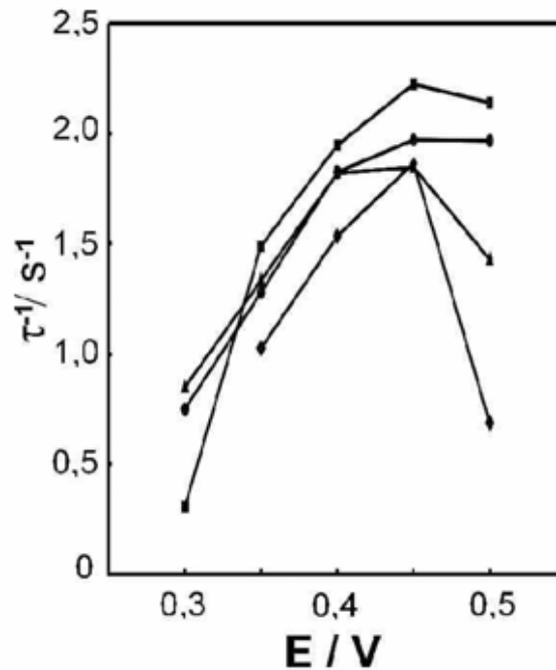


Figura 5.15 Variación de la inversa del tiempo de relajación del recubrimiento con el potencial para electrodos Nafion/Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub>/GC con diferente espesor de la película de Nafion® 117: 0 ( $\blacklozenge$ ), 0,85  $\mu\text{m}$  ( $\blacksquare$ ), 5,10  $\mu\text{m}$  ( $\blacktriangle$ ), y 9,72  $\mu\text{m}$  ( $\bullet$ ).

Este comportamiento concuerda con el observado en las curvas de polarización (Fig. 5.9). El pico de oxidación de metanol aparece en la curva de polarización cerca de 0,45 V, es decir el mismo potencial donde  $\tau^{-1}$  exhibe el valor máximo. Debido a ello,  $\tau^{-1}$  puede ser considerado como un parámetro indicativo de la reacción de oxidación de metanol cuando se alcanza un estado pseudo-estacionario y la reacción de oxidación de CO<sub>ads</sub> en presencia de grupos OH<sub>ads</sub> es la etapa determinante de la velocidad. El valor de  $\tau^{-1}$  es más preciso para describir la contribución al mecanismo de reacción de la etapa de desorción oxidativa (Ec. 5.6), en lugar de considerar de manera separada a R<sub>3</sub> y L<sub>1</sub> ya que relaciona a los dos parámetros.

Los resultados obtenidos de los espectros EIS pueden ser interpretados si se considera que la oxidación del metanol involucra al menos la presencia de un



intermediario adsorbido (CO) en sitios de Pt. Las otras especies que están presentes en la superficie del catalizador no pueden ser identificadas por EIS debido a sus cortos tiempos de vida. Sin embargo, como ya se comentó en el punto 5.3.1 existe un consenso generalizado de que la oxidación de metanol a  $\text{CO}_2$  involucra la presencia de al menos dos especies adsorbidas, el CO en átomos de Pt y los grupos OH en átomos de Ru. El comportamiento inductivo indica que la señal de corriente es el resultado de una perturbación del potencial con un retraso en el ángulo de fase [46]. Este comportamiento puede ser explicado considerando la teoría cinética derivada por Harrington y Conway [41] para reacciones que involucran intermediarios adsorbidos. Ahora, este proceso puede ser racionalizado postulando un lento recubrimiento de relajación para el  $\text{CO}_{\text{ads}}$ : el recubrimiento del  $\text{CO}_{\text{ads}}$  disminuye con el aumento del potencial, pero después de producida la perturbación de potencial es necesario que transcurra algo de tiempo para que se alcance un nuevo recubrimiento en el estado estacionario.

En este punto es necesario discutir brevemente sobre el mecanismo de oxidación del metanol. Presumiblemente, la edv es la reacción entre  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$  (Ec. 5.6). Algunos autores [11,47] han propuesto que el mecanismo Langmuir-Hinshelwood es el correcto, pero otros autores [17,48-50] han propuesto que el mecanismo de nucleación-crecimiento-colisión (NGC) resulta más adecuado para describir el proceso. Inicialmente, ambos mecanismos han sido propuestos para explicar la oxidación electroquímica de CO pero pueden ser utilizados también para describir la edv de la oxidación de metanol. Pletcher et al. [51] propusieron que el mecanismo NGC describía con mayor exactitud la oxidación de metanol sobre electrodos de Pt. Este mecanismo también puede ser usado para describir la oxidación de metanol en electrodos bimetálicos Pt-Ru donde las especies



reactantes ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) están segregadas físicamente. Ahora bien, cual de los dos mecanismos propuestos representa una más acabada y exacta descripción de la cinética de oxidación de metanol se encuentra aún hoy en discusión. De acuerdo a Seland et al. [52] la representación de la ley de acción de masas  $\theta_{\text{CO}}\theta_{\text{OH}}$ , donde  $\theta$  indica grado de recubrimiento, en la cinética L-H implica que todas las moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$  tengan igual probabilidad de reaccionar, una condición que parece ser inaceptable para recubrimientos cercanos a la unidad. Cuando se alcanza la condición de estado pseudo-estacionario, se prefiere utilizar la cinética NGC para describir en una forma más confiable la reacción de oxidación de metanol.

Las observaciones que sustentan la elección del mecanismo NGC están basadas en resultados cualitativos obtenidos por diferentes autores durante el estudio de la oxidación de metanol utilizando espectroscopia EIS. Por ejemplo, ensayos con electrodos de disco rotante muestran que el aumento de la velocidad de rotación disminuye la corriente en la región de potenciales estudiada [20]. Este fenómeno es inesperado y puede ser explicado si se considera que la reacción se produce de la forma descrita por el mecanismo NGC, donde un aumento del flujo de metanol a la superficie aumentará la adsorción de CO, dando lugar a una disminución en los tamaños de las islas de CO (el término islas se refiere a la formación de varias moléculas del adsorbato en una determinada zona de la superficie, ver Fig. 5.16), una reducción en la velocidad de la reacción y una disminución en la corriente. Además, la oxidación de metanol sobre átomos de Pt es sensible a cambios en la estructura del electrodo, producidos por tratamiento térmico o tratamiento electroquímico, lo que podría afectar al número de sitios perimétricos activos [51,22]. Por último, valores negativos de  $\tau^{-1}$ , que son indicativos de inestabilidad, no pueden ser explicados utilizando el mecanismo L-H, dado que

no se puede demostrar inestabilidad en condiciones de estado estacionario [52,53]. Los valores negativos de  $\tau^{-1}$  corresponden al crecimiento de las islas de CO antes de que predomine el fenómeno de colisión entre ellas.

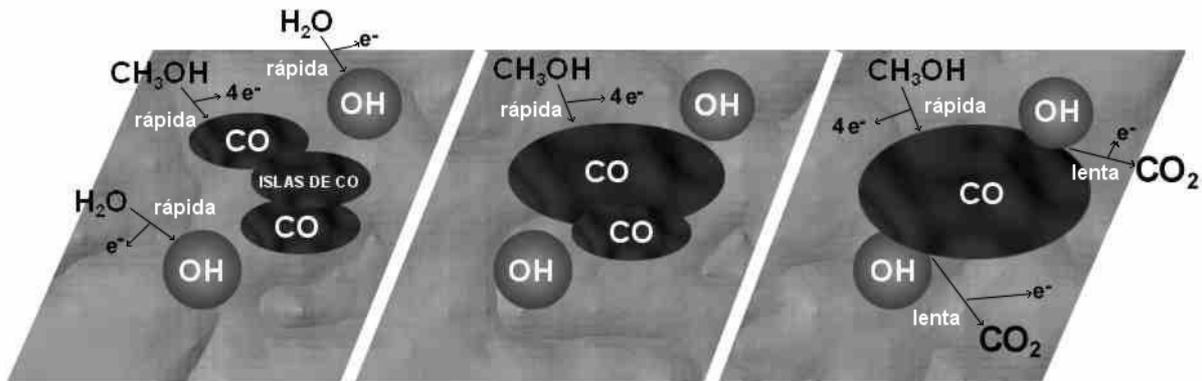


Figura 5.16 Esquema de reacción de acuerdo con el mecanismo NGC, asumiendo que el OH es la fuente de oxígeno.

La Fig. 5.15 muestra que  $\tau^{-1}$  crece inicialmente cuando el potencial aumenta, hasta que se alcanza un valor máximo y entonces decrece. A 0,3 V todos los átomos de Ru se encuentran cubiertos por especies oxigenadas adsorbidas, mientras que los átomos de Pt se encuentran cubiertos por moléculas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  provenientes de la reacción de deshidrogenación del metanol. Entonces el  $\text{CO}_{\text{ads}}$  reacciona con los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  dando lugar a la generación de  $\text{CO}_2$ . Antes de que la corriente de oxidación de metanol alcance el valor máximo, la superficie del catalizador se encuentra totalmente cubierta de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ . Inmediatamente después de reaccionar, los sitios superficiales liberados se cubren rápidamente otra vez por las moléculas de metanol adsorbidas (Ec. 5.2) y los grupos OH provenientes de la disociación del agua (Ec. 5.4).

Los valores de pendiente de Tafel determinados en este trabajo indican que la etapa determinante de la velocidad involucra la transferencia de un electrón. Se supone que las islas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  crecen en los alrededores de los sitios de Ru donde se encuentran adsorbidos los grupos OH. En esta condición, la etapa determinante (Ec. 5.6) es la reacción en los bordes de las islas de  $\text{CO}_{\text{ads}}$ . Para electrodos bimetalícos Pt-Ru, no existe competencia por los sitios de reacción ya que las moléculas de metanol sólo se adsorben sobre los átomos de Pt, mientras que los grupos hidroxilados sólo se forman sobre los átomos de Ru. En el modelo simple de Langmuir, la deposición de un adsorbato disminuye el número de sitios libres en la superficie del catalizador lo que conlleva a una reducción en la velocidad de adsorción. En contraste, para el mecanismo NGC el tamaño de las islas aumenta, pero no excesivamente, por lo que los efectos de colisión son insignificantes. La deposición del adsorbato aumenta el perímetro de las islas de CO y por ende, aumenta la velocidad de adsorción [52].

Por otra parte, la Fig. 5.11 muestra además, que la impedancia total del sistema crece con el aumento del espesor de la película de Nafion® 117. Este efecto puede ser asociado con la dificultad que presentan los reactantes para acceder a la superficie del catalizador. Desde el análisis de la Tabla 5.3 puede verse que  $R_1$  sólo resulta levemente influenciado por el espesor de la película de Nafion® 117. En cambio para los demás parámetros de ajuste ( $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $L_1$ ) se observa una fuerte influencia del espesor del ionómero. Una revisión de la Tabla 5.3 muestra que  $Q_1$  disminuye cuando la película de Nafion® se encuentra sobre la superficie del electrodo, lo que es indicativo de la reducción del área superficial activa del electrodo. Por otro lado, los valores de los parámetros  $R_2$ ,  $R_3$  y  $L_1$  sufren un importante aumento cuando crece el espesor de la capa polimérica. Estos cambios

pueden estar asociados a problemas difusionales producidos cuando las moléculas de metanol fluyen a través de los dominios hidrofílicos del polímero, al bloqueo parcial de los sitios superficiales activos del catalizador dificultando de esta forma la reacción de oxidación de metanol y a la presencia de burbujas de  $\text{CO}_2$  que permanecen atrapadas dentro del polímero.

El aumento de  $R_2$ ,  $R_3$  y  $L_1$  resulta menos pronunciado que lo esperado para el electrodo que posee la capa de Nafion® 117 de mayor espesor. Este comportamiento puede estar asociado a la formación de grandes aglomerados de agua dentro de los dominios hidrofílicos del ionómero facilitándose de esta forma la difusión del metanol desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo.

La dependencia de los parámetros  $R_2^{-1}$  y  $\tau^{-1}$  con el potencial es similar para los electrodos con diferente espesor de la capa polimérica mostrando pequeñas diferencias en magnitudes y tendencias comparables. Este comportamiento puede ser explicado teniendo en cuenta que la presencia del ionómero en la superficie del electrodo, si bien no afecta el mecanismo de reacción, produce grandes efectos en la actividad catalítica del electrodo.

### **5.3.3 Efecto de algunos parámetros en la actividad catalítica de electrodos soportados Pt-Ru/GC**

#### **5.3.3.1 Efecto de la temperatura**

La Fig. 5.17 muestra el efecto de la temperatura en la actividad catalítica de un electrodo bimetalico Pt/Ru soportado sobre GC. Puede observarse que la densidad de corriente de pico ( $i_p$ ) aumenta a medida que lo hace la temperatura. Este comportamiento resulta lógico si consideramos que la velocidad de la reacción aumenta con la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Arrhenius. Se

demuestra claramente que la oxidación de metanol es un proceso fuertemente activado. El efecto de la temperatura en la cinética de oxidación de metanol debe ser discutido en términos de la relación existente entre la energía del enlace Ru-OH y la energía de adsorción del metanol. Cuando se eleva la temperatura la actividad de las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  aumenta desplazando hacia potenciales más negativos el comienzo de la oxidación del metanol. Además, el aumento de la temperatura produce un aumento de la velocidad de adsorción/dehidrogenación del metanol en átomos de Pt [54] lo que resulta en una alta ocupación de sitios activos por especies  $\text{CO}_{\text{ads}}$ .

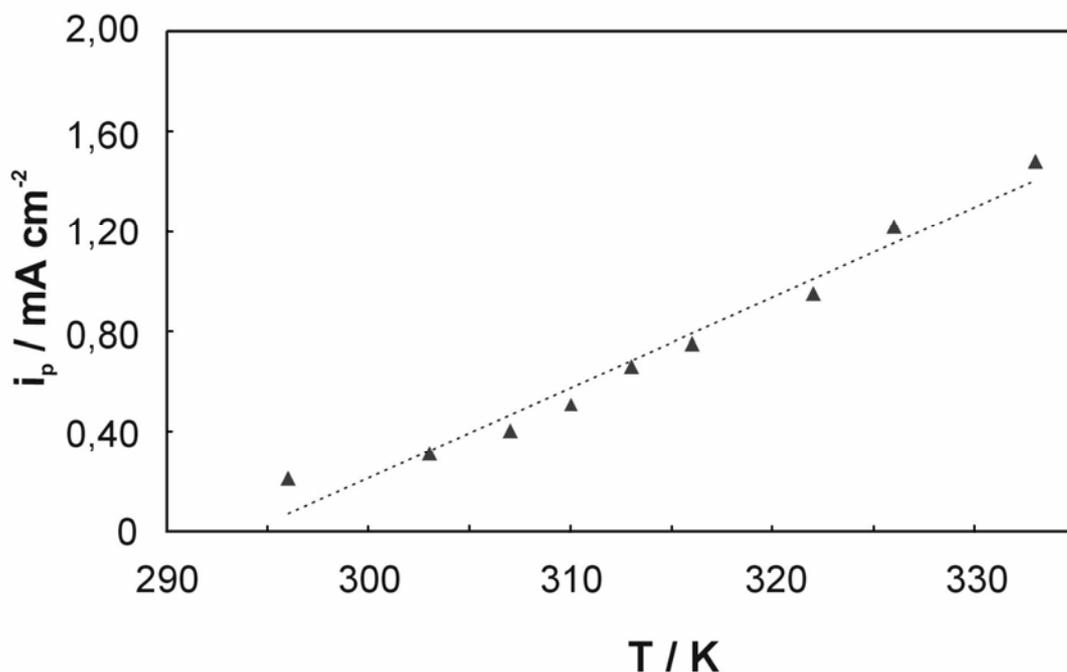


Figura 5.17 Efecto de la temperatura en la actividad catalítica de electrodos  $\text{Pt}_{0,86}\text{Ru}_{0,14}/\text{GC}$  en la oxidación de una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V,  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Consecuentemente, las interacciones repulsivas entre moléculas de CO adsorbidas se reflejan en una reducción de la energía de adsorción de las moléculas de CO y por lo tanto en mayor reactividad [55]. El aumento de la reactividad de

ambos intermediarios causa un aumento en la velocidad de oxidación del metanol, obteniéndose la máxima velocidad de reacción al potencial en el cual la remoción oxidativa de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es máxima para un recubrimiento superficial mínimo con especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , es decir cuando la mayoría de las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  son consumidas por la reacción correspondiente a la Ec. 5.6.

### 5.3.3.2 Efecto de la concentración del reactante

La Figura 5.18 muestra la actividad catalítica del electrodo  $\text{Pt}_{0,86}\text{Ru}_{0,14}/\text{GC}$  en función de la concentración de metanol a temperatura ambiente.

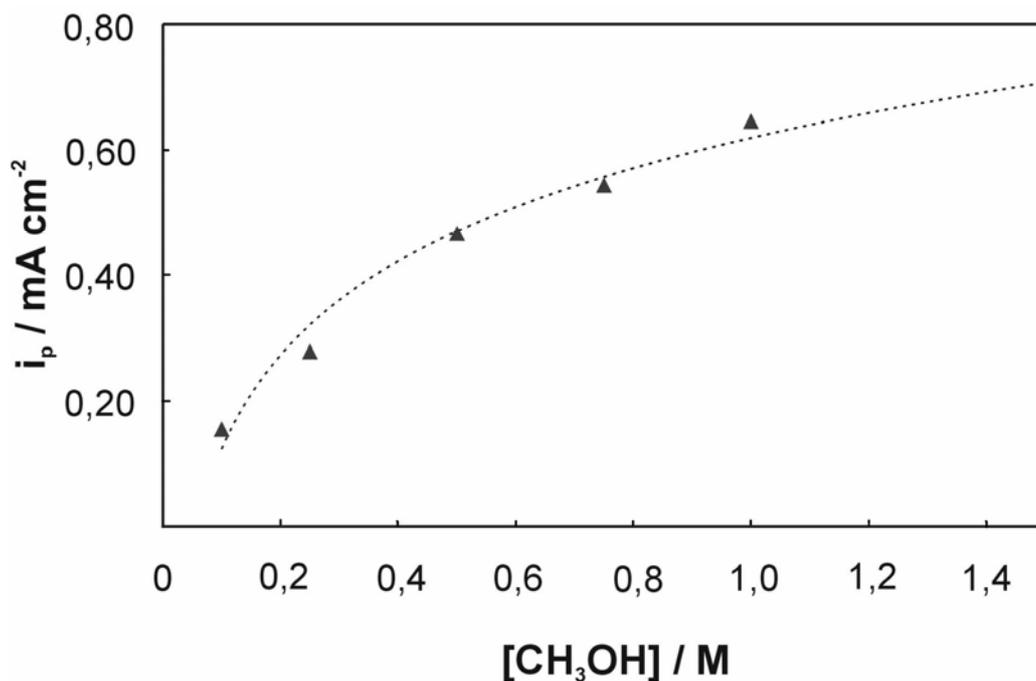


Figura 5.18 Efecto de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$  en la actividad catalítica de electrodos  $\text{Pt}_{0,86}\text{Ru}_{0,14}/\text{GC}$  a temperatura ambiente. Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V,  $(dE/dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Para soluciones de metanol en 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Puede observarse que la actividad aumenta en el rango de concentraciones de metanol en solución de 0,1 a 1 M, mientras que para

concentraciones mayores que 1 M la actividad catalítica es casi constante. Este comportamiento puede ser consecuencia de que para altas concentraciones de metanol el recubrimiento del depósito con CO se aproxima a la unidad y la reacción de oxidación de metanol no depende de su concentración.

### 5.3.3.3 Efecto de la concentración de los iones hidrógeno

La Fig. 5.19 muestra la dependencia de la densidad de corriente de pico con el pH de una solución que contiene una concentración baja de metanol. Puede observarse que una disminución del pH produce una disminución en la corriente de pico. Este comportamiento sugiere que la oxidación de metanol depende de la cantidad de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre los átomos de Ru. Esto puede ser fácilmente correlacionado si consideramos la reacción de formación de los grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre sitios de Ru (Ec. 5.4).

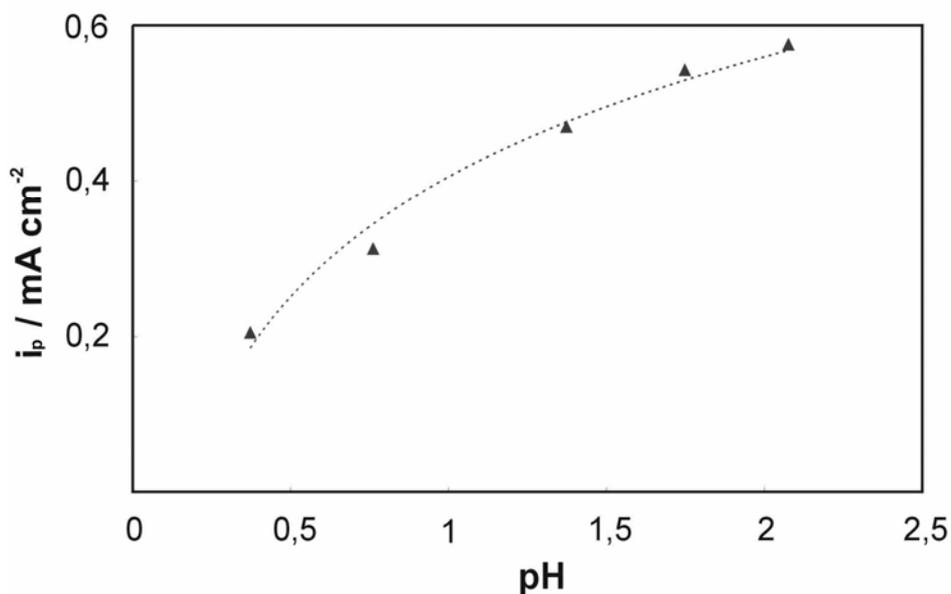


Figura 5.19 Efecto del pH en la actividad catalítica de electrodos  $\text{Pt}_{0,86}\text{Ru}_{0,14}/\text{GC}$  en la oxidación de 0,1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  en medio ácido, a temperatura ambiente. Datos tomados de los espectros voltamétricos en un rango de potenciales entre 0 y 0,8 V,  $(dE/dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Si la disociación oxidativa del  $\text{H}_2\text{O}$  sobre los átomos de Ru es una reacción que se encuentra en equilibrio, el incremento de la concentración de  $\text{H}^+$  causará una disminución en el recubrimiento de la especie  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre sitios de Ru lo que, en definitiva, produce una disminución en la velocidad de oxidación de metanol y por lo tanto una disminución en la densidad de corriente.

## 5.4 Actividad electrocatalítica de electrodos soportados de Pt y Pt-Ru sobre materiales carbonosos

### 5.4.1 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre GC

La Fig. 5.20 muestra el espectro voltamétrico de la electrooxidación de metanol a temperatura ambiente para un electrodo Pt/GC preparado por el método de doble pulso.

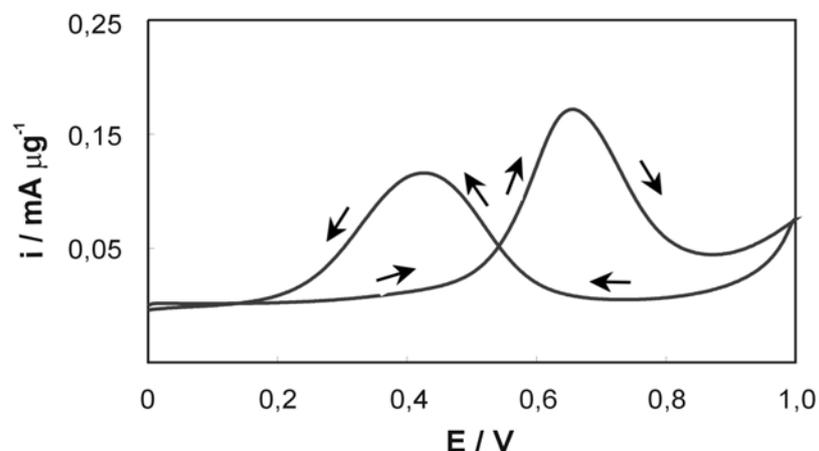


Figura 5.20 Voltamograma cíclico correspondiente a la oxidación de metanol para un electrodo de Pt/GC en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . El Pt fue depositado en las siguientes condiciones:  $E_1 = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_1 = 5 \text{ s}$ ;  $E_2 = 0 \text{ V}$ ,  $t_2 = 300 \text{ s}$ . Las flechas indican el sentido del barrido.

La electrooxidación de metanol comienza en aproximadamente  $0,3 \text{ V}$  y el aumento de corriente observado es producido por la reacción del reactivo. Después de alcanzarse el máximo, se produce una disminución en la corriente debido a la

formación de óxidos superficiales sobre el depósito de Pt, lo cual produce una disminución en el número de sitios activos en la superficie del catalizador. La Tabla 5.4 muestra las actividades de los electrodos preparados utilizando diferentes condiciones de deposición para la oxidación de metanol a temperatura ambiente.

Tabla 5.4 Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/GC preparados por los métodos de simple y doble pulso.

| $E_1 /$<br>V | $t_1 /$<br>s | $E_2 /$<br>V | $t_2 /$<br>s | $S /$<br>$cm^2$ | $S_w /$<br>$m^2 g^{-1}$ | $i_p /$<br>$mA \mu g^{-1}$ | $i_p /$<br>$mA cm^{-2}$ |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| -            | -            | 0            | 60           | 0,09            | 12,2                    | 0,003                      | 0,02                    |
| -0,5         | 1            | 0            | 60           | 0,25            | 28,1                    | 0,09                       | 0,32                    |
| -0,5         | 5            | 0            | 60           | 0,50            | 41,6                    | 0,08                       | 0,19                    |
| -            | -            | 0            | 300          | 0,98            | 23,3                    | 0,037                      | 0,16                    |
| -0,5         | 1            | 0            | 300          | 1,16            | 27,0                    | 0,033                      | 0,12                    |
| -0,5         | 5            | 0            | 300          | 0,97            | 25,3                    | 0,172                      | 0,68                    |
| -            | -            | 0            | 600          | 2,06            | 23,0                    | 0,036                      | 0,16                    |
| -0,5         | 5            | 0            | 600          | 1,48            | 19,2                    | 0,155                      | 0,81                    |

Se observa que la actividad catalítica, indicada por la corriente de pico, aumenta con el incremento de  $S_w$ , lo cual se relaciona con la disminución del tamaño de las partículas del depósito de Pt. Algunos autores [56,57] han encontrado que la velocidad de la reacción de oxidación de metanol en electrodos de Pt soportados sobre materiales carbonosos es influenciada por el tamaño de las partículas. Sin embargo, esta conclusión es contradictoria ya que diferentes inconvenientes complican la interpretación de los resultados obtenidos utilizando catalizadores comerciales, como por ejemplo el envenenamiento y aglomeración del metal, las interacciones catalizador-sustrato, etc. La variación en la actividad catalítica de los electrodos Pt/GC puede estar vinculada a un cambio en la fuerza de enlace entre el metanol, incluidos sus intermediarios y las partículas de platino, lo

cual esta determinado esencialmente por las propiedades estructurales de los depósitos.

Por otro lado, la Tabla 5.5 muestra las actividades catalíticas de electrodos Pt/GC preparados por los métodos de control de la carga total aplicada a potencial constante y por ciclos de pulsos sucesivos de potencial en la oxidación de metanol a temperatura ambiente. Puede observarse que a medida que aumenta la cantidad de ciclos aplicados se produce un aumento en el área superficial activa, lo que se traduce en un aumento en la actividad de los electrodos para la oxidación de metanol. Por otro lado, la actividad del electrodo preparado por la aplicación de 30 ciclos sólo es ligeramente mayor que la del electrodo preparado por 20 ciclos. Asimismo, la actividad de estos electrodos resulta ser mayor que la de aquellos preparados por el método de control de la carga total aplicada, aún para áreas superficiales mucho menores (electrodo Pt/GC preparado por la aplicación de 10 ciclos).

Tabla 5.5 Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/GC preparados por ciclos de pulsos sucesivos de potencial y por control de la carga total aplicada a potencial constante.

| Nº ciclos de pulsos                   | S / cm <sup>2</sup> | i <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> | E <sub>p</sub> / V |
|---------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 10                                    | 0,64                | 0,50                                 | 0,53               |
| 20                                    | 1,94                | 0,73                                 | 0,52               |
| 30                                    | 3,15                | 0,96                                 | 0,54               |
| Q <sub>dep</sub> / C cm <sup>-2</sup> | S / cm <sup>2</sup> | i <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> | Ep / V             |
| 0,5                                   | 2,55                | 0,62                                 | 0,55               |

La Fig. 5.21 muestra la variación de la densidad de corriente de pico (i<sub>p</sub>) de oxidación de metanol con el área superficial activa para electrodos de Pt/GC

preparados por diferentes métodos de electrodeposición. Una tendencia general que puede observarse es que los electrodos preparados por el método de ciclos de pulsos sucesivos de potencial son los que presentan mayor actividad catalítica en la oxidación de metanol, seguidos por los electrodos preparados por doble pulso y el preparado coulóstáticamente.

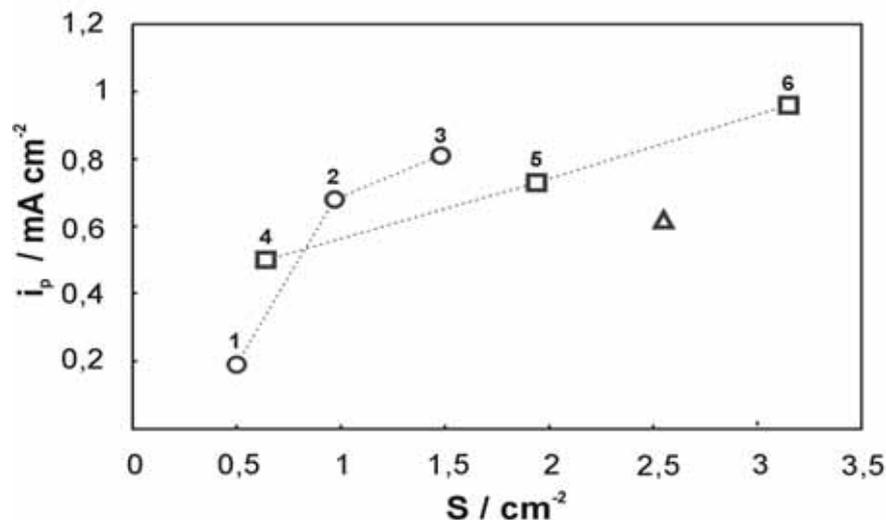


Figura 5.21 Dependencia de la densidad de corriente de pico con el área superficial activa para electrodos Pt/GC en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Método de deposición de Pt: (○) doble pulso  $E_1 = -0,5$  V  $t_1 = 5$  s,  $E_2 = 0$  V  $t_2 = 60$  s (1), 300 s (2) y 600 s (3); (□) ciclos de pulsos sucesivos de potencial  $E_{(-)} = -0,5$  V  $t_{(-)} = 30$  s,  $E_{(+)} = 1$  V  $t_{(+)} = 5$  s,  $N_{\text{ciclos}} = 10$  (4), 20 (5) y 30 (6); (△) control de la carga total aplicada  $Q_{\text{dep}} = 0,5$  C cm<sup>-2</sup> a  $E_{\text{dep}} = -0,2$  V.

Presumiblemente, el comportamiento observado es debido a las características propias del método utilizado para depositar al Pt. En primer lugar, con el método de ciclos de pulsos sucesivos de potencial se forman núcleos metálicos durante todo el proceso de electrodeposición, en cambio con el método de doble pulso la formación de los núcleos metálicos se produce sólo durante la aplicación del primer pulso, mientras que con el método coulóstático la formación de los núcleos se produce durante los primeros segundos del proceso. Asimismo, el sobrepotencial aplicado durante el procedimiento de deposición influye la cinética

de formación de los núcleos metálicos y por lo tanto la cantidad de núcleos formados. Y por último, el tiempo duración del proceso es un factor importante, aunque se torna menos significativo cuando los tiempos de deposición son muy largos.

#### 5.4.2 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre materiales de fibras de grafito

La Tabla 5.6 muestra la actividad de electrodos Pt/BGF y Pt/GC-10 en la oxidación de metanol a temperatura ambiente.

Tabla 5.6 Actividad de oxidación de metanol en electrodos Pt/BGF y Pt/GC-10 preparados por los métodos de simple y doble pulso.

| $E_1 /$<br>V | $t_1 /$<br>s | $E_2 /$<br>V | $t_2 /$<br>s | Pt/BGF                  |                            | Pt/GC-10                |                            |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
|              |              |              |              | $S_w /$<br>$m^2 g^{-1}$ | $i_p /$<br>$mA \mu g^{-1}$ | $S_w /$<br>$m^2 g^{-1}$ | $i_p /$<br>$mA \mu g^{-1}$ |
| -            | -            | 0            | 60           | 10,4                    | 0,004                      | -                       | -                          |
| -0,5         | 1            | 0            | 60           | 14,0                    | 0,012                      | -                       | -                          |
| -0,5         | 5            | 0            | 60           | 19,6                    | 0,023                      | 32,5                    | 0,08                       |
| -            | -            | 0            | 300          | 13,0                    | 0,028                      | 17,9                    | 0,03                       |
| -0,5         | 1            | 0            | 300          | 2,2                     | 0,019                      | 21,6                    | 0,075                      |
| -0,5         | 5            | 0            | 300          | 6,4                     | 0,041                      | 24,9                    | 0,065                      |
| -            | -            | 0            | 600          | 9,4                     | 0,053                      | -                       | -                          |
| -0,5         | 5            | 0            | 600          | 10,5                    | 0,041                      | 23,0                    | 0,08                       |

De la observación de los resultados de la tabla se puede concluir que: 1) la actividad de los electrodos aumenta cuando aumenta el área superficial activa por unidad de masa, aunque el comportamiento observado resulta más errático que el observado para los electrodos Pt/GC preparados por el mismo método y 2) que los electrodos preparados con la tela de grafito (GC-10) presentan mayor actividad que los preparados con los haces de fibras de grafito (BGF). Si comparamos las Tablas

5.4 y 5.6 podemos observar que la actividad de los catalizadores de Pt soportados sobre los diferentes materiales sigue el siguiente orden: GC > GC-10 >> BGF. Este comportamiento puede ser asociado con la mayor área superficial activa por unidad de masa que presentan los electrodos Pt/GC, ya que la reacción electroquímica depende del área superficial activa del electrocatalizador. Comparativamente, la mayor actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol medida para los electrodos Pt/GC es consecuencia de que en los materiales de fibras no todo el depósito de Pt se encuentra igualmente accesible al reactante.

Tabla 5.7 Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. El Pt fue depositado por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

| Electrodo<br>Pt/sustrato | S /<br>cm <sup>2</sup> | i <sub>p</sub> /<br>mA cm <sup>-2</sup> | E <sub>p</sub> /<br>V |
|--------------------------|------------------------|---|-----------------------|
| GC-10                    | 124,3                  | 0,23                                    | 0,54                  |
| GF-S2                    | 56,7                   | 0,34                                    | 0,56                  |
| CFP                      | 24,05                  | 0,05                                    | 0,60                  |

La Tabla 5.7 muestra la actividad catalítica electrodos de Pt soportados sobre materiales de fibras de grafito. Puede observarse que la actividad catalítica de los electrodos de Pt soportados con respecto a la oxidación de metanol sigue el siguiente orden: GF-S2 > GC-10 >> CFP.

El comportamiento observado puede ser asociado con las características intrínsecas de los materiales, es decir su estado superficial (rugosidad, presencia de especies oxigenadas, etc.) y la distribución de corriente dentro de la estructura del material. Estas propiedades, controlan la calidad del catalizador, es decir tienen influencia en el tamaño de partícula, distribución y rugosidad de las partículas en el depósito, lo que a su vez determina la actividad del electrodo.

La Fig. 5.22 muestra la caída de la densidad de corriente con el tiempo, a potencial constante, para la oxidación de metanol en un electrodo de Pt/GC-10. En los instantes iniciales se produce una importante disminución de la densidad de corriente. Después de esa caída, y transcurridos unos cientos de segundos, la corriente se mantiene casi constante alcanzándose una condición de pseudo-estado estacionario.

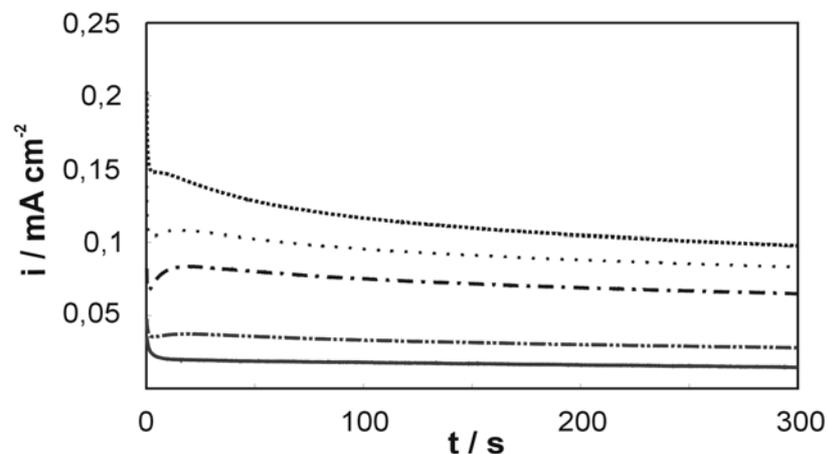


Figura 5.22 Curvas cronoamperométricas de oxidación de metanol para un electrodo Pt/GC-10 a diferentes potenciales: 0,4 V (—), 0,45 V (—··), 0,5 V (— ·), 0,55 V (· · ·), y 0,6 V (· · · ·), en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. Electrodo preparado por ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

La Fig. 5.23 muestra las actividades de oxidación de metanol en función del potencial aplicado (tomadas desde las curvas corriente-tiempo), para los catalizadores de Pt soportados sobre diferentes materiales de fibras de grafito.

El electrodo de Pt/GF-S2 es el que presenta la mayor actividad en la oxidación de metanol a todos los potenciales aplicados, seguido por el electrodo de Pt/GC-10 y Pt/CFP, respectivamente. Puede verse además, que la actividad de este

último electrodo es muy inferior que la de los otros dos, observándose el mismo comportamiento que en los espectros voltamétricos.

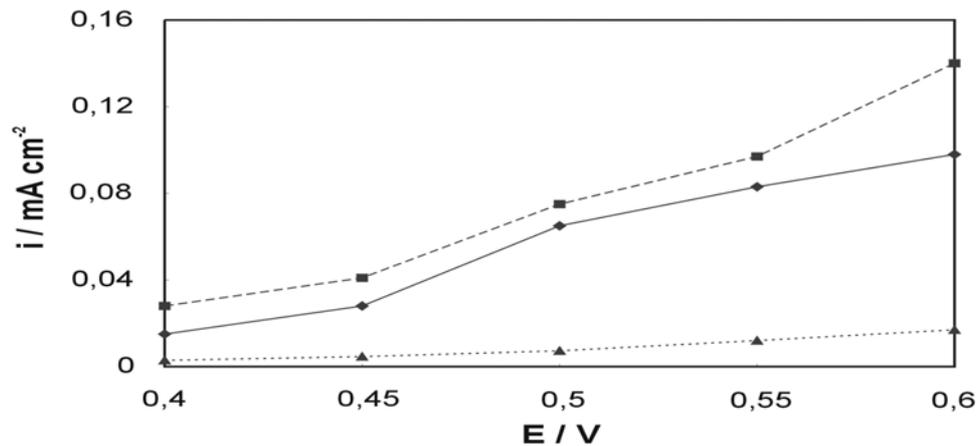


Figura 5.23 Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para  $t = 300$  s, en una solución  $1\text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente.

Sin embargo, estos electrodos muestran actividades intrínsecas en la oxidación de metanol muy inferiores a las determinadas para los electrodos planos (GC), este efecto puede ser consecuencia de la dificultad que puede presentar el reactante para acceder a los sitios catalíticos del electrodo por efecto de la estructura propia de los materiales de fibras de grafito.

Por otro lado, la actividad catalítica de los electrodos Pt/GC-10 preparados por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial es mucho mayor que la actividad de los mismos electrodos preparados por el método de doble pulso.

### 5.4.3 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt soportados sobre materiales de fibras de grafito activados

La Tabla 5.8 muestra las actividades catalíticas de electrodos de Pt soportados sobre sustratos activados con respecto a la oxidación de metanol.

Tabla 5.8 Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre materiales activados. El Pt fue depositado por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

| <b>Electrodo<br/>Pt/sustrato</b> | <b>S /<br/>cm<sup>2</sup></b> | <b>i<sub>p</sub> /<br/>mA cm<sup>-2</sup></b> | <b>E<sub>p</sub> /<br/>V</b> |
|----------------------------------|-------------------------------|---|------------------------------|
| GC-10 <sub>OX</sub>              | 253,3                         | 0,88  | 0,62                         |
| GF-S2 <sub>OX</sub>              | 170,6                         | 0,93  | 0,60                         |
| CFP <sub>OX</sub>                | 143,9                         | 0,21  | 0,64                         |

Las actividades de los electrodos fueron determinadas a partir de los respectivos espectros voltamétricos. Se observa que la actividad de los electrodos sigue el mismo orden que el determinado para los sustratos sin activar, pero se ha incrementado de dos a cuatro veces dependiendo del sustrato. Esta mejora está asociada a la presencia de los grupos oxigenados superficiales que actúan como centros de anclaje para la nucleación del metal mejorando la distribución superficial del depósito y por ende un aumento en el área superficial activa. Asimismo, los grupos oxigenados aumentan la hidrofiliidad del material favoreciendo el contacto de las fibras con la solución electrolítica, lo que se traduce en una mayor cantidad de metal depositado.

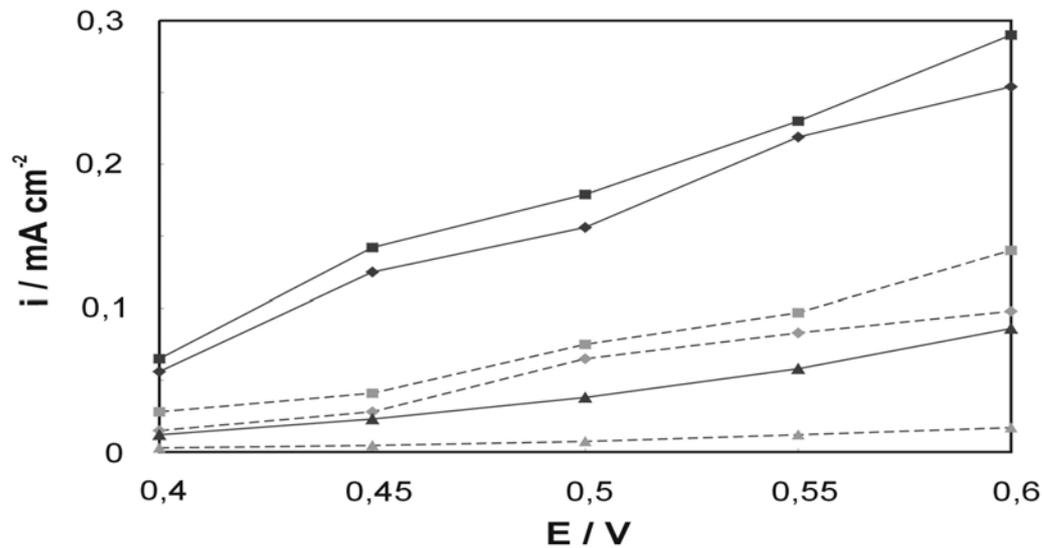


Figura 5.24 Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt soportados sobre: GC-10<sub>ox</sub> (◆), GF-S2<sub>ox</sub> (■), y CFP<sub>ox</sub> (▲). Comparación con las actividades obtenidas para Pt sobre: GC-10 (◇), GF-S2 (□), CFP (△). Datos tomados para  $t = 300$  s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparados por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

En la Fig. 5.24 se comparan las actividades catalíticas de Pt en los electrodos preparados utilizando los materiales de fibras de grafito activadas y sin activar. Los datos fueron tomados de las curvas corriente-tiempo a 300 s para diferentes potenciales. Puede observarse que el comportamiento general observado para los electrodos con sustratos activados es similar al observado con los sustratos sin activar, es decir la actividad de los catalizadores sigue el mismo orden GF-S2 > GC-10 >> CFP. Este comportamiento es semejante al observado en el análisis de los espectros voltamétricos.

### 5.4.4 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito

La Tabla 5.9 muestra las actividades catalíticas de los electrodos bimetalicos Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito.

Tabla 5.9 Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. Los metales fueron depositados por la aplicación de 30 ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

| Pt-Ru/C | Tipo de soporte | S / cm <sup>2</sup> | i <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> |
|---------|-----------------|---------------------|--------------------------------------|
|         | GC-10           | 133,9               | 0,70                                 |
| GF-S2   | 95,4            | 0,86                |                                      |
| CFP     | 76,6            | 0,18                |                                      |

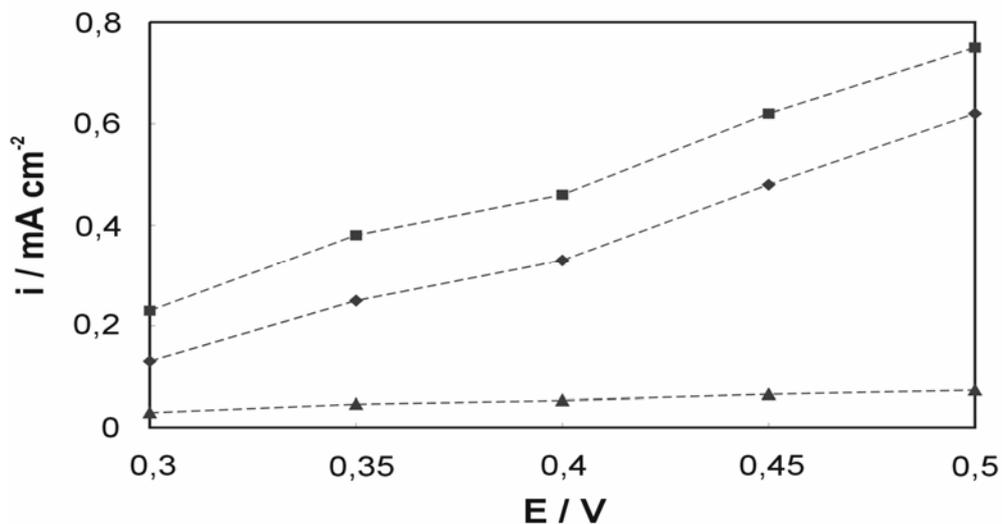


Figura 5.25 Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores bimetalicos de Pt<sub>0,75</sub>Ru<sub>0,25</sub> soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparados por el método de ciclos sucesivos de pulsos de potencial.

Los datos fueron tomados del máximo de corriente de los respectivos espectros voltamétricos a temperatura ambiente. El electrodo bimetalico soportado



sobre GF-S2 es el que presenta la mayor actividad catalítica para la reacción de oxidación de metanol seguido por el catalizador soportado sobre GC-10 y CFP, respectivamente. Puede observarse como en el caso de los electrodos de Pt que el catalizador soportado sobre CFP presenta una actividad mucho menor que los otros dos, los cuales presentan actividades cercanas.

La Fig. 5.25 resume las actividades catalíticas obtenidas desde las curvas corriente-tiempo a temperatura ambiente para todos los electrodos. El comportamiento observado es similar al analizado desde la Tabla 5.9. Las actividades catalíticas de los electrodos bimetalicos  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10$  y  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GF-S2$  son muy superiores a la del electrodo  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/CFP$ . Este comportamiento puede ser justificado teniendo en cuenta las áreas superficiales activas de cada electrodo, el tamaño de las partículas, la homogeneidad del depósito metálico y el grado de dificultad que puede exhibir el reactante para alcanzar los sitios catalíticamente activos como consecuencia de la estructura propia del material.

La Tabla 5.10 muestra las actividades catalíticas de los catalizadores bimetalicos Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de fibras de grafito preparados por el método del doble pulso. La actividad catalítica es máxima para todos los electrodos preparados aplicando el segundo pulso de 600 s de duración, aunque la diferencia existente con aquellos preparados con un pulso de 300 s es insignificante. Asimismo, puede observarse que el catalizador bimetalico soportado sobre GF-S2 es el que presenta la mayor actividad catalítica, seguido por el preparado utilizando GC-10 y CFP, respectivamente. Sin embargo, a diferencia de lo que sucedía con los otros métodos de deposición empleados, la actividad de los

electrodos Pt-Ru/CFP presentan actividades en el orden de las de los electrodos Pt-Ru/GF-S2 y Pt-Ru/GC-10.

Tabla 5.10 Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre GC-10, GF-S2, CFP. Los metales fueron depositados por el método de doble pulso.

| Electrodo | $t_1 /$<br>s | $t_2 /$<br>s | S /<br>$\text{cm}^2$ | $i_p /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ |
|-----------|--------------|--------------|----------------------|--------------------------------|
| GC-10     | 5            | 60           | 24,4                 | 0,040                          |
|           | 5            | 300          | 30,3                 | 0,070                          |
|           | 5            | 600          | 42,7                 | 0,080                          |
| GF-S2     | 5            | 60           | 9,6                  | 0,060                          |
|           | 5            | 300          | 28,9                 | 0,150                          |
|           | 5            | 600          | 36,4                 | 0,160                          |
| CFP       | 5            | 60           | 5,4                  | 0,050                          |
|           | 5            | 300          | 9,4                  | 0,054                          |
|           | 5            | 600          | 15,3                 | 0,048                          |

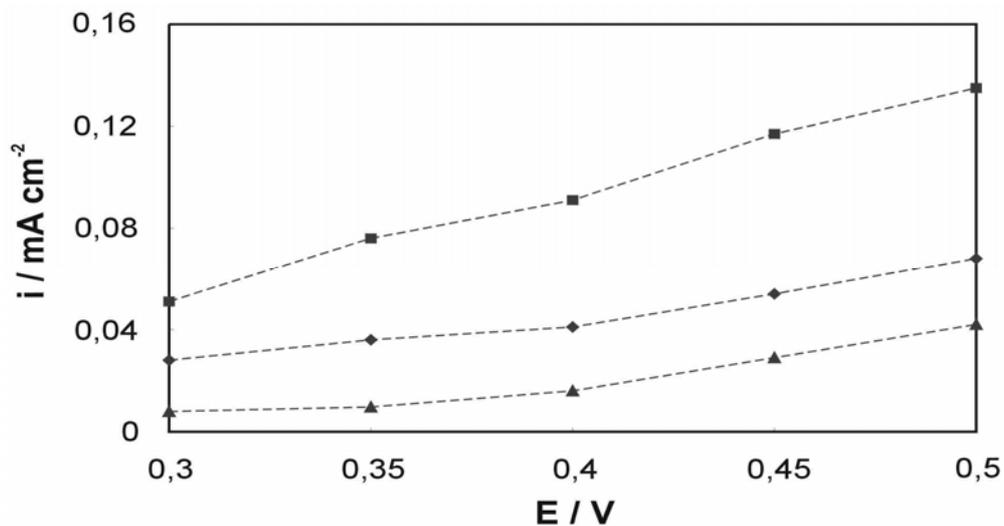


Figura 5.26 Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores bimetalíticos de Pt-Ru soportados sobre: GC-10 (◆), GF-S2 (■), y CFP (▲). Datos tomados para  $t = 300$  s, en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. Electrodo preparados por el método de doble pulso:  $E_1 = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_1 = 5 \text{ s}$ ;  $E_2 = -0,2 \text{ V}$   $t_2 = 300 \text{ s}$ .

La Fig. 5.26 muestra la actividad catalítica de los diferentes electrodos a varios potenciales. Los datos graficados son tomados de las curvas corriente-tiempo para  $t = 300$  s. Puede observarse que la tendencia observada, en el intervalo de potenciales estudiado, es similar a la observada en los espectros voltamétricos, es decir la actividad de los electrodos bimetálicos para la oxidación de metanol es la siguiente:  $GF-S2 > GC-10 > CFP$ . Por otro lado, la actividad de estos electrodos es mucho menor que la obtenida con los electrodos preparados por la aplicación de ciclos sucesivos de pulsos de potencial. Este comportamiento puede relacionarse fácilmente con la menor área superficial activa y el mayor tamaño medio de partícula que presentan estos electrodos.

#### **5.4.5 Actividad electrocatalítica de electrodos de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito activados**

La Tabla 4.11 muestra las actividades catalíticas de oxidación de metanol para catalizadores bimetálicos Pt-Ru soportados sobre diferentes materiales de fibras de grafito activados electroquímicamente. Puede observarse que la densidad de corriente de pico aumenta con el aumento del tiempo del segundo pulso, consecuencia de un aumento del área superficial activa. Además se observa que el electrodo  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GF-S2_{OX}$  es el que presenta mayor actividad, seguido por  $Pt_{0,75}Ru_{0,25}/GC-10_{OX}$ , mientras que el electrodo preparado utilizando  $CFP_{OX}$  presenta la menor actividad oxidativa de metanol.

Tabla 5.11 Actividad de oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre materiales de fibras de grafito activados. Los metales fueron depositados por el método de doble pulso.

| Electrodo           | t <sub>1</sub> / s | t <sub>2</sub> / s | S / cm <sup>2</sup> | i <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> |
|---------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Pt-Ru               | 5                  | 60                 | 45,48               | 0,05                                 |
| GC-10 <sub>OX</sub> | 5                  | 300                | 92,62               | 0,08                                 |
|                     | 5                  | 600                | 100,33              | 0,10                                 |
| GF-S2 <sub>OX</sub> | 5                  | 60                 | 20,35               | 0,09                                 |
|                     | 5                  | 300                | 29,33               | 0,19                                 |
|                     | 5                  | 600                | 43,67               | 0,22                                 |
| CFP <sub>OX</sub>   | 5                  | 60                 | 7,91                | 0,05                                 |
|                     | 5                  | 300                | 13,28               | 0,06                                 |
|                     | 5                  | 600                | 23,68               | 0,07                                 |

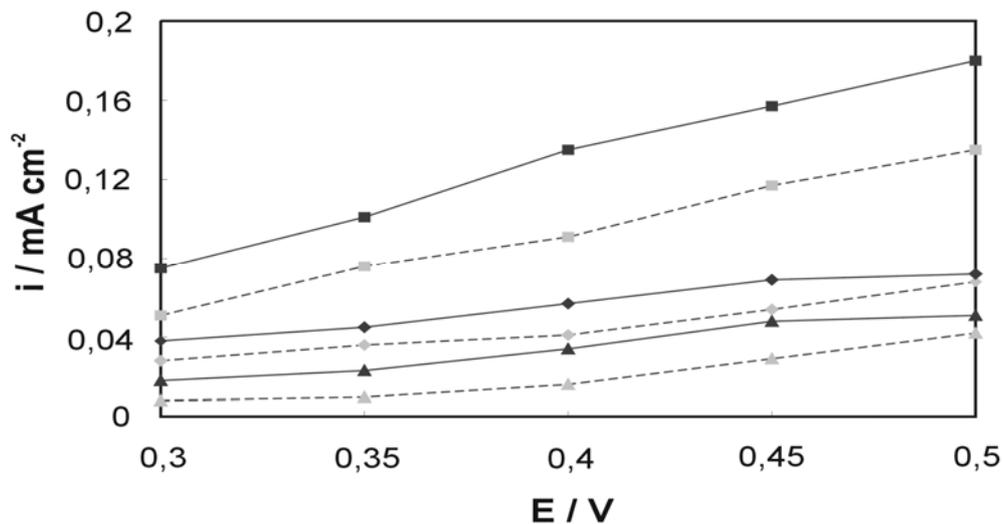


Figura 5.27 Dependencia de la densidad de corriente con el potencial para la oxidación de metanol en catalizadores de Pt-Ru soportados sobre: GC-10<sub>OX</sub> (◆), GF-S2<sub>OX</sub> (■), y CFP<sub>OX</sub> (▲). Comparación con las actividades obtenidas para Pt sobre: GC-10 (◇), GF-S2 (◆), CFP (▲). Datos tomados para t = 300 s, en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura ambiente. Electrodo preparados por el método de doble pulso: E<sub>1</sub> = -0,5 V t<sub>1</sub> = 5 s; E<sub>2</sub> = -0,2 V, t<sub>2</sub> = 300 s.

La Fig. 5.27 muestra la dependencia de la densidad de corriente de oxidación de metanol con el potencial para los catalizadores bimetalicos Pt-Ru soportados



sobre los materiales activados y sin activar. Puede observarse que la actividad electrocatalítica con respecto a la oxidación de metanol de electrocatalizadores soportados sobre los materiales oxidados aumenta notablemente, en la mayoría de los casos se duplica, con respecto a la de los depósitos catalíticos soportados sobre los sustratos sin activar. Este aumento de la actividad catalítica, como se dijo anteriormente, es debido a un aumento en el área superficial activa del catalizador y a una distribución superficial más homogénea del depósito metálico.

#### **5.4.6 Actividad catalítica de electrodos bimetálicos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando aditivos orgánicos como agentes estabilizantes y acomplejantes**

La preparación de catalizadores nanoestructurados por técnicas electroquímicas resulta muy ventajosa ya que el paso crucial de formación de las nanopartículas puede ser controlado por la adecuada selección del sobrepotencial (control cinético) y el uso de agentes acomplejantes (control químico) [58,59].

El uso de aditivos orgánicos permite controlar el proceso de cristalización. Es decir, los agentes estabilizantes se utilizan para prevenir la aglomeración de las partículas nanométricas de un metal catalizador, por ejemplo el polímero polivinil pirrolidina interactúa con las nanopartículas de Pt-Ru en la superficie del electrodo [60], EDTA, ácido cítrico y ácido tartárico se utilizan como inhibidores de crecimiento en la electrodeposición de níquel, plata, cobre y estaño [51-65]. Asimismo, se observaron efectos similares en la reducción química de Pt y Pt-Ru en soluciones acuosas que contienen uno o más componentes alcohólicos, especialmente en presencia de etilenglicol como agente reductor [66-68]. Adicionalmente, también se ha utilizado al etilenglicol para prevenir la aglomeración de las partículas [69].

### 5.4.6.1 Electrodo Pt-Ru/GC-10 preparados por deposición a potencial constante utilizando etilenglicol (EG), etanol (EtOH) y ácido fórmico (AF) como agentes estabilizantes

La Fig. 5.28 muestra los espectros voltamétricos registrados a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  a temperatura ambiente. Los resultados correspondientes a la electrooxidación de metanol para los diferentes electrodos son resumidos en la Tabla 5.12.

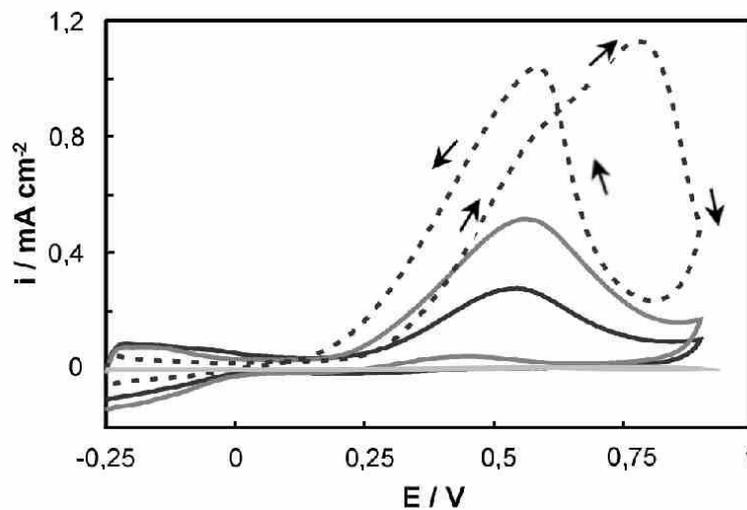


Figura 5.28 Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (— · —), EtOH (— · —), y AF ( · · ·).  $(dE / dt) = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Tabla 5.12 Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10. Datos tomados de los voltamogramas cíclicos.

| Electrodo                                    | S / $\text{cm}^2$ | $i_p^s / \text{mA cm}^{-2}$ | $i_p^\# / \text{mA cm}^{-2}$ | $E_p / \text{V}$ |
|--|-------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------|
| Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10 |                   |                             |                              |                  |
| Sin estabilizante                            | 61,8              | 17,0                        | 0,28                         | 0,55             |
| EG   | 71,3              | 37,0                        | 0,52                         | 0,56             |
| EtOH   | 92,8              | 104,3                       | 1,12                         | 0,65             |
| AF   | 141,4             | 53,0                        | 0,37                         | 0,57             |

<sup>s</sup> Por unidad de área geométrica. <sup>#</sup> Por unidad de área superficial activa



Para el electrodo preparado utilizando EtOH la oxidación de metanol empieza a potenciales cercanos a 0,2 V, mientras que para los otros electrodos la reacción comienza a 0,25 V, esta pequeña diferencia en el potencial al cuál se inicia la reacción puede ser asociada con diferencias en la estructura morfológica de los depósitos. El comienzo de la oxidación del reactivo a potenciales bajos está asociado con la disociación de las moléculas de agua que se producen a potenciales más negativos que en átomos de Pt, a través del llamado mecanismo bifuncional [7,11].

Los espectros voltamétricos muestran que el catalizador Pt-Ru/GC-10 preparado utilizando EtOH como estabilizante presenta la mayor actividad catalítica, seguido por el electrodo preparado utilizando EG como estabilizante.

Además puede observarse que la actividad catalítica de los electrodos en la oxidación de metanol y el área superficial activa, aumentan con la disminución en el tamaño de las partículas del depósito bimetálico. Sin embargo, esta buena correlación no es completamente satisfecha para los electrodos preparados utilizando AF. Por lo tanto, para considerar la actividad catalítica de un electrodo es necesario tener en cuenta tanto el área superficial activa como el tamaño de partícula y no sólo uno de ellos. No obstante, la actividad de los electrodos preparados con diferentes agentes estabilizantes no puede ser sólo explicada en función del tamaño de partícula y del área superficial activa. Probablemente estas diferencias puedan ser debidas a cambios en la composición superficial y/o en la estructura cristalina de los depósitos [27]. El comportamiento anómalo observado para los catalizadores Pt-Ru preparados utilizando AF como estabilizante son consecuencia de un mayor contenido de Ru (36 % at.) en el catalizador. Se conoce que aleaciones bimetálicas Pt-Ru con bajo contenido de Ru (entre 10 y 20 % at.)

exhiben el mejor rendimiento en la reacción de oxidación de metanol a temperatura ambiente [70]. Altos contenidos de Ru disminuyen la cantidad de sitios superficiales posibles donde tiene lugar la reacción de adsorción de metanol, reduciendo la actividad del catalizador. Estos resultados pueden ser fácilmente explicados usando la interpretación estadística del mecanismo bifuncional de Pt-Ru sugerido por Gasteiger et al. [70].

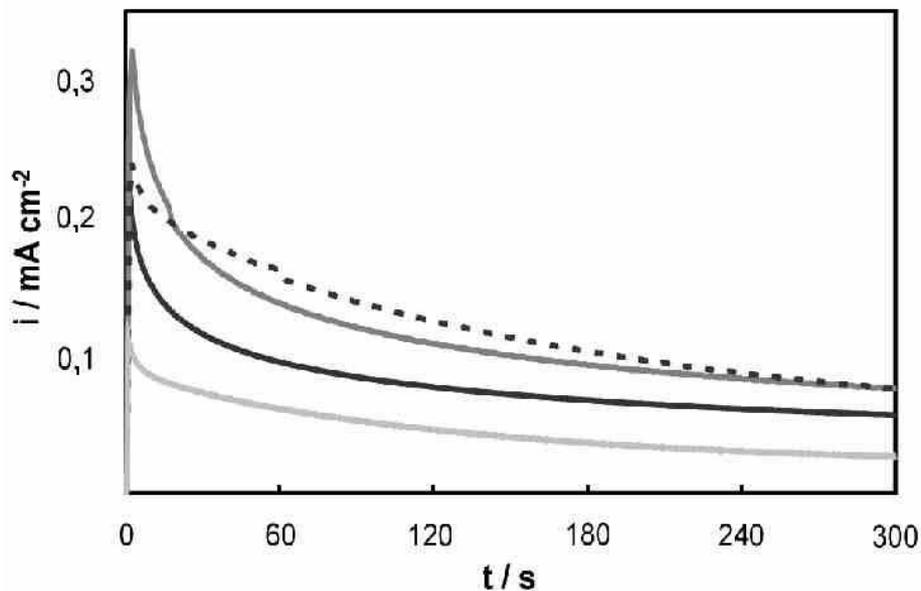


Figura 5.29 Curvas corriente-tiempo a 0,4 V para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. Sin estabilizante (—), EG (—), EtOH (· ·), y  $\text{HCOOH}$  (—).

La Fig. 5.29 muestra las curvas corriente-tiempo a 0,4 V correspondientes a la oxidación de metanol para los electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados con los diferentes agentes estabilizantes. Los diferentes electrodos presentan el mismo comportamiento que el observado en los espectros voltamétricos. Con el potencial fijo en 0,4 V, el metanol es continuamente oxidado en la superficie del catalizador. Una caída más gradual de la corriente de oxidación de metanol con el tiempo para

los electrodos preparados con EtOH y EG en relación con el electrodo preparado sin estabilizador es indicador de una mejora en la oxidación del CO.

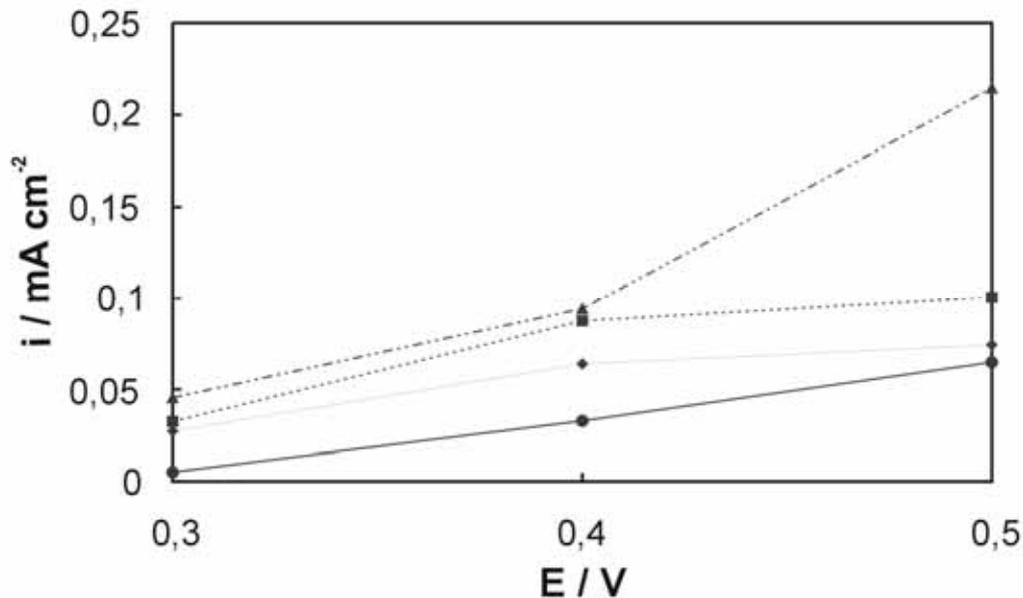


Figura 5.30 Dependencia de la densidad de corriente de oxidación de metanol con el potencial para electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando agentes estabilizantes. Sin estabilizante (◆), EG (■), EtOH (▲), y AF (●). Datos tomados de las curvas corriente-tiempo, para  $t = 300$  s a diferentes potenciales utilizando una solución  $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

La Fig. 5.30 muestra los valores de densidad de corriente tomados de las curvas corriente-tiempo a diferentes potenciales para la oxidación de metanol con los electrodos Pt-Ru preparados con los diferentes agentes estabilizantes. Puede observarse que para el rango de potenciales entre 0,3 y 0,5 V el orden de la actividad de los electrodos en la oxidación de metanol es EtOH > EG > sin estabilizante > AF. Asimismo, las diferencias entre las actividades catalíticas de los electrodos se acrecientan a medida que el potencial aumenta.

### 5.4.6.2 Electrodo Pt-Ru/GC-10 preparados por deposición a potencial constante utilizando citrato de sodio (Cit), tartrato de sodio (Tar) y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA como agentes acomplejantes

La Fig. 5.31 muestra los espectros voltamétricos registrados en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH en medio ácido para los electrodos preparados con diferentes soluciones como se muestra en la Tabla 5.13.

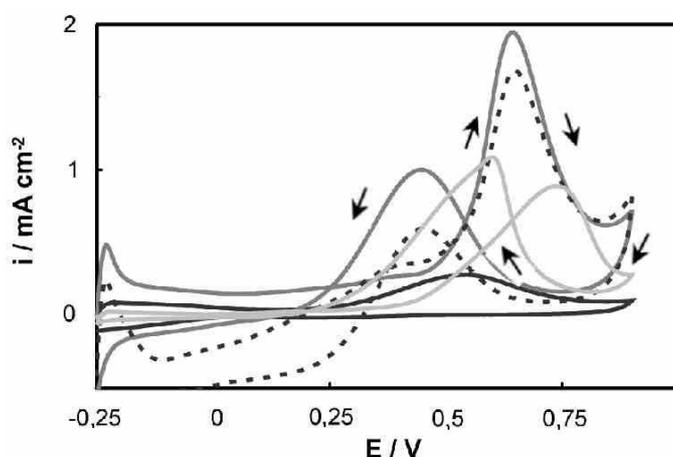


Figura 5.31 Voltamogramas cíclicos para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, a temperatura ambiente. Sin acomplejante (—), Cit (— · —), Tar (· · ·), y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA (— · —). (dE / dt) = 50 mV s<sup>-1</sup>.

Tabla 5.13 Actividad electrocatalítica de los electrodos Pt-Ru/GC-10. Datos tomados de los voltamogramas cíclicos.

| Electrodo                                    | S / cm <sup>2</sup> | i <sup>s</sup> <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> | i <sup>#</sup> <sub>p</sub> / mA cm <sup>-2</sup> | E <sub>p</sub> / V |
|--|---------------------|---|---|--------------------|
| Pt <sub>0,75</sub> Ru <sub>0,25</sub> /GC-10 |                     |   |   |                    |
| Sin acomplejante                             | 61,8                | 17,0  | 0,28  | 0,55               |
| Cit  | 5,3                 | 10,3  | 1,95  | 0,65               |
| Tar  | 4,2                 | 7,1   | 1,68  | 0,65               |
| Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA          | 60,2                | 58,2  | 0,97  | 0,75               |

<sup>s</sup> Por unidad de área geométrica. <sup>#</sup> Por unidad de área superficial activa

La oxidación de metanol comienza a alrededor de 0,2 V. El electrodo Pt-Ru/GC-10 sintetizado utilizando Cit como quelante es el que presenta la mayor

actividad catalítica, seguido por los electrodos preparados utilizando Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . Además, puede observarse que los catalizadores depositados a partir de soluciones las soluciones con Cit, Tar y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  presentan actividades catalíticas diez, ocho y cuatro veces superior respectivamente, que la de los electrodos preparados sin agente acomplejante.

Las diferencias existentes entre los electrodos se encuentran notablemente relacionadas con el tamaño de las partículas del depósito bimetálico Pt-Ru. Los electrodos preparados usando Cit y Tar como agentes acomplejantes presentan las áreas superficiales activas más pequeñas, con depósitos bimetálicos constituidos por partículas pequeñas.

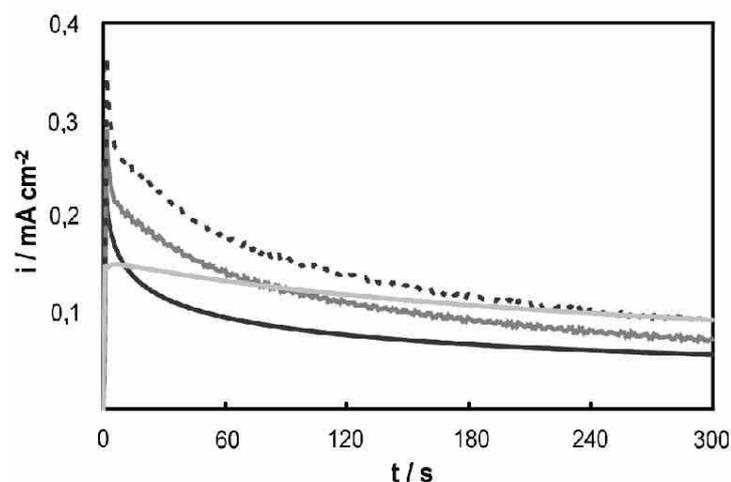


Figura 5.32 Curvas corriente-tiempo a 0,4 V para electrodos Pt-Ru/GC-10 en una solución 1 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  + 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , a temperatura ambiente. Sin acomplejante (—), Cit (—), Tar (· · ·), y  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (· · ·).

Por otro lado, los electrodos preparados utilizando  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  como acomplejante presentan el menor tamaño de partícula, pero con áreas superficiales mucho mayores que las determinadas para los electrodos anteriormente mencionados. La disparidad observada en la actividad catalítica de los electrodos puede ser asociada a diferencias en la morfología, tamaño de partícula, área

superficial activa, estructura cristalina y composición superficial de los depósitos bimetálicos.

En un trabajo complementario, se llevaron a cabo medidas corriente-tiempo a diferentes potenciales durante 300 s (Fig. 5.32). El comportamiento observado fue ligeramente diferente de aquel observado en los espectros voltamétricos. Los resultados para el rango de potenciales entre 0,3 y 0,5 V se encuentran resumidos en la Fig. 5.30.

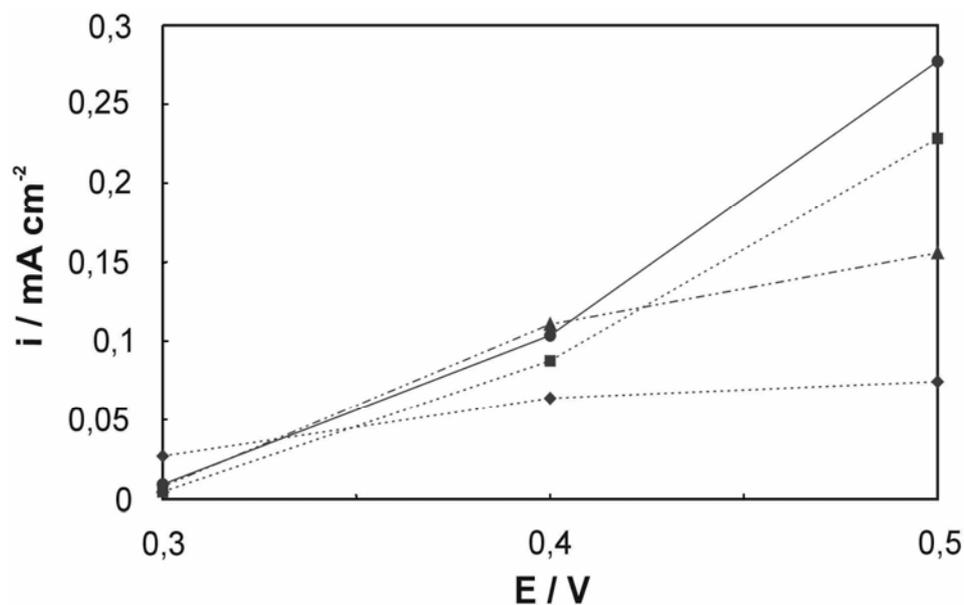


Figura 5.33 Dependencia de la densidad de corriente de oxidación de metanol con el potencial para electrodos Pt-Ru/GC-10 preparados utilizando agentes acomplexantes. Sin acomplexante (◆), Cit (■), Tar (▲), y Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA (●). Datos tomados de las curvas corriente-tiempo, para t = 300 s a diferentes potenciales utilizando una solución 1 M CH<sub>3</sub>OH + 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Puede observarse por ejemplo que a 0,3 V la actividad catalítica de los electrodos crece en el siguiente orden: Sin acomplexante > Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA > Tar > Cit. Sin embargo, cuando el potencial aumenta, la tendencia cambia, y a 0,5 V el electrodo Pt-Ru/GC-10 preparado utilizando Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA como acomplexante se



convierte en el más activo, seguido por Cit, Tar y aquel preparado sin acomplejante, respectivamente. Este comportamiento puede ser asociado con la diferencia en la facilidad de formación de las especies adsorbidas CO y OH sobre átomos de Pt y Ru, respectivamente y la estructura superficial del depósito catalítico [71].

Asimismo, las diferencias en la actividad catalítica entre catalizadores que poseen tamaños de partícula y composición similar pueden tener diferentes orígenes. Las diferencias en el rendimiento pueden ser atribuidas a cambios en la morfología [72], orientación preferencial en una dada dirección cristalográfica [71], interacciones con el material soporte [27] o la presencia de una variedad de especies químicas (aleaciones bimetálicas Pt-Ru, óxidos de Ru, óxidos de Pt, Ru metálico y mezclas de óxidos Pt-Ru) [73]. En este caso, es posible que la presencia de agentes acomplejantes originen diferencias en la morfología de las partículas y en la composición superficial.

Desde el punto de vista práctico, el electrodo preparado con  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  aparece como el más interesante, ya que combina una buena actividad intrínseca y una alta área superficial activa, obteniéndose mayor densidad de corriente por unidad de área geométrica que para los otros electrodos.

## 5.5 Conclusiones

Se observó que la actividad catalítica en la oxidación de metanol de los diferentes electrodos preparados durante el transcurso de la investigación depende de muchos factores: 1) del método de preparación de los electrocatalizadores soportados ya que la adecuada selección del sobrepotencial (control cinético) y de aditivos orgánicos (control químico) permiten controlar el paso crucial de formación de las partículas, 2) de la cantidad de Ru presente en la aleación bimetálica, 3) del



tamaño de partícula, el área superficial activa y la rugosidad superficial de los depósitos, 4) de la estructura superficial de los depósitos, 5) de la presencia de una película polimérica, 6) del tipo de material utilizado como soporte electrodo y sus características superficiales ya que la cantidad de metal depositado, su distribución en la superficie del sustrato y el tamaño de las partículas se encuentran influenciados por este factor y además la interacción existente entre los niveles de Fermi del metal y del sustrato tiene un efecto sinérgico en la actividad catalítica del electrodo.

Se estudió la oxidación de metanol en medio ácido para electrodos Pt-Ru con bajo contenido de Ru soportados en carbono vítreo y materiales de fibras de grafito. Se determinaron los parámetros cinéticos de la electrooxidación de metanol. Se encontró que el valor de la pendiente de Tafel depende de la cantidad de Ru presente en la aleación. Se determinó que el electrodo soportado de Pt es el que presenta la menor pendiente de Tafel, con valores entre 100 y 120 mV dec<sup>-1</sup>. Los valores de pendiente de Tafel calculados para las aleaciones fueron más altos, variando entre 120 y 140 mV dec<sup>-1</sup>. Además, se encontró que el orden de reacción con respecto al metanol cambia desde 0,5 a 0,8; con el aumento en el contenido de Ru en la aleación bimetálica.

Asimismo, se encontró que la energía de activación aparente calculada a partir de las gráficas de Arrhenius cambia con la composición del catalizador, mostrando los valores más bajos de 30 kJ mol<sup>-1</sup> para las aleaciones y el valor más alto, de 58,8 kJ mol<sup>-1</sup>, para el Pt.

El efecto del Ru en los sistemas bimetálicos Pt-Ru es explicado por medio del mecanismo de reacción bifuncional. Los parámetros cinéticos determinados permiten postular que la etapa determinante de la velocidad para todos los



electrodos estudiados es la desorción oxidativa del intermediario más estable,  $\text{CO}_{\text{ads}}$ , en presencia de especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , siguiendo un mecanismo tipo Langmuir-Hinshelwood o un mecanismo NGC. La morfología y el tamaño de los aglomerados influyen notablemente en la oxidación de metanol.

La cinética de oxidación de metanol que tiene lugar en los diferentes electrodos ha sido analizada considerando: 1) la naturaleza de las especies más estables presentes en la superficie del catalizador y 2) los efectos producidos por la presencia del segundo metal.

Los electrodos preparados por pulsos potencioestáticos presentaron una buena actividad en la oxidación de metanol. Sin embargo, se observó un cambio notable cuando una película de Nafion® 117 se encuentra cubriendo la superficie de los electrodos Pt-Ru/GC.

Las pendientes de Tafel determinadas para los catalizadores bimetálicos toman valores entre 110 y 130  $\text{mV dec}^{-1}$ . Estos valores dependen del espesor de la película polimérica de Nafion®. Asimismo, los valores de las pendientes de Tafel determinados de las curvas de polarización coinciden con aquellos determinados a partir de mediciones de impedancia.

Las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas muestran que se produce una disminución en la actividad catalítica de los electrodos Nafion/Pt-Ru/GC con respecto a los electrodos Pt-Ru/GC. La merma en la actividad catalítica en presencia del polímero puede ser asociada con tres efectos diferentes: 1) el bloqueo parcial de sitios activos en la superficie del electrodo como consecuencia de la presencia de dominios hidrofóbicos de la capa polimérica, 2) problemas de transferencia de masa, ya que las moléculas de metanol tienen que viajar distancias más largas a través de los microcanales hidrofílicos retrasando su llegada al



catalizador y 3) la película del polímero retrasa la eliminación del producto, permaneciendo las moléculas de  $\text{CO}_2$  atrapadas dentro de los microcanales limitando la difusión del metanol hacia la superficie del electrodo.

Los resultados obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica (EIS) indican que la electrooxidación de metanol procede al menos con la formación de un intermediario adsorbido que participa en la etapa determinante de la velocidad. Dado que, el mecanismo mayormente aceptado postula una reacción entre dos intermediarios adsorbidos ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) como participantes en la etapa determinante de la velocidad, es posible que su formación y consumo estén acoplados y por lo tanto ambas especies son indistinguibles por esta técnica.

El aumento de la temperatura produce una mejora en la actividad catalítica de los electrodos como consecuencia de la disminución de la energía de adsorción de las especies participantes en la etapa determinante de la velocidad ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). Asimismo, la actividad catalítica crece con el aumento de la concentración de metanol en el rango comprendido entre 0,1 y 1 M, mientras que para concentraciones mayores que 1 M la actividad catalítica se vuelve independiente de la concentración de metanol posiblemente porque el grado de recubrimiento del intermediario reactivo  $\text{CO}_{\text{ads}}$  es cercano a la unidad. Por último, la disminución del pH de la solución produce una disminución de la actividad catalítica, la cual está asociada al desplazamiento del equilibrio de formación de las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre átomos de Ru.

Una tendencia general que puede observarse para los electrodos de Pt y Pt-Ru es que los electrodos preparados por el método de ciclos de pulsos sucesivos de potencial presentan mayor actividad catalítica que los electrodos preparados por doble pulso y los preparados coulóstáticamente. Con el método de ciclos de pulsos



sucesivos de potencial se forman núcleos metálicos durante todo el proceso de electrodeposición, mientras que los núcleos metálicos con el método de doble pulso se forman sólo durante la aplicación del primer pulso, mientras que con el método coulóstático se generan durante los primeros segundos del proceso. Asimismo, el sobrepotencial aplicado durante el procedimiento de deposición tiene una notable influencia la cinética de formación y en la cantidad de núcleos formados. Y por último, el tiempo duración del proceso es un factor importante, aunque se torna menos significativo cuando los tiempos de deposición son muy largos.

La actividad catalítica de los catalizadores de Pt y Pt-Ru depende considerablemente del tipo de sustrato utilizado. Se observa, en general, que los catalizadores soportados sobre GF-S2 son los más activos en la oxidación de metanol, seguido por los soportados sobre GC-10. Mientras que los electrodos preparados utilizando CFP como material soporte presentan menor actividad en la oxidación del alcohol que los electrodepositados sobre GC. Este comportamiento puede ser asociado con las características intrínsecas de los materiales y la distribución de corriente dentro de la estructura del material. Estas propiedades, controlan la calidad del catalizador, es decir tienen influencia en el tamaño, rugosidad y distribución de las partículas en el depósito, lo que a su vez determina la actividad del electrodo.

Por otro lado, la activación superficial de los materiales carbonosos aumenta notablemente la actividad catalítica de los electrodos, aunque se conserva el mismo orden que el determinado para los sustratos sin activar. Esta mejora esta asociada a la presencia de los grupos oxigenados superficiales que aumentan la hidrofiliidad del material favoreciendo el contacto de las fibras con la solución electrolítica, lo que se traduce en una mayor cantidad de metal depositado. Además estos grupos



actúan como centros de anclaje para la nucleación del metal mejorando la distribución superficial del depósito y por ende el área superficial activa.

## 5.6 Referencias

- [1] S. Wasmus, A. Kuver, J. Electroanal. Chem. 461 (1999) 14.
- [2] A.S. Aricó, S. Srinivasan, V. Antonucci, Fuel Cells 2 (2001) 133.
- [3] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, J. Electroanal. Chem. 580 (2005) 105.
- [4] A. Aramata, T. Kodera, M. Masuda, J. Appl. Electrochem. 18 (1988) 577.
- [5] K. Wang, H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., Electrochim. Acta 41 (1996) 2587.
- [6] V.S. Bagotzky, Y.B. Vasilyev, Electrochim. Acta 12 (1967) 1323.
- [7] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., E. Cairns, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 1795.
- [8] M. Vuković, D. Čukman, J. Electroanal. Chem. 474 (1999) 167.
- [9] T. Seiler, E.R. Savinova, K.A. Friedrich, U. Stimming, Electrochim. Acta 49 (2004) 3927.
- [10] Z. Jusys, R.J. Behm, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 10874.
- [11] M. Watanabe, S. Motoo, J. Electroanal. Chem. 60 (1975) 267.
- [12] T.R. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, J. Electroanal. Chem. 580 (2005) 105.
- [13] S.L. Gojković, T.R. Vidaković, D.R. Durović, Electrochim. Acta 48 (2003) 3607.
- [14] C.-H. Lee, C.-W. Lee, D.-I. Kim, S.-E. Bae, Int. J. Hydrogen Energy 27 (2002) 445.
- [15] A.V. Tripković, S. Štrbac, K.D. Popović, Electrochem. Comm. 5 (2003) 584.
- [16] D. Chu, S. Gilman, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1685.
- [17] E.K. Tusseeva, A.A. Mikhaylova, O.A. Khazova, K.-D. Kourtakis, Russian J. Electrochem. 40 (2004) 1146.
- [18] J.-M. Léger, J. Appl. Electrochem. 31 (2001) 767.
- [19] S.L. Gojković, T.R. Vidaković, Electrochim. Acta 47 (2001) 633.
- [20] S.L. Gojković, J. Electroanal. Chem. 573 (2004) 271.
- [21] A.V. Tripković, K.D. Popović, J.D. Lović, V.M. Jovanović, A. Kowal, J. Electroanal. Chem. 572 (2004) 119.
- [22] P.A. Christensen, A. Hammett, G.L. Troughton, J. Electroanal. Chem. 362 (1993) 207.
- [23] G. Meli, J.-M. Léger, C. Lamy, R. Durand, J. Appl. Electrochem. 23 (1993) 197.



- [24] V.J. Kwasniewski, D.L. Schmidt, Surf. Sci. 274 (1992) 329.
- [25] A.V. Tripković, K.D. Popović, B.N. Grgur, B. Blizanac, P.N. Ross, N.M. Markovic, Electrochim. Acta 47 (2002) 3707.
- [26] J.C. Davies, B.E. Hayden, D.J. Pegg, M.E. Rendall, Surf. Sci. 496 (2002) 110.
- [27] S. Mukerjee, J. Appl. Electrochem. 20 (1990) 537.
- [28] O. Khaziva, A. Mikhailova, A. Skundin, E. Tuseeva, A. Havranek, K. Wippermann, Fuel Cells 2 (2002) 99.
- [29] Z. Jusys, R.J. Behm, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 10874.
- [30] T. Iwasita, W. Vielstich, E. Santos, J. Electroanal. Chem. 229 (1987) 367.
- [31] J. Willsau, O. Wolter, J. Heitbaum, J. Electroanal. Chem. 185 (1985) 163.
- [32] T.D. Jarvi, E.M. Stuve, Electrocatalysis. J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.). Wiley-VHC, USA (1998) p. 75.
- [33] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, A. Fernández-Fragua. V. tricoli, N. Carreta, Electrochim. Commun. 4 (2002) 272.
- [34] Y.-S. Park, Y. Yamazaki, J. Membrane Sci. 261 (2005) 58.
- [35] S. Ma, M. Odgaard, E. Skou, Solid State Ionics 176 (2005) 2923.
- [36] U. Krewer, M. Christov, T. Vidakovic, K. Sundmacher, J. Electroanal. Chem. 589 (2006) 148.
- [37] W. Lin, M. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, W. Vielstich, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6968.
- [38] A. L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J.A. Montoya, P.J. Sebastian, J. Power Sources 160 (2006) 915.
- [39] A. L. Ocampo, M. Miranda-Hernández, J. Morgado, J.A. Montoya, P.J. Sebastian, J. Power Sources 160 (2006) 915.
- [40] R. Melnick, G.T.R. Palmore, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 9449.
- [41] D. Harrington, B. E. Conway, Electrochim. Acta 32 (1987) 1703.
- [42] K.S. Cole, R.H. Cole, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341.
- [43] L. Bai, L. Gao, B.E. Conway, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 89 (1993) 243.
- [44] P.S. Germain, W.G. Pell, B.E. Conway, Electrochim. Acta 49 (2004) 5227.
- [45] R.E. Melnick, G.T.R. Palmore, J. Phys. Chem B 105 (2001) 1012.
- [46] J.T. Muller, P.M. Urban, W.F. Hölderich, J. Power Sources 84 (1999) 157.



- [47] N.P. Lebedeva, M.T.M. Koper, J.M. Feliu, R.A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* 524-525 (2002) 242.
- [48] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 3 (1963) 123.
- [49] C. McCallum, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 70 (1976) 277.
- [50] B. Love, J. Lipkowski, *ACS Symp. Ser.* 378 (1988) 484.
- [51] D. Pletcher, V. Solis, *Electrochim. Acta* 27 (1982) 775.
- [52] F. Seland, R. Tunold, D. Harrington, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 3827.
- [53] L.D. Burke, L.M. Hurley, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3451.
- [54] A.V. Tripković, S. Štrbac, K.Dj. Popović, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 484.
- [55] N.M. Marković, B.N. Grgur, C.A. Lukas, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 487.
- [56] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 65.
- [57] O.V. Cherstiouk, P.A. Simonov, E.R. Savinova, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3851.
- [58] H. Natter, R. Hempelmann, *J. Phys. Chem. B* 100 (1996) 19525.
- [59] A.M. Alfantazi, U. Erb, *J. Mater. Sci. Lett.* 15 (1996) 1361.
- [60] A Dalmia, C.L. Lineken, R.F. Savinell, *Colloid Interface Sci.* 205 (1998) 535.
- [61] M.D. Obradović, R.M. Stevanović, A.R. Despić, *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 185.
- [62] O. Younes, L. Zhu, Y. Rosemberg, Y. Shacham-Diamand, E. Gileadi, *Langmuir* 17 (2001) 8270.
- [63] E. Gaus, J. Torrent-Burgués, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 301.
- [64] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G.G. Papanastasiou, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2001) 1251.
- [65] G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G.G. Papanastasiou, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5022.
- [66] Y. Um, H. Liang, J. Hu, L. Jiang, L. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22212.
- [67] V. Lordi, N. Yao, J. Wei, *J. Chem. Mater.* 13 (2001) 733.
- [68] T. Matsumoto, T. Komatsu, H. Nakano, K. Arai, Y. Nagashima, E. Yoo, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, J. Nakamura, *Catal. Today* 90 (2004) 277.
- [69] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G.A. Botton, B.A. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8028.
- [70] H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, P.N. Ross, E.J. Cairns, *J. Phys. Chem* 97 (1993) 12020.
- [71] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* 14 (1998) 1967.
- [72] F.H.B. Lima, W.H. Lizcano-Valbuena, E. Texeira-Neto, F.C. Nart, E.R. Gonzalez, E.R. Ticianelli, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 385.



*Juan Manuel Sieben*



[73] H.N. Dinh, X. Ren, F.H. Garzón, P. Zelenay, S. Gottesfeld, J. Electroanal. Chem. 491 (2000) 222.

## CAPITULO 6

# CONCLUSIONES GENERALES

---

Uno de los puntos más importantes de la preparación de electrodos anódicos para celdas DMFC es la elección de un material de carbono adecuado para ser utilizado como sustrato del catalizador. Durante el transcurso de esta investigación se utilizaron dos tipos de materiales de carbono: a) sustratos planos, los cuales proveen una herramienta poderosa para estudiar la electrocinética y el transporte de masa de las reacciones que tienen lugar en los catalizadores, y b) materiales de superficie extendida, que permiten extender la investigación a materiales similares a los utilizados en la construcción de celdas DMFC comerciales.

La aplicación de un proceso de activación electroquímico a los sustratos carbonosos en medio ácido, produce alteraciones superficiales que dan lugar a la formación de grupos oxigenados, que aumentan la rugosidad y el área superficial del material. Asimismo, estos grupos oxigenados aumentan la hidrofiliidad del material y actúan como sitios favorables para la nucleación de las partículas del catalizador. El método electroquímico de activación superficial permite controlar el grado de oxidación de la superficie de los materiales evitando la formación de óxidos que penetren la estructura cristalina del carbono.

El proceso de nucleación y crecimiento de Pt, Ru y Pt-Ru sobre carbono vítreo (GC) es controlado por un régimen instantáneo. Los modelos de Scharifker-Mostany y Heerman-Tarallo predicen adecuadamente el comportamiento



experimental de los sistemas, aunque se prefiere el uso del modelo H-T dado que describe con mayor exactitud el comportamiento experimental. Ambos modelos fallan al tratar de describir el comportamiento experimental para tiempos ubicados en la zona posterior al máximo de corriente, comportamiento que se asocia a la presencia de un proceso de nucleación secundario sobre las partículas metálicas ya existentes en la superficie del sustrato.

El proceso de electrodeposición de Pt sobre un sustrato carbonoso involucra tres etapas, mientras que el de Ru se produce en una sola etapa. La electrodeposición de Pt comienza a potenciales cercanos a 0,3 V mientras que la deposición de Ru comienza a potenciales cercanos a 0 V favorecida cinéticamente por la deposición de Pt. No obstante, a altos sobrepotenciales la electrodeposición de Pt se produce en una sola etapa.

Los tamaños de partícula, el área superficial activa y la rugosidad superficial de los electrocatalizadores dependen del método de electrodeposición utilizado, del tipo y estado del material soporte y de la composición de la solución de electrodeposición.

De los métodos de electrodeposición utilizados para preparar los electrocatalizadores soportados de Pt y Pt-Ru el de ciclos de pulsos sucesivos de potencial es el que presentó mejores resultados. Los métodos electroquímicos de preparación de catalizadores permitieron obtener aleaciones bimetálicas de Pt-Ru con contenidos de Ru no superiores al 40 % at., dependiendo del método de electrodeposición y de la composición de las soluciones de ácido cloroplátinico y cloruro de rutenio.

De los diferentes materiales de carbono utilizados el fieltro de grafito (GF-S2) es el que presenta mejores condiciones para ser utilizado como soporte electródico.



La activación electroquímica oxidativa de los materiales de carbono mejora la distribución superficial de las partículas en el depósito, limita el proceso de aglomeración y reduce el tamaño de las partículas.

La adición de agentes estabilizantes y acomplejantes al baño de electrodeposición ejerce una marcada influencia en el tamaño de las partículas y en el área superficial de los depósitos metálicos.

Los parámetros cinéticos de la electrooxidación de metanol en medio ácido para electrodos de Pt y Pt-Ru con bajo contenido de Ru soportados sobre carbono vítreo. La pendiente de Tafel depende de la cantidad de Ru presente en la aleación, siendo el electrodo de Pt el que presenta la menor pendiente de Tafel, mientras que los valores calculados para las aleaciones fueron más altos. El orden de reacción con respecto al metanol varía desde 0,5 a 0,8; con el aumento en el contenido de Ru en la aleación bimetalica. Además, la energía de activación aparente cambia con la composición del catalizador, mostrando para las aleaciones los valores más bajos ( $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) y el valor más alto para el Pt ( $58,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

El efecto del Ru en los sistemas bimetalicos Pt-Ru se explica por medio del mecanismo de reacción bifuncional. Para todos los electrodos estudiados, la etapa determinante de la velocidad es la desorción oxidativa del intermediario más estable ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ) en presencia de grupos  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , en una reacción tipo Langmuir-Hinshelwood o de nucleación-crecimiento-colisión.

La cinética de oxidación de metanol que tiene lugar en los diferentes electrodos ha sido estudiada considerando: 1) la naturaleza de las especies adsorbidas más estables resultantes de la adsorción y deshidrogenación del metanol, 2) los efectos producidos por la presencia del segundo metal y 3) el tamaño y morfología de los catalizadores metálicos.



La presencia de una película de Nafion® 117 sobre la superficie de un electrodo Pt-Ru/GC produce una notable modificación en la actividad catalítica del electrodo. Al determinar los parámetros cinéticos para la electrooxidación de metanol, se encuentra que las pendientes de Tafel dependen del espesor de la película polimérica de Nafion®. Por un lado, los valores de las pendientes de Tafel determinados desde las curvas de polarización coinciden con los determinados a partir de los parámetros de impedancia. Las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas muestran que la película de Nafion® 117 produce una disminución en la actividad catalítica de los electrodos Pt-Ru/GC. Se postula que la presencia de dominios hidrofóbicos de la capa polimérica produce el bloqueo parcial de sitios activos en la superficie del catalizador, reduciendo la actividad catalítica del electrodo. Además, la disminución en el rendimiento del electrodo puede atribuirse a limitaciones en el transporte de masa del reactante a la superficie del catalizador. Por otro lado, la presencia del polímero en un electrodo plano podría también retardar la remoción del CO<sub>2</sub> desde los sitios de reacción debido a que la eliminación del CO<sub>2</sub> debe ocurrir por difusión de las moléculas del gas a través de los microcanales hidrofílicos existentes en el interior del polímero, siendo más dificultado cuando aumenta el espesor de la película del ionómero

Los resultados obtenidos por la técnica de impedancia electroquímica (EIS) indican que la electrooxidación de metanol procede al menos con la formación de un intermediario adsorbido que participa en la etapa determinante de la velocidad. Como, el mecanismo mayormente aceptado postula una reacción entre dos intermediarios adsorbidos (CO<sub>ads</sub> y OH<sub>ads</sub>) como participantes en la etapa determinante de la velocidad, es posible que su formación y consumo estén



acoplados y por lo tanto ambas especies no son identificadas individualmente por esta técnica.

Por otra parte, el aumento de la temperatura de trabajo produce una mejora en la actividad catalítica de los electrodos como consecuencia de la disminución de la energía de adsorción de las especies participantes en la etapa determinante de la velocidad ( $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ). Asimismo, la actividad catalítica aumenta con el aumento de la concentración de metanol en el rango comprendido entre 0,1 y 1 M, mientras que para concentraciones mayores a 1 M se vuelve independiente de la concentración de metanol. Por último, la disminución del pH de la solución produce una disminución de la actividad catalítica, la cual esta asociada con el desplazamiento del equilibrio de formación de las especies  $\text{OH}_{\text{ads}}$  sobre átomos de Ru.

La actividad catalítica en la oxidación de metanol de los diferentes electrodos preparados durante el transcurso de la investigación depende de los siguientes factores: 1) del tipo de material utilizado como soporte electródico, 2) de las características superficiales del material soporte, 3) del método de preparación de los electrocatalizadores soportados, 4) de la cantidad de Ru presente en la aleación bimetalica, 5) del tamaño de partícula, el área superficial activa y la rugosidad superficial de los depósitos, 6) de la estructura superficial de los depósitos y 7) de la presencia de una película polimérica.



# CAPITULO 7

## PERSPECTIVAS FUTURAS

---

El desarrollo de esta tesis servirá como punto de partida para la realización de nuevos trabajos vinculados con celdas de combustible del tipo PEM. Las posibilidades que se presentan son amplias no sólo desarrollando nuevas líneas de investigación, sino también profundizando algunas ya existentes. El principal objetivo a cumplir consiste en la fabricación de ánodos para celdas DMFC de escala laboratorio y su posterior aplicación en celdas comerciales.

Sin embargo, antes de realizar este salto fundamental desde la investigación básica a las aplicaciones tecnológicas es necesario evaluar algunos otros aspectos importantes de la preparación de electrocatalizadores soportados para la oxidación de metanol.

Los principales lineamientos estarán enfocados a los siguientes puntos básicos:

- Efecto de aditivos orgánicos en la preparación de electrocatalizadores soportados.
- Utilización de nanotubos de carbono como material soporte del catalizador.
- Preparación por electrodeposición de catalizadores de composición ternaria.
- Preparación de electrodos soportados sobre membranas poliméricas conductoras.
- Alternativas al uso de metanol.

## APÉNDICE 1

# CARBONO Y SUS PROPIEDADES

---

### A1.1 Diagrama de fases del carbono

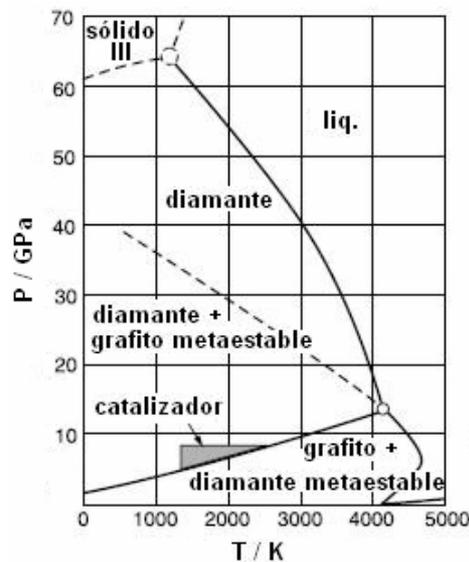


Figura A1.1 Diagrama de fases del carbono.

El grafito es la fase termodinámicamente más estable del carbono, mientras que el diamante es la fase más estable a altas presiones. La energía libre estándar para la transición grafito diamante es de  $+2,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . El punto triple se encuentra ubicado en  $\sim 12 \text{ GPa}$  y  $5000 \text{ K}$ . En el diagrama de fases, la región pintada de color gris, define la región de P y T donde ocurre la transformación catalizada de grafito a diamante. La línea entera que se encuentra tocando la zona de conversión catalizada es la zona de P y T donde se produce la transformación no catalizada de

grafito en diamante; mientras que en la zona que se encuentra por debajo de la línea punteada representa la zona de transformación sólido-sólido donde el grafito es transformado en diamante. En esa región un monocristal de grafito puede ser convertido en diamante con estructura hexagonal por la aplicación de una elevada fuerza multiaxial de al menos 12 GPa [1,2]. Asimismo, el carbono líquido se forma a altas presiones y temperaturas. Además, algunos autores proponen que los carbinos son estables a bajas presiones y altas temperaturas (~0,2 GPa y 5.000 K). Para muy altas presiones y temperaturas se obtiene como fase estable al diamante cúbico (~2 TPa y 14.000 K) [3-5].

### A1.2 Propiedades de los enlaces C-C

Tabla A1.1 Tipo de enlace C-C.

Algunas propiedades de los enlaces C-C

| enlace                             | orden de enlace | $d_{\text{enlace}}$ /pm | $\Delta H_{\text{enlace}}^{\circ}$ / (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------------|-----------------|-------------------------|--|
| Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup> | 1               | 153,0                   | 348  |
| Car <sub>2</sub> -Car              | 1,5             | 138,4                   | 518  |
| Csp <sup>2</sup> =Csp <sup>2</sup> | 2               | 132,2                   | 612  |
| Csp=Csp                            | 3               | 118,1                   | 838  |

Longitud de enlace C-C en compues. organ. [6]

| enlace C-C                         | subestructura           | $d_{\text{enlace}}$ /pm |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>simples</b>                     |                         |                         |
| Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup> | -C*-C*-                 | 153,0                   |
| Csp <sup>3</sup> -Car              | -C*-Car <sub>2</sub>    | 151,3                   |
| Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>2</sup> | -C*-C=C-                | 150,7                   |
| Csp <sup>3</sup> -Csp              | -C*-C≡C-                | 149,0                   |
| Csp <sup>2</sup> -Car              | C=C-Car <sub>2</sub>    | 148,3                   |
| Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>2</sup> | C=C-C=C                 | 146,0                   |
| Csp <sup>2</sup> -Csp              | C=C-C≡C                 | 143,1                   |
| <b>múltiples</b>                   |                         |                         |
| Car <sub>2</sub> -Car (fenilo)     | C*-C <sub>2</sub> -C-C* | 139,7                   |
| Csp <sup>2</sup> =Csp <sup>2</sup> | C*-C=C-C*               | 131,6                   |
| Csp=Csp                            | C*-C≡C-C*               | 118,1                   |

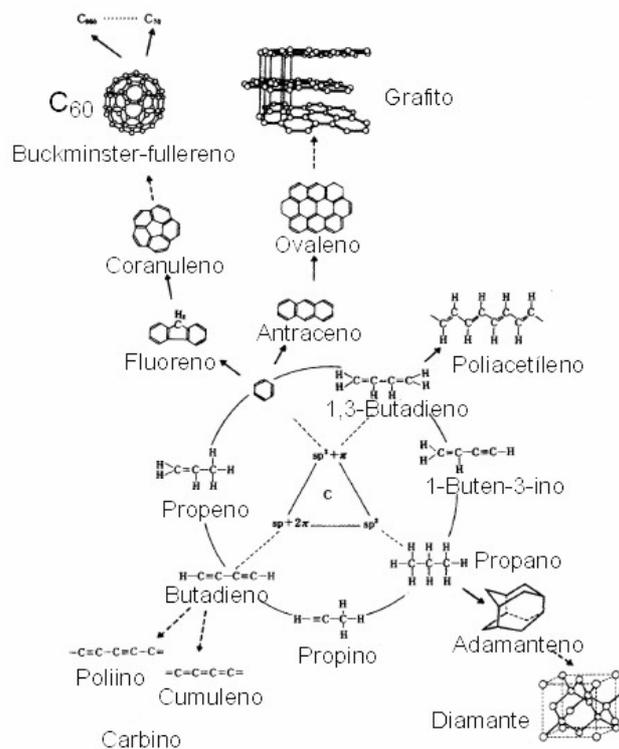


Figura A1.2 Compuestos de carbono de acuerdo al tipo de enlace C-C.

### A1.3 Propiedades de los isótopos de carbono

Tabla A1.2 Propiedades de los isótopos del C.

Algunas propiedades de las formas cristalinas del carbono

|                               | diamante <sup>a</sup><br>(cúbico) | grafito <sup>b</sup><br>(hexagonal) | C <sub>60</sub> <sup>c</sup><br>(fcc) |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| longitud de enlace            | 154                               | 142, 335                            | 146,144                               |
| densidad/(g.cm <sup>3</sup> ) | 3,52                              | 2,26                                | 1,72                                  |
| modulo del bulk/GPa           | 442                               | 286                                 | 6,8                                   |
| modulo de Young/GPa           | 1054                              | 1020; 36,3                          | 16                                    |
| Temp.fusion/K                 | 4500                              | 4450                                | 1180                                  |
| Conduct. térmica              | 15000 <sup>e</sup>                | 2800; 5 <sup>f</sup>                | 0,4 <sup>g</sup>                      |

a. [7]; b, [8], propiedades anisotrópicas: valor de eje a = valor de eje c  
 c. [9]; d. W·m<sup>2</sup>K<sup>-1</sup>; e. diamante tipo II a 80 K; valor máximo en -80 K  
 300 K.

Estructura cristalina para algunos carburos

| carburo                 | caocita | α-carburo | β-carburo | carburo VI | carbocita I |
|-------------------------|---------|-----------|-----------|------------|-------------|
| estructura <sup>a</sup> | hex.    | hex.      | hex.      | romb.      | hex.        |
| a <sub>0</sub> /pm      | 895     | 894       | 824       | 923        | 1192        |
| c <sub>0</sub> /pm      | 1408    | 1536      | 768       | 1224       | 1062        |
| ρ <sup>b</sup>          | 3,43    | 2,68      | 3,13      | 2,90       | 1,46        |
| Ref.                    | [10]    | [11, 12]  | [11, 12]  | [13-15]    | [16]        |

a- hex. = hexagonal, romb. = romboédrica; b, g·cm<sup>-3</sup>.

### A1.4 Variación de las propiedades del grafito con la temperatura

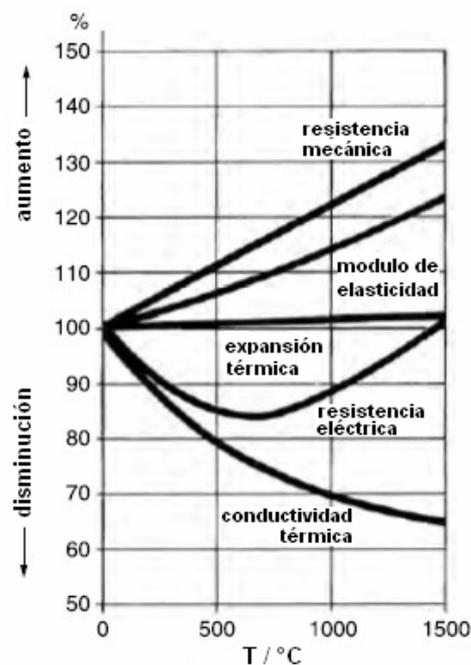


Figura A1.3 Variación de las propiedades físicas del grafito con T [17].

## A1.5 Mecanismo de grafitización del carbono

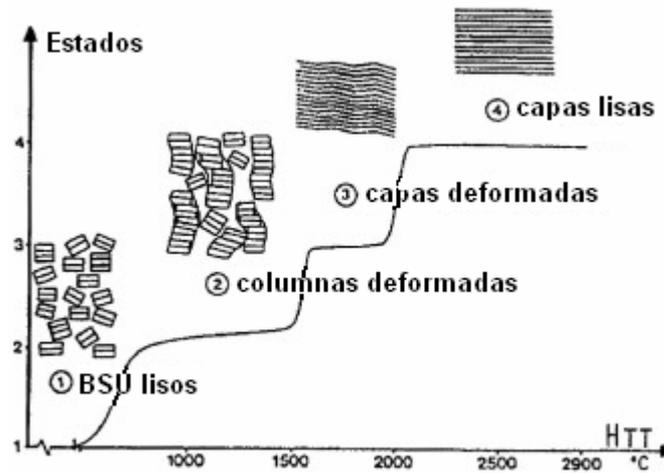


Figura A1.4 Mecanismo de grafitización [18].

El primer paso de la grafitización es el tratamiento térmico por calentamiento (HTT) a 1.000 °C donde el carbón posee una gran cantidad de BSU (unidades estructurales básicas) con un alto grado de desorden. Entre 1.000 y 1.500 °C las BSU crecen en espesor desarrollando un ordenamiento en columnas (como una pila de monedas) formadas por las BSU desordenadas que se encuentran atrapadas entre ellas. En el paso 3, entre 1.500 y 2.000 °C, el desorden disminuye apreciablemente, dando lugar a la formación de capas de planos de carbón por la coalescencia de BSU adyacentes. En el paso final, por encima de 2.000 °C, se produce un enfriamiento lento y la eliminación de los defectos entre las capas de planos de carbón, dando lugar a la formación de capas de planos de carbón perfectas que permiten la formación y crecimiento de cristalitas de grafito.

## A1.6 Estructuras del Pirano y Cromeno

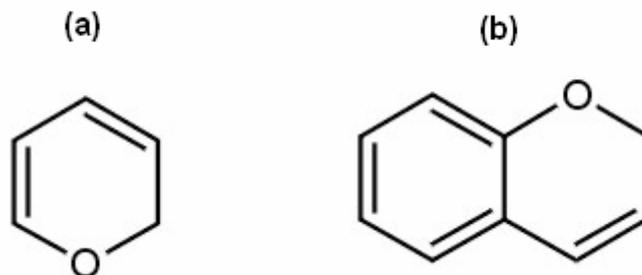


Figura A1.5 Estructuras de Pirano (a) y cromeno (b).

## A1.7 Referencias

- [1] B. McEnaney. T.D. Burchell (Ed.), Carbon Materials for Advanced Technologies, Chapter 1. Elsevier Science (1999) ISBN: 0080426832.
- [2] F.P Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weather, R.J. Hemley, H.K. Mao, A.F. Goncharov, Carbon 34 (1996) 141.
- [3] M.T Yin, M.L Cohen, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2006.
- [4] R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen, Phys. Rev. B 30 (1984) 3210.
- [5] R. Biswas, R.M. Martin, R.J. Needs, O.H. Nielsen, Phys. Rev. B 35 (1987) 9559.
- [6] D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 74th edition. CRC Press, London (1994) p. 9-2 a 9-5.
- [7] J.E. Field (Ed.), The properties of Natural and Synthetic Diamond. Academic Press, London (1992).
- [8] B.T. Kelly, Physics of Graphite. Applied Science Publishers, London (1981)
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego (1996).
- [10] A. El Goresy, G. Donnay, Science 161 (1968) 363.
- [11] V.I. Kasatochkin, A.M. Sladkov, Yu.P. Kudryatsev, N.M. Popov, V.V. Korshak, Dokl. Chem. 177 (1967) 1031.
- [12] V.I. Kasatochkin, V.V. Korshak, Yu.P. Kudryatsev, A.M. Sladkov, L.E. Sterenberg, Carbon 11 (1973) 70.
- [13] A.G. Whittaker, G.M. Wolten, Science 178 (1972) 54.



[14] A.G. Whittaker, Carbon 17 (1979) 21.

[15] A.G. Whittaker, M.E. Neudorffer, E.J. Watts, Carbon 21 (1983) 597.

[16] S.I. Tanuma, A. Palnichenko, J. Mater. Res. 10 (1995) 1120.

[17] P. Morgan, Carbon Fibers and their Composites. Taylor & Francis Group, New York (2005).

[18] J. Maire, J. Mering, Chemistry and Physics of Carbon. P.L. Walker Jr. (Ed.), Marcel Dekker, New York vol. 6 (1970) p. 125.

## APÉNDICE 2

### Pt Y Ru

#### A2.1 Precios estimados de algunos metales nobles

Tabla A2.1 Precio internacional de algunos metales nobles [1].

| Metal        | Precio internacional en u\$s / oz |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|              | 1998                              | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 | 2006 | 2007 |
| Paladio (Pd) | 284                               | 358  | 681  | 603  | 337  | 201  | 230  | 201  | 320  | 355  |
| Platino (Pt) | 372                               | 377  | 545  | 529  | 540  | 691  | 846  | 897  | 1143 | 1304 |
| Rodio (Rh)   | 697                               | 907  | 1998 | 1604 | 838  | 530  | 986  | 2056 | 4552 | 6191 |
| Rutenio (Ru) | -                                 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 100  | 500  | 450  |

Tabla A2.2 Abastecimiento y demanda de Pt [1].

|                      |              | Demanda y abastecimiento |              |              |              |              |              |              |              |       |
|----------------------|--------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| Abastecimiento       | x 1000 oz    | 2000                     | 2001         | 2002         | 2003         | 2004         | 2005         | 2006         | 2007         |       |
|                      |              | Sudáfrica                | 3.800        | 4.100        | 4.450        | 4.630        | 5.010        | 5.115        | 5.295        | 5.035 |
|                      | Rusia        | 1.100                    | 1.300        | 980          | 1.050        | 845          | 890          | 920          | 910          |       |
|                      | USA          | 285                      | 360          | 390          | 295          | 385          | 365          | 345          | 325          |       |
|                      | Otros        | 105                      | 100          | 150          | 225          | 250          | 270          | 270          | 280          |       |
|                      | <b>Total</b> | <b>5.290</b>             | <b>5.860</b> | <b>5.970</b> | <b>6.200</b> | <b>6.490</b> | <b>6.640</b> | <b>6.830</b> | <b>6.550</b> |       |
| Demanda y aplicación | Autocatal.   | 1.890                    | 2.520        | 2.590        | 3.270        | 3.490        | 3.795        | 3.905        | 4.225        |       |
|                      | Química      | 295                      | 290          | 325          | 320          | 325          | 320          | 395          | 390          |       |
|                      | Eléctrica    | 455                      | 385          | 315          | 260          | 300          | 360          | 360          | 425          |       |
|                      | Vidrios      | 255                      | 290          | 235          | 210          | 290          | 360          | 405          | 430          |       |
|                      | Inversiones  | 60                       | 90           | 80           | 15           | 45           | 15           | 40           | 170          |       |
|                      | Joyería      | 2.830                    | 2.590        | 2.820        | 2.510        | 2.160        | 1.965        | 1.640        | 1.585        |       |
|                      | Petróleo     | 110                      | 130          | 130          | 120          | 150          | 170          | 180          | 205          |       |
|                      | Otros        | 375                      | 465          | 540          | 470          | 470          | 475          | 490          | 490          |       |
|                      | <b>Total</b> | <b>5.680</b>             | <b>6.230</b> | <b>6.470</b> | <b>6.530</b> | <b>6.540</b> | <b>6.695</b> | <b>6.475</b> | <b>7.030</b> |       |

## A2.2 Diagrama de fases de la mezcla binaria Pt-Ru

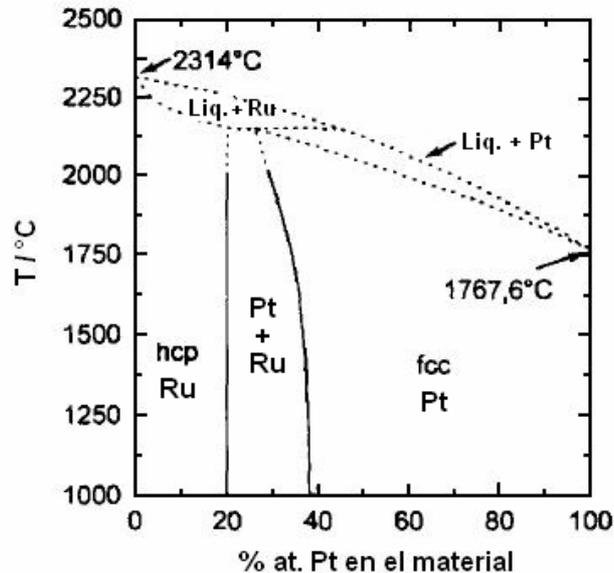


Figura A2.1 Diagrama de fases de Pt y Ru, [2].

La mezcla binaria Pt-Ru conserva la estructura fcc del Pt hasta composiciones de Ru del 75 %, cuando la fracción de Ru en la mezcla binaria es mayor que el 75 % (se determinó que la solubilidad máxima de Pt en Ru es de aproximadamente 25 %), se observa el fenómeno de segregación de fases.

## A2.3 Propiedades del Pt

El Pt es uno de los metales más estudiados y utilizados por el hombre, especialmente en catálisis. El Pt fue aislado por primera vez en 1741 por Charles Word, ya que se encuentra en la naturaleza en pequeñas cantidades combinado con otros metales. Sin embargo, se sabe que fue descubierto por primera vez por Ulloa en las Indias Colombianas en el año 1736 y denominado con el nombre de platina del Pinto (plata pequeña del río Pinto).



El Platino presenta una gran variedad de compuestos con estado de oxidación +II y +IV, siendo los más estables los del estado de oxidación más alto. Es un metal brillante del color de la plata con estructura cristalina de celda unidad fcc. Su punto de fusión y ebullición son de 1.772 y 3.825 °C respectivamente, su densidad es de 21,4 g cm<sup>-3</sup> y solo puede ser disuelto en agua regia.

El Pt se utiliza principalmente en joyería (llamado oro blanco) y en catálisis. Es el mejor catalizador para la oxidación de alcanos, CO y alquenos superiores. Además, es especialmente utilizado como catalizador en FCs.

El Pt es extraído conjuntamente con el Ni en países como Sudáfrica, Canadá y Rusia aunque grandes cantidades del metal son obtenidas en Colombia, Australia y China. Generalmente el Pt se encuentra formando sulfuros con otros metales como Cu y Ni en compuestos como la superita (PtS), bragita (MS) y esperrilita (PtAs<sub>2</sub>). El proceso de separación es favorecido por el tratamiento con agua regia, formando sales de complejos clorados solubles como PtCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> y PtCl<sub>6</sub><sup>-2</sup> [3].

La sal de Pt utilizada en esta investigación (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), se obtiene en forma de cristales de color marrón-rojizo, a partir de la disolución de Pt en agua regia seguido por dos procesos de evaporación en presencia de ácido clorhídrico. Datos termogravimétricos muestran que después de una deshidratación inicial a 125 °C se forma PtCl<sub>4</sub> a 220 °C, antes de producirse la descomposición total de la sal a Pt (en 500 °C) se forma el β-PtCl<sub>2</sub> a 350 °C. La longitud del enlace Pt-Cl en el (H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> es de 2,323 Å.





## A2.4 Propiedades del Ru

El Ru, como la gran mayoría de los metales nobles, fue descubierto como residuo de Pt cuando este era disuelto en agua regia. El Ru aislado por primera vez por W. G. Osann en 1826, pero recién fue caracterizado en el año 1844 por K. K. Klaus. El proceso de caracterización utilizado, daba lugar a la formación de  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$  que por descomposición térmica en atmósfera inerte generaba el Ru, ese residuo metálico tomó el nombre de rutenia, nombre latino para Rusia.

El rutenio es un metal brillante como la Ag, posee un elevado punto de fusión, 2310 °C, y un elevado punto de ebullición, 3900 °C. Su densidad es de 12,2 g cm<sup>-3</sup> y presenta una estructura cristalina de celda unidad hcp, no reacciona en medio ácido y en contacto con oxígeno a 600 °C tiende a formar una capa protectora de óxido muy delgada y compacta. El estado de oxidación más estable para este metal es +III, aunque existe una gran variedad de compuestos con estado de oxidación +IV.

El Ru es ampliamente utilizado en la industria de los transistores y electrónica, también se lo utiliza en catálisis especialmente como material de electrodo ( $\text{RuO}_2$ ) junto con el  $\text{TiO}_2$  para la industria de producción de cloro-álcali y como catalizadores en FCs combinado con Pt.

Generalmente se obtiene al Ru por extracción con solventes o por disolución en agua regia. Sin embargo también puede extraerse del Pt en el que se encuentra como residuo por medio de algún oxidante clorado en medio ácido [4].

La sal de rutenio utilizada en esta investigación ( $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es en realidad una mezcla de especies oxocloradas e hidroxocloradas de más de un estado de oxidación. Se obtiene por disolución del  $\text{RuO}_4$  en ácido clorhídrico, purificado repetidamente por evaporación y secado con HCl concentrado. Los cristales de

$\text{RuCl}_3$  pueden ser de color negro, forma  $\alpha$  del compuesto con coordinación seis del Ru, y marrón correspondiente a la forma  $\beta$  con coordinación 8 del Ru.



En la Tabla A2.3 se resumen algunas características físicas y químicas del Pt y del Ru.

Tabla A2.3 Características del Pt y del Ru [5].

| Elemento | Configuración electrónica    | Nº atómico | M / $\text{g cm}^{-3}$ | valencias        | Cp / $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | Costo (año 2000) / $\text{u}\$s \text{ g}^{-1}$ |
|----------|------------------------------|------------|------------------------|------------------|---------------------------------------|---|
| Pt       | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$ | 78         | 195,09                 | II y IV          | 25,86                                 | 80 (99,8 %)                                     |
| Ru       | $[\text{Kr}]4d^75s^1$        | 44         | 101,07                 | II, III, IV y VI | 24,06                                 | 30 (99,95 %)                                    |

## A2.5 Precauciones en el manejo del $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ y del $\text{RuCl}_3$ , y efectos sobre la salud

Tabla A2.4 Precauciones en el manejo del  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  y del  $\text{RuCl}_3$  y riesgos sobre la salud.

| $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$   | $[\text{RuCl}_3]$   |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alteración del ADN.</li> <li>• Carcinogénico.</li> <li>• Produce reacciones alérgicas de la piel y mucosas.</li> <li>• Daños en órganos como: intestino, riñones y medula.</li> <li>• Daños en la audición.</li> <li>• Efecto sinérgico en la toxicidad de otros compuestos como por ejemplo selenio.</li> <li>• Irritación de piel y garganta al inhalarlo, la exposición prolongada produce daño pulmonar permanente.</li> <li>• Puede causar una alergia parecida al asma, ataques asmáticos, falta de aire, respiración con silbido y opresión torácica.</li> <li>• Afecta la capacidad reproductiva.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritante en piel y ojos.</li> <li>• Muy destructivo para las mucosas y las paredes nasales.</li> <li>• Causa quemaduras en contacto con la piel.</li> <li>• Carcinogénico.</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Figura como sustancia CORROSIVA (clase 8) en la lista de sustancias peligrosas del DOT (departamento de transporte) y de la EPA (Agencia de protección ambiental) de USA.</li> </ul>   |   |



---

- Para un manejo responsable debe utilizarse ropa adecuada, gafas protectoras y en el caso de estar en contacto con cantidades superiores a  $0,5 \text{ mg m}^{-3}$  debe usarse respirador con suministro autónomo de oxígeno.

---

- Dosis letal al 50 % (DL50) en ratas 49 ppm.

- El límite máximo recomendado durante 10 horas de exposición laboral es de  $0,002 \text{ mg m}^{-3}$ .

---

- Dosis letal al 50 % (DL50) en ratas 360 ppm.

- El límite máximo de exposición recomendado es de  $0,1 \text{ mg m}^{-3}$  durante 8 horas de actividad laboral.

---

- Debe ser almacenado en un lugar fresco y bien ventilado. La sal se descompone en contacto con aire, luz, humedad y calor. No es compatible con bases fuertes como NaOH y KOH.

---

- Debe ser almacenado en un lugar ventilado a temperatura ambiente en ausencia de humedad. No es compatible con el Zinc.

---

- Ficha CAS (chemical Abstracts Service) N°: 16941-12-1.

---

- Ficha CAS N°: 10049-08-8.

---

## A2.6 Referencias

[1] Platinum, Jonson Matthey. United Kingdom (2008). [www.platinum.matthey.com](http://www.platinum.matthey.com).

[2] J.M. Hutchinson, Plat. Met. Rev. 16 (1972) 88.

[3] F.R. Hartley (Ed.), Chemistry of the Platinum Group Metals. Elsevier, Amsterdam (1991) p. 9.

[4] E.A. Seddon, K.R. Seddon, The Chemistry of Ruthenium. Elsevier, Amsterdam (1984).

[5] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 82<sup>nd</sup> edition. CRC press, 2002.

## APÉNDICE 3

# ESTABILIZANTES ORGÁNICOS UTILIZADOS EN LA DEPOSICIÓN DE Pt Y Ru

### A3.1 Propiedades físicas y químicas

Tabla A3.1 Propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos utilizados como estabilizantes para la electrodeposición de Pt y Ru [1].

|                                | <b>EtOH</b>                      | <b>EG</b>                            | <b>AF</b> | <b>Cit</b>   | <b>Tar</b>   | <b>Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA</b>  |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------|--|--|---|
| <b>Formula</b>                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH | HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | HCOOH     | Na <sub>3</sub> C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> | Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> |
| <b>M / g mol<sup>-1</sup></b>  | 46,07                            | 62,07                                | 46,00     | 294,14   | 230,08   | 325,26  |
| <b>ρ / g cm<sup>-3</sup></b>   | 0,789                            | 1,113                                | 1,22      | -  | -  | -   |
| <b>Apariencia</b>              | Incolora                         | Incolora                             | Incolora  | Cristales<br>blancos   | Cristales<br>blancos   | Cristales<br>blancos  |
| <b>Estado</b>                  | Líquido                          | Líquido                              | Líquido   | Sólido   | Sólido   | Sólido  |
| <b>T<sub>b</sub> / °C</b>      | 78,1                             | 197                                  | 100,8     | -  | -  | -   |
| <b>T<sub>f</sub> / °C</b>      | -114,1                           | -13                                  | 8,5       | 150  | 70-80  | 240   |
| <b>pKa</b>                     | 15,9                             | 14,22                                | 3,74      | 3,7 a 6  | 3 a 5  | 2 a 10  |
| <b>Solubilidad<br/>en agua</b> | Muy<br>soluble                   | Soluble                              | soluble   | Soluble  | Soluble  | Poco soluble  |

### A3.2 Precauciones en el manejo y riesgos para la salud

Tabla A3.2 Riesgos a la salud y precauciones en el manejo de los compuestos orgánicos utilizados como estabilizantes [2,3].

| EtOH   | EG  |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produce irritación en los ojos y el contacto prolongado puede provocar irritación y sequedad en la piel.</li> <li>• La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Produce irritación leve en ojos y piel.</li> <li>• Por ingestión produce náuseas y vómitos, afecta al sistema nervioso central.</li> <li>• Efectos sistémicos: (tras tiempo de latencia), cansancio, ataxia, pérdida de conocimiento.</li> <li>• Fallas en los riñones.</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuesto altamente INFLAMABLE.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Compuesto INFLAMABLE, puede formar mezclas explosivas en aire.</li> <li>• Reacciona violentamente con Al y HClO<sub>4</sub>.</li> <li>• Reacciona violentamente con ácidos fuertes.</li> <li>• NOCIVO POR INGESTIÓN.</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• La protección corporal no es necesaria, pero debe usarse gafas, no se necesitan guantes aunque si es necesaria la protección respiratoria en el caso de vapores y aerosoles.</li> </ul>       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Utilizar ropa adecuada, guantes de protección, gafas, y mascarar de gas en el caso de vapores y aerosoles.</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• La concentración máxima admisible en el lugar de trabajo es de 1.000 ppm.</li> <li>• No se presenta toxicidad aguda y la DL50 en ratas es de 7.060 ppm.</li> </ul>                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>• La concentración máxima permitida en el lugar de trabajo es 50 ppm.</li> <li>• Presenta toxicidad aguda, la DL50 en ratas es de 2.000 ppm mientras que la DLM (dosis letal mínima) en hombres es de 786 ppm.</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Sin restricciones de almacenamiento, pero debe ser almacenado en un lugar bien ventilado.</li> </ul>  |   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 64-17-5.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 107-21-1.</li> </ul>   |



| AF   | Cit  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Irritación de las vías respiratorias, pudiendo provocar edema pulmonar.</li> <li>• Quemaduras en la piel, y quemaduras y conjuntivitis en los ojos.</li> <li>• Quemaduras de esófago y estómago, quemaduras de mucosas, acidosis y hemólisis.</li> <li>• Perjudicial para los riñones.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El contacto con los ojos produce irritación leve.</li> <li>• La ingestión de grandes cantidades produce vómitos con sangre y alteración del equilibrio electrolítico.</li> <li>• Quemaduras de esófago y estómago.</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• INFLAMABLE, provoca QUEMADURAS graves.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producto NO PELIGROSO.</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ropa protectora contra ácidos, gafas, guantes adecuados, y mascara de gas si se trabaja en presencia de vapores.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Manejar con guantes, utilizar mascara en el caso de una gran cantidad de polvo.</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposición máxima permitida durante una jornada laboral de 9 ppm.</li> <li>• DL50 en ratas de 730 ppm, produce efectos de toxicidad aguda.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposición máxima permitida 3 mg m<sup>-3</sup></li> <li>• DL50 en ratas &gt; a 8.000 ppm</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Almacenarlo en lugar fresco y bien ventilado, alejado de fuentes de ignición.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Manipulación sin restricciones, mantener en lugar seco.</li> </ul>  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 64-18-6.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 68-04-2.</li> </ul>   |

| Tar  | Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Causa irritación del tracto respiratorio.</li> <li>• Puede causar irritación gastrointestinal.</li> <li>• Puede causar irritación cutánea.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Causa irritación cutánea y ocular.</li> <li>• Puede causar trastornos gastrointestinales.</li> <li>• Irritación del tracto respiratorio.</li> </ul> |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Producto NO PELIGROSO.</li> </ul>   |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Manejar con guantes y mascara en presencia de gran cantidad de polvo.</li> <li>• Utilizar ropa adecuada y gafas de seguridad.</li> </ul>              |  |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Exposición máxima permitida de 8 mg m<sup>-3</sup>.</li> <li>• No existe información. Se descompone en el tracto digestivo.</li> </ul>                | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Límite de exposición de 10 mg m<sup>-3</sup>.</li> <li>• DL50 en ratas &gt; a 2.000 ppm.</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Almacenamiento sin limitaciones, mantener en lugar seco.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Almacenar en lugar cerrado, fresco y seco.</li> </ul>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 6381-59-5.</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ficha CAS N°: 139-33-3.</li> </ul>  |



### **A3.3 Referencias**

- [1] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics 82<sup>nd</sup> edition. CRC press, 2002.
- [2] Fichas de seguridad de sustancias químicas, Merck, [www.assets.chemportals.merk.de](http://www.assets.chemportals.merk.de).
- [3] Fichas de seguridad de sustancias químicas, [www.fichasdeseguridad.com](http://www.fichasdeseguridad.com).

## APÉNDICE 4

# CARACTERÍSTICAS DE UN VOLTAMOGRAMA DE Pt EN MEDIO ÁCIDO

### A.4.1 Respuesta voltamétrica de un electrodo soportado de Pt en medio ácido

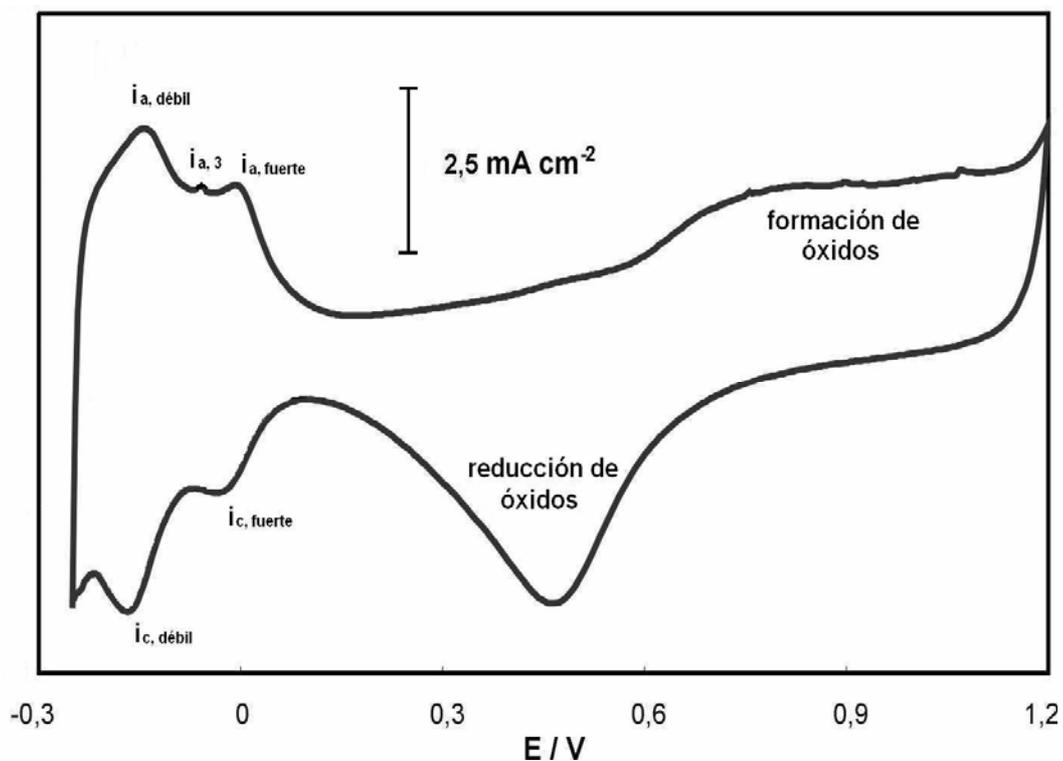


Figura A4.1 Voltamograma cíclico de un electrodo Pt/GC en 0,5 M  $H_2SO_4$ . ( $dE/dt$ ) =  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

La Fig. A4.1 muestra el típico perfil potenciodinámico corriente/potencial para un electrodo soportado de Pt de alta área superficial. Durante el barrido anódico (de izquierda a derecha) puede observarse claramente la presencia de tres picos en la zona de desorción de hidrógeno (entre -0,25 y 0 V). Estos picos de corriente anódica son asignados a la presencia de hidrógeno “débilmente” adsorbido ( $i_{a,débil}$ ),



hidrógeno “fuertemente” adsorbido ( $i_{a,\text{fuerte}}$ ) y a otro tipo de hidrógeno adsorbido cuyo pico aparece entre los otros dos asignado como  $i_{a,3}$ . Diferentes autores [1-6] concuerdan en que el pico cercano a 0 V ( $i_{a,\text{fuerte}}$ ) es consecuencia de la adsorción de hidrógeno en sitios correspondientes al plano cristalino (100) del Pt, mientras que el pico que aparece cerca de -0,2 V ( $i_{a,\text{débil}}$ ) está relacionado con la adsorción de hidrógeno en sitios correspondientes al plano cristalino (111) del Pt. El tercer pico fue interpretado de manera diferente por varios autores, Will [3] sugirió que se debía a la adsorción de hidrógeno en la cara (111) del Pt, mientras que Stonehart [2] lo interpreto como una interacción entre los enlaces de las formas “débil” y “fuerte” de adsorción de hidrógeno. Breiter [5], por otro lado, sugirió que se debía a la oxidación de átomos y moléculas de hidrógeno que difunden a la superficie del metal desde el interior del mismo y desde la solución durante la perturbación del potencial.

Sin embargo, la interpretación correcta de este pico fue dada por Kinoshita et al. [6], ellos sugieren que el tercer pico está asociado a la adsorción de hidrógeno en átomos que se encuentran en el borde de las partículas de Pt. La conclusión obtenida por Kinoshita et al. [6] fue avalada por estudios posteriores llevados a cabo por Ross et al. [7-9], Yeager et al. [10] y Hubbard et al. [11], usando LEED (difracción de electrones de baja energía), AES (espectroscopia de electrones Auger) y técnicas electroquímicas.

Durante el barrido anódico el voltamograma cíclico muestra una zona de potenciales (entre 0 y 0,4 V) donde la corriente varía muy poco con el potencial, esta es la zona donde se producen procesos no faradáicos asociados con el sustrato y en menor medida con las partículas de Pt (zona de la doble capa eléctrica). Luego puede observarse un nuevo aumento de la corriente eléctrica debido a la adsorción de especies oxigenadas en la superficie de las partículas de Pt (dependiendo del



potencial se formaran óxidos o especies oxigenadas adsorbidas sobre la superficie del metal noble). Conway et al. [12,13] propusieron la estructura para los diferentes tipos de especies oxigenadas formadas a partir de 0,7 V, este proceso resulta reversible si estas especies son reducidas rápidamente.

Durante el barrido catódico (de derecha a izquierda), puede observarse la presencia de un pico muy importante en  $\sim 0,5$  V consecuencia de la reducción de los compuestos oxigenados de Pt formados durante el barrido anódico. Además, en la zona de potenciales comprendida entre 0 y  $-0,25$  V pueden observarse los picos correspondientes a la adsorción “fuerte” y “débil” de hidrógeno, mientras que el pico correspondiente a la adsorción de hidrógeno en el borde de las partículas de Pt no aparece durante el barrido catódico.

#### A4.2 Referencias

- [1] S. Tsuchiya, S. Anemomiya, R.J. Cvetanović, J. Catal. 19 (1970) 245.
- [2] P. Stonehart, Electrochim. Acta 15 (1970) 1853.
- [3] F.G. Will, J. Electrochem. Soc. 112 (1965) 451.
- [4] D.D. Eley, D.M. Moran, C.H. Rochester, Trans. Faraday Soc. 64 (1968) 2168.
- [5] M.W. Breiter, J. Electroanal. Chem. 8 (1964) 459.
- [6] K. Kinoshita, J. Lundquist, P. Stonehart, J. Catal. 31 (1973) 325.
- [7] P. N. Ross Jr., J. Electrochem Soc. 126 (1979) 67.
- [8] P.N. Ross Jr., Electroanal. Chem. 76 (1977) 139.
- [9] W. Vogel, J. Lundquist, P.N. Ross, P. Stonehart, Electrochim. Acta 20 (1975) 79.
- [10] E. Yeager, W.E. O’Grady, M.Y.C. Woo, P. Haggans, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 348.
- [11] A.T. Hubbard, R.M. Ishikawa, J. Kate-Karu, J. Electroanal. Chem. 86 (1978) 271.
- [12] B.V. Tilac, B.E. Conway, H. Angerstein-Kozłowska, J. Electroanal. Chem. 43 (1973) 1.
- [13] H. Angerstein-Kozłowska, B.E. Conway, W.V.A. Sharp, J. Electroanal. Chem. 43 (1973) 9.

## APÉNDICE 5

# CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO CONDUCTOR Nafion® 117

---

### A5.1 Características, propiedades y aplicaciones

El Nafion®, o según la IUPAC el copolímero del ácido tetrafluoroetilen-perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octensulfónico, es un polímero perfluorosulfónico formado por un esqueleto con una estructura tipo Teflón® con cadenas laterales que finalizan en grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{-H}$ ), como se muestra en la Fig. A5.1.

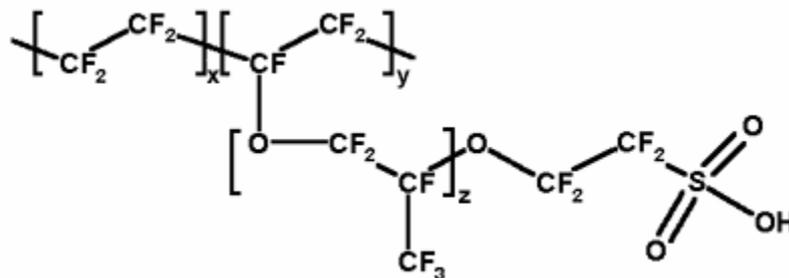


Figura A5.1 Estructura química del polímero conductor Nafion®.

Fue descubierto a finales de la década del 60 por Walther Grot en la compañía Dupont y fue el primer polímero sintético con propiedades iónicas, recibiendo a partir de ese momento el nombre de ionómero. El Nafion® posee propiedades iónicas únicas resultantes de la incorporación de grupos perfluorovinil éter terminados en grupos sulfónicos dentro de una estructura formada por un esqueleto de tetrafluoroetileno. La presencia de tres fases diferentes [1] en el polímero Nafion® ha sido confirmada por numerosos estudios incluyendo

microscopía de transmisión electrónica [2], dispersión de rayos X de bajo ángulo [3] y microscopía por fuerzas atómicas [1].

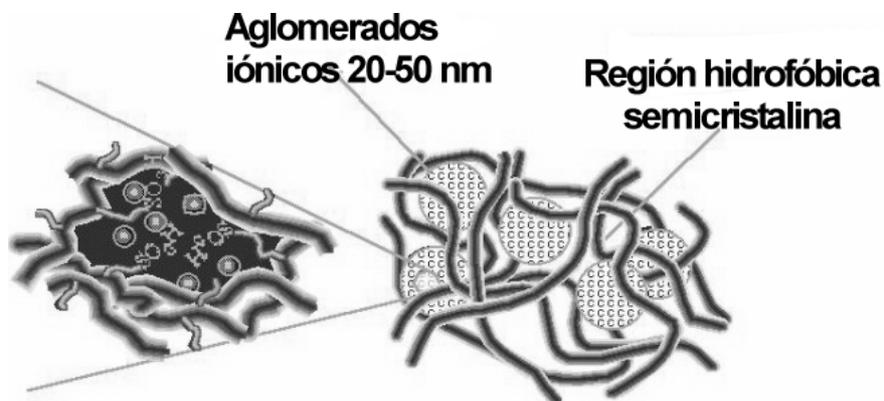
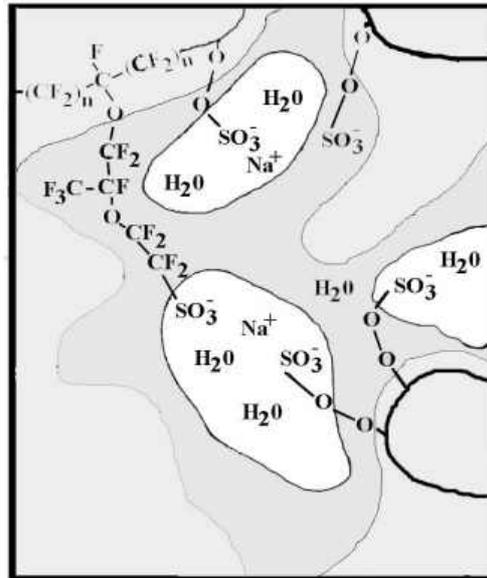


Figura A5.2 Estructura de una membrana de Nafion® hidratada.

La primera región, es una región hidrofóbica semicristalina constituida mayormente por el esqueleto de cadenas fluorocarbonadas. Este esqueleto provee la estabilidad estructural de la membrana y previene su disolución en el agua [3]. La segunda región, es una región enteramente desocupada y amorfa, que esta



formada por las cadenas laterales y algunos grupos sulfónicos. La región final esta formada por aglomerados de los grupos sulfónicos hidrofílicos los cuales son los responsables de la conducción protónica a través de la membrana, Fig. A5.2. La conducción iónica solo es posible a una deseada velocidad cuando la membrana se encuentra hidratada con agua.

El Nafion® puede ser producido en polvo o como una resina. Su peso molecular resulta incierto debido al procedimiento de preparación y la morfología de las soluciones utilizadas para tal efecto [4,5]. Se ha estimado que su peso molecular es de  $10^5$ - $10^6$  Da, aunque su peso molecular equivalente (EW, definido como el peso de Nafion® por mol de grupos sulfónicos [5]) y el espesor de la membrana son utilizados usualmente para describir al material. El Nafion® 117 tiene un EW de 1100 g y un espesor de 0,018 cm.

El Nafion® es sintetizado a partir del tetrafluoroetileno (monómero del Teflón®) y un derivado de un perfluoro alquil-vinil-éter con el ácido fluorosulfónico. El último reactivo puede ser preparado por la pirolisis de sus respectivos óxidos o de los ácidos carboxílicos para obtener la estructura olefínica. El producto resultante es colocado en un baño caliente de NaOH para transformar los grupos fluorosulfónilos ( $-\text{SO}_2\text{F}$ ) en grupos sulfonatos ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ), luego esta forma neutral del Nafion® es convertida en la forma ácida ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ).

El polímero presenta una elevada conductividad protónica y una buena resistencia química, solo son degradadas por soluciones alcalinas y además pueden operar hasta temperaturas de 190 °C sin problemas de estabilidad estructural. Son muy selectivas y altamente permeables al agua, aunque cuanto mayor es la hidratación de la membrana, menor es la permitividad del ión.



Dentro de las aplicaciones más importantes de las membranas de Nafion® podemos nombrar las celdas de combustible con electrolito polimérico, la producción de cloro-álcali, recuperación de iones metálicos, electrólisis del agua, platinado, tratamiento superficial de metales, baterías, sensores, celdas de diálisis Donnan, producción de drogas, secado y humidificación de gases y catálisis en medios superácidos [4-6].

### A5.2 Referencias

- [1] A. Lehmani, S. Durand-Vidal P. Turq, J. Appl. Polym. Sci 68 (1998) 503.
- [2] T. Xue, J.S. Trent, K. Osseo-asare, J. Membr. Sci. 45 (2000) 261.
- [3] H. Haubold, T. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller, Electrochim. Acta 46 (2001) 1559.
- [4] C. Heitner-Wirguin, J. Membr. Sci 120 (1996)133.
- [5] K.A.Mauritz, R.B. Moore, Chem. Reviews 104 (2004) 4535.
- [6] G. Gelbard, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 8468.

## APÉNDICE 6

# EXPRESIÓN DE LA VELOCIDAD PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE CH<sub>3</sub>OH

---

### A6.1 Expresión de la velocidad propuesta por Bagotzky y Vasilyev (1964) [1]

La expresión de la velocidad para la reacción de oxidación de metanol en un electrodo de Pt es lineal y tiene una pendiente menor que la unidad. La velocidad de oxidación es proporcional a la concentración del alcohol en un orden fraccionario.

$$i = k \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \quad \text{donde } 0 < \alpha < 1 \quad (\text{A6.1})$$

Este tipo de relación entre la velocidad de reacción y la concentración de metanol en el seno de la solución indica evidentemente que las moléculas adsorbidas son oxidadas, asociándose a su concentración con la del seno de la solución por medio de un equilibrio de adsorción. Se conoce que la adsorción de diferentes sustancias sobre Pt obedece al comportamiento predicho por la isoterma logarítmica Frumkin-Temkin [2].

Para la superficie de un catalizador, como fue mostrado por Temkin [3], la velocidad de la reacción electroquímica depende exponencialmente del grado de recubrimiento de la superficie con las moléculas reactantes.

$$i = k \cdot \exp(h\theta) \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.2})$$

donde,  $\varphi_r$  es el potencial,  $\theta$  es el recubrimiento de la especie reactiva.

La cual en combinación con la ecuación logarítmica de la isoterma



$$\theta = \frac{1}{f} \ln(aC_{\text{CH}_3\text{OH}}) \quad \text{dónde } f = \frac{h}{\alpha} \quad (\text{A6.3})$$

lleva a la relación observada entre la velocidad de reacción y la concentración del substrato reactante en el seno de la solución.

$$i = k \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\beta \cdot \exp\left(\frac{\beta F \phi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.4})$$

Esta relación es válida para la zona de recubrimientos moderados, pero no cuando el grado de recubrimiento de la superficie se aproxima a los valores límites. De acuerdo con Frumkin [4], cuando el recubrimiento se aproxima a la unidad se produce un efecto de autobloqueo de la sustancia reactiva.

Moliner y Delahay [5] analizaron teóricamente la ecuación cinética para el caso de la adsorción específica de un reactante de acuerdo al comportamiento descrito por la isoterma de Temkin. Esas ecuaciones se aplicaron al caso de oxidación de metanol donde el producto de reacción ( $\text{CO}_2$ ) no permanece adsorbido. El recubrimiento superficial durante una reacción electroquímica puede ser determinado considerando condiciones de estado estacionario. Por ejemplo para una reacción general tenemos:



de donde,

$$k_a \cdot C \cdot \exp(-g\theta) = k_d \cdot \exp(h\theta) \cdot \exp\left(\frac{\beta F \phi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.6})$$

y

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left[ \frac{k_a \cdot C}{k_d + k \cdot \exp\left(\frac{\beta F \phi_r}{RT}\right)} \right] = \frac{1}{f} \ln(a_\phi C) \quad (\text{A6.7})$$

La relación entre el recubrimiento en el estado estacionario y la concentración en el seno de la solución sigue siendo la misma, sólo para el caso en el que el valor de  $a_\varphi$  dependa del potencial. Sustituyendo la ecuación para el recubrimiento en el estado estacionario (Ec. A6.7) dentro de la ecuación para la velocidad de reacción (Ec. A6.6), se obtiene:

$$i = k \cdot a_\varphi \cdot C^\alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) = k \cdot f(\varphi_r) \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.8})$$

donde,  $f(\varphi_r)$  es una función que tiene en cuenta el cambio de la adsorción de la sustancia orgánica con el potencial.

Ahora, teniendo en cuenta que el grado de recubrimiento del catalizador con grupos hidroxilados cambia con el pH de la solución, la velocidad de la reacción a potencial constante cambia un poco. Teniendo en cuenta este aspecto, la velocidad de la reacción debe depender del grado de recubrimiento de las especies OH adsorbidas.

$$i = k \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \cdot a_{\text{OH}}^\beta \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.9})$$

En base de los resultados obtenidos durante sus estudios Bagotzky y Vasilyev [1] propusieron una ecuación cinética general para la oxidación de metanol sobre electrodos de Pt en un amplio intervalo de potenciales.

$$i = k \cdot F(\varphi_r) \cdot f(\varphi_r) \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \cdot a_{\text{OH}}^\beta \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.10})$$

En estas ecuaciones el factor  $f(\varphi_r)$  tiene en cuenta el cambio en el recubrimiento de la especie reactante con el potencial, mientras que el factor  $F(\varphi_r)$  está asociado con la inhibición de la reacción debida al cambio en el recubrimiento de las especies oxigenadas.

Las principales observancias cinéticas que deben ser tenidas en cuenta cuando se trata de entender el mecanismo de oxidación electroquímica para

sustancias orgánicas son los siguientes: a) a potencial constante la velocidad de reacción es independiente del pH, b) el valor del coeficiente cinético  $\beta$  es cercano a 0,5 ( $0 < \beta < 1$ ), c) la velocidad de reacción depende en un orden fraccionario ( $\alpha \approx 0,5$ ) de la concentración del reactante y d) la cinética de reacción es independiente de la concentración de cualquier electrolito.

Bagotzky y Vasilyev proponen la hipótesis de que la etapa determinante de la velocidad sea, posiblemente, la etapa de deshidrogenación. Entonces para cubrimientos moderados se obtiene:

$$i = B \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}^\alpha \cdot a_{\text{OH}}^\beta \cdot \exp\left(\frac{\beta F \varphi_r}{RT}\right) \quad (\text{A6.14})$$

donde, el factor B podría incluir los factores  $F(\varphi_r)$  y  $f(\varphi_r)$

No obstante el desarrollo realizado por Bagotzky y Vasilyev considera que la deshidrogenación es la edv, suposición que sólo es válida a muy altos potenciales. A potenciales más bajos se encuentra bien determinado que la etapa determinante de la velocidad es la desorción oxidativa de  $\text{CO}_{\text{ads}}$  y  $\text{OH}_{\text{ads}}$ .

## A6.2 Expresión de la velocidad propuesta por Meyers y Newman (2002) [6]

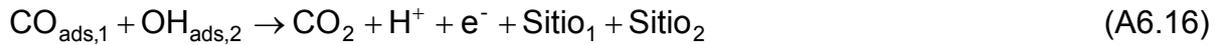
Meyers y Newman [6] obtuvieron una expresión para la cinética de oxidación de metanol en electrodos bimetálicos Pt-Ru basándose en el mecanismo propuesto por Gasteiger et al. [7], asumiendo que el producto de oxidación de metanol es  $\text{CO}_2$ .

La reacción total en el electrodo es:



consistiendo de las siguientes etapas elementales:





La etapa final, Ec. A6.16, que involucra la reacción entre dos especies adsorbidas (desorción oxidativa), es la etapa determinante de la velocidad, excepto para densidades de corriente muy altas, cuando la concentración de metanol es pequeña y el transporte del reactivo hasta la superficie del electrodo (Ec. A6.13) limita la reacción. Para realizar el tratamiento matemático se asume que las etapas A6.14 y A6.15 están en equilibrio; aplicando la hipótesis del estado pseudoestacionario para todos los intermediarios y conociendo que la velocidad de todas las etapas son iguales.

Se puede realizar un balance de sitios activos para determinar que:

$$\theta_{v1} + \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} + \theta_{\text{CO}} = 1 \quad (\text{A6.17})$$

y que

$$\theta_{v2} + \theta_{\text{OH}} = 1 \quad (\text{A6.18})$$

donde  $\theta$  es la fracción de recubrimiento de cada sitio y  $\theta_{v_i}$  se refiere a la fracción de sitios de tipo  $i$  que están vacantes.

Para la reacción A6.13 se puede escribir:

$$r_1 = k_{1f} C_{\text{CH}_3\text{OH}} \theta_{v1} - k_{1r} \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_{1f} C_{\text{CH}_3\text{OH}} (1 - \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} - \theta_{\text{CO}}) - k_{1r} \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (\text{A6.18})$$

Para la reacción A6.14 se escribe:

$$r_2 = k_{2a} \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \exp\left[4(1 - \beta_2) \frac{FV}{RT}\right] - k_{2c} \theta_{\text{CO}} \exp\left[-4\beta_2 \frac{FV}{RT}\right] \quad (\text{A6.19})$$

Debido a que se asume que la reacción se encuentra en equilibrio, podemos resolver la expresión y obtener  $\theta_{\text{CO}}$ :

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{k_{2a}}{k_{2c}} \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right) = K_2 \theta_{\text{CH}_3\text{OH}} \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right) \quad (\text{A6.19})$$

De la misma forma se puede resolver la Ec. A6.15 para encontrar que:

$$\theta_{OH} = \frac{k_{3a}}{k_{3c}} \frac{C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)}{1 + \frac{k_{3a}}{k_{3c}} C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)} = \frac{K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)}{1 + K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)} \quad (A6.20)$$

La etapa final de la reacción puede ser mostrada como:

$$\begin{aligned} r_4 &= \frac{k_{4a} K_2 K_3 \theta_{CH_3OH} C_w \exp\left[(6 - \beta_4) \frac{FV}{RT}\right] - k_{4c} p_{CO_2} \left[1 - \theta_{CH_3OH} (1 + K_2) \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right)\right]}{1 + K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \frac{\exp\left(-\beta_4 \frac{FV}{RT}\right) k_{1f} C_{CH_3OH} \left[1 - \theta_{CH_3OH} \left(1 + K_2 \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right)\right)\right] - k_{1r} \theta_{CH_3OH}}{1 + K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)} = \Rightarrow \\ &= \frac{k_{4a} K_2 K_3 \theta_{CH_3OH} C_w \exp\left[(6 - \beta_4) \frac{FV}{RT}\right] - k_{4c} p_{CO_2} \left[1 - \theta_{CH_3OH} \left(1 + K_2 \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right)\right)\right] \exp\left(-\beta_4 \frac{FV}{RT}\right)}{1 + K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)} \end{aligned} \quad (A6.21)$$

Resolviendo para  $\theta_{CH_3OH}$  y sustituyendo en la expresión de la velocidad de reacción

se encuentra que:

$$\begin{aligned} r &= \frac{i}{6F} = \frac{k_{4a} k_{1f} K_2 K_3 C_w C_{CH_3OH} \exp\left[(6 - \beta_4) \frac{FV}{RT}\right] - k_{4c} k_{1r} p_{CO_2} \exp\left(-\beta_4 \frac{FV}{RT}\right)}{\left[k_{1f} C_{CH_3OH} \left(1 + K_3 \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)\right) + k_{4c} p_{CO_2} \exp\left(-\beta_4 \frac{FV}{RT}\right)\right] \times \left(1 + K_2 \exp\left(4 \frac{FV}{RT}\right)\right)} + \Rightarrow \\ &\Rightarrow +k_{4a} K_2 K_3 C_w \exp\left[(6 - \beta_4) \frac{FV}{RT}\right] + k_{1r} \left(1 + K_3 C_w \exp\left(\frac{FV}{RT}\right)\right) \end{aligned} \quad (A6.22)$$

También se conoce por el balance de las especies intermediarias que:

$$r_1 = r_4 \quad (A6.23)$$

En condiciones de circuito abierto ( $E_{CA}$  o  $V^0$ ), la velocidad de reacción es cero. Se lleva el numerador de la expresión a cero y se resuelve para  $V^0$ :

$$\frac{FV^0}{RT} = \ln \left( \frac{k_{4c} k_{1r} p_{CO_2}}{k_{4a} k_{1f} K_2 K_3 C_w C_{CH_3OH}} \right)^{1/6} \quad (A6.24)$$

Si se asume lo siguiente

$$K_2 \exp \left( 4 \frac{FV}{RT} \right) \gg 1 \quad (A6.25)$$

$$K_3 C_w \exp \left( \frac{FV}{RT} \right) \gg 1 \quad (A6.26)$$

$$k_{1f} K_3 C_w C_{CH_3OH} \exp \left( \frac{FV}{RT} \right) \gg k_{4c} k_{1r} p_{CO_2} \exp \left( -\beta_4 \frac{FV}{RT} \right) \quad (A7.27)$$

Si estas consideraciones son ciertas, se puede escribir la expresión de la velocidad de la siguiente forma:

$$r = \frac{i}{6F} = \frac{k_{4a} k_{1f} K_2 K_3 C_w C_{CH_3OH} \exp \left[ (6 - \beta_4) \frac{FV}{RT} \right] - k_{4c} k_{1r} p_{CO_2} \exp \left( -\beta_4 \frac{FV}{RT} \right)}{k_{1f} K_2 K_3 C_w C_{CH_3OH} \exp \left( 5 \frac{FV}{RT} \right) + k_{4a} K_2 K_3 C_w \exp \left[ (6 - \beta_4) \frac{FV}{RT} \right]} \quad (A6.28)$$

Despreciando la reacción en la dirección catódica, se escribe:

$$r = \frac{i}{6F} = \frac{k_{4a} C_{CH_3OH} \exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{FV}{RT} \right]}{C_{CH_3OH} + \left( \frac{k_{4a}}{k_{1f}} \right) \exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{FV}{RT} \right]} \quad (A6.29)$$

Si se expresa en términos del sobrepotencial se tiene:

$$\exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{FV}{RT} \right] = \exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{F\eta}{RT} \right] \exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{FV^0}{RT} \right] = \exp \left[ (1 - \beta_4) \frac{F\eta}{RT} \right] \left( \frac{k_{4c} k_{1r} p_{CO_2}}{k_{4a} k_{1f} K_2 K_3 C_w C_{CH_3OH}} \right)^{1 - \beta_4 / 6} \quad (A6.30)$$

Para la condición de  $E_{CA}$  de la oxidación de metanol relativa al hidrógeno en condiciones estándares de presión y temperatura, se escribe:

$$FU = \frac{1}{2}\mu_{H_2} - \frac{1}{6}\mu_{H_2O} - \frac{1}{6}\mu_{CH_3OH} + \frac{1}{2}\mu_{CO_2} = \frac{1}{2}\mu_{H_2}^* - \frac{1}{6}\mu_{H_2O}^0 - \frac{1}{6}\mu_{CH_3OH}^0 + \frac{1}{6}\mu_{CO_2}^* + \frac{1}{2}RT \ln p_{H_2} + \frac{1}{6}RT \ln p_{CO_2} - \frac{1}{6} \left[ RT \ln(m_{H_2O} \lambda_{H_2O}^*) + RT \ln(m_{CH_3OH} \lambda_{CH_3OH}^{**}) + 2RT(E_{33}^* + E_{34}^*)m_3 + 2RT(E_{34}^* + E_{44}^*)m_4 \right] \quad (A6.31)$$

Por combinación con un estado de referencia secundario dentro de  $U^\ominus$ , se obtiene como resultado:

$$\exp\left[(1-\beta_4)\frac{FV}{RT}\right] = \left(\frac{k_{4c}k_{1r}p_{CO_2}}{k_{4a}k_{1f}K_2K_3C_wC_{CH_3OH}}\right)^{1-\beta_4/6} \times \left(\frac{m_{CH_3OH}m_{H_2O}\lambda_{H_2O}^*\lambda_{CH_3OH}^{**}}{p_{CO_2}}\right)^{1-\beta_4/6} \times p^{-1-\beta_4/2} \exp\left[(1-\beta_4)\frac{F(\Phi_1 - \Phi_2 - U^\ominus)}{RT}\right] \times \exp\left\{\left(\frac{1-\beta_4}{3}\right)\left[(E_{33}^* + E_{34}^*)m_3 + (E_{34}^* + E_{44}^*)m_4\right]\right\} \quad (A6.32)$$

Agrupando los términos constantes y despreciando la variación en la concentración de agua, se obtiene:

$$r = \frac{i}{6F} = \frac{i_0 m_{CH_3OH} \exp\left[(1-\beta_4)\frac{F(\Phi_1 - \Phi_2 - U^\ominus)}{RT} + (1)\left(\frac{1-\beta_4(1)}{3}\right)(E_{34}^* + E_{44}^*)m_4\right]}{m_{CH_3OH} + K \exp\left[(1-\beta_4)\frac{F(\Phi_1 - \Phi_2 - U^\ominus)}{RT} + (1)\left(\frac{1-\beta_4(1)}{3}\right)(E_{34}^* + E_{44}^*)m_4\right]} \quad (A6.33)$$

El resultado final se puede alcanzar en una manera más simplificada asumiendo que la adsorción de metanol y la deshidrogenación del metanol ocurren sólo en una etapa, seguida por la lenta oxidación del CO adsorbido con el agua del seno de la solución. El mecanismo de reacción descrito anteriormente, sin embargo, permite describir el mecanismo propuesto por Gasteiger en una forma mucho más detallada que lo deseable.

Esta expresión cinética permite describir la oxidación de metanol en el ánodo en las celdas DMFC.

No obstante este modelo ha sido utilizado con buenos resultados para simular el comportamiento de una celda de DMFC real.



A continuación se da una lista de la simbología utilizada durante el desarrollo de este modelo:

Tabla 6.1 Simbología utilizada durante el desarrollo del modelo de Meyers y Newman.

|            |   |                     |
|------------|---|---------------------|
| $\theta_i$ | Fracción de superficie cubierta por la especie i  |                     |
| $r$        | Velocidad de la reacción química  |                     |
| $k$        | Constante de velocidad  |                     |
| $C_i$      | Concentración molar de la especie i   | M                   |
| $F$        | Constante de Faraday  | C mol <sup>-1</sup> |
| $V$        | Potencial Eléctrico   | V                   |
| $\beta_i$  | Coeficiente de transferencia electrónica de la etapa i  |                     |
| $K$        | Constante de equilibrio   |                     |
| $p_i$      | Presión parcial de la especie i   | atm                 |
| $V^0$      | Potencial de circuito abierto   | V                   |
| $\eta$     | Sobrepotencial  | V                   |
| $U$        | Potencial de la celda   | V                   |
| $\mu$      | Potencial químico   | J                   |
| $\lambda$  | Actividad   | g mol <sup>-1</sup> |
| $\Phi$     | Potencial medido  | V                   |
| $i$        | Densidad de corriente eléctrica   | A m <sup>-2</sup>   |
| $i_0$      | Densidad de corriente de intercambio  | A m <sup>-2</sup>   |
| $E_{ij}$   | Parámetro de interacción binario (caracteriza al equilibrio de H <sub>2</sub> O y CH <sub>3</sub> OH en la PEM) | g mol <sup>-1</sup> |
| $m_i$      | Molalidad de la especie i   | m                   |

<sup>0</sup> Estado de la membrana con un contraión específico. <sup>Θ</sup> Estado de referencia secundario. \* Estado de referencia secundario para una celda DMFC

### A6.3 Referencias

- [1] V.S. Bagotzky, Y.B. Vasilyev, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 869.
- [2] A.N. Frumkin, A.I. Slygin, *Acta Phys. Chim. URSS* 3 (1935) 791.
- [3] M.I. Temkin, *Zh. Fiz. Khim.* 14 (1940) 1153.
- [4] A.N. Frumkin, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 465.
- [5] D.M. Mohilner, P. Delahay, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 588.
- [6] J.P. Meyers, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A718.



*Juan Manuel Sieben*



[7] H.A. Gasteiger, N.M. Marković, P.N. Ross Jr., E.A. Cairns, J. Phys. Chem. 97 (1993) 12020.