



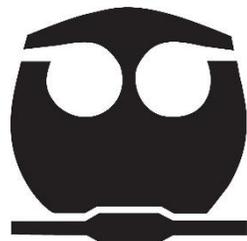
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DEL ELECTROCATALIZADOR
RuFe PARA LA RRO**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA

JAVIER SU GALLEGOS



MÉXICO, D.F.

ENERO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Carlos Mauricio Castro Acuña

VOCAL: Profesor: Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

SECRETARIO: Profesor: Edgar Jesús Borja Arco

1er. SUPLENTE: Profesor: Silvia Citlalli Gama González

2° SUPLENTE: Profesor: Ma. Guadalupe Lemus Barajas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LAB. 103, EDIF. F, FACULTAD DE QUÍMICA, CD. UNIVERSITARIA, COL. COPILCO, DEL. COYOACÁN, MÉXICO, D.F., C.P. 04510

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

SUSTENTANTE:

Javier Su Gallegos



DISTINCIONES

El presente trabajo fue presentado en:

Electrochemical Energy Technologies-Batteries and Fuel Cells Symposium at the XXIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 17th to 21th, 2014.

Además durante su realización se obtuvieron las siguientes distinciones:

Primer Lugar de la carrera de Química del Programa Estancias Cortas de Investigación 2013-2.

Y

Premio al servicio social Dr. Gustavo Baz Prada 2014 de la Carrera de Química.



RESUMEN

El presente trabajo de tesis muestra la síntesis asistida por microondas, la caracterización electroquímica y física de electrocatalizadores libres de Pt para su posible aplicación como cátodos en celdas de combustible tipo PEM, que utilicen hidrógeno y/o metanol como combustible.

Se sintetizaron dos materiales a base de RuFe a las temperaturas de 180 y 220 °C, para ello se utilizaron como precursores catalíticos $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, empleando agua como medio de reacción. Los materiales sintetizados fueron caracterizados físicamente mediante las técnicas de espectroscopia FT-IR, SEM y EDS; en general, se observaron composiciones con cantidades de Fe y Ru variables, con morfologías porosas.

Para determinar la actividad electrocatalítica de los materiales de RuFe hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ausencia y presencia de metanol 2 M, se utilizó la técnica del electrodo de disco rotatorio; los estudios electroquímicos mostraron que ambos materiales presentan actividad electrocatalítica hacia la RRO, la cual no se ve afectada por la presencia de metanol 2 M, a diferencia del Pt (electrocatalizador utilizado comúnmente en las celdas de combustible tipo PEM), el cual es envenenado fácilmente por la presencia de metanol y los intermediarios obtenidos de su oxidación.

Con base en los resultados obtenidos, el material que presentó mejores resultados hacia la RRO fue el material sintetizado a 220 °C, ya que sus parámetros cinéticos [coeficiente de transferencia de carga (α), densidad de corriente de intercambio (J_0) y pendiente de Tafel (b)] y su potencial a circuito abierto, fueron cercanos a los reportados para Pt.



Índice

1. Celdas de combustible	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Historia de las celdas de combustible.....	1
1.3 Definición de una celda de combustible.....	3
1.4 Clasificación de las celdas de combustible.....	4
1.5 Componentes de una celda de combustible.....	6
1.5.1 Ensamble Membrana-Electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly).....	6
1.5.1.1 Membrana Intercambiadora de Protones o Membrana Polimérica.....	7
1.5.1.2 Capa catalítica.....	7
1.5.1.3 Difusores de gas.....	8
1.5.2 Platos colectores.....	8
1.6 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.....	9
1.7 Ventajas y desventajas de las celdas de combustible tipo PEM.....	10
1.8 Celda de combustible de metanol directo (DMFC).....	11
2. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	13
2.1 Antecedentes.....	13
2.2 Historia e importancia de la RRO.....	14
2.3 Aspectos generales de la Electrocatalisis.....	14
2.4 Electroquímica del oxígeno.....	16
2.5 Mecanismo de la RRO.....	18
2.6 Sitios activos.....	22
3. Electrocatalizadores para la RRO	24
3.1 Introducción.....	24
3.2 Electrocatalizadores para la RRO.....	25
3.2.1 Electrocatalizadores de Pt y aleaciones de Pt.....	25
3.2.2 Electrocatalizadores libres de Pt.....	27
3.3 Síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores.....	28
3.3.1 Historia.....	29
3.3.2 Teoría de microondas.....	30



4. Justificación.....	33
5. Hipótesis.....	34
6. Objetivos	35
6.1 Objetivo general.....	35
6.2 Objetivos particulares.....	35
7. Metodología experimental	36
7.1 Síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores.....	36
7.2 Caracterización estructural y morfológica.....	36
7.3 Caracterización electroquímica	37
7.3.1 Preparación del electrodo de trabajo y tintas catalíticas	37
7.3.2 Celda electroquímica	37
7.3.3 Voltamperometría cíclica.....	38
7.3.4 Estudio de la RRO (Voltamperometría de barrido lineal).....	38
8. Resultados y análisis de resultados	39
8.1 Síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores.....	39
8.2 Caracterización estructural y morfológica.....	39
8.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo	39
8.2.2 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
8.3 Caracterización electroquímica	42
8.3.1 Voltamperometría cíclica.....	42
8.3.2 Curvas de polarización (estudio de la RRO).....	47
8.3.3 Estimación del mecanismo de reacción de la RRO	49
8.3.4 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel.....	51
8.3.5 Parámetros	53
9. Conclusiones	56
10. Perspectivas a futuro	57
11. Referencias	58



12. Anexo	61
A.1 Cinética electroquímica	61
A.1.2 Rapidez de reacción en el electrodo.....	61
A.1.3 Fundamentos de las reacciones en el electrodo	62
A.2 Modelo de Butler-Volmer de la cinética del electrodo.....	64
A.2.1 Proceso de primer orden y transferencia de un electrón.....	64
A.3 Implicaciones del modelo de Butler-Volmer.....	69
A.3.1 Condiciones de equilibrio. La corriente de intercambio	69
A.3.2 Ecuación Corriente-Potencial	70
A.3.3 Formas de aproximación de la ecuación $i-\eta$	71
A.3.4 Procesos multielectrónicos.....	73
A.4 Fenómenos de transporte de masa.....	74
A.4.1 Levich (corriente difusional).....	75
A.4.2 Koutecky-Levich.....	77



1. CELDAS DE COMBUSTIBLE

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, aproximadamente el 80 % de la energía es obtenida a partir de combustibles fósiles, la contaminación y la disminución de las reservas de petróleo ha generado en los últimos años un interés en el desarrollo de fuentes alternativas de energía. Desarrollar una fuente de energía sustentable que logre disminuir el uso de combustibles fósiles es el reto más grande a vencer para la ciencia de hoy en día.

Con base en lo anterior, en las últimas décadas ha surgido un interés en el uso de hidrógeno como vector energético en unos dispositivos llamados celdas de combustible. Este tipo de tecnología es capaz de producir energía de manera limpia a partir de un combustible simple (comúnmente hidrógeno). Consecuentemente, las celdas de combustibles pueden ser utilizadas en un gran número de aplicaciones, incluyendo la automotriz y espacial, pero su uso se encuentra muy limitado por los altos costos de los materiales utilizados en su construcción.

1.2 HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible junto con su principio básico de operación, fueron desarrolladas por Sir William Grove en 1839. Grove utilizó cuatro celdas, cada una con hidrógeno (H) y oxígeno (O) contenidos en tubos de vidrio inmersos en ácido sulfúrico. Las celdas generaban energía eléctrica al conectarlas entre sí (Figura 1). Por otra parte, el científico Christian F. Shoenbein descubrió de manera independiente el mismo efecto durante su estudio de la electrólisis de ácido sulfúrico diluido en 1839 (o hasta un año antes que Grove). Sin embargo, a pesar de los intentos esporádicos para hacer un dispositivo práctico, la celda de combustible, o la "batería voltaica gaseosa", como fue llamada por William Grove, quedó como una curiosidad científica durante casi un siglo.

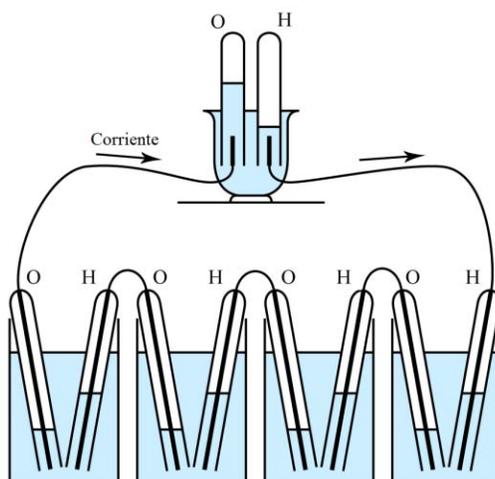


Figura 1. Prototipo de celda de combustible desarrollado por Sir William Grove. ^[1]

Décadas más tarde (finales de 1950), el inglés Francis T. Bacon desarrolló una celda de combustible de 6 kW. Sin embargo, el primer uso práctico que se les dio a las celdas de combustible fue en el programa espacial de Estados Unidos. General Electric desarrolló la primera membrana polimérica para las celdas de combustible que fueron utilizadas en el programa espacial Gemini en la década de los 60's. Este último fue seguido por el programa espacial Apolo, que también utilizó celdas de combustible para generar electricidad para el soporte de vida, comunicaciones y navegación (Figura 2). Las celdas utilizadas en estos programas fueron construidas por Pratt y Whitney, basados en la licencia tomada de la patente de Bacon.



Figura 2. Celda de combustible utilizada en el programa espacial Apolo (1969). ^[1]



A mediados de 1960, General Motors experimentó con una camioneta que funcionaba con celdas de combustible y aunque las aplicaciones de estos dispositivos continuaron en el campo espacial, su uso en vehículos terrestres fue hasta 1990.

En 1989, Perry Energy Systems junto con otras compañías, probaron exitosamente un submarino operado por celdas de combustible tipo PEM (Proton Exchange Membrane).

En 1993, Ballard Power Systems logró la operación de autobuses utilizando celdas de combustible. Energy Partners, sucesor de Perry Energy Systems, probó el primer auto de pasajeros movido por celdas de combustible tipo PEM. Las compañías automotrices, con el apoyo del Departamento de Energía de los E. U. A., construyeron y probaron vehículos operados por celdas de combustible. Alrededor del año 2000, las acciones de las compañías de celdas de combustible, tales como Ballard y PlugPower, aumentaron.

De igual manera se ha observado que el número de patentes relacionadas con las celdas de combustible ha aumentado al pasar los años, lo cual demuestra un interés cada vez mayor de la comunidad científica en esta área.

1.3 DEFINICIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, y de forma continua ^[1].

Aunque una celda de combustible es similar en muchos aspectos a una batería típica, existen diferencias importantes entre ellas. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía que deja de producir energía eléctrica cuando los reactivos químicos son consumidos (descarga). Por otra parte, una celda de combustible, es un dispositivo de conversión de energía en donde el combustible y el oxidante son suministrados continuamente. En principio, una celda de combustible produce energía mientras le sean suministrados el combustible y el agente oxidante.

Las celdas de combustible permiten superar algunos de los inconvenientes de la combustión térmica convencional, la cual constituye un método indirecto de aprovechamiento de energía. Este proceso, que conlleva las transformaciones: energía química – calor – trabajo mecánico – electricidad, se encuentra limitado por el ciclo de Carnot, el cual muestra que en condiciones ideales una máquina de calor utilizada para un vehículo o un generador, no puede convertir toda la energía suministrada en energía mecánica, y por lo tanto, parte de la energía calorífica es desperdiciada.



Por ejemplo, un motor de combustión interna, en el cual se suministra calor de una fuente de alta temperatura (T_1), convierte parte de esa energía en trabajo mecánico y el resto se disipa hacia la atmósfera con una temperatura menor (T_2). Debido a que la eficiencia está expresada por la Ec. 1, se puede concluir que entre mayor sea la diferencia de temperatura entre la fuente y la atmósfera, mayor será la eficiencia.

$$\text{Eficiencia máxima} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

Donde T_1 y T_2 están dadas en Kelvin.

Los vehículos impulsados por celdas de combustible a diferencia de los vehículos que operan con gasolina, no están limitados por el ciclo de Carnot, por lo que se alcanzan eficiencias del 40% al 50%. Estas eficiencias son muy superiores a las alcanzadas con máquinas de combustión interna (del 20% al 25%). [1]

1.4 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas en función del electrólito empleado, ya que dependiendo de este material es la temperatura de operación, catalizador y aplicación de la celda.

En función del electrólito utilizado las celdas de combustible se clasifican como:

- Celdas de combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Utilizan una membrana polimérica conductora de protones delgada ($\leq 50 \mu\text{m}$) como electrólito. Sus aplicaciones van desde la industria automotriz hasta la generación de potencia estacionaria a pequeña escala, así como aplicaciones en dispositivos portátiles.
- Celdas de combustible Alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cell). Usan KOH concentrado como electrólito para una temperatura de operación alta, y menos concentrado para temperaturas más bajas. El electrólito es almacenado en una matriz de asbesto. Su aplicación principal es en los programas espaciales desde la década de los 1960's.
- Celdas de combustible de Ácido Fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell). Utilizan ácido fosfórico concentrado como electrólito el cual normalmente es retenido en SiC. Este



tipo de celdas se encuentran actualmente disponibles comercialmente para la generación de electricidad estacionaria.

- Celdas de combustible de Carbonato Fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell). En este tipo de celdas el electrólito utilizado se encuentra compuesto por una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), los cuales son retenidos en una matriz de LiAlO_2 . Este tipo de celdas alcanzan temperaturas de operación altas (600-700 °C), lo cual genera una sal de carbonatos altamente conductiva. Una particularidad en este tipo de celdas es que su operación no requiere de catalizadores a base de metales nobles. Su uso se encuentra en un estado precomercial para la generación de potencia estacionaria.
- Celdas de combustible de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell). Utilizan como electrólito un óxido metálico sólido no poroso, normalmente Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2 . En un caso semejante al de las celdas de combustible tipo MCFC, las celdas de óxido sólido operan entre 800 y 1000 °C, temperaturas a las cuales ocurre una conducción iónica debida a los iones oxígeno. Estas celdas se encuentran de igual manera en un estado precomercial aunque están siendo desarrolladas pequeñas unidades para la generación de potencia portátil y auxiliar de automóviles.
- Celdas de combustible de Metanol Directo (DMFC, Direct Metanol Fuel Cell). Algunas veces este tipo de celdas son clasificadas como un tipo especial de celda de combustible, sin embargo, de acuerdo con la clasificación anterior (por tipo de electrólito), estos dispositivos son esencialmente una PEMFC que utiliza metanol como combustible. Estas celdas se utilizan como una alternativa a baterías de dispositivos electrónicos portátiles. Su uso se encuentra limitado debido a una serie de desventajas como: el cruce de combustible a través del electrólito y una cinética lenta para la oxidación del metanol.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las características de cada tipo de celda en función del electrólito utilizado.

Tabla 1. Clasificación de las celdas de combustible en función del electrólito utilizado.

Parámetro	Tipo de celdas					
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrólito	Membrana sólida polimérica	Hidróxido de potasio (KOH)	Ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado	Carbonatos alcalinos retenidos en una matriz de $LiAlO_2$	Óxidos sólidos (Y_2O_3 , ZrO_2)	Membrana sólida polimérica
Temp. de operación ($^{\circ}C$)	50-100	50-200	200	650	800-1000	60-200
Combustible	H_2 puro	H_2 puro	H_2 puro	H_2	H_2	CH_3OH
Oxidante	O_2 del aire	O_2 del aire	O_2 del aire	O_2 del aire	O_2 del aire	O_2 del aire
Eficiencia (%)	40-50	50	40	>50	>50	40

1.5 COMPONENTES DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible está constituida principalmente por dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrólito, difusores de gas y platos colectores de corriente con canales de flujo. En el caso de las celdas de combustible tipo PEM, el acoplamiento entre los electrodos, difusores y membrana polimérica es conocido como Ensamble Membrana-Electrodo o MEA (por sus siglas en inglés, Membrane Electrode Assembly), y es considerado la parte fundamental de la celda de combustible.

Debido a su importancia tecnológica y sus posibles aplicaciones, el presente trabajo se centrará en este tipo de celdas.

1.5.1 Ensamble Membrana-Electrodo (MEA, Membrane Electrode Assembly)

El Ensamble Membrana-Electrodo o MEA, es el sitio en donde ocurren las reacciones electroquímicas, oxidación del combustible y reducción del agente oxidante, por lo que es considerado el corazón de la celda de combustible, pues es en este sitio donde se produce la energía eléctrica. En la Figura 3 se ilustra un Ensamble Membrana-Electrodo junto con los componentes que lo constituyen.

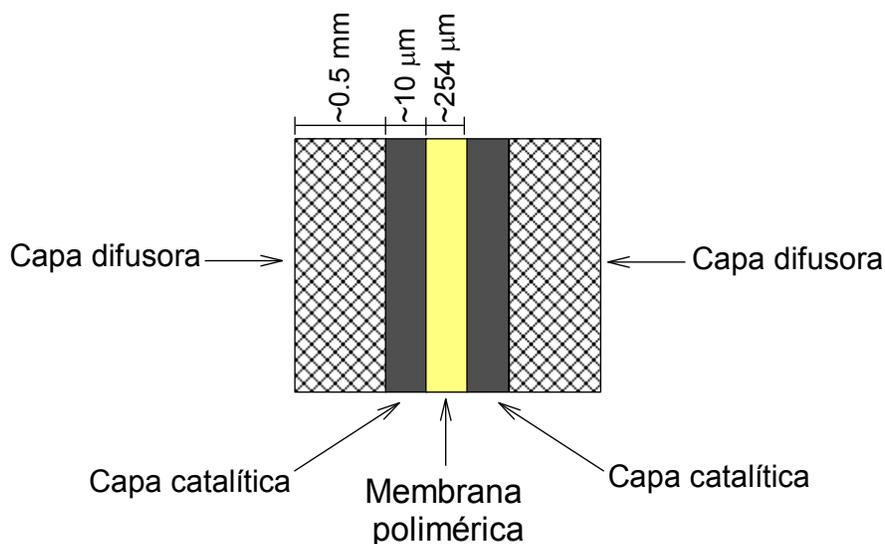


Figura 3. Esquema de un Ensamble Membrana-Electrodo (MEA).

1.5.1.1 Membrana Intercambiadora de Protones o Membrana Polimérica

El elemento central en el Ensamble Membrana-Electrodo es la membrana polimérica o membrana intercambiadora de protones. La membrana comercialmente empleada es el Nafion®, un fluoropolímero-copolímero basado en tetrafluoroetileno sulfonado (Figura 4) descubierto en 1960 por Walther Grot de DuPont. Con aproximadamente 254 μm de espesor, separa el ánodo del cátodo y sirve como camino iónico para el transporte de protones.

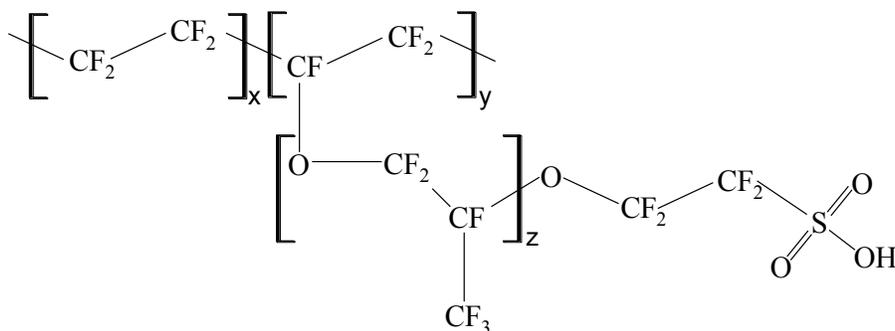


Figura 4. Estructura química semidesarrollada del Nafion®.

1.5.1.2 Capa catalítica

A cada lado de la membrana intercambiadora de protones se encuentran el ánodo y el cátodo, los cuales constituyen la capa catalítica. Estos electrodos están compuestos por nanopartículas (3-4 nm) del electrocatalizador (comúnmente Pt), el cual se encuentra soportado sobre

nanopartículas (~50 nm) de carbón poroso (Vulcan XC-72). Ambos componentes son mezclados entre sí con Nafion® líquido. En el cátodo se lleva a cabo la reducción del agente oxidante (comúnmente oxígeno del aire) y en el ánodo la oxidación del combustible (comúnmente hidrógeno).

1.5.1.3 Difusores de gas

La capa difusora distribuye de una manera uniforme los gases, combustible y oxidante; da soporte mecánico y crea un camino para los electrones obtenidos de las reacciones electroquímicas. Los materiales utilizados comúnmente son estructuras porosas de fibra de papel carbón o de tela de carbón con un intervalo de espesor de 100-500 μm .

Esta arquitectura jerárquica entre el difusor, los electrodos y la membrana, permite la entrada y salida de reactivos y productos, facilita el transporte de electrones y permite el transporte de protones a la membrana.

1.5.2 Platos colectores

Los platos colectores de corriente, tienen la función de permitir el transporte de electrones (corriente eléctrica), así como, la de suministrar los reactivos (combustible y oxidante) hacia el MEA.

Los platos colectores (Figura 5), son placas diseñadas con canales de flujo hechas a base de ciertos materiales conductores, su tamaño, su figura, diseño de canal y material de fabricación, son muy variados, por lo que actualmente existen líneas de investigación que se centran en optimizar su funcionamiento.

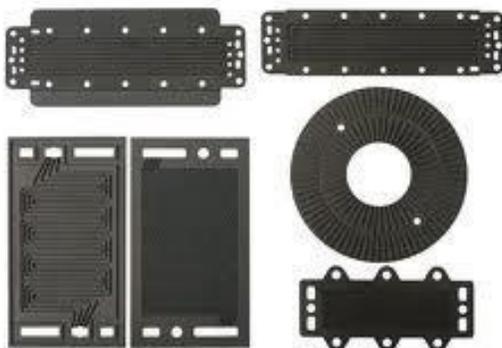


Figura 5. Platos colectores de corriente con canales de flujo.

1.6 FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

El funcionamiento de una celda de combustible se basa en una serie de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre la superficie del electrocatalizador. El combustible, comúnmente hidrógeno, es suministrado a través de los canales de flujo del plato colector hacia el ánodo en el MEA, en donde reacciona electroquímicamente para oxidarse de acuerdo a la siguiente semi-reacción:



Por cada átomo de hidrógeno se obtiene un electrón y un protón. Los protones viajan a través de la membrana, mientras que los electrones son transportados a través de un circuito eléctrico externo (donde realizan un trabajo útil) hacia el cátodo.

En el cátodo, los electrones y protones reaccionan con el oxígeno suministrado a través de los canales de flujo, formando agua de acuerdo con la siguiente semi-reacción:



Como resultado final, los subproductos de las reacciones electroquímicas son calor y corriente eléctrica, por lo que la suma de las semi-reacciones 2 y 3 da como resultado la siguiente reacción química:



En la Figura 6 se muestra de manera esquemática el funcionamiento y los componentes antes mencionados de una celda de combustible tipo PEM.

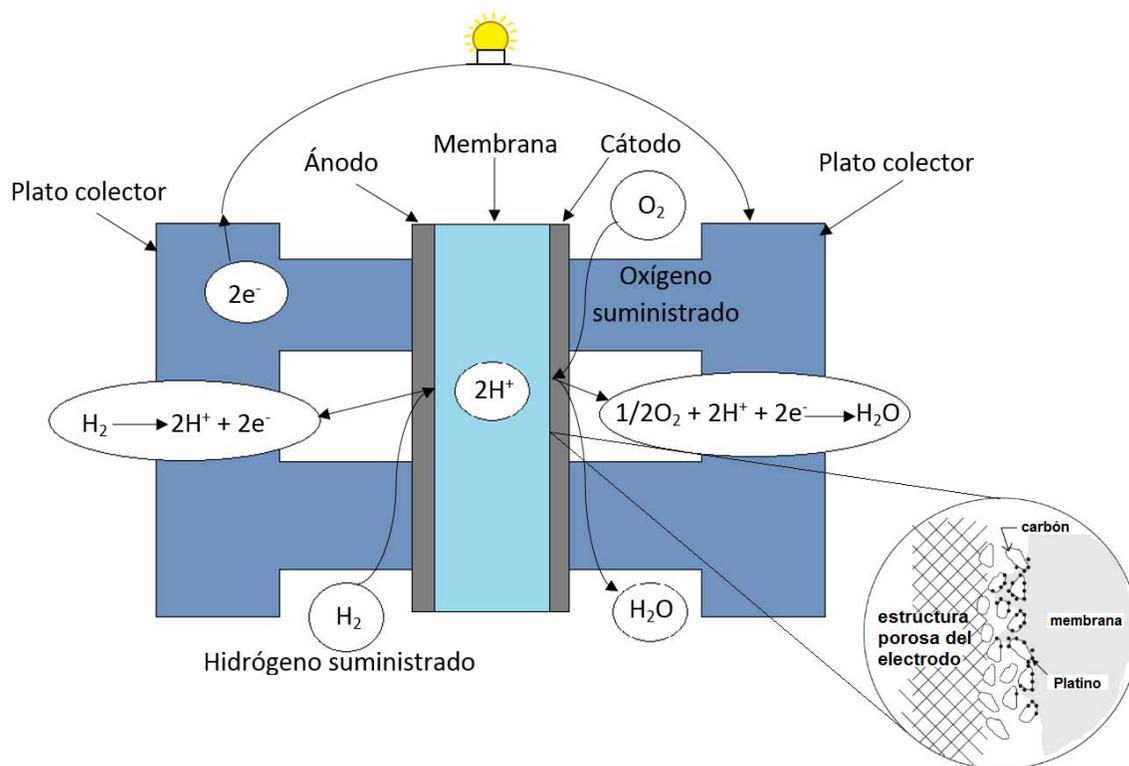


Figura 6. Principio básico de operación de una celda de combustible. ^[1]

Una celda de combustible normalmente llega a generar aproximadamente 1 V. Dependiendo de la aplicación, se pueden construir sistemas con varias celdas de combustibles conectadas entre sí, los cuales llegan a generar desde 6 V hasta 200 V o incluso más.

1.7 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

Ventajas: ^[1] ^[2] ^[3]

- Se tienen eficiencias de hasta el 50% en comparación con la media de 25% de los motores de combustión interna.
- Estos dispositivos presentan una emisión extremadamente baja de contaminantes como los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), monóxido y dióxido de carbono, etc.
- Su funcionamiento es silencioso debido a la ausencia de componentes mecánicos móviles.



- Muchas celdas de combustible pueden ser conectadas entre sí (stack) para poder generar voltajes y corrientes más altas.

Desventajas: ^[1] ^[2] ^[3]

- Disponibilidad y almacenamiento de hidrógeno.
- Altos costos de los materiales con los que se fabrican las celdas, principalmente la membrana electrolítica, electrocatalizador y el recubrimiento de los platos colectores (comúnmente Au).
- Envenenamiento de los electrocatalizadores.
- Efecto cross-over. Este efecto da como resultado un potencial mixto causado por el cruce del metanol (cuando se utiliza Nafion®) hacia el cátodo, disminuyendo así el desempeño de la celda.

1.8 CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC)

Como se mencionó anteriormente, una DMFC es esencialmente una PEMFC que utiliza metanol como combustible, este tipo de celdas presentan ciertas ventajas sobre las PEMFC de hidrógeno y son consideradas una fuente de energía muy prometedora.

Las ventajas al utilizar metanol como combustible son las siguientes: ^[2]

- Fácil transportación y almacenamiento.
- Alta eficiencia energética.
- Rápida recarga en la celda e infraestructura más simple para su distribución.
- Mayor densidad energética con respecto al hidrógeno.
- Bajo costo del combustible.
- Menor cantidad de riesgos por su uso.

Estas ventajas estimulan el desarrollo de las DMFC's; sin embargo, este tipo de celdas tienen una serie de inconvenientes que aún dificultan su comercialización. En primer lugar, la rapidez de oxidación del metanol (Reacción 5) presenta una cinética mucho más lenta que en el caso de la oxidación de hidrógeno, en comparación con una celda de hidrógeno.





En segundo lugar, el rendimiento de la DMFC disminuye con el cruce de metanol a través de la membrana polimérica, este fenómeno conocido como efecto cross-over, constituye el principal problema en una DMFC, ya que al interactuar el metanol con los sitios de intercambio iónico en la membrana polimérica, su transporte a través de la membrana genera un gradiente de concentración entre los electrodos. El metanol que llega al cátodo es oxidado por el electrocatalizador (Pt), por lo que aparece un potencial de mezclado, debido a la reducción del oxidante y la oxidación del metanol.

Por último, la oxidación de metanol es acompañada por la liberación de una cantidad de dióxido de carbono, el cual perturba el flujo en el ánodo y dificulta el transporte del metanol hacia el catalizador, esto afecta de manera directa la eficiencia de la celda.

Las investigaciones actuales se centran en buscar nuevos materiales poliméricos que trabajen a altas temperaturas, 100-150 °C y que presenten una baja permeabilidad al metanol, también se está investigando en nuevos electrocatalizadores que presenten una gran actividad catalítica y sean tolerantes a la presencia del metanol.



2. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)

2.1 ANTECEDENTES

El oxígeno es un elemento altamente reactivo, se combina rápidamente con la mayoría de los elementos, excepto gases nobles, halógenos y unos cuantos metales nobles. Es considerado uno de los elementos más importantes en el planeta, cumple un papel fundamental en la vida y tiene una gran gama de aplicaciones tecnológicas e industriales. Representa aproximadamente el 21.0 % del volumen total de la atmósfera y sus compuestos constituyen el 49.2 % de la masa total en la corteza terrestre.

El oxígeno fue descubierto en 1774 por Joseph Presley, y su nombre proviene de las raíces griegas “oxys” (ácido) y “gonos” (productor). En condiciones ambientales es un gas diatómico (O_2), incoloro, inodoro e insípido, se encuentra en el grupo 16 y periodo 2 de la tabla periódica, su número atómico es 8 y su configuración electrónica es $1s^2 2s^2 2p^4$. Aunque el oxígeno tiene un número par de electrones, dos de ellos se encuentran desapareados, haciendo a la molécula paramagnética. Naturalmente se encuentra en mayor proporción como ^{16}O , con una abundancia del 99.757 %, también puede existir como ^{17}O y ^{18}O , los cuales representan solo el 0.243 %.

Industrialmente, el oxígeno es producido a gran escala por medio de destilación fraccionada de aire líquido, y a nivel laboratorio puede ser obtenido mediante la electrólisis del agua. Su uso principal se centra en la producción de acero y también en la fabricación de ácido nítrico, peróxido de hidrógeno y cloroetano (precursor del PVC).

Generalmente las reacciones electroquímicas que involucran oxígeno son de cinética lenta y como resultado, su aplicación en tecnologías electroquímicas todavía no es comercial; sin embargo, su uso en un futuro no ha sido desestimado.



2.2 HISTORIA E IMPORTANCIA DE LA RRO

Sin duda alguna, la reducción de oxígeno es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada, probablemente es la segunda después de la oxidación de hidrógeno. La importancia de la RRO radica en sus aplicaciones tecnológicas e industriales, tales como baterías metal-aire, baterías alcalinas, y particularmente celdas de combustible, entre otras.

La cinética y el mecanismo de reducción de oxígeno han sido ampliamente estudiados con un gran número de materiales catódicos y en una gran variedad de electrólitos. Los primeros estudios sistemáticos de la RRO parecen haber iniciado en el laboratorio del electroquímico John Bockris a mediados de 1960 para su aplicación en celdas de combustible de baja temperatura. Bockris trató de determinar el mecanismo de reacción y generar una idea global acerca de la catálisis y los factores que influyen en la misma con distintos metales, así mismo, creó un programa para el estudio de Pt, Pd, Rh y sus aleaciones con Au. Desde un inicio, el interés se centró en el uso de electrocatalizadores de Pt, debido a que presentaban una mejor actividad catalítica con respecto a otros metales. ^[4]

A partir de los estudios realizados por Bockris, se generaron tres observaciones importantes con respecto a la cinética de reducción y la naturaleza de la superficie de los electrodos:

- Existe una marcada diferencia entre las velocidades de reducción a un determinado potencial, cuando el electrodo de Pt ha recibido un pretratamiento catódico antes de la medición.
- La cinética de los electrodos prereducidos sigue una ley completamente diferente a la de los electrodos pretratados anódicamente.
- Entre 0.7 y 1.0 V vs. Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), el electrodo de Pt se encuentra cubierto por especies adsorbidas de oxígeno diferentes del agua.

Estas observaciones demostraron ser claves para la RRO y sirvieron de base para gran parte de los estudios posteriores y más detallados de esta reacción, no solo en Pt, sino en otros metales también. ^[4]

2.3 ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCATÁLISIS

Un gran número de reacciones electrocatalíticas, como la RRO, desempeñan un papel muy importante en el conocimiento científico y el desarrollo tecnológico, comprender la estructura



molecular y las propiedades de los catalizadores es el reto que enfrenta la ciencia de la catálisis en toda sus facetas.

La palabra catálisis deriva del griego “katalyein” que significa disminuir la fuerza o ablandar, fue acuñada por Berzelius en 1835 y agrupa un conjunto de conocimientos y procedimientos que permiten incrementar o disminuir la velocidad de una reacción.

Dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la reacción, podemos dividir la catálisis en:

- Catálisis homogénea: Donde todas las especies incluyendo el catalizador son parte de una misma fase.
- Catálisis heterogénea: Donde el catalizador es insoluble en el sistema químico y forma una fase distinta, comúnmente sólida. En este tipo de sistemas existe frecuentemente una superficie de contacto en la cual se lleva a cabo la reacción o reacciones de interés.

Dentro de la catálisis heterogénea, se encuentra la electrocatálisis que según Bockris y Xianguo Li: es la aceleración de una reacción electroquímica por una sustancia que no sufre cambios en sus propiedades físicas y químicas. ^[5] ^[6]

Esta rama de la catálisis heterogénea constituye una gran fuente de información de las reacciones multielectrónicas que implican especies reactivas y productos en la interfase electrodo/solución, comúnmente los electrodos son conductores electrónicos que no presentan una actividad catalítica considerable y en los cuales se puede soportar el material catalítico (electrocatalizador), también pueden existir electrodos hechos de metales nobles u otras aleaciones que sí presentan actividad catalítica.

Un electrocatalizador cumple la función de disminuir la energía de activación de la reacción y proveer un camino energético favorable. Este tipo de catalizadores deben cumplir con ciertas características como lo son: baja actividad para reacciones secundarias, bajos costos y factores estructurales asociados a su diseño. Para que un electrocatalizador sea efectivo, uno o más de los reactivos deben quimisorberse sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial sustrato-catalizador el cual es el causante de la disminución de la energía de activación.

La formación de compuestos mediante una reacción electrocatalítica está asociada a una transferencia de carga, es decir, una corriente eléctrica a través del electrocatalizador, por consiguiente, mediante el ajuste del potencial de la interfase electrodo/solución se puede variar



la energía de activación de la reacción, la cual determina, junto con otros parámetros, la velocidad global de la reacción.

En general el mecanismo propuesto en catálisis heterogénea para cualquier reacción en una superficie, consta de los siguientes pasos:

1. Difusión de los reactivos a la superficie.
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie.
3. Reacción química entre los reactivos adsorbidos o entre un reactivo adsorbido y las moléculas no adsorbidas que chocan contra la superficie.
4. Desorción de los productos de la superficie.
5. Difusión de los productos hacia el seno de la solución.

En este contexto la difusión de los reactivos y productos son consideradas etapas rápidas, mientras que la adsorción, reacción y desorción pueden ser etapas limitantes en el proceso. ^[4]

2.4 ELECTROQUÍMICA DEL OXÍGENO

La electroquímica del oxígeno es una descripción de los procesos de reducción y evolución de oxígeno, así como de los factores asociados a estas reacciones. Este trabajo se centrará en el estudio de la reducción de oxígeno para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

En la Tabla 2 se muestran los típicos procesos de reducción de oxígeno con sus correspondientes potenciales termodinámicos a condiciones estándar. El mecanismo electroquímico de la RRO es bastante complicado e involucra una gran cantidad de intermediarios y depende de la naturaleza del material del electrodo, catálisis, electrólito, entre otros factores. El mecanismo de reacción será discutido a detalle más adelante.

Tabla 2. Reducciones de oxígeno con sus respectivos potenciales termodinámicos. [7]

Electrólito	Reacciones de reducción de oxígeno	Potencial termodinámico a condiciones estándar+ (V vs ENH)	
Ácido	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.229	(6)
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$	0.700	(7)
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.760	(8)
Alcalino	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	0.401	(9)
	$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	-0.065	(10)
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3OH^-$	0.867	(11)
Disolventes apróticos no acuosos	$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$	a*	(12)
	$O_2^- + e^- \longrightarrow O_2^{2-}$	b*	(13)

*Los potenciales termodinámicos a y b de la reducción con un electrón para formar un superóxido, no se enlistan en la Tabla 2 debido a que sus valores dependen fuertemente del solvente que se utilice.

+ Concentración: 1 M, presión: 1 atmósfera, temperatura: 25 °C.

El presente trabajo se centrará en el estudio de las reacciones que se llevan a cabo en medio ácido (Reacciones 6, 7 y 8). La cinética para la RRO en este medio es extremadamente lenta, aproximadamente 10^7 - 10^9 veces más lenta que la correspondiente para la oxidación de hidrógeno. [8]

Se considerará que la RRO puede ocurrir por dos rutas, la directa y la indirecta.

La ruta denominada directa, involucra la transferencia de 4 electrones para reducir el oxígeno directamente en agua (Reacción 6). Energéticamente es la ruta más deseable, ya que al no existir reacciones secundarias, todo el potencial aplicado es utilizado en una sola reacción.

Por otro lado, la ruta indirecta de 2+2 electrones (Reacciones 7 y 8), involucra la reducción del oxígeno por pasos. La primera etapa implica la transferencia de 2 electrones para reducir el oxígeno en peróxido de hidrógeno (Reacción 7), el cual posteriormente se reduce a agua por la transferencia de otros 2 electrones (Reacción 8).

Si las especies peróxido en solución se descomponen (Reacción 14), el oxígeno resultante es reciclado a través de las reacciones 1 y/o 2.



Dependiendo del electrocatalizador que se utilice, la RRO puede proceder por la ruta directa o indirecta, así la vía de 4 electrones parece ser predominante en el caso de varios metales de transición como Pt, Pd y Ag, óxidos metálicos como las perovskitas y pirocloros y algunos macrociclos de metales de transición. Así mismo, la ruta indirecta es predominante en grafito y en diferentes tipos de carbón, óxidos de metales de transición como el NiO y las espinelas, y algunos macrociclos.^[9] Sin embargo, a pesar de esta generalización, no existe una regla definida de comportamiento electrocatalítico y todo nuevo material sintetizado para la reducción de oxígeno debe ser estudiado para determinar su actividad y la ruta por la cual lleva a cabo la RRO.

De las reacciones mencionadas anteriormente, la Reacción 6 es considerada la más importante por razones energéticas y es preferida para su uso en celdas de combustible de baja temperatura, ya que el peróxido de hidrógeno suele afectar la eficiencia de estos dispositivos. Por otro lado, la Reacción 6 es muy irreversible y como consecuencia, el potencial teórico de 1.229 V vs ENH, raramente se alcanza en la práctica, la causa principal es la competencia de la Reacción 6 con diferentes reacciones de oxidación en el electrocatalizador y/o reacciones de oxidación de impurezas en las soluciones electrolíticas. Los potenciales más altos alcanzados para la RRO, se relacionan a electrodos de Pt, en los cuales se mantienen estrictas condiciones de limpieza en electrodos y electrólitos, y con técnicas específicas de polarización para evitar la oxidación del metal.^[10]

Actualmente la RRO es un desafío para la electroquímica, su rapidez de reacción extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electródicas, su alto sobrepotencial y el entendimiento total del mecanismo de reacción, son los retos a vencer.

2.5 MECANISMO DE LA RRO

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo y la cinética de la RRO dependen de las propiedades intrínsecas del electrocatalizador y de los factores experimentales, algunos como la temperatura, presión, concentración, difusión del oxígeno, potencial aplicado, estado general del electrodo, pureza, electrólito, entre otros.



La reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica que involucra una gran cantidad de pasos elementales y varias reacciones paralelas. Muchos modelos se han propuesto para describir el mecanismo de reacción en electrólitos acuosos utilizando información experimental y teórica, estos involucran un gran número de intermediarios y diferentes etapas determinantes de reacción, tales como los modelos de Damjanovic, Wroblowa, Appleby y Savy, Zurilla y Bagotskii (Figura 7).

El modelo más simple es el propuesto por Damjanovic (Figura 7-a), el cual incluye las reacciones 6, 7 y 8 con sus constantes de velocidad k_1 , k_2 y k_3 , respectivamente. La Reacción 6 corresponde a la ruta denominada directa con una constante de velocidad k_1 , como se puede observar, la reacción procede de manera directa sin pasar por algún intermediario tipo peróxido adsorbido y/o en solución.

Por otra parte, la ruta denominada indirecta de 2+2 electrones (Reacciones 7 y 8), es una serie de pasos en los cuales el oxígeno se acerca a la superficie del electrocatalizador para ser reducido a peróxido de hidrógeno por la transferencia de 2 electrones y con un constante de velocidad k_2 . En un segundo paso, el peróxido de hidrógeno adsorbido puede desorberse y pasar a la solución o reducirse a agua por la transferencia de otros 2 electrones con una constante de velocidad k_3 . Este modelo asume: 1) que no existe descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (Reacción 14); 2) las reacciones de adsorción-desorción de peróxido de hidrógeno son rápidas; y 3) la constante de velocidad de la reacción de oxidación de peróxido de hidrógeno es despreciable.^[10]

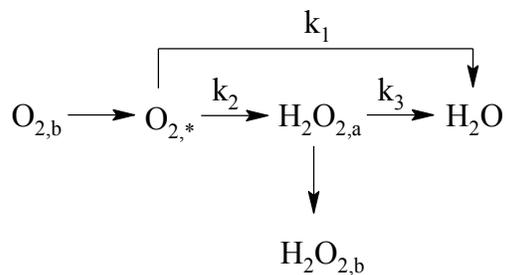
A diferencia del modelo de Damjanovic, el modelo de Wroblowa (Figura 7-b) considera además la etapa de adsorción-desorción del H_2O_2 , con sus respectivas constantes de velocidad k_5 y k_6 , y la etapa de descomposición química del peróxido (Reacción 14) con su constante de velocidad k_4 . Appleby y Savy (Figura 7-c), extienden el modelo al agregar la posibilidad de obtención de agua como producto final a partir de la descomposición electrocatalítica del peróxido desorbido con una constante de velocidad k_5 .^[10]

Por último, el modelo de Zurilla (Figura 7-d), es un modelo en el que el mecanismo en serie es puramente operativo y solo es aplicado cuando se utilizan electrodos de Au en medio básico. El modelo de Bagotskii (Figura 7-e), es similar al propuesto por Damjanovic, la única diferencia es que este modelo considera la posibilidad de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno para regenerar al oxígeno con una constante de velocidad k_{-2} .

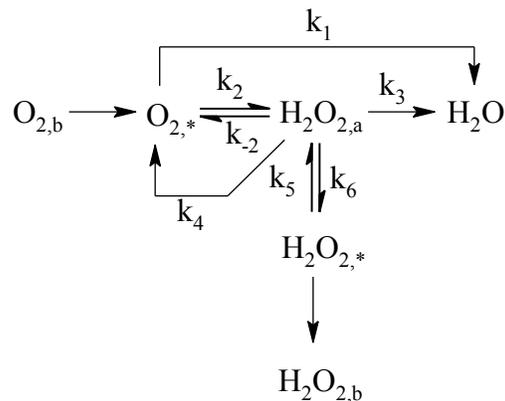


A partir de los estudios teóricos y prácticos realizados por Hsueh y colaboradores, se ha llegado a la conclusión de que el modelo de Damjanovic es consistente con los datos obtenidos, además, este modelo también parece ser consistente con los datos al utilizar H_3PO_4 , HClO_4 y KOH en un amplio intervalo de potenciales de electrodo. Cabe señalar que en muchos casos, varios modelos son capaces de interpretar los mismos datos de la RRO, por lo que no se podría definir un solo mecanismo como verdadero. ^{[7][10][11]}

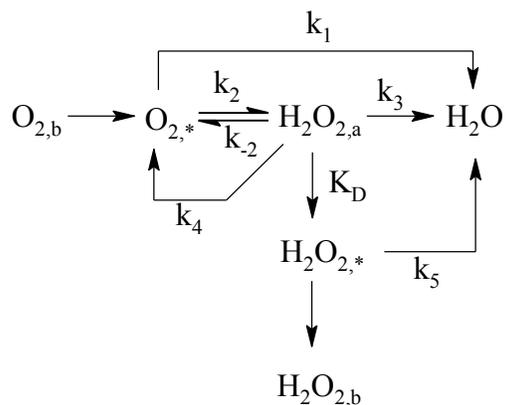
a)



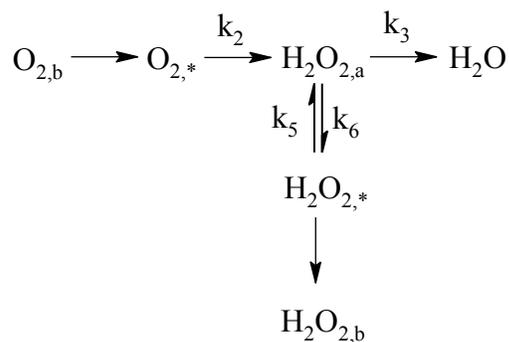
b)



c)



d)



e)

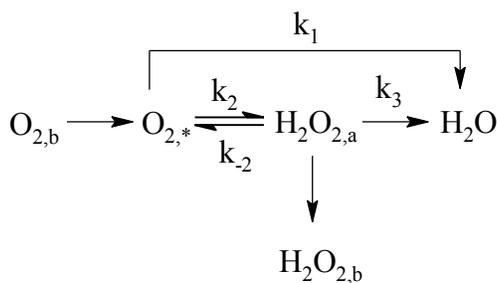


Figura 7. Modelos propuestos para la RRO en electrolitos acuosos. (a) Modelo de Damjanovic, (b) Modelo de Wroblowa, (c) Modelo de Appleby y Savy, (d) Modelo de Zurilla y (e) Modelo de Bagotskii. Los símbolos: a, * y b representan especies adsorbidas, cerca del electrodo y en el seno de la solución respectivamente.

2.6 SITIOS ACTIVOS

Un aspecto interesante de la RRO sobre electrocatalizadores en electrólitos acuosos, es la interacción del oxígeno con los sitios de adsorción en la superficie del electrodo. Estos sitios, poseen mayor actividad que el resto y por lo tanto se les denomina sitios activos y pueden constituir solo una pequeña fracción del número total de sitios superficiales. El concepto original de sitios activos en catálisis heterogénea fue estudiado por Taylor a mediados de 1920,^[9] y ha sido discutido más recientemente por Boundart.^[9]

Un sitio activo es el lugar donde ocurre la reacción catalítica, puede visualizarse como átomos no saturados que existen en los sólidos; como las orillas, dislocaciones o irregularidades existentes en la fase activa.

Para la RRO sobre electrocatalizadores de óxidos de metales de transición, Yeager propuso 3 posibles tipos de interacciones entre la molécula de oxígeno y la superficie del electrodo, las cuales se presentan en la Figura 8.

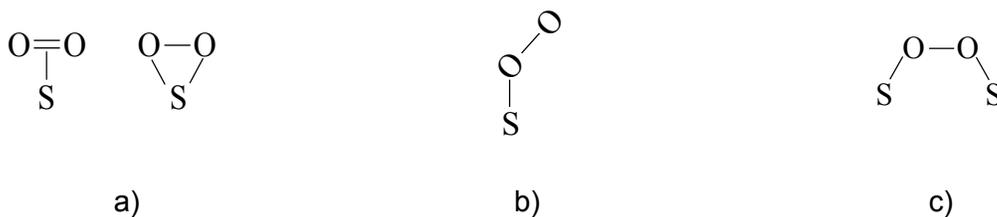


Figura 8. Posibles tipos de interacción entre el oxígeno y la superficie del electrodo, a) Modelo de Griffiths, b) Modelo de Pauling, c) Modelo de Puente.

El modelo de Griffiths (Figura 8-a), se basa, por una parte, en la interacción de los orbitales π de la molécula de oxígeno con los niveles vacíos del orbital d_{z^2} del metal de transición y, por otra, en la interacción de los orbitales d_{xz} o d_{yz} parcialmente llenos del metal de transición con el orbital π^* del oxígeno. Estas interacciones contribuyen al incremento de la longitud de enlace O-O, lo que trae como consecuencia la disminución de la energía de enlace, este proceso es considerado como una adsorción disociativa. El mecanismo asociado a este modelo (Figura 9 I) implica la oxidación del metal y la protonación de los oxígenos, posteriormente todas las especies son reducidas por la transferencia de 4 electrones, lo que conlleva a la formación de agua y la regeneración de los sitios activos.^{[7][10][11]}

3 . ELECTROCATALIZADORES PARA LA RRO

3.1 INTRODUCCIÓN

En cualquier tipo de celda de combustible, el electrocatalizador juega un papel fundamental, como se mencionó anteriormente, es sobre su superficie en donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que generan la energía eléctrica. Estos materiales deben cumplir con ciertas características que varían dependiendo de la celda que se ocupe; particularmente en el caso de las celdas de combustible tipo PEM, el electrocatalizador debe ser resistente al medio ácido que impera dentro de la celda, trabajar a temperaturas entre 50 a 100 °C, y sobre todo catalizar la reacción de interés, ya sea la oxidación del hidrógeno o la reducción del oxígeno (por una ruta directa y a menores sobrepotenciales).

A lo largo de los años se han estudiado una gran cantidad de electrocatalizadores, desde metales nobles hasta compuestos de coordinación más complejos. Sin embargo es un hecho que actualmente ningún catalizador ha podido igualar o superar la actividad catalítica del platino. Por lo que las nuevas investigaciones han centrado su interés en:

- El diseño de nuevos electrocatalizadores, con el objeto de reemplazar y superar las características de metales nobles, especialmente los de la familia del platino.
- Profundizar en los fenómenos de activación y desactivación de electrocatalizadores y en la acción de los denominados inhibidores catalíticos (por ejemplo: CO_x , NO_x , etc.).
- Relacionar la actividad catalítica con la estructura electrónica.
- Disminuir la cantidad utilizada en las celdas de combustible.
- Desarrollar nuevos electrocatalizadores de bajo costo.
- Implementar nuevas metodologías de síntesis que faciliten su obtención.

En algunos casos se ha logrado sintetizar materiales con ciertas cualidades, como por ejemplo el electrocatalizador de PtRu, que presenta una buena tolerancia a la presencia de metanol y además promueve la oxidación del mismo por un mecanismo bifuncional.



Aunque se han sintetizado una gran cantidad de materiales electrocatalíticos, en general su actividad o costo aún siguen siendo puntos clave para su comercialización.

3.2 ELECTROCATALIZADORES PARA LA RRO

Dado que la RRO en medio ácido es aproximadamente 10^7 - 10^9 veces más lenta que la velocidad de oxidación de hidrógeno y teóricamente tiene que alcanzar un potencial de 1.23 V vs ENH, se requiere del desarrollo de electrocatalizadores que lleven a cabo de manera más eficiente la reducción del oxígeno. Para que este tipo de materiales funcionen como cátodos, deben cumplir una serie de propiedades tales como:

- Estabilidad estructural y química.
- Alta conductividad electrónica.
- Tolerancia a contaminantes como: iones haluros, metanol, NO_x , CO_x y SO_x .
- Bajos costos.
- Resistencia al medio ácido.
- Buen funcionamiento en un amplio rango de temperatura, presión y concentración del electrólito.
- Buena actividad electrocatalítica.
- Capacidad para descomponer especies intermediarias formadas en el proceso de reducción de oxígeno.

3.2.1 Electrocatalizadores de Pt y aleaciones de Pt

Desde la invención de las celdas de combustible, el platino ha tenido un papel primordial en las capas catalíticas de estos dispositivos, es el electrocatalizador que presenta mejores resultados hacia la RRO, pero sus desventajas como: alto costo, fácil envenenamiento, tiempo de síntesis larga, poca resistencia al metanol, poca abundancia (5 ppb en peso) y alta demanda; limitan su uso en las celdas de combustible tipo PEM.

En un principio la mayoría de los estudios sobre la RRO estaban encaminados a las celdas de combustible para programas gubernamentales, militares y espaciales, empleando electrodos de platino en forma de barras, placas y mallas, sin importar los costos y la cantidad de platino utilizada. Durante este periodo se utilizaron catalizadores de platino negro con cargas de 10-20 mg cm^{-2} y posteriormente de 4 mg cm^{-2} . Este tipo de material era utilizado como una forma no bien definida de material disperso.



El platino, así como otros metales no dispersados (no soportados) son termodinámicamente inestables y debido a su alta energía superficial tienden a aglomerarse. Sin embargo, cuando estos materiales se soportan sobre carbón activado se logra la separación de partículas, estabilizándolas por largo tiempo. La United Technology Corporation (UTC) desarrolló platino altamente disperso soportado sobre carbón activado para su aplicación como electrocatalizador anódico y catódico para celdas de combustible. La UTC emprendió la tarea de obtener platino disperso para poder obtener altas áreas superficiales, tan altas como $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para Pt/C comparado con $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el platino negro.

Pese a que el carbón es el mejor soporte del Pt por su buena conductividad electrónica, estabilidad química, área superficial, estabilidad mecánica, etc., se han investigado otros tipos de soporte como polímeros conductores, nanotubos y nanofibras de carbón.

Por otra parte, las aleaciones de Pt con otros metales (Ir, Ru, Rh, Re, Os, Ag, Au, Pd), han incrementado la actividad frente a la RRO en algunos casos, así mismo, se ha observado que la presencia de algunos metales como Ru, Fe, y Cr han aumentado la tolerancia frente a especies consideradas desactivadores electrocatalíticos y aunque se han logrado obtener aleaciones con buenas propiedades, los métodos de síntesis siguen siendo largos y costosos.

En la Tabla 3 se muestran algunos electrocatalizadores con sus respectivos parámetros reportados y condiciones de síntesis.

Como se puede observar, el Pt soportado sobre vulcan® alcanza potenciales a circuito abierto altos (1.01 V vs ENH), las diferencias entre el valor experimental y el potencial teórico termodinámico de 1.23 V vs ENH , se deben a las condiciones en las que se lleva a cabo el experimento, preparación de la tinta, tipo de electrólito, limpieza del electrodo, conexiones eléctricas, etc.

Tabla 3. Ejemplos de electrocatalizadores a base de Pt.

Material	Condiciones	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)	Coefficiente de transferencia de carga	Densidad de corriente de intercambio (mA cm ⁻²)	Ref.
30% Pt/Vulcan®	Pt de uso comercial en ausencia de metanol. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C. Pendiente de Tafel, b=-117 mV década ⁻¹	1.01	0.514	5.87x10 ⁻⁴	[12]
	Pt de uso comercial en metanol 2 M. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C.	0.5416	---	---	[12]
Pt/nanotubos de carbono	Síntesis química con calentamiento por microondas. Evaluación electroquímica en 1 M H ₂ SO ₄ a 25 °C.	0.836	---	2.19 x10 ⁻⁴	[13]
PtFe/C-700-3 h	Síntesis bajo tratamiento térmico. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.7	0.57	5.01 x 10 ⁻⁶	[14]

3.2.2 Electrocatalizadores libres de Pt

El estudio de diferentes materiales libres de platino ha ido en aumento con los años, las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores de bajo costo, los cuales sean capaces de catalizar selectivamente la reducción de oxígeno por una vía de 4 electrones para producir agua con un bajo sobrepotencial y baja producción de peróxido de hidrógeno, con mayor tolerancia a contaminantes y mayor tiempo de vida útil. Varios materiales han sido propuestos como electrocatalizadores, algunos como: macrociclos, complejos, cerámicos, películas, polímeros funcionalizados, electrocatalizadores mono y bimetalicos dopados con nitrógeno, entre otros, cada uno con ventajas y desventajas, pero en general con métodos de síntesis muy complejos o con temperaturas de síntesis muy altas.

En la Tabla 4 se muestran algunos electrocatalizadores con sus respectivos parámetros reportados y condiciones de síntesis.

Tabla 4. Resumen de electrocatalizadores libres de Pt.

Material	Condiciones	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)	Coeficiente de transferencia de carga	Densidad de corriente de intercambio (mA cm ⁻²)	Ref.
Ru _{polvo}	Síntesis por medio de descarboxilación del precursor catalítico bajo reflujo durante 2 hrs. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.85	0.49	8.31 x 10 ⁻⁷	[15]
Ru _{elecdep}	Síntesis por electrodeposición de una película delgada. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.78	0.48	2.46 x 10 ⁻⁶	[15]
Ru _x nanométrico	Rutenio comercial. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.80	0.53	4.29 x 10 ⁻⁶	[15]
Ru _x Se _y	Síntesis bajo tratamiento térmico a reflujo durante 2 hrs. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.87	0.52	2.22 x 10 ⁻⁵	[16]
Ru _x Fe _y Se _z	Síntesis bajo tratamiento térmico a reflujo durante 2 hrs. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C	0.85	0.51	4.47 x 10 ⁻⁵	[16]
PdSn/C	Síntesis a partir de la reducción química de los precursores y sol gel. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ a 25 °C.	0.77	0.51	2.74 x 10 ⁻⁴	[17]
Ru 180°C	Síntesis asistida por microondas a 600 W y 180 °C por 30 min. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ en ausencia de metanol a 25 °C.	0.84	0.596	2.23 x 10 ⁻⁵	[12]
	Síntesis asistida por microondas a 600 W y 180 °C por 30 min. Evaluación electroquímica en 0.5 M H ₂ SO ₄ con metanol 2 M a 25 °C.	0.84	0.594	1.25 x 10 ⁻⁶	[12]

En la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de electrocatalizadores sintetizados por diferentes métodos, pero en general, estos métodos de síntesis son largos y los materiales costosos.

3.3 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES

Actualmente los métodos de síntesis de electrocatalizadores, involucran largas horas de síntesis y el uso de disolventes orgánicos, algunos métodos usados comúnmente son: pirólisis, síntesis



en estado sólido, síntesis por vía húmeda, síntesis por calentamiento térmico, aleado mecánico, reacciones inorgánicas de formación de complejos, entre otros. Muchos de estos métodos de síntesis presentan ventajas sobre otros, pero en general cada uno de ellos con lleva una metodología larga y compleja. ^{[10] [14] [15] [16] [17] [21] [22]}

La síntesis asistida por microondas representa una nueva metodología de síntesis química que a comparación con el método de calentamiento convencional, el calentamiento por microondas resulta más eficiente y con lleva un menor tiempo.

Las ventajas al realizar una síntesis asistida por microondas son en general:

- Aumento de la velocidad de síntesis, por lo que los tiempos de reacción se reducen significativamente.
- Amplio intervalo de condiciones de reacción, modificando tiempo, potencia, temperatura y presión.
- Disminución en el uso de disolventes orgánicos o uso de agua como disolvente.
- Obtención de nanopartículas.

3.3.1 Historia

El desarrollo de las tecnologías de microondas surgió hasta la segunda guerra mundial, cuando el magnetron fue diseñado para generar frecuencias de microondas específicas para dispositivos de radar. Percy LeBaron Spencer descubrió por accidente que la energía de las microondas podía ser empleada para el calentamiento de alimentos. Investigaciones más profundas mostraron que las microondas podían incrementar la temperatura interna de la comida, mucho más rápido que un horno convencional. De esta forma en 1954 se introdujo el primer horno de microondas comercial para uso doméstico.

Las investigaciones para su uso industrial empezaron hasta los años 50's. Se han encontrado muchos usos para la energía de microondas, como por ejemplo: irradiar el carbón mineral para eliminar el azufre y contaminantes, vulcanizar el caucho, secar productos, analizar la humedad y grasa en alimentos, entre otros.

El efecto de las microondas en la síntesis orgánica no fue explorado hasta la mitad de los 80's. Los primeros artículos de química orgánica mejorada con microondas se publicaron en 1986. ^[18] Hasta hace poco, las investigaciones se realizaban en hornos domésticos, que demostraron ser problemáticos, estos hornos no fueron diseñados para el rigor del trabajo de laboratorio, ya que los ácidos y solventes corroen su interior rápidamente, y no hay un control de seguridad, ni



monitoreo de temperatura ni de presión, además de que no fueron diseñados para resistir explosiones.

En los 80's, se comenzaron a fabricar hornos industriales de microondas, diseñados para su uso en el laboratorio. Estos sistemas multimodales tenían cavidades resistentes a la corrosión hechas de acero inoxidable, con monitoreo de presión y temperatura, además de un control automático de seguridad.

Actualmente existen una gran variedad de microondas, algunos muy completos que pueden monitorear presión y temperatura dentro de los tubos de síntesis y otros más sencillos en los cuales únicamente se controla la temperatura.

3.3.2 Teoría de microondas

Las microondas son una poderosa herramienta y una fuente de energía confiable que puede ser adaptada para una gran cantidad de aplicaciones. Las microondas son una forma de energía electromagnética que se encuentran en un intervalo de frecuencia de entre 0.3-300 GHz, correspondiente a una longitud de onda de 1 mm a 1 m. De cuatro frecuencias disponibles para uso industrial, de laboratorio y médico, se prefiere la frecuencia a 2.45 GHz, porque a esta frecuencia se evitan las interferencias con las telecomunicaciones, redes inalámbricas y frecuencias de teléfonos móviles.

Las microondas se mueven a una velocidad de $300,000 \text{ Km seg}^{-1}$. La energía en los fotones de las ondas de microondas es relativamente pequeña ($0.037 \text{ Kcal mol}^{-1}$) en comparación a la energía requerida para romper un enlace molecular ($80\text{-}120 \text{ Kcal mol}^{-1}$); por lo que, las microondas no afectan la estructura de una molécula orgánica. En el proceso de excitación de las moléculas, el efecto de absorción de microondas es puramente cinético.

Tradicionalmente, la síntesis química se ha logrado mediante el calentamiento por conducción térmica con una fuente de calor externa. El calor es conducido hacia la sustancia, pasando primeramente por las paredes del envase hacia el disolvente o reactivo. Este procedimiento es lento e ineficiente para la transferencia de energía hacia el sistema porque depende de la conductividad térmica. El resultado en este tipo de calentamiento es una temperatura mucho mayor en la superficie del envase que en el seno de la solución, por lo que el sistema tarda mucho tiempo en llegar al equilibrio (Figura 10).

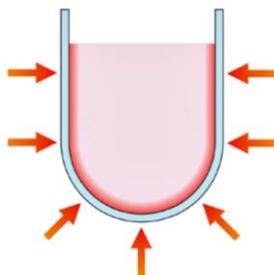


Figura 10. Esquema de calentamiento por conducción con una fuente de calor externa. ^[18]

Por otra parte, el calentamiento con microondas, es un proceso muy diferente al calentamiento tradicional. En la Figura 11 se muestra un esquema de calentamiento con microondas, en este las microondas interactúan directamente con las moléculas que se encuentran presentes en la solución, calentando rápidamente el sistema (debido a que el proceso no depende de una conductividad térmica).

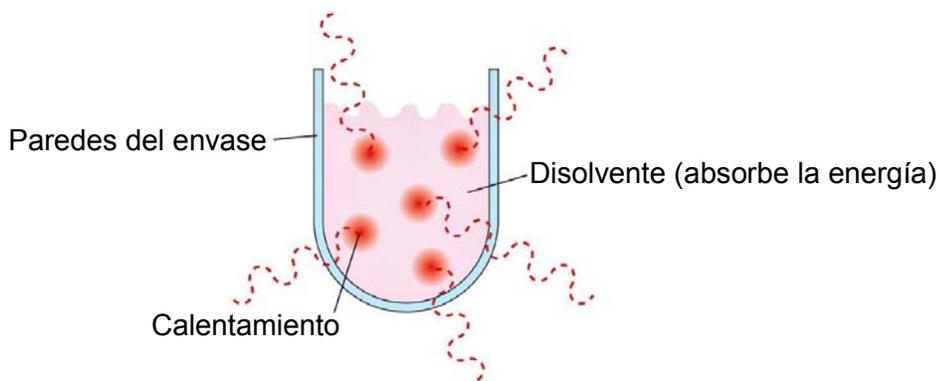


Figura 11. Esquema de calentamiento por microondas. ^[18]

La química de microondas está basada en el calentamiento eficiente de materiales por efectos de calentamiento dieléctrico, el cual depende de la capacidad de un material en específico (reactivo o disolvente) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. En las ondas de microondas, la componente eléctrica produce el calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La polarización dipolar es una interacción en la cual las moléculas polares tratan de alinearse con el campo eléctrico de las microondas, conforme el campo oscila, el dipolo intenta realinearse con el campo eléctrico alternante, en el proceso se pierde calor debido a la fricción entre las moléculas. La cantidad de calor generado en este proceso está directamente relacionada con la capacidad del disolvente de alinearse con la frecuencia del campo aplicado.



En la conducción iónica, las partículas cargadas disueltas (iones) en una muestra, oscilan por la influencia del campo de microondas, lo cual provoca colisiones entre los átomos o moléculas cercanas, las colisiones generan agitación o movimiento, lo cual produce calor en el sistema. En principio el efecto por conducción iónica es más fuerte que el efecto obtenido por rotación dipolar, con respecto a la generación de calor.



4. JUSTIFICACIÓN

Es necesario el desarrollo de una nueva metodología de síntesis para electrocatalizadores libres de platino, que presenten propiedades electrocatalíticas hacia la reducción de oxígeno. Por lo que esta tesis busca ampliar los conocimientos en esta área y sintetizar, por medio de microondas, electrocatalizadores libres de platino (RuFe), los cuales puedan ser utilizados como cátodos en una celda de combustible tipo PEM, y de esta forma contribuir al desarrollo de las celdas de combustible como fuentes de energía alternativa.



5 . HIPÓTESIS

El método de síntesis asistido por microondas y la presencia de Fe en el electrocatalizador sintetizado (RuFe), mejorará las propiedades electrocatalíticas hacia la RRO en ausencia y presencia de metanol 2 M, en comparación con el electrocatalizador de Ru (reportado en la literatura).



6. OBJETIVOS

6.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un material libre de platino (RuFe), para su posible aplicación como cátodo en una celda de combustible tipo PEM de hidrógeno y metanol.

6.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar mediante un método asistido por microondas un electrocatalizador basado en Ru y Fe.
2. Caracterizar electroquímicamente (RRO) los materiales sintetizados, mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio.
3. Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales obtenidos mediante el uso de las técnicas de Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y Microscopia electrónica de barrido (SEM).
4. Determinar la composición de los materiales sintetizados mediante el uso de la técnica de Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)
5. Comparar los resultados obtenidos con los reportados para Pt y Ru.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

7.1 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES

Para la síntesis asistida por microondas de los electrocatalizadores a base de RuFe, se utilizó una cantidad equimolar de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97% Aldrich) y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99% Aldrich). Los precursores se colocaron dentro de un tubo de reacción, con 10 mL de agua desionizada ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$) y un agitador magnético. El tubo de reacción se colocó en un reactor de microondas Synthos 3000 de Anton Paar, y se aplicó el programa de síntesis mostrado en la Figura 12. Se realizaron dos síntesis a diferentes temperaturas, 180 y 220 °C, con una presión máxima de 60 Bar durante 30 minutos. Los productos se separaron del medio acuoso por centrifugación y fueron lavados con agua desionizada.

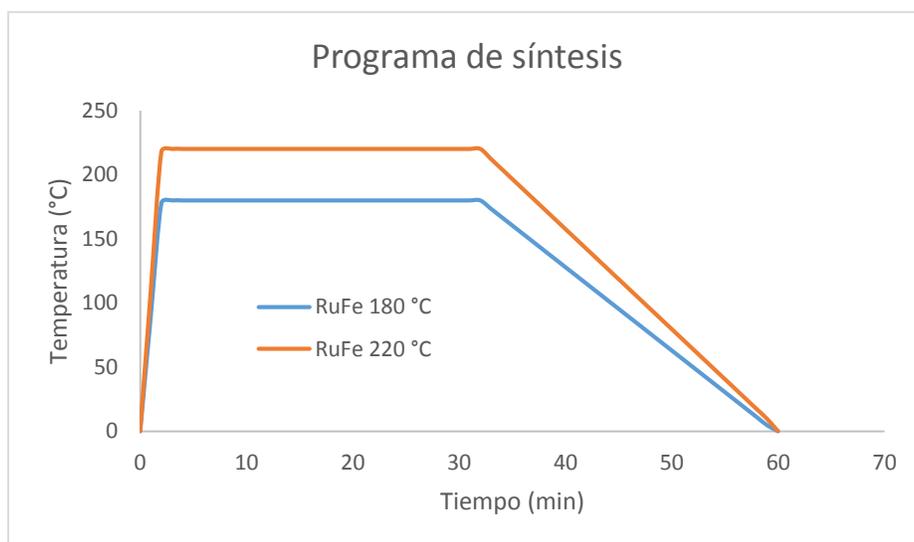


Figura 12. Esquema de síntesis y programa de calentamiento.

7.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), con la técnica de ATR, en un equipo Thermo Scientific de FT-IR. La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM), y el estudio de composición química por espectroscopia de dispersión de energía (EDS). Los experimentos de

EDS y SEM se llevaron a cabo en un microscopio de barrido Hitachi modelo SU1510, con una sonda de análisis químico por rayos x.

7.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

7.3.1 Preparación del electrodo de trabajo y tintas catalíticas

Para la caracterización electroquímica, se utilizó un electrodo de trabajo de disco rotatorio de carbón vítreo, previo a cualquier medición o soporte, se limpió y pulió la superficie del electrodo, así mismo se obtuvo su voltamperograma cíclico para comprobar que la superficie se encontrara limpia.

Para la preparación de las tintas catalíticas, se mezclaron 0.6 mg del electrocatalizador con 1.4 mg de soporte (Vulcan®), a la mezcla se le agregaron 15 μL de Nafion (5% alcohol isopropílico) y se llevó a baño ultrasónico por 5 minutos.

Durante los estudios realizados, se tomaron 5 μL de la tinta electrocatalítica a estudiar y se depositaron sobre la superficie del electrodo de trabajo (disco de carbón vítreo con un área de 0.1963 cm^2), previamente pulida. La tinta se dejó secar a temperatura ambiente.

7.3.2 Celda electroquímica

Para llevar a cabo las mediciones electroquímicas, se utilizó una celda de tres electrodos, constituida por: (1) Electrodo de trabajo con la tinta electrocatalítica depositada sobre el disco de carbón vítreo; (2) Electrodo de referencia, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5 M)//; $E^0=0.68$ V vs ENH; y (3) Electrodo auxiliar de grafito. Se utilizó como electrólito soporte H_2SO_4 0.5 M (Figura 13).

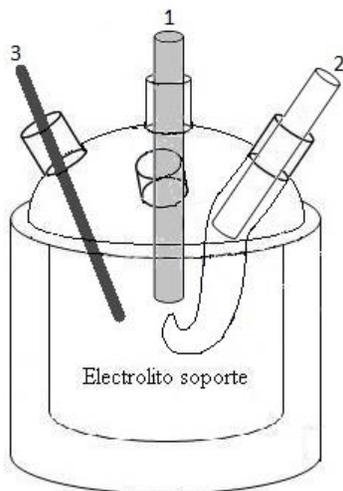


Figura 13. Representación de la celda electroquímica.



7.3.3 Voltamperometría cíclica

Para limpiar, activar y obtener el perfil electroquímico de cada material, se empleó la técnica de voltamperometría cíclica con un total de 30 ciclos en ausencia de oxígeno. Para ello se burbujeó el electrólito con nitrógeno durante 15 minutos; se utilizó una ventana electroquímica de 0 a 0.98 V vs ENH a una velocidad de barrido de 20 mV seg⁻¹. Todas las voltamperometrías cíclicas se realizaron en ausencia y presencia de metanol 2 M.

La celda electroquímica estuvo acoplada a un bipotenciostato (Marca PINE AFCBP1), el cual fue controlado y monitoreado por medio del software AfterMath.

7.3.4 Estudio de la RRO (Voltamperometría de barrido lineal)

Para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno, se utilizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (VBL), entre cada barrido se midió el potencial a circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$) en presencia de oxígeno (oxígeno de ultra alta pureza, Praxair). Los barridos lineales se realizaron iniciando desde el potencial a circuito abierto obtenido y hasta 0.0 V vs ENH con una velocidad de barrido de 5 mV seg⁻¹. Los diferentes barridos lineales se realizaron a 100, 200, 400, 600 y 900 revoluciones por minuto (rpm) en ausencia y presencia de metanol 2 M.

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES

Se obtuvieron 2 materiales a base de RuFe a 180 y 220 °C, los cuales fueron polvos negros muy finos que sedimentaron al cabo de un tiempo (Figura 14). Se observó que el material sintetizado a 220 °C sedimentó más rápido que el obtenido a 180 °C.



Figura 14. De izquierda a derecha, material sintetizado a 220 y 180 °C.

8.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

8.2.1 Espectroscopia de Infrarrojo

En la Figura 15 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales precursores, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los compuestos bimetalicos de RuFe obtenidos a 180 y 220 °C.

En el espectro de infrarrojo del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se observan dos señales asociadas al estiramiento simétrico y asimétrico de la molécula de agua en la región de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y 1600 cm^{-1} , respectivamente. Por otra parte, las señales relacionadas al enlace Fe-Cl reportadas en la literatura ($\nu_{1,2,3,4}=363.0, 68.7, 460.2, 113.8\text{ cm}^{-1}$) no son observables a simple vista en el espectro presentado, por lo que no es posible confirmar la identidad del reactivo ^[19].

En el caso del espectro de infrarrojo del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, se observan tres señales a $2000\text{-}2100, 550$ y 450 cm^{-1} , las cuales corresponden a los diferentes modos vibracionales de los grupos carbonilos terminales (CO_T), de estiramiento M-C y de deformación de grupo carbonilo, respectivamente. ^[19]

En el caso de los productos a 180 y 220 °C no se observa ninguna señal asociada a un grupo carbonilo o agua, por lo tanto es posible descartar la presencia de estos grupos funcionales en la composición de los materiales.

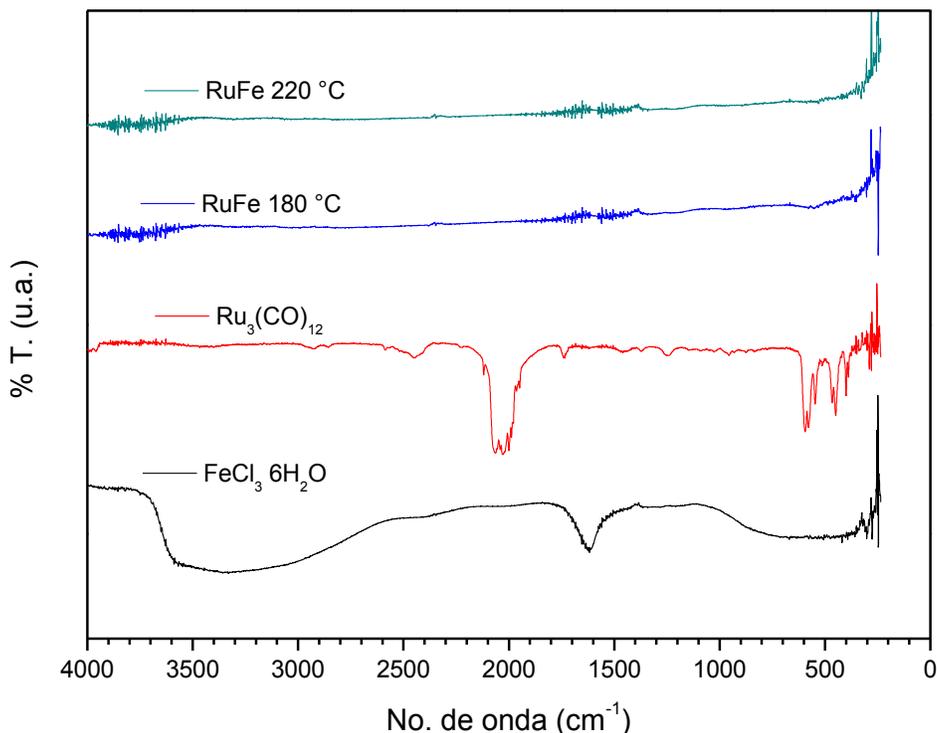


Figura 15. Espectros de infrarrojo de los precursores catalíticos y los productos obtenidos a 180 y 220 °C.

8.2.2 Espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Tabla 5 se muestran los porcentajes en peso de los materiales bimetálicos sintetizados. Las mediciones de EDS se realizaron por triplicado, por lo que además se presenta la desviación estándar asociada a cada valor.

Como se puede observar, ambos materiales están constituidos por carbono y oxígeno en cantidades similares. Sin embargo, la cantidad de hierro y rutenio en cada material es distinta. Para el material obtenido a 180 °C se observa una cantidad mayor de hierro (13.22 % peso de diferencia) que de rutenio, además en la composición se observa una cantidad pequeña de cloro;



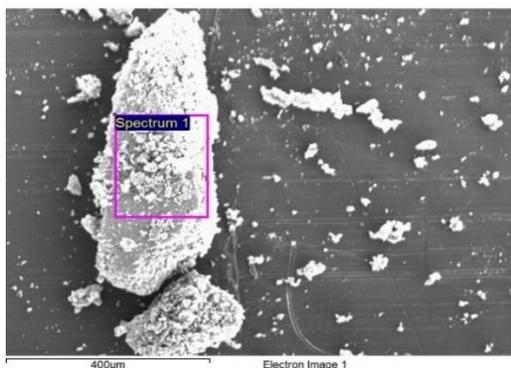
caso contrario del material obtenido a 220 °C, en el que la cantidad de rutenio es casi el doble que la del hierro, sin la presencia de cloro.

Tabla 5. Porcentajes en peso de los materiales bimetálicos de RuFe a 180 y 220 °C.

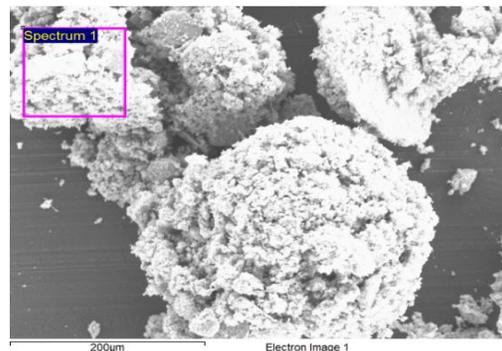
Elemento	RuFe 180 °C	RuFe 220 °C
	% Peso	% Peso
C	4.24 (0.25)	5.83 (0.29)
O	30.17 (0.61)	29.77 (0.91)
Fe	38.43 (0.72)	22.89 (0.67)
Ru	25.21 (1.04)	41.51 (0.28)
Cl	1.96 (0.03)	0 (0)

En la Figura 16 se muestran las micrografías SEM obtenidas para los productos a 180 y 220 °C. En el caso del material obtenido a 180 °C se puede observar una morfología porosa con estructuras laminares y en el caso del material sintetizado a 220 °C se puede apreciar una morfología totalmente porosa tipo esponja; esta característica de porosidad es importante para la aplicación de estos materiales en celdas de combustible, ya que se tiene una mayor área superficial con una menor cantidad de material.

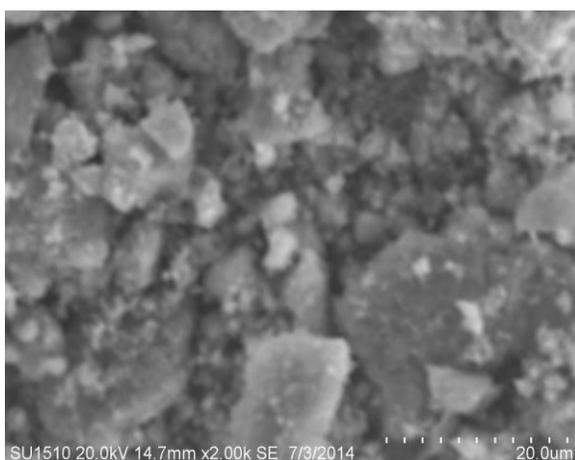
a)



b)



d)



e)

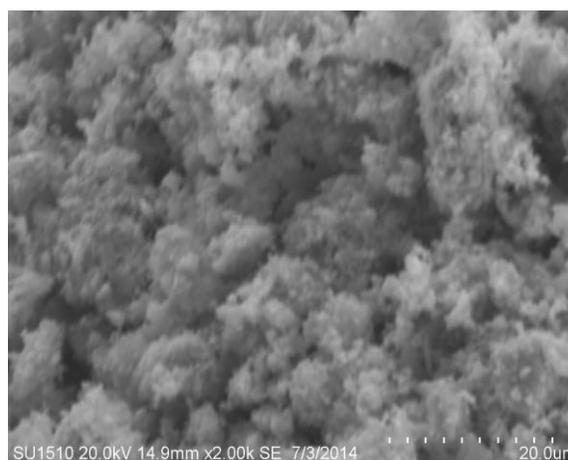


Figura 16. Microscopía SEM de los productos obtenidos, a) 180 °C y b) 220 °C con un aumento de 100X y c) 180 °C y d) 220 °C con un aumento de 2000X.

8.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

8.3.1 Voltamperometría cíclica

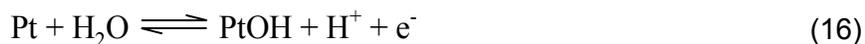
Como se mencionó anteriormente, el platino es el material más empleado comúnmente como electrocatalizador en las celdas de combustible tipo PEM. Por lo que los resultados obtenidos con los materiales sintetizados se compararan con 30% Pt/Vulcan.

En la Figura 17 se muestra el voltamperograma cíclico del 30% Pt/Vulcan® en H₂SO₄ 0.5 M, en donde se pueden apreciar 4 regiones características:

- Región 1, se caracteriza por la adsorción y desorción de iones hidrógeno (Reacción 15):



- Región 2, conocida como la región de la doble capa, esta zona se caracteriza por la ausencia de procesos faradaicos, es decir, que no existe transferencia de carga.
- Región 3, está asociada con la formación de una monocapa de óxido sobre la superficie del platino en medio ácido, de acuerdo con el siguiente proceso (Reacciones 16 y 17):



- Región 4, en esta región se lleva a cabo la reducción de la monocapa de óxido formado sobre la superficie del platino.

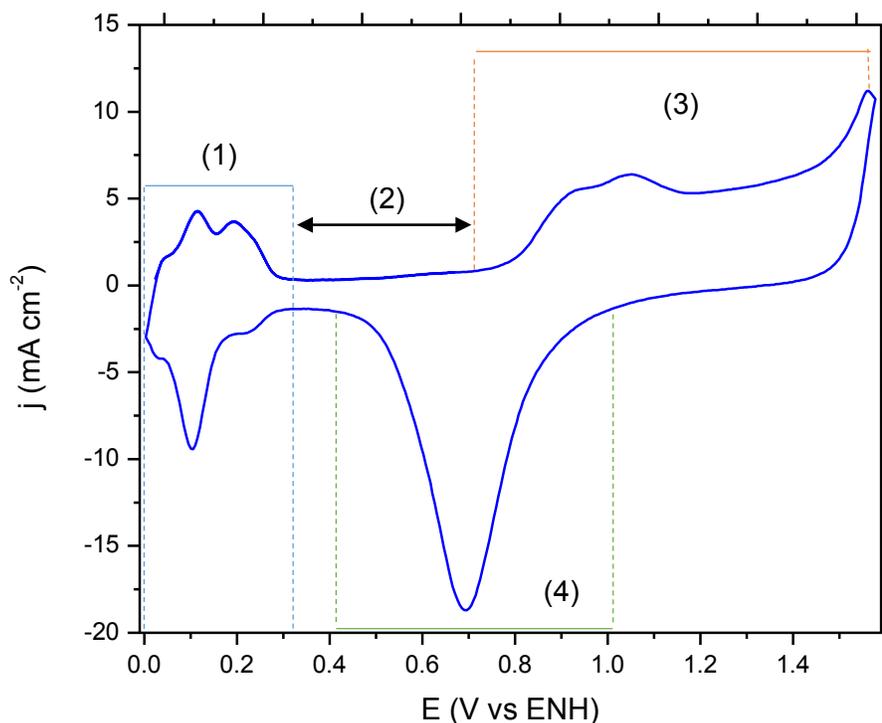


Figura 17. Voltamperograma cíclico de 30% Pt/Vulcan® en ausencia de metanol.

En la Figura 18 se muestran los voltamperogramas cíclicos de 30% Pt/Vulcan® en ausencia y presencia de metanol 2 M. En el voltamperograma con metanol 2 M se puede observar dos picos muy pronunciados en la región de corrientes positivas (entre 0.4 y 1.2 V vs ENH), los cuales están asociados al proceso de oxidación del metanol en medio acuoso (Reacción 5). El mecanismo de oxidación del metanol propuesto por algunos autores,^[21] involucra una secuencia de eliminaciones de protones hasta llegar a intermediarios tales como: $-\text{CO}_{\text{ads}}$ y $-\text{COH}_{\text{ads}}$, los cuales son considerados inhibidores catalíticos.

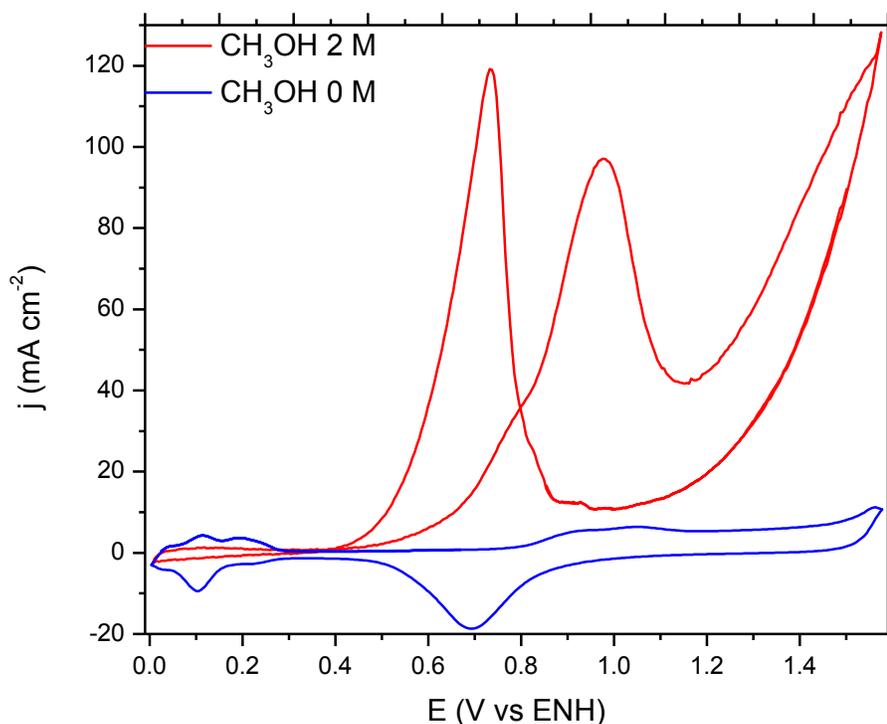
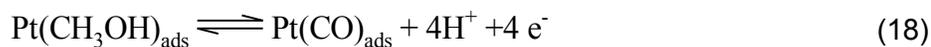
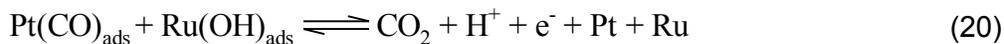
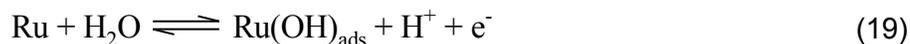


Figura 18. Voltamperograma cíclico de 30% Pt/Vulcan® en ausencia (azul) y presencia (rojo) de metanol.

Para eliminar la presencia de especies como $-\text{CO}$ se ha recurrido a la utilización de aleaciones de Pt, entre las cuales destaca PtRu. En esta aleación, el rutenio tiene la capacidad de ser electrooxidado más fácilmente que el Pt, formando especies del tipo $\text{Ru-OH}_{\text{ads}}$. Se considera que esta aleación presenta un mecanismo bifuncional, es decir, en una primera etapa el Pt oxida al metanol hasta la generación de la especie $\text{Pt-CO}_{\text{ads}}$, y posteriormente el Ru genera la especie oxidada $\text{Ru-OH}_{\text{ads}}$, la cual permite la oxidación completa del metanol, de acuerdo con el siguiente esquema:





Aunque se ha observado que la formación de esta aleación mejora el desempeño del platino hacia la reacción de oxidación de metanol (ROM) en el ánodo de una DMFC, el electrocatalizador PtRu no puede ser empleado como cátodo debido al efecto cross-over, ya que al igual que el Pt, este material puede llevar a cabo la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol simultáneamente, por lo que la competencia entre ambas reacciones reduce la eficiencia de la celda. Debido a lo anterior es necesaria la obtención de materiales altamente selectivos hacia la RRO para que puedan ser utilizados como cátodos en DMFC's.

Por otra parte, en la Figura 19 se presentan los voltamperogramas cíclicos de los materiales obtenidos a 180 y 220 °C, además del reportado para Ru monometálico sintetizado a 180 °C.

En el voltamperograma cíclico de RuFe 180 °C (Figura 19-a), se pueden observar un par de picos asociados a la presencia del par redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ (entre 0.6 y 0.8 V vs ENH),^{[20][21]} la permanencia de estas señales aun después de 30 ciclos nos indica, de manera general, que el material y las especies que lo conforman son estables dentro de la ventana electroactiva. Así mismo, se observa la ausencia de un pico característico de electrocatalizadores de Ru (0.3 V vs ENH, Figura 19-C), esto puede ser debido a que dentro de la composición química (con base a los resultados obtenidos con EDS) existe una mayor cantidad de Fe que de Ru. En general las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno no son tan definidas como en el caso de Ru 180 °C y 30% Pt/Vulcan® (Figura 19-c y 17). Al agregar metanol 2 M no se observan picos asociados a la oxidación de metanol, como en el caso de 30% Pt/Vulcan® (Figura 18), lo cual nos indica que el material podría presentar tolerancia al metanol durante la RRO.

En el voltamperograma cíclico de RuFe 220 °C (Figura 19-b), se pueden observar tres picos importantes. El primer pico (0.3 y 0.4 V vs ENH) se puede relacionar a la formación de un óxido de rutenio (RuO_x) (correspondiente a la señal observada a 0.3 V vs ENH, Figura 19).^[12] El segundo y el tercero (0.4 -0.6 y 0.6-0.8 V vs ENH) están relacionados al par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, pero en el caso del pico 2, se observa un desplazamiento hacia potenciales más negativos, este desplazamiento puede estar relacionado con algún tipo de interacción entre el Ru y el Fe. Al agregar metanol 2 M no se observan picos asociados a la oxidación de metanol, como en el caso

de 30% Pt/Vulcan® (Figura 18), lo cual nos indica que el material podría presentar tolerancia al metanol durante la RRO. La zona de adsorción y desorción de hidrógeno se observa mejor definida que en el caso de RuFe 180 °C.

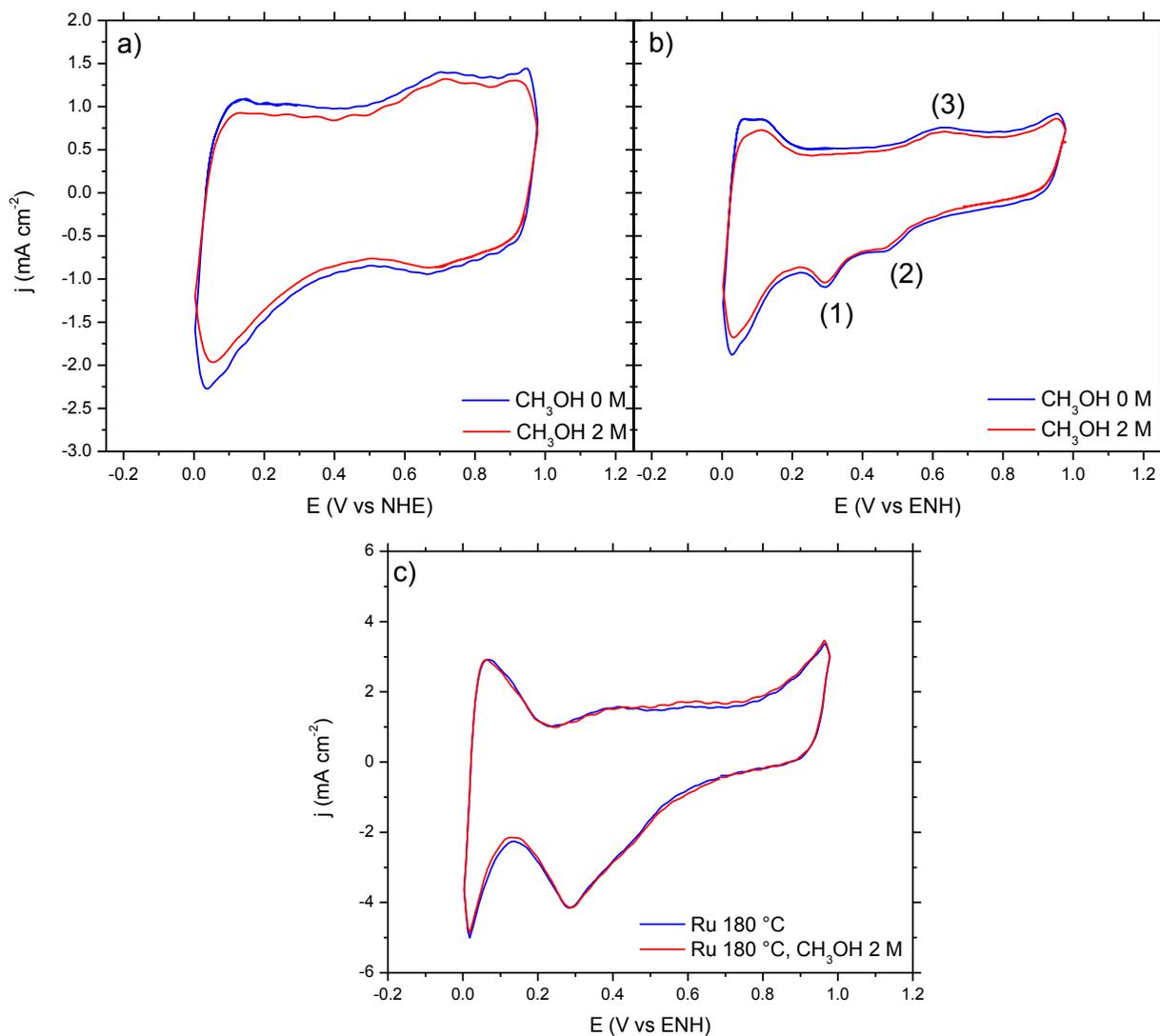


Figura 19. Voltamperograma cíclico de a) RuFe 180 °C, b) RuFe 220 °C y c) Ru 180 °C, en ausencia (azul) y presencia de metanol 2 M (rojo).

Los resultados obtenidos por medio de la técnica de voltamperometría cíclica constituyen una primera señal de la tolerancia de los materiales sintetizados por microondas hacia la presencia de metanol.

8.3.2 Curvas de polarización (estudio de la RRO)

En la Figura 20 se muestran las curvas de polarización de la RRO para el 30% Pt/Vulcan®. A diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm), en ausencia y presencia de metanol 2 M. En ausencia de metanol el Pt presentó un potencial a circuito abierto en presencia de oxígeno ($E_{CA}^{O_2}$) de 1.01 V vs ENH, el cual se encuentra muy cercano al teórico de 1.23 V vs ENH; así mismo, en las curvas de polarización se pueden observar las tres zonas típicas de este tipo de estudios electroquímicos:

1. Zona de activación, en la cual la corriente total es independiente de la velocidad de rotación (0.9-1.0 V vs ENH).
2. Zona de control mixto, se obtiene una corriente que depende de la activación y del transporte de masa (0.7-0.9 V vs ENH).
3. Zona de control difusional o de transporte de masa (0.0-0.7 V vs ENH), zona en la que la corriente obtenida depende del transporte de masa y por lo tanto de la velocidad de rotación.

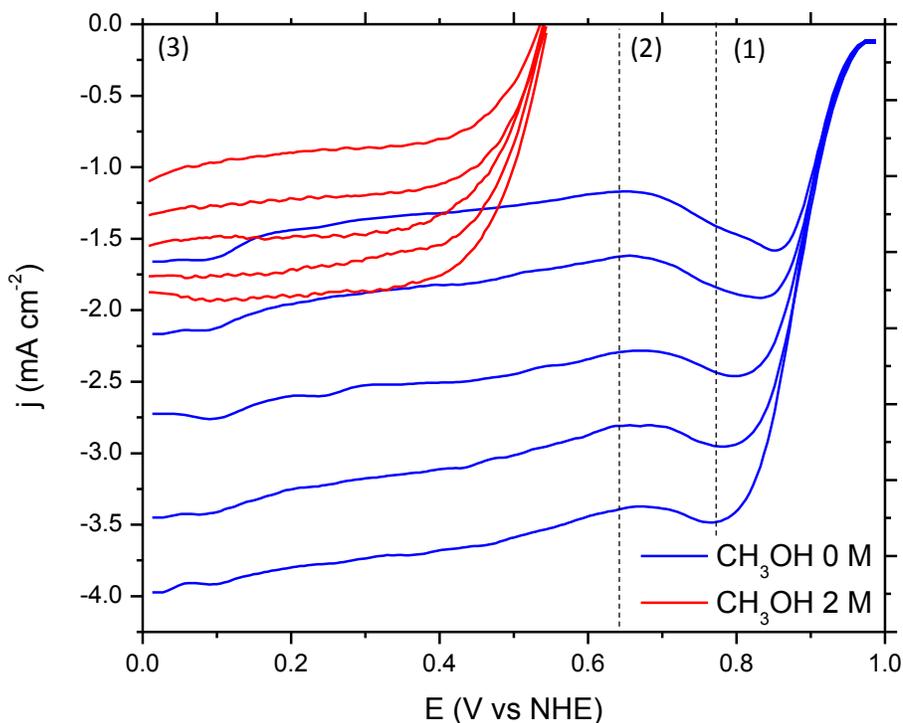


Figura 20. Curvas de polarización de 30% Pt/Vulcan® en ausencia y presencia de metanol 2 M.

Al agregar metanol se observa que el potencial a circuito abierto disminuye hasta aproximadamente 0.5 V vs ENH, es decir hacia potenciales más negativos; también se aprecia una disminución considerable en la densidad de corriente y no es posible observar las tres zonas características de la RRO, como se observan en ausencia de metanol. Estas características observadas en presencia de metanol, son producto de la capacidad que tiene el Pt para llevar a cabo la reducción de oxígeno y la oxidación del metanol simultáneamente, con ello se corrobora la intolerancia del Pt hacia el metanol durante la RRO.

Por otra parte, en la Figura 21 se muestran las curvas de polarización de los materiales RuFe a 180 y 220 °C, en ausencia y presencia de metanol 2 M. El material sintetizado a 180 °C (Figura 21-a) presentó un valor de potencial a circuito abierto en ausencia de metanol de 0.7880 V vs ENH y en presencia de metanol 2 M de 0.7820 V vs ENH, esto indica que la presencia del metanol no afecta significativamente el valor del potencial a circuito abierto. Además, las curvas de polarización mostraron diferencias pequeñas en ausencia y presencia de metanol 2 M, por lo que el material no se ve afectado drásticamente por la presencia del metanol al llevar a cabo la RRO.

El material sintetizado a 220 °C (Figura 21-b) mostró un valor de potencial a circuito abierto de 0.8320 V vs ENH en ausencia de metanol y 0.8240 V vs ENH en presencia de metanol 2 M; al igual que el material sintetizado a 180 °C la presencia del metanol no afecta drásticamente el valor del potencial a circuito abierto. Cabe resaltar que este material obtuvo un valor más grande que el obtenido para 180 °C, las curvas de polarización mostraron un comportamiento similar en ausencia y presencia de metanol.

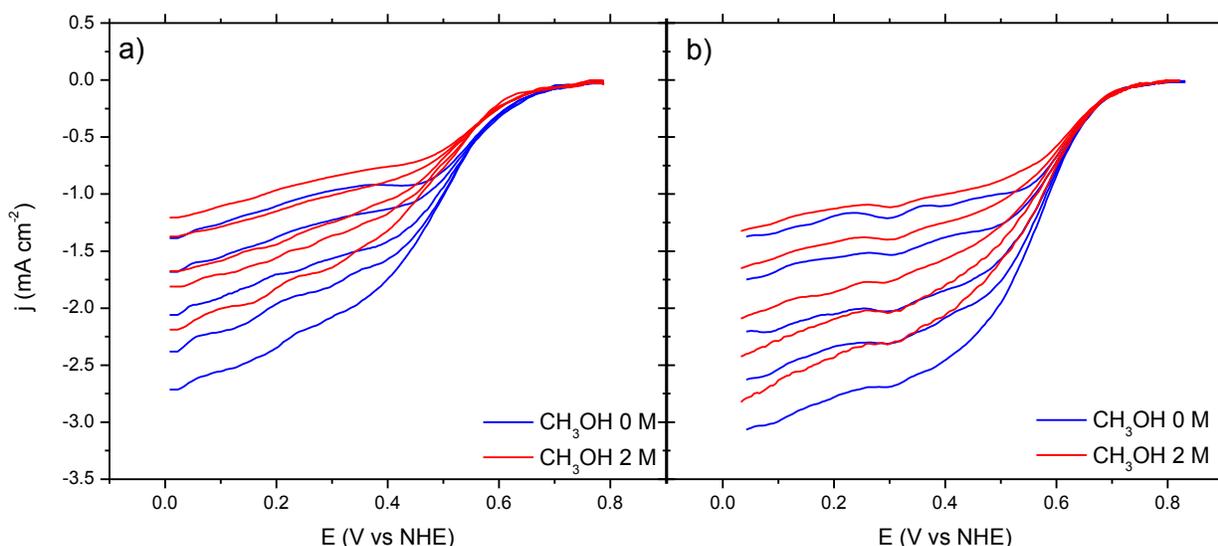


Figura 21. Curvas de polarización de a) RuFe 180 °C y b) RuFe 220 °C en ausencia (azul) y presencia de metanol 2 M (rojo).

Se observó que la presencia de Fe en el sistema mejora el comportamiento obtenido en las curvas de polarización, sobre todo en la zona por control difusional, con respecto a las curvas de polarización de Ru 180 °C donde se observa que esta zona no se encuentra bien definida (Figura 22).

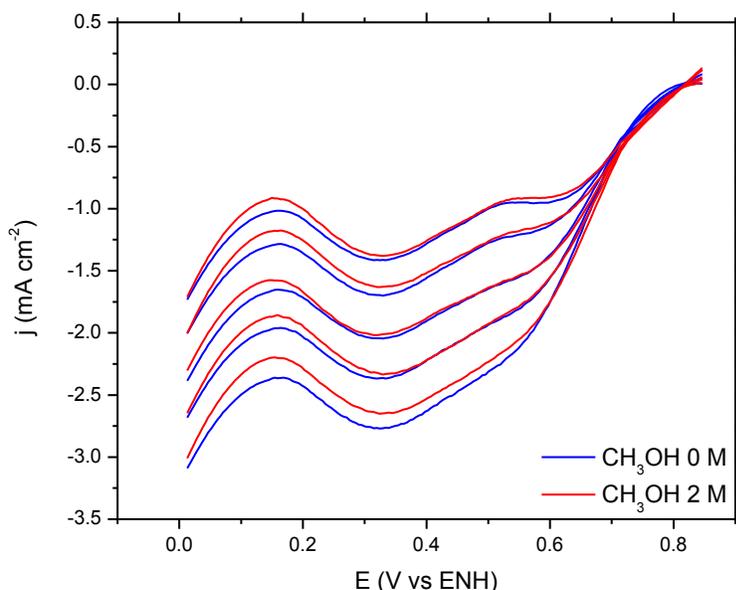


Figura 22. Curvas de polarización de Ru 180 °C en ausencia (azul) y presencia de metanol 2 M (rojo).

En general, se podría concluir que los materiales sintetizados a 180 y 220 °C son tolerantes a la presencia de metanol aún a una concentración 2 M.

8.3.3 Estimación del mecanismo de reacción de la RRO

Mediante el uso de la ecuación de Koutecky-Levich (Ecuación A55 Anexo A.5.2), que relaciona la corriente total con la velocidad de rotación (rpm) es posible estimar el mecanismo de reacción a partir de los datos experimentales.

Un gráfico de i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$, conocido como gráfico de Koutecky-Levich, debe tener la forma de una línea recta con una ordenada al origen igual al inverso de la corriente cinética ($1/i_k$) y una pendiente igual al inverso de la pendiente de Levich ($1/B$), la cual es conocida como la pendiente de Koutecky-Levich (m_{K-L}), cuyas unidades son $\text{mA rpm}^{-1/2}$.

La m_{K-L} puede ser utilizada para estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico, ya que:



$$m_{K-L} = \frac{1}{0.62nFC_0^*AD_0^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}} = \frac{1}{B} \quad (21)$$

Sustituyendo los valores correspondientes de C_0^* (1.13×10^{-6} mol cm^{-3}), D_0 (1.93×10^{-5} $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$), F (96485 C mol^{-1}), ν (0.0095 $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$) para oxígeno en H_2SO_4 y haciendo las conversiones de velocidad angular a rpm y Ampere a miliAmpere, la Ec. 21 queda expresada como:

$$m_{K-L} = \frac{29.33 (mA^{-1}rpm^{\frac{1}{2}}cm^2)}{nA (cm^2)} \quad (22)$$

Y despejando n de la Ec. 22 se llega a:

$$n = \frac{29.33 (mA^{-1}rpm^{\frac{1}{2}}cm^2)}{A (cm^2)m_{K-L}} \quad (23)$$

Esta ecuación permite estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico de reducción de oxígeno (2 ó 4 electrones) para una determinada área superficial.

En la Figura 23 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich teóricos (para un proceso vía 2 y 4 electrones, y un área geométrica de 0.1963 cm^2) y experimentales para los materiales sintetizados a 180 y 220 °C (en ausencia y presencia de metanol). Como se puede observar en ambos gráficos, la pendiente de Koutecky-Levich experimental se asemeja más a un proceso vía 4 electrones que a uno de 2 electrones, es decir, tanto RuFe 180 °C como RuFe 220 °C llevan a cabo de manera preferencial la reducción de oxígeno hacia la formación directa de H_2O .

Las pequeñas variaciones entre los gráficos experimentales y teóricos (vía 4 electrones), pueden deberse a que el área empleada para los cálculos teóricos fue el área geométrica (0.1963 cm^2), y experimentalmente lo que se tiene es un área electrocatalítica real, la cual no necesariamente corresponde al área geométrica.

El área real electrocatalítica puede ser estimada a partir de la Ec. 23, mediante el despeje del área y con un valor de n igual a 4:

$$(24)$$

$$A = \frac{29.33}{(4)m_{K-L}}$$

De esta manera, las densidades de corriente ($j=i/A_{\text{electrocatalítica}}$) mostradas en los voltamperogramas cíclicos, curvas de polarización y gráficos de Tafel, fueron calculadas con el área real electrocatalítica estimada a partir de esta última ecuación.

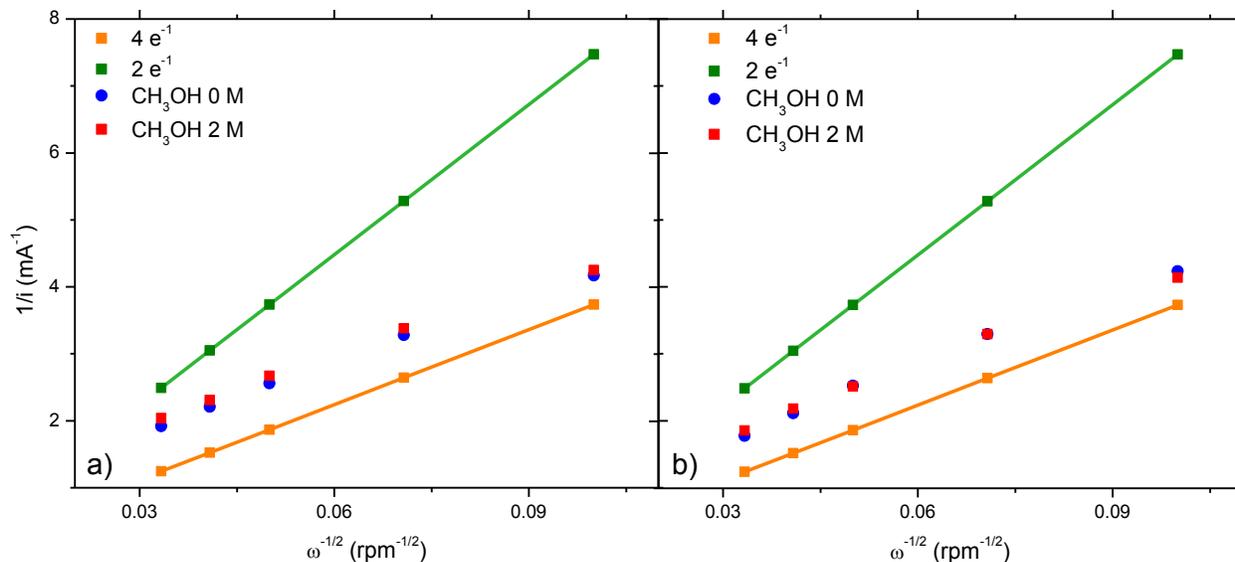


Figura 23. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (para un proceso vía 4 y 2 electrones) y para a) RuFe 180 °C y b) RuFe 220 °C, en ausencia y presencia de metanol 2 M.

8.3.4 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel

Una vez estimado el número de electrones intercambiados para cada material sintetizado, el siguiente paso fue la determinación de los parámetros cinéticos [pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y la densidad de corriente de intercambio (j_0)] a partir de las curvas de polarización de la RRO.

El método más común para obtener los parámetros cinéticos es mediante los gráficos de Tafel. Un gráfico de Tafel consiste en una gráfica del logaritmo de la corriente cinética (i_k) en función del sobrepotencial, en donde la corriente cinética puede ser estimada de la extrapolación de los gráficos de Koutecky-Levich a $\omega^{-1/2}=0$ (Ecuación A55 Anexo A.5.2). Sin embargo, hay que tomar en cuenta la corrección por transporte de masa.

De la Ec. A55 del Anexo A.5.2 se puede observar que:

$$\frac{1}{i_d} = \frac{m_{K-L}}{\omega^{\frac{1}{2}}} \quad (25)$$

Por lo que:

$$i_d = \frac{\omega^{\frac{1}{2}}}{m_{K-L}} \quad (26)$$

De esta manera, es posible estimar la corriente límite, i_d , a partir de la pendiente de Koutecky-Levich experimental promedio, a cada velocidad de rotación empleada. Despejando i_k de la Ec. A55 del Anexo A.5.2, tenemos que:

$$i_k = \frac{i}{1 - \left(\frac{1}{i_d}\right)} = \frac{i * i_d}{i_d - i} \quad (27)$$

Esta ecuación puede ser usada para corregir el transporte de masa mediante la sustitución de las corrientes i_d estimadas a cada velocidad de rotación, obteniendo finalmente una i_k promedio, la cual ya puede ser utilizada para construir los respectivos gráficos de Tafel y obtener así los parámetros cinéticos.

En la Figura 24 se muestran los gráficos de Tafel para RuFe 180 °C y RuFe 220 °C, en ausencia y presencia de metanol 2 M. La forma de estos gráficos es la esperada para un proceso de reducción, es decir, se observa una rama catódica con tres regiones:

1. Bajos sobrepotenciales o valores cercanos al potencial a circuito abierto.
2. Altos sobrepotenciales o valores menores al potencial a circuito abierto.
3. Zona de control difusional.

La región en la cual se obtuvieron los parámetros cinéticos fue la de altos sobrepotenciales (región 2). Como se observa en los gráficos, la presencia de metanol no modifica drásticamente la forma de las gráficas, por lo que se podría esperar que los parámetros cinéticos obtenidos no varíen mucho.

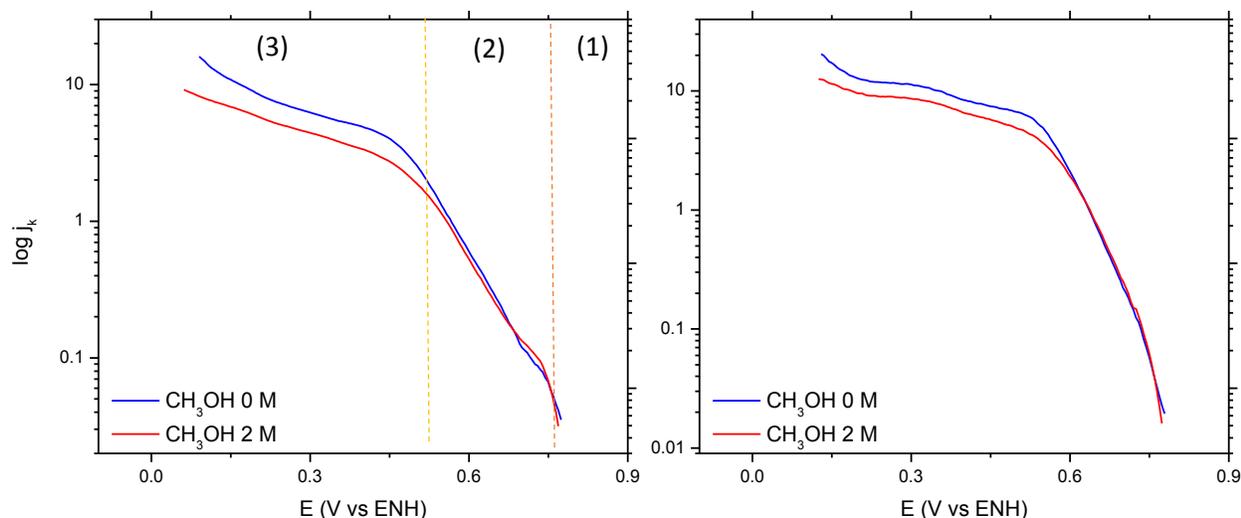


Figura 24. Gráficos de Tafel de a) RuFe 180 °C y b) RuFe 220 °C, en ausencia (azul) y presencia de metanol 2 M (rojo).

8.3.5 Parámetros

En la Tabla 6 se muestran los potenciales a circuito abierto, el área real y los parámetros cinéticos reportados para 30% Pt/Vulcan® (Tabla 3) y Ru 180 °C^[12], así como los calculados y obtenidos para RuFe 180 °C y RuFe 220 °C; los valores mostrados de los materiales sintetizados son el promedio de 3 mediciones, por lo que además se muestra su desviación estándar.

Tabla 6. Potenciales a circuito abierto, áreas electroactivas y parámetros cinéticos reportados y experimentales en ausencia y presencia de metanol 2 M.

Material	MeOH (M)	Área real (cm ²)	b (mV)	α	Jo	$E_{CA}^{O_2}$ (V vs ENH)
RuFe 180 °C	0	0.2004 (0.0387)	-149.13 (0.99)	0.3963 (0.0027)	1.81×10^{-5} (5.92×10^{-6})	0.7880 (0.0050)
	2	0.2179 (0.0404)	-153.90 (10.87)	0.3852 (0.0282)	2.13×10^{-5} (1.34×10^{-5})	0.782 (0.0052)
RuFe 220 °C	0	0.2013 (0.0191)	-106.27 (3.98)	0.5565 (0.0212)	1.97×10^{-6} (1.07×10^{-6})	0.8320 (0.0000)
	2	0.2101 (0.0170)	-114.85 (3.56)	0.5148 (0.0157)	3.59×10^{-6} (1.75×10^{-6})	0.8240 (0.0026)
30 % Pt/Vulcan® ^[12]	0	---	-117.00	0.6469	5.87×10^{-4}	1.006
Ru 180 °C ^[12]	0	---	-102	0.596	2.23×10^{-5}	0.84
	2	---	-100	0.594	1.25×10^{-6}	0.84

Una propiedad importante que deben mostrar los electrocatalizadores para llevar a cabo la RRO, es que su potencial a circuito abierto debe de ser lo más cercano al potencial estándar termodinámico, cuyo valor es de 1.23 V vs ENH. De acuerdo con los valores mostrados para los



materiales sintetizados de RuFe, el material que alcanza el valor más alto es el de RuFe 220 °C, muy cercano al reportado para Ru 180 °C; pero menor que el reportado para 30% Pt/Vulcan®. Los materiales sintetizados presentaron tolerancia a la presencia de metanol. Pero a diferencia del Pt, sus potenciales a circuito abierto variaron muy poco con la presencia del alcohol.

Por otra parte, la pendiente de Tafel (b) es un parámetro que se ha relacionado directamente con el mecanismo de la RRO; para el caso particular del Pt, un valor de $b=120 \text{ mV década}^{-1}$ se ha asociado con la transferencia del primer electrón como paso determinante de la reacción.

En el caso de RuFe 180 °C, sus pendientes de Tafel en ausencia y presencia de metanol, son superiores a las de Pt y Ru 180 °C, lo cual sugiere que este material sigue un mecanismo de reacción diferente al de Pt. Otros autores consideran que las pendientes mayores a $120 \text{ mV década}^{-1}$ se encuentran relacionadas con la presencia de algunos óxidos adsorbidos sobre la superficie del electrodo. Por otra parte, las pendientes de Tafel en ausencia y presencia de metanol para RuFe 220 °C, son cercanas al valor de $110 \text{ mV década}^{-1}$, por lo que podemos suponer que este material sigue un mecanismo semejante al de Pt.

El coeficiente de transferencia de carga (α) se encuentra relacionado con la energía libre de activación del proceso en estudio, entre mayor sea su valor, mayor es la disminución en la energía libre de activación del proceso de reducción. En la Tabla 6 se puede observar que RuFe 220 °C alcanza un valor aproximado de 0.5, el cual es mayor que el obtenido para RuFe 180 °C; esto implica que el material sintetizado a 220 °C necesita una menor energía para la RRO, en el caso de Pt y Ru 180 °C se observan valores cercanos a 0.5. Otra característica importante es que el valor del coeficiente de transferencia de carga no se ve afectado drásticamente por la presencia de metanol en el sistema.

Por último, la densidad de corriente de intercambio (j_0) es uno de los parámetros cinéticos más importantes, ya que se encuentra relacionado directamente con la constante de velocidad del proceso electroquímico. Por lo tanto, entre mayor sea su valor, más rápido es el proceso de transferencia de carga. En la Tabla 6 se puede observar que los materiales sintetizados obtuvieron valores semejantes, siendo los de RuFe 180 °C mayores que los de RuFe 220 °C. Los valores reportados para Pt son dos órdenes de magnitud mayores a los obtenidos para RuFe, y los valores reportados para Ru 180 °C son semejantes a los de RuFe. Por lo tanto, el electrocatalizador RuFe 180 °C lleva a cabo un orden de magnitud más rápido la RRO que el electrocatalizador sintetizado a 220 °C, así mismo los valores de densidad de corriente no se ven afectados por la presencia de metanol.



Con base en los parámetros cinéticos, ambos materiales son candidatos para ser utilizados como cátodos en una celda de combustible de hidrógeno o metanol, aunque el material sintetizado a 220 °C podría funcionar mejor en una celda de combustible que el de 180 °C, ya que presenta, en general, mejores parámetros cinéticos.



9. CONCLUSIONES

A partir de los estudios electroquímicos y morfológicos, se plantean las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizaron materiales electrocatalíticos a base de RuFe mediante un proceso asistido por microondas, empleando agua como medio de reacción.
2. Los materiales sintetizados tuvieron composiciones diferentes en función de la temperatura de síntesis, siendo el RuFe a 220 °C el que presentó mayor cantidad de Ru en su composición. Además de los metales de interés, se obtuvo oxígeno y carbono dentro de las composiciones.
3. No se observaron grupos funcionales importantes dentro de la composición de los materiales sintetizados.
4. Ambos materiales presentaron una morfología porosa, la cual es una característica importante para su uso en celdas de combustible.
5. Ambos materiales fueron capaces de llevar a cabo la RRO en H₂SO₄, en ausencia y presencia de metanol.
6. Los potenciales a circuito abierto fueron cercanos a 0.85 V vs ENH, y no se alcanzaron potenciales cercanos a los reportados para Pt.
7. La presencia de Fe mejora el comportamiento de los materiales en la RRO, obteniéndose mejores curvas de polarización, en comparación con el Ru 180 °C.
8. El análisis electroquímico sugiere que ambos materiales llevan a cabo la RRO por una vía de 4 electrones.
9. RuFe 220 °C presenta en general, una mejor actividad electrocatalítica hacia la RRO que RuFe 180 °C.
10. Los estudios realizados indican que ambos materiales pueden ser utilizados como cátodos en una celda de combustible tipo PEM.
11. La diferencia de temperatura entre los materiales sintetizados involucra un cambio significativo en las propiedades de los mismos.



10. PERSPECTIVAS A FUTURO

Para continuar con la evaluación de los materiales sintetizados se plantean las siguientes propuestas a futuro:

- Caracterizar físicamente los materiales mediante diferentes técnicas y equipos, que puedan generar una mejor idea acerca de la composición y estructura de los materiales sintetizados.
- Estudiar la reacción de oxidación de hidrógeno, ya que este trabajo solo se enfocó en la RRO.
- Estudiar el efecto de la temperatura y diferentes relaciones Ru:Fe, en la actividad electrocatalítica de este material.
- Evaluar el desempeño de los materiales en una celda de combustible tipo PEM.



11. REFERENCIAS

- [1] Frano Barbir. PEM Fuel cells Theory and practice. Elsevier Academic Press, San Diego California, 2005, Cap. 1-4.
- [2] M. Bello, S.M. Javaid Zaidi, S.U. Rahman. ECS Transactions 2009, 17 (1), pp. 477-483.
- [3] Kimberly M. McGrath, G. K. Surya Prakash, George A. Olah. J. Ind. Eng. Chem. 2004, 10, pp. 1063-1080.
- [4] A. Damjanovic. Electrochemistry in Transition, Plenum Press, New York, 1992, pp. 107-109.
- [5] J.O'M Bockris, S. Srinivasan. Fuel cells: Their Electrochemistry. Mc Graw Hill, New York, 1969, p. 289.
- [6] Xianguo Li. Principles of Fuel Cells. Taylor & Francis, New York, 2006, Cap. 1.
- [7] Chaojie Song, Jiujun Zhang. PEM Fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Springer, Vancouver, 2008, pp. 89-134.
- [8] Borja Arco Edgar Jesús. Tesis: Desarrollo de Nuevos Electrocatalizadores para su aplicación como cátodos y ánodos en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno y metanol. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Santiago Queretaro, 2009.
- [9] Kim Kinoshita. Electrochemical oxygen technology. John Wiley, Nueva Jersey, 1992, Cap. 2.
- [10] Ezeta Mejia Araceli. Tesis: Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos Bi y trimetálicos sintetizados por aleado mecánico. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. 2011.
- [11] Jaeyoung Lee, Beomgyun Jeong, Joey D. Ocon. Current Applied Physics 2013, 13, pp. 309-321.
- [12] Bernal López Miguel Tlahuilcol. Tesis: Síntesis de electrocatalizadores de Rutenio asistida por microondas para las celdas de combustible tipo PEM. Universidad Nacional Autónoma de México. México D.F., 2013.



- [13] Zhaolin Liu, Leong Ming Gan, Liang Hong, Weixiang Chen, Jim Yang Lee. *J. of Power Sources* 2005, 139, pp. 73-78.
- [14] Jianhuang Zeng, Shijun Liao, Jim Yang Lee, Zhenxing Liang. *Int. J. of Hydrogen Energy* 2010, 35, pp. 942-948.
- [15] González-Huerta Rosa Guadalupe. *Rev. Soc. Méx.* 2004, 48, pp. 1-6.
- [16] R. G. González-Huerta, J. A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria. *J. Power Sources* 2006, 153, pp. 11-17.
- [17] Allen J. Bard. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, New York, 2001, Cap. 1-3.
- [18] Brittany L. Hayes. *Microwave synthesis, chemistry at the speed of light*. CEM publishing, Matthews NC, 2002, pp. 11-29.
- [19] Nakamoto Kazuo. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds, part A*. 5 ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 170-185.
- [20] S. Pereira Luis Gustavo, A. Paganin Valdecir, A. Ticianelli Edson. *Electrochim. Acta* 2009, 54, pp. 1992-1998.
- [21] Baker Ryan, P. Wilkinson David, Zhang Jiujun. *Electrochim. Acta* 2009, 54, pp. 3098-3102.
- [22] Ramirez Raya Silvia Donaji. Tesis: Síntesis y caracterización de $W_xRu_ySe_z$ para la reducción electroquímica de oxígeno y su posible aplicación como electrodo en celdas de combustible. Universidad Nacional Autónoma de México. Cuautitlan Izcalli, Edo. De México, 1995.
- [23] E. Borja-Arco, O. Jiménez-Sandoval, J. Escalante-García, L. Magallón-Cacho, P. J. Sebastian. *Int. J. of Electrochemistry* 2011, Article ID 830541, pp. 1-8.
- [24] Jung Ho Yang, Young Chan Bae. *J. of the Electrochem. Soc.* 2008, 155, pp. B194-B199.
- [25] S. R. Narayanan, S. Gottesfeld. *Direct methanol fuel cells*. The electrochemical society Inc., Proceeding of the international symposium 2001-4.
- [26] Eliezer Gileadi. *Electrode kinetics for chemists, chemical engineers and materials scientists*. VCH Publishers, New York 1993, Cap. 1-3.
- [27] Stephen Treimer, Andrew Tang, Dennis C. Johnson. *Electroanal.* 2002, 14 (3), pp. 165-171.



- [28] E. Borja-Arco, O. Jiménez-Sandoval, J. Escalante-García, A. Sandoval-González, P. J. Sebastian. *Int. J. of Hydrogen Energy* 2011, 36, pp. 103-106.
- [29] M.A. García, F. Ginez, S.A. Gamboa. *Química Hoy Chemistry Sciences* 2012, 2 (2), pp. 29-3.



12. ANEXO

A.1 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA

En una reacción electroquímica la transferencia de electrones en la interfase electrodo/solución determina la velocidad del proceso global. El estudio de la cinética de reacciones al electrodo, implica aplicar conceptos básicos de cinética química. Sin embargo, dado que en este caso se trata de reacciones que ocurren entre dos fases, aparecen algunas diferencias particulares que constituyen la base de la cinética heterogénea.

La cinética electroquímica es el estudio de la velocidad de transferencia de electrones en función de la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución.

A.1.2 Rapidez de reacción en el electrodo

Antes de desarrollar un modelo para un sistema electroquímico, se debe expresar la relación entre la velocidad de una reacción heterogénea y la corriente obtenida.

La velocidad de reacción del electrodo se puede definir en términos del número de mol de especie electroactiva transformada por unidad de tiempo. Como la cantidad de sustancia transformada en el electrodo es proporcional a la carga transferida, la velocidad de la reacción es proporcional a la corriente:

$$V = \frac{i}{nF} = \frac{dN}{dt} \quad (\text{A1})$$

En donde n es el número de electrones consumidos en la reacción en el electrodo, F , la constante de Faraday, i , la corriente, t , el tiempo, N , mol electrolizado, y V , la velocidad.

Comúnmente la velocidad es expresada en $\text{mol seg}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, por lo que la Ec. A1 se divide por el área del electrodo, quedando expresada de la siguiente manera:

$$V = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (\text{A2})$$

En donde j es conocida como densidad de corriente (A cm^{-2}).

La información acerca de las reacciones en el electrodo a menudo es obtenida mediante la determinación de la corriente en función del potencial, por lo que ciertos términos a veces se asocian con las características de las curvas I vs E .

A.1.3 Fundamentos de las reacciones en el electrodo

Como es bien sabido para una reacción de electrodo, el equilibrio está caracterizado por la ecuación de Nernst, la cual vincula el potencial del electrodo con las concentraciones de los reactivos participantes en el seno de la solución. En el caso general:



La ecuación al equilibrio es:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right) \quad (\text{A4})$$

Donde C_O^* y C_R^* son las concentraciones en el seno de la solución, y E^o es el potencial estándar, RT/nF tienen los mismos significados habituales. Cualquier teoría cinética de electrodo debe predecir este resultado para las condiciones que le correspondan. Así mismo, se requiere que la teoría explique la dependencia observada de la corriente respecto al potencial bajo varias circunstancias.

La corriente muchas veces está limitada total o parcialmente por la velocidad a la que son transportados los reactivos electroactivos hacia la superficie del electrodo. Sin embargo, en sistemas donde la corriente está estrictamente controlada por la dinámica de interfase, se ha demostrado que su magnitud también depende exponencialmente del sobrepotencial η . Esto es:

$$i = a e^{\frac{\eta}{b}} \quad (\text{A5})$$

O como fue dado por Tafel en 1905:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (\text{A6})$$



El sobrepotencial es una medida del grado de polarización en el sistema, esta polarización está definida como la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio ($\eta = E - E_{Eq}$)

Un modelo de cinética de electrodo exitoso debe explicar la frecuente validez de la ecuación de Tafel.

Se inicia por considerar que la Reacción A3 procede en el sentido de la reducción y la oxidación, la velocidad de reacción en sentido de la reducción procede con una velocidad v_f , la cual debe ser proporcional a la concentración en la superficie de O. Se expresa la concentración a la distancia x desde la superficie y a un tiempo t como $C_O(x, t)$; por lo tanto la concentración en la superficie será $C_O(0, t)$. Tomando en cuenta la ecuación A2, la velocidad de reacción queda expresada como:

$$v_f = k_f C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (A7)$$

Donde i_c , es la corriente catódica asociada a la reducción. Igualmente se tiene la expresión para la velocidad de reacción de la oxidación:

$$v_b = k_b C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (A8)$$

Donde i_a , es la componente anódica de la corriente total. Entonces, la corriente neta de reacción es:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0, t) - k_b C_R(0, t)] \quad (A9)$$

Las reacciones heterogéneas son descritas de manera diferente a las homogéneas. Por ejemplo, las velocidades de reacción en sistemas heterogéneos se refieren a áreas de interfase unitaria, y por lo tanto deben poseer dimensiones de $\text{mol seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Por esto las constantes de velocidad heterogéneas tienen unidades de cm seg^{-1} y las concentraciones son expresadas en mol cm^{-3} .

Como la interfase solo puede responder a su entorno inmediato, el rango entero de las expresiones de concentración son siempre concentraciones de superficie, las cuales pueden diferir respecto de las del seno de la solución.



A.2 MODELO DE BUTLER-VOLMER DE LA CINÉTICA DEL ELECTRODO

Se ha demostrado que el potencial de un electrodo afecta fuertemente la cinética de las reacciones que ocurren en su superficie. El hidrógeno evoluciona rápidamente en algunos potenciales, pero no a otros. El cobre se disuelve desde la superficie del metal a un potencial definido, sin embargo el metal es estable fuera de este potencial. Y así es para todos los procesos faradaicos. Esto es debido a que la diferencia de potencial en la interfase puede ser usada para el control de la reactividad, por lo que uno de los objetivos es predecir la forma precisa en que k_f y k_b depende del potencial. En esta sección se desarrollará un modelo predictivo basado en conceptos clásicos. Aunque este modelo presenta ciertas limitaciones, su uso es muy amplio en el campo de la electroquímica.

A.2.1 Proceso de primer orden y transferencia de un electrón

Se considera la reacción siguiente, en donde la especie O se reduce a la especie R por la transferencia de un electrón con sus correspondientes constantes de velocidad:



Se asume que la forma de la energía libre a lo largo de la coordenada de reacción tiene la forma general que se muestra en la Figura A1. En este esquema el punto de referencia más general es el potencial a E^o , supongamos que la curva superior del lado de $O + ne$, corresponde a este potencial, por lo tanto las energías de activación catódica y anódica son ΔG_{0c}^\ddagger y ΔG_{0a}^\ddagger , respectivamente.

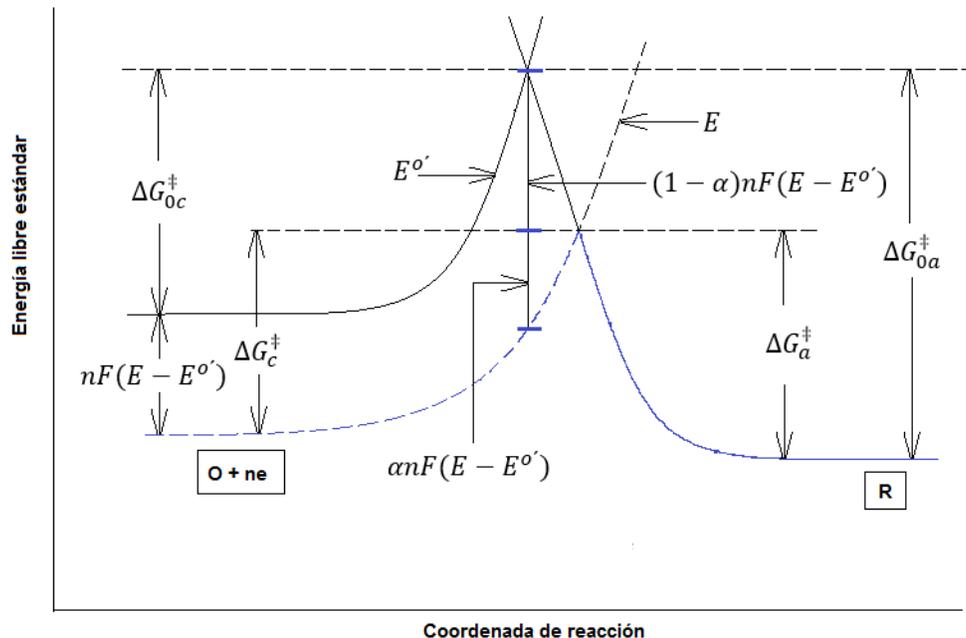


Figura A1. Cambio de la energía libre estándar a diferentes potenciales.

Si el potencial es cambiado a un nuevo valor E , la energía relativa del electrón residente en el electrodo cambia en $-nF(E - E^{\circ'})$; por lo tanto la curva de $O + ne$, se mueve hacia arriba o hacia abajo en la misma cantidad.

La curva punteada en la Figura A1 muestra el efecto de un ΔE positivo. Se puede observar que la barrera de oxidación ΔG_a^{\ddagger} es ahora menor que ΔG_{0a}^{\ddagger} , y representa solo una fracción del cambio en la energía total, esta fracción se expresa como $(1 - \alpha)$, donde el término α , es conocido como el coeficiente de transferencia y toma valores de entre 0 y 1, dependiendo de la forma de la región de intersección. Por lo tanto:

$$\Delta G_a^{\ddagger} = \Delta G_{0a}^{\ddagger} - (1 - \alpha)nF(E - E^{\circ'}) \quad (A11)$$

Por otra parte la figura revela que la barrera catódica ΔG_c^{\ddagger} en el potencial E , es mayor que ΔG_{0c}^{\ddagger} en α , por lo tanto tenemos que:

$$\Delta G_c^{\ddagger} = \Delta G_{0c}^{\ddagger} + \alpha nF(E - E^{\circ'}) \quad (A12)$$



Ahora se asume que las constantes de velocidad k_f y k_b poseen una expresión según Arrhenius de la forma:

$$k_f = A_f e^{\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right)} \quad (\text{A13})$$

$$k_b = A_b e^{\left(-\frac{\Delta G_a^\ddagger}{RT}\right)} \quad (\text{A14})$$

Sustituyendo las energías de activación A11 y A12, obtenemos:

$$k_f = A_f e^{\left(-\frac{\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}\right)} e^{-\alpha n f (E - E^{o'})} \quad (\text{A15})$$

$$k_b = A_b e^{\left(-\frac{\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}\right)} e^{(1-\alpha) n f (E - E^{o'})} \quad (\text{A16})$$

Donde $f = \frac{F}{RT}$, Los dos primeros factores en estas ecuaciones dan un producto que es independiente del potencial y es igual a la constante de velocidad en $E = E^{o'}$. Por lo tanto:

$$k_f = k_f^0 e^{-\alpha n f (E - E^{o'})} \quad (\text{A17})$$

$$k_b = k_b^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^{o'})} \quad (\text{A18})$$

Donde k_f^0 y k_b^0 son las constantes de velocidad estándar y son iguales a $A_f e^{\left(-\frac{\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}\right)}$ y $A_b e^{\left(-\frac{\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}\right)}$, respectivamente.

Ahora se considera el caso especial en el que la interfase está en equilibrio con la solución, es decir que $C_O^* = C_R^*$. En esta situación, $E = E^{o'}$ y $k_f C_O^* = k_b C_R^*$, por lo tanto $k_f = k_b$.

$$k_f^0 e^{-\alpha n f (E - E^{o'})} = k_b^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^{o'})} = K^0 \quad (\text{A19})$$

Donde K^0 es la constante de velocidad estándar global, la cual es el valor de k_f y k_b en $E^{o'}$. Utilizando la ecuación A19 para sustituir k_f^0 y k_b^0 en las ecuaciones A17 y A18 se llega finalmente al resultado:



$$k_f = K^0 e^{-\alpha n f (E - E^{\circ'})} \quad (\text{A20})$$

$$k_b = K^0 e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\circ'})} \quad (\text{A21})$$

Por último la sustitución de estas relaciones en la Ec. A9, llevan a la ecuación general de corriente-potencial completa:

$$i = i_c - i_a = nFAK^0 \left[C_O(0, t) e^{-\alpha n f (E - E^{\circ'})} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha) n f (E - E^{\circ'})} \right] \quad (\text{A22})$$

Esta relación es conocida como el modelo de Butler-Volmer, y es una de las ecuaciones más importantes en el tratamiento de varios problemas de cinética heterogénea.

En cuanto a la interpretación física de K^0 , se considera que esta constante es una medida de la facilidad cinética que tiene un par redox. Un sistema con una constante grande alcanzará el equilibrio en una escala de tiempo menor, mientras que un sistema con una constante pequeña será más lento. Las constantes de velocidad estándar más grandes que se han medido se encuentran entre 1 y 10 cm seg⁻¹, y están asociadas al proceso de transferencia de un solo electrón. Reacciones más complicadas que involucran un reordenamiento molecular significativo luego de la transferencia del electrón, como la reducción de oxígeno molecular a peróxido de hidrógeno o agua, pueden ser muy lentas.

Nótese que k_f y k_b pueden hacerse más grandes (incluso si K^0 es pequeña), usando un potencial suficientemente extremo, esto quiere decir, que se puede conducir la reacción supliendo eléctricamente la energía de activación.

Por otra parte, el coeficiente de transferencia, α , es una medida de la simetría de la barrera de energía. Este punto puede ser amplificado considerando a α en términos de la geometría de la región de intersección en las curvas de energía libre estándar (Figura A2).

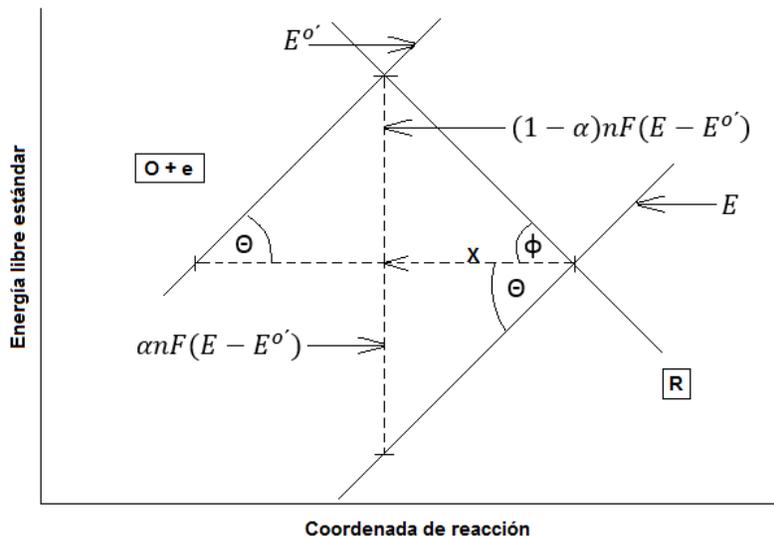


Figura A2. Relación entre el coeficiente de transferencia y los ángulos de intersección en las curvas de energía libre.

Si las curvas son esencialmente lineales, los ángulos ϕ y θ están definidos por:

$$\tan(\theta) = \frac{\alpha nF(E - E^{\circ'})}{x} \quad (\text{A23})$$

$$\tan(\phi) = \frac{(1 - \alpha)nF(E - E^{\circ'})}{x} \quad (\text{A24})$$

Por lo tanto:

$$\alpha = \frac{\tan(\theta)}{\tan(\phi) + \tan(\theta)} \quad (\text{A25})$$

Si la intersección es simétrica, $\phi = \theta$, y $\alpha = 1/2$. En la mayoría de los sistemas α varía entre 0.3 y 0.7, y en general se puede aproximar a 0.5, si no se cuenta con mediciones certeras.

Si las curvas de energía no son lineales en el rango de potenciales de interés, entonces α será un factor dependiente del potencial.



A.3 IMPLICACIONES DEL MODELO DE BUTLER-VOLMER

En esta sección, se presentan expresiones que ayuden en la interpretación de experimentos electroquímicos. Cada derivación del modelo está bajo el supuesto de que la reacción del electrodo es de primer orden e interviene la transferencia de un solo electrón. La validación de las conclusiones obtenidas para reacciones multielectrónicas será considerada una sección posterior.

A.3.1 Condiciones de equilibrio. La corriente de intercambio

En el equilibrio, la corriente total es cero, y se requiere que el electrodo adopte un potencial basado en el seno de la solución según las concentraciones de O y R (Reacción A10), como dicta la ecuación de Nernst. A partir de la Ec. A22 tenemos, a corriente cero:

$$nFAK^0 C_O(0, t)e^{-\alpha n f(E_{eq}-E^{o'})} = nFAK^0 C_R(0, t)e^{(1-\alpha)n f(E_{eq}-E^{o'})} \quad (A26)$$

En el equilibrio, la concentración en el seno de la solución de O y R se encuentra también en la superficie del electrodo, por lo tanto:

$$e^{n f(E_{eq}-E^{o'})} = \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right) \quad (A27)$$

Que simplemente es una exponencial de la relación de Nernst:

$$E_{eq} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right) \quad (A28)$$

De allí que la teoría ha pasado su primer prueba de compatibilidad con la realidad.

Aunque la corriente total es cero en el equilibrio, seguimos suponiendo una actividad faradaica balanceada que puede ser expresada en términos de la corriente de intercambio, i_o , la cual es igual en magnitud a las componentes de corriente i_c o i_a , es decir:

$$i_o = nFAK^0 C_O^* e^{-\alpha n f(E_{eq}-E^{o'})} \quad (A29)$$

Si ambos lados de la Ec. A27 son elevados a la potencia $-\alpha$, obtenemos:



$$e^{-\alpha n f (E_{eq} - E^{o'})} = \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-\alpha} \quad (\text{A30})$$

Sustituyendo la Ecuación A29 en la A30 tenemos que:

$$i_o = nFAK^0 C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha} \quad (\text{A31})$$

Por lo tanto la corriente de intercambio es entonces proporcional a la constante de velocidad global, y puede generalmente ser sustituida en las ecuaciones cinéticas. Para el caso particular $C_O^* = C_R^* = C$, se tiene:

$$i_o = nFAK^0 C \quad (\text{A32})$$

Generalmente la corriente de intercambio está normalizada por unidad de área (densidad de corriente de intercambio, j_o).

A.3.2 Ecuación Corriente-Potencial

La ventaja de trabajar con i_o en vez de con K^0 , es que la corriente puede ser descrita en términos del sobrepotencial η , en vez de $E^{o'}$. Dividiendo la Ecuación A22 entre la Ecuación A31, obtenemos:

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_O(0,t)e^{-\alpha n f (E - E^{o'})}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)n f (E - E^{o'})}}{C_O^{*(1-\alpha)} C_R^{*\alpha}} \quad (\text{A33})$$

O

$$\frac{i}{i_o} = \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f (E - E^{o'})} \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^\alpha - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)n f (E - E^{o'})} \left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-(1-\alpha)} \quad (\text{A34})$$

Las relaciones $\left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^\alpha$ y $\left(\frac{C_O^*}{C_R^*} \right)^{-(1-\alpha)}$ son fácilmente evaluables a partir de las Ecuaciones A27 y A30, y por sustitución tenemos:

$$i = i_o \left\{ \frac{C_O(0,t)}{C_O^*} e^{-\alpha n f \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha)n f \eta} \right\} \quad (\text{A35})$$



Esta ecuación, conocida como la ecuación corriente-sobrepotencial, es usada frecuentemente para analizar reacciones electroquímicas. Nótese que el primer término describe la componente de corriente catódica a cualquier potencial y el segundo da cuenta de la contribución anódica.

El comportamiento predicho por la Ec. A35 muestra que la corriente total es la suma de las componentes de i_c y i_a . Para sobrepotenciales muy negativos, la componente anódica es insignificante, por lo que la corriente total será igual a la corriente catódica, así mismo, a sobrepotenciales muy positivos, la componente catódica se vuelve insignificante, por lo tanto la corriente anódica es esencialmente la misma corriente que la total. Yendo a cualquier dirección desde el E_{eq} , la magnitud de la corriente crece rápidamente debido a la predominancia del factor exponencial, pero a η extremos, la corriente se estabiliza, en estas regiones, la corriente está más limitada por la transferencia de masa que por la cinética heterogénea.

A.3.3 Formas de aproximación de la ecuación $i-\eta$

(a) Sin efectos de transferencia de masa

Si la solución se encuentra bien agitada o las corrientes se mantienen tan bajas que las concentraciones en la superficie no difieren apreciablemente de las del seno de la solución, entonces la Ec. A35 se convierte en:

$$i = i_o \{ e^{-\alpha n f \eta} - e^{(1-\alpha) n f \eta} \} \quad (\text{A36})$$

Conocida generalmente como la ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación es una buena aproximación de la Ec. A35 siempre y cuando la corriente total sea menor que un 10% de la corriente límite catódica o anódica más pequeña.

Como en este sistema no se incluyen los efectos de transferencia de masa, el sobrepotencial asociado a cualquier corriente sirve solo como una energía de activación requerida para conducir el proceso heterogéneo. Una pequeña corriente de intercambio implica una cinética más lenta y por lo tanto sobrepotenciales de activación mayores a cualquier corriente.

(b) Característica lineal a pequeños η

Para pequeños valores de x , la exponencial e^x , puede ser aproximada ha $(1 + x)$; por lo tanto para η suficientemente pequeños, la Ec. A35 puede escribirse como:



$$i = -i_o n f \eta \quad (\text{A37})$$

La cual muestra que la corriente total esta linealmente relacionada con el sobrepotencial en un rango estrecho de potenciales cercanos al E_{eq} . El término $-\frac{\eta}{i}$ tiene dimensiones de resistencia y es generalmente llamado resistencia de transferencia de carga, R_{ct} .

$$R_{ct} = \frac{RT}{F i_o} \quad (\text{A38})$$

Este parámetro puede ser evaluado directamente en algunos experimentos, y sirve como un índice de la facilidad cinética de la reacción. Para K^0 muy grandes, claramente este se aproxima a 0.

(c) Comportamiento de Tafel a η altos

Para grandes valores de η (tanto positivos como negativos), uno de los términos entre corchetes de la Ec. A36 se vuelve insignificante. Por ejemplo a sobrepotenciales muy negativos la Ec. A35 se convierte en:

$$i = i_o e^{-\alpha n f \eta} \quad (\text{A39})$$

O

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_o) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i) \quad (\text{A40})$$

Por lo tanto el tratamiento cinético descrito anteriormente deriva a una relación de la forma de Tafel, como es requerido por lo observado para las condiciones apropiadas. La constante empírica de Tafel puede ahora identificarse teóricamente como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \ln(i_o) = \frac{0.0591}{\alpha n} \ln(i_o) \quad (25^\circ \text{C}) \quad (\text{A41})$$

$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha n F} = \frac{-0.0591}{\alpha n} \quad (25^\circ \text{C}) \quad (\text{A42})$$



Se puede esperar que la forma de Tafel se mantenga siempre que la reacción inversa contribuya con menos del 1% de la corriente total.

Cuando las cinéticas al electrodo son lentas y se requieren sobrepotenciales de activación altos, se pueden apreciar buenos comportamientos de Tafel. Este punto remarca el hecho de que el comportamiento de Tafel es un indicador de cinéticas totalmente irreversibles. Los sistemas en esa categoría no permiten que circule una corriente significativa excepto a sobrepotenciales muy altos, donde el proceso faradaico es efectivamente unidireccional y por lo tanto químicamente irreversible.

Un gráfico de i vs η , conocido como gráfico de Tafel, es una herramienta útil para evaluar parámetros cinéticos. En general, hay una rama anódica con pendiente $\frac{(1-\alpha)nF}{2.3RT}$ y una rama catódica con pendiente $\frac{-\alpha nF}{2.3RT}$, ambos segmentos lineales se extrapolan e interceptan el eje en $\log(i_0)$. Los gráficos de corriente reales se desvían fuertemente de un comportamiento lineal a medida que el η se aproxima a cero, porque la reacción inversa ya no puede ser considerada como despreciable. El coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio son fácilmente estimados a partir de este tipo de gráfico.

A.3.4 Procesos multielectrónicos

En la sección anterior se discutió el modelo de Butler-Volmer para una reacción de primer orden y con transferencia de un electrón. En los sistemas reales que son más complejos, muchas de las reacciones que se llevan a cabo en el electrodo involucran una serie de pasos y estados de transición. El modelo puede ser aplicado a estos sistemas, pero es necesario hacer una diferencia entre los parámetros obtenidos experimental y teóricamente.

(a) Factor de simetría y coeficiente de transferencia

El factor de simetría (β) es un parámetro fundamental que caracteriza la cinética de la reacción de transferencia de carga. Representa el efecto del campo eléctrico sobre la energía de activación, es decir, el efecto del campo eléctrico en acelerar o retardar el proceso de transferencia de carga. El factor de simetría para una reacción de primer orden y con transferencia de un electrón, toma valores entre cero y la unidad.

Sin embargo, muchas reacciones involucran la transferencia de n electrones que se transfieren en etapas sucesivas, siendo una de estas la etapa más lenta, y la cual determina la velocidad



global de la reacción. En este caso, el coeficiente de transferencia de carga toma en cuenta no solo el efecto del campo eléctrico en la energía de activación, sino también, el número de etapas y el coeficiente estequiométrico; representa la fracción del campo eléctrico utilizado en el proceso de transferencia de carga (α) en la etapa limitante, por lo tanto este parámetro es puramente experimental y puede ser obtenido únicamente de las curvas de corriente-potencial.

La relación que pudiese existir entre α y β depende del mecanismo de reacción, en el caso particular de una reacción de primer orden con la transferencia de un electrón, ambos parámetros son el mismo, pero en el caso de reacciones más complejas, ambos parámetros difieren.

A.4 FENÓMENOS DE TRANSPORTE DE MASA

Cuando se lleva a cabo una reacción electroquímica sobre un electrodo, los reactivos son consumidos en las proximidades de la superficie del electrodo, de forma que la reacción se detendría si no interviniesen fenómenos de transporte encargados de reponer la materia consumida.

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

Existen tres formas básicas de transporte de masa:

- Migración: se produce por el movimiento de especies cargadas debido a la influencia de un campo eléctrico.
- Convección: consiste en el desplazamiento de sustancias bajo la influencia de agitación o cualquier otra forma de transporte hidrodinámico.
- Difusión: es el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico; por ejemplo un gradiente de concentración.

Estas tres formas de transporte de materia a un electrodo están expresadas en la ecuación de Nernst-Planck, que para una transferencia de masa unidireccional a lo largo del eje x , es:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\delta C_i(x)}{\delta x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\delta \phi(x)}{\delta x} + C_i V(x) \quad (\text{A43})$$

En donde el primer término corresponde a la componente difusional, el segundo a la componente por migración y el último a la componente por convección. $J_i(x)$, es el flujo de la especie i (mol $\text{seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$) a una distancia x de la superficie del electrodo, D_i , es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$), $\frac{\delta C_i(x)}{\delta x}$ es el gradiente de concentración a la distancia x , $\frac{\delta \varphi(x)}{\delta x}$ es el gradiente de potencial, z_i y C_i , son la carga y la concentración respectivamente de la especie i , y $V(x)$ la velocidad ($\text{cm} \text{seg}^{-1}$) con la que un elemento de volumen de la solución se mueve a lo largo del eje x .

La resolución rigurosa de esta ecuación no es generalmente fácil, sin embargo los sistemas electroquímicos suelen diseñarse de manera que algunos términos sean despreciables.

A.4.1 Levich (corriente difusional)

En un sistema electrodo-electrolito, las especies redox se encuentran distribuidas en dos zonas generales, la primera más próxima al electrodo conocida como la capa de difusión de Nernst y el seno de la disolución. Si las especies se encuentran fuera de la capa de difusión, la transferencia de masa se realiza mediante convección, mientras que en la región de la capa de difusión de Nernst el transporte está controlado por la difusión.

Consideremos nuevamente la reacción A10 catódica:



En el estado estacionario, la velocidad de transporte difusional y convectivo de O es igual en la superficie del electrodo, y suponiendo que se tiene la cantidad necesaria de electrolito para mitigar el efecto de migración, a un tiempo t , tenemos que:

$$D_o \frac{\delta^2 C_o(0, t)}{\delta x^2} = v_x \frac{\delta C_o(0, t)}{\delta x} \quad (\text{A44})$$

Expresión que describe el estado estacionario en un sistema difuso convectivo. En esta ecuación D_o es el coeficiente de difusión de la especie O ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$) y v_x , es la velocidad axial de la solución en la superficie del electrodo ($x=0$), la cual es aproximadamente igual a:

$$v_x = -0.510\nu^{-\frac{1}{2}} x^2 \omega^{\frac{3}{2}} + 0.333\nu^{-1} x^3 \omega^2 \quad (\text{A45})$$



En donde ν es la viscosidad cinemática en la solución ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$) y ω es la velocidad angular de rotación. El segundo término en la Ec. A45 es frecuentemente ignorado por la presencia de especies electroactivas con baja difusión.

Por otra parte, la corriente catódica asociada a la especie O que se reduce a R a cualquier tiempo, esta expresada como:

$$i = nFAD_o \frac{\delta C_o(0,t)}{\delta x} = nFAD_o \left(\frac{C_o^* - C_o^e}{\delta_n} \right) \quad (\text{A46})$$

Donde C_o^* es la concentración en el seno de la solución, C_o^e , es la concentración junto al electrodo ($x=0$) y δ_n el espesor de la capa de Nernst.

Además la capa difusa o capa de Nernst puede ser expresada como:

$$\delta_n = 0.62 \nu^{1/6} D_o^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (\text{A47})$$

Donde ν , es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$), ω es la velocidad angular de rotación (rpm), y D_o el coeficiente de difusión de la especie O ($\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$).

Esta ecuación indica que el espesor de la capa de Nernst varia con $\omega^{-1/2}$ y se vuelve casi infinita en ausencia de rotación ($\omega = 0$). El transporte a distancias menores que δ_n , es principalmente solo por difusión, mientras que más allá de δ_n domina la convección.

Cuando el sobrepotencial es muy negativo, la concentración junto al electrodo tiende a cero, por lo tanto, la corriente total obtenida (Ec. A47 con $C_o^e = 0$) corresponde a un valor límite conocido como corriente difusional, por lo que:

$$i_d = nFAD_o \left(\frac{C_o^*}{\delta_n} \right) \quad (\text{A48})$$

Donde i_d es la corriente limite difusional (A cm^{-2}).



Al sustituir la Ecuación A47 en la A48 se llega a la ecuación de Levich (Ec. A49), en la que la corriente difusional es una función de la velocidad de rotación y corresponde a un valor límite de corriente debido al transporte de masa convectivo-difusional.

$$i_d = 0.62 n A F C_O^* v^{-\frac{1}{6}} D_O^{\frac{2}{3}} \omega^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A49})$$

A veces la corriente límite difusional se expresa en la forma simplificada:

$$i_d = B \omega^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A50})$$

Donde $B = 0.62 n A F C_O^* v^{-\frac{1}{6}} D_O^{\frac{2}{3}}$

A.4.2 Koutecky-Levich

En la sección anterior, se llegó a una expresión ideal (Ec. A50) para procesos en los cuales la transferencia electrónica es rápida. Para sistemas con una transferencia lenta, la corriente en el electrodo está definida de la siguiente manera:

$$i_k = n F A k_h C_O^e \quad (\text{A51})$$

En donde k_h es la constante heterogénea de velocidad para la transferencia de un electrón (cm seg⁻¹), la cual puede ser expresada como:

$$k_h = k_0 e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} \quad (\text{A52})$$

La Ec. A51 predice que: $C_O^* \rightarrow C_O^e$ para una $k_h \rightarrow 0$ y $C_O^e \rightarrow 0$ para una $k_h \rightarrow \infty$.

Por otra parte, para las reacciones en las cuales la velocidad de transporte de masa y la velocidad de transferencia electrónica son comparables, tenemos que: $0 < C_O^e < C_O^*$, en estos casos, la corriente obtenida es descrita por un control mixto, es decir, existe una aportación debida al transporte de masa y otra debida al control cinético.

La corriente en el electrodo para muchos casos es descrita por las Ecuaciones A46 y A51, las cuales al ser combinadas y resueltas para una corriente total i generan la conocida Ecuación de Koutecky-Levich:



$$i = \frac{nFAD_0C_0^*}{\delta_n + \frac{D_0}{k_h}} \quad (\text{A53})$$

La forma funcional de la Ecuación de Koutecky-Levich está expresada como el inverso de la corriente total:

$$\frac{1}{i} = \frac{\delta_n}{nFAD_0C_0^*} + \frac{1}{nFAk_hC_0^*} \quad (\text{A54})$$

Sustituyendo la Ec. A47 en la A54 se llega a:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{0.62nFAD_0^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}C_0^*} + \frac{1}{nFAk_hC_0^*} = \frac{1}{i_d} + \frac{1}{i_k} \quad (\text{A55})$$

Por lo tanto, para reacciones catódicas regidas por un control mixto, las gráficas de $1/i$ vs $1/\omega^{\frac{1}{2}}$ para valores constantes de k_h , y a un sobrepotencial fijo, la Ecuación de Koutecky-Levich prevé líneas rectas con pendientes proporcionales a $1/n$.