



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



“ELECTRODEPOSITOS DE PLATINO A PARTIR DE UNA SAL “

TESIS PRESENTADA POR:
I.BQ. ALEJANDRA ALVAREZ LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Septiembre, 2006

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADA POR:

I.BQ. Alejandra Alvarez López

DIRIGIDA POR

Dr. Germán Orozco Gamboa

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong

Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa

Secretario

Firma

Dr. Gerardo Arriaga Hurtado

Vocal

Firma

RESUMEN

En este estudio de pulso de electrodeposición se demuestra para ser una técnica atractiva para reemplazar los métodos convencionales de reparación tipo ensambles membrana-electrodo (MEA) para celdas de combustible de hidrógeno-oxígeno.

En la primera fase de la investigación una película de platino fue electrodepositada sobre un electrodo de carbono vítreo (GC) utilizando pulsos de potencial y en estos depósitos se encontró que fueron adherentes. En la segunda fase de la investigación el platino fue electrodepositado sobre un cátodo de GC en el cual se había dispersado una mezcla de Nafion -Vulcan XC-72R por adelantado.

El electrodo catalítico de Pt-GC se comparó con un electrodo convencional de celdas de combustible hecho de E-TEK Pt/C y el comportamiento fue similar. Examinando la microscopía electrónica fue utilizada para la observación de la dispersión de las partículas de platino y los electrodos platinizados se caracterizaron por voltametría cíclica. Se cree que el platino del electrodepósito es envenenado por el azufre, un elemento que se encuentra en el carbono Vulcan XC-72R.

ABSTRACT

In this study pulse electrodeposition is demonstrated to be an attractive technique to replace conventional powder-type methods to prepare membrane-electrode assemblies (MEA) for hydrogen-oxygen fuel cells.

In the first stage of the investigation a film of platinum was electrodeposited on a glassy carbon (GC) electrode using a pulsed application of potential, and these deposits were found to be adherent. In the second stage of the research the platinum was electrodeposited on a GC cathode on which a layer of Nafion-bonded Vulcan XC-72R carbon had been dispersed in advance.

The catalytic Pt-GC electrode was compared with a conventional fuel-cell electrode made from E-TEK Pt/C, and the behaviour was similar. Scanning electron microscopy was used to investigate the dispersion of the platinum particles, and the platinized electrodes were characterised by cyclic voltammetry. The electrodeposited platinum is believed to be poisoned by sulphur, an element founded in the Vulcan XC-72R carbon.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del
Dr. Germán Orozco Gamboa.**

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a **DIOS** por permitirme vivir estos momentos de mi vida, por poner en mi camino a las personas que mas quiero y sobretodo gracias por darme la oportunidad de ser madre y formar una familia. Gracias.

A los **doctores** Luis Godinez, Leonardo Bernal, Gabriel Trejo, José de Jesús Pérez, Federico Castañeda, René Antaño, Gerardo Arriaga y Yunny Meas gracias por sus enseñanzas y ser parte de mi formación.

Al **Dr. Germán Orozco** por su apoyo y confianza, y por darme la oportunidad de formar parte de este trabajo de investigación.

A los **amigos** por regalarme su amistad y por los momentos que pasamos juntos a Ulises que lo quiero como un hermano, Edgar, Diana, Fabián, Yanely, Alondra, Pedro, Sandra, Rodo, Johan, Elena, Cuara, Carlos, Karen, Minerva, Yussef, Janet, Tere, Erika, Juan Manríquez, Citlalli, José Luis, Alejandro, Miguel, Lluvia, Juan Carlos Chacón, Alicia, Axel, Lety, Isabel, Daniel, Lourdes y Arturo.

A mi **familia** política a mis suegros Doña Chata y Don Alberto, a mis cuñados Eric y Milton, a mis concuñas Ana y Gaby y por supuesto a mis sobrinas Naysin, Yhajaira, Mildret y Anitzia que llenan de alegría esa casa. Gracias por su apoyo y confianza.

A mi **tío** Chuy a su esposa Mary a sus hijos Gise y Danet gracias por su apoyo y porque siempre han estado junto a mi. A mi **tío** Juan Carlos que mas bien es como mi hermano mayor gracias por tu apoyo y cariño te quiero mucho a ti y a tu familia Bety, Karla y Jorge.

A mis **Abuelos** aunque ya no están conmigo los tengo siempre presentes, pero especialmente a mi papá Leno ya que los años que vivimos juntos son el mayor tesoro que pudo haberme dejado.

A mis **hermanos Bere, Irma, Ana Isabel y Eduardo de Jesús** gracias por que han sido no solo hermanos sino compañeros, refugio y ejemplo. Porque juntos aprendimos a vivir, crecimos como cómplices y amigos incondicionales, porque fue lindo verlos pequeños y hoy cuando casi son adultos, cuando cada uno sigue ya su camino, solo puedo decir que no hay nada mas que me enorgullezca tanto como ustedes. Gracias por su amor y apoyo. Los quiero.

A mis **padres Eduardo Alvarez Quezada y Ma. Irma López Monge** busque las palabras con las cuales pudiera resumir estos años de sustento, de amor, confianza y protección; pero no las encontré solo puedo decirles de todo corazón muchas gracias. A mi padre por su apoyo y espíritu critico los cuales me han alentado a superarme. A mi madre porque con el amor mas tierno me diste tu vida, porque me haz enseñado a ser mujer, amiga, hija, hermana, y ahora madre, gracias por ser mi mami y por darme su amor. Los quiero mucho.

A mi **esposo Aarón** gracias por llegar a mi vida y estar a mi lado todos estos años, por tu apoyo incondicional y por estar conmigo en esta etapa de mi vida, por motivarme a seguir adelante y mas que nada por creer en mi persona. Y gracias por esta pequeña familia que hemos formado, por ser el mejor esposo y ahora el mejor padre. Esto ya te lo he dicho anteriormente pero quiero decirte una vez mas que te amo y te agradezco tantos momentos felices a tu lado.

A mi **bebe Arandy** a esta personita que ha llegado a mi vida, dándole motivo extra para ser mejor día con día, gracias por llegar a mi vida y por permitirme ser tu mama espero no defraudarte. Eres una personita tan pequeña pero que llena mi vida de alegría con tan solo una sonrisa. Te amo bebe.

ALEJANDRA

ÍNDICE

Justificación	i
Referencias	iii
Hipótesis	iv
Objetivos	v

Capítulo I

Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2. Fuentes alternas de energía renovables.....	2
1.2.1. Energía Eólica.....	2
1.2.2. Energía Solar.....	3
1.2.3. Energía Hidráulica.....	3
1.2.4. Celdas de Combustible de Hidrógeno.....	4
1.3. Hidrógeno como combustible.....	4
1.4. Principales tipos de celdas de combustible.....	4
Referencias.....	6

Capítulo II

Revisión Bibliográfica	7
2.1 Generalidades de la celda de combustible tipo PEM.....	7
2.1.1. Operación de la celda de combustible tipo PEM.....	7
2.1.2. Elementos de una celda de combustible tipo PEM.....	8
2.1.2.1. Ensamble Membrana – Electrodo.....	9
2.1.2.2. Platos Bipolares y Distribuidores de Flujo.....	12
2.1.2.3. Empaques.....	13
2.1.2.4. Cabezales.....	13
2.1.2.5. Sistema de Cerrado.....	13
2.2. Evaluación de las celdas de combustible.....	13
2.3 Electrodo de disco rotatorio.....	16
2.3.1. Estudios de EDR de la Reacción de Reducción de Oxígeno.....	19
2.3.2. Parámetros electrocinéticos para las reacciones electroquímicas.....	20
Referencias.....	23

Capítulo III

Desarrollo Experimental	25
3.1. Caracterización Electroquímica.....	25
3.1.1. Preparación de las disoluciones.....	25
3.1.2. Celda electroquímica.	25
3.1.3. Preparación de los electrodos.....	26
3.1.3.1. Carbono vítreo.	26
3.1.3.2. Mezcla (Carbono vulcan + Nafion) soportado en carbono vítreo.	26
3.1.3.3. Mezcla (Carbono vulcan + Nafion) soportado en tela de carbón.	27
3.1.4. Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometria.	28
3.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido.....	29
3.1.6. Electrodo de Disco Rotatorio.....	29

Capítulo IV

Resultados y Discusión	31
4.1. Resultados y Discusión.....	31
4.2. Evaluación del carbono vítreo en H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con N ₂	31
4.2.1 Estudio del depósito de Pt por Voltamperometría Cíclica.	32
4.2.2. Estudios por Cronoamperometría del electrodepósito de Pt.....	34
4.2.3. Calculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.	39
4.2.4. Morfología de los depósitos de Pt.....	40
4.3. Estudio del electrodepósito de Pt en la mezcla nafion + carbono vulcan soportado en carbono vítreo.	43
4.3.1. Estudio mediante la técnica de voltamperometría cíclica del depósito de Pt sobre la mezcla nafion + carbono vulcan soportada en carbono vítreo.	44
4.3.2. Estudio del electrodepósito de Pt por Cronoamperometría.....	46
4.3.3. Calculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.	48
4.3.4. Morfología de los depósitos de Pt.....	49
4.4. Estudio del depósito de Pt en la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en tela de carbón.	51
4.4.1. Estudio del depósito de Pt por Cronoamperometría.	52
4.4.2. Calculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.	54
4.4.3. Morfología de los depósitos de Pt.....	55
4.5. Estudio del depósito de Pt por la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio.....	58
4.5.1. Curvas corriente-potencial para la reacción de reducción de oxígeno.....	58
4.5.2. Pendientes de Koutecky – Levich.	60
4.5.3. Gráficos de Tafel.....	62
Referencias.....	65

Capítulo V

Conclusiones	66
5.1 Conclusiones.....	66
Anexos	I
Anexo I. Técnicas Electroquímicas	I
Voltamperometría Cíclica	I
Cronoamperometría	II
Anexo II. Descripción Electroquímica del Pt en H₂SO₄	III
Anexo III. Cronoamperometrías	V
Carbono Vítreo	V
Mezcla Nafion + Carbon Vulcan soportado en Carbono Vítreo.....	VI
Mezcla Nafion + Carbon Vulcan soportado en Tela de Carbono	VII
Anexo IV. Calculo del área real del electrodo de Pt policristalino	X
Anexo V. Calculo del diametro de la particula por el método de S.D. Thompson. XIII	

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I

Introducción	1
--------------------	---

Tabla 1.1 Características de la tecnología de celdas de combustible.	5
---	---

Capítulo III

Desarrollo Experimental	25
-------------------------------	----

Tabla 4.1 Área electroactiva	40
------------------------------------	----

Tabla 4.2 Factor de rugosidad	40
-------------------------------------	----

Tabla 4.3 Tamaño de partícula	40
-------------------------------------	----

Tabla 4.4 Área electroactiva	48
------------------------------------	----

Tabla 4.5 Factor de rugosidad	49
-------------------------------------	----

Tabla 4.6 Tamaño de Partícula	49
-------------------------------------	----

Tabla 4.7 Área electroactiva	55
------------------------------------	----

Tabla 4.8 Factor de rugosidad	55
-------------------------------------	----

Tabla 4.9 Tamaño de partícula	55
-------------------------------------	----

Tabla 4.10 Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO de los materiales de referencia, en H ₂ SO ₄ 0.5 m saturado con O ₂	63
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo II

Revisión Bibliográfica..... 7

Figura 2.1 Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM)	8
Figura 2.2 Componentes principales de una celda de combustible tipo PEM.....	9
Figura 2.3 Ensamble membrana electrodo	10
Figura 2.4 Estructura del electrolito polimérico de Nafión	10
Figura 2.5 Esquema del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se observa la distribución de las tres fases	12
Figura 2.6 Curva de polarización de una celda de combustible, mostrando las tres regiones características	14
Figura 2.7 Grafico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O + e^- \rightarrow R$	22

Capítulo III

Desarrollo Experimental..... 25

Figura 3.1 Esquema general de una celda electroquímica con tres electrodos	26
Figura 3.2 Esquema del teflonizado de la tela de carbón	27
Figura 3.3 Airbrush Badger modelo 150	28

Capítulo IV

Resultados y Discusión..... 31

Figura 4.1 Voltamperograma cíclico del carbono vítreo en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.....	32
Figura 4.2 Voltamperogramas cíclicos de los depósitos de la sal de platino soportados en carbono vítreo a una velocidad de 20 mV/s.	33
Figura 4.3 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s.....	33
Figura 4.4 I vs t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M, aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.....	35
Figura 4.5 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino con una concentración de 10^{-1} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s	36

Figura 4.6 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino con una concentracion de 10^{-2} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s	38
Figura 4.7 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino con una concentracion de 10^{-3} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s.	39
Figura 4.8 Micrografías obtenidas por SEM del depósito de Pt a partir de la sal a diferentes concentraciones sobre carbono vítreo.	41
Figura 4.9 Microanálisis para el depósito de Pt a partir de la disolución de sal de Pt sobre carbono vítreo.	43
Figura 4.10 Voltamperograma cíclico de la mezcla nafion/vulcan soportado en carbono vítreo en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s	44
Figura 4.11 Voltamperogramas cíclicos de los depositos de la sal de platino en la mezcla nafion/carbono vulcan soportados en carbono vítreo a una velocidad de 20 mV/s	45
Figura 4.12 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino en la mezcla nafion/vulcan soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s	45
Figura 4.13 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-1} M, de la mezcla nafion/carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s	46
Figura 4.14 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-2} M, de la mezcla de (nafion+carbono vulcan) soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s	47
Figura 4.15 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-3} M, de la mezcla de (nafion+carbono vulcan) soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s	48
Figura 4.16 Micrografías obtenidas por SEM del deposito de Pt a partir de la sal a diferentes concentraciones, sobre la mezcla (nafion+carbono vulcan) soportado en carbono vítreo.	50
Figura 4.17 Microanálisis para el deposito de Pt obtenido a partir de la disolución de sal de Pt a diferentes concentraciones sobre la mezcla (nafion+carbono vulcan) soportado en carbono vítreo	51
Figura 4.18 Voltamperograma cíclico de la mezcla (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s	52
Figura 4.19 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-1} M, de la mezcla de (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s.....	53

Figura 4.20 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-2} M, de la mezcla de (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s.....	53
Figura 4.21 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depositos de la sal de platino a una concentración de 10^{-3} M, de la mezcla de (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido 20 mV/s.....	54
Figura 4.22 Micrografías obtenidas por SEM de la tela de carbón, tela de carbón+teflón+carbono vulcán y tela de carbón teflonizada + nafión + carbono vulcan..	56
Figura 4.23 Microanálisis de la de tela de carbón, tela de carbón+teflón+carbono vulcán y tela de carbón teflonizada + nafión + carbono vulcan.....	57
Figura 4.24 Micrografía obtenida por SEM del deposito de Pt a partir de la sal a $20\ \mu m$, sobre la mezcla (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón con una concentración de 10^{-1} M y con un tiempo de 300 ms.....	57
Figura 4.25 Microanálisis del depósito de Pt obtenido a partir de la disolución de sal de Pt sobre la mezcla (nafion+carbono vulcan) soportado en tela de carbón con una concentración de 10^{-1} M y con un tiempo de 300 ms.....	58
Figura 4.26 Curvas corriente-potencial de Pt/carbono vulcan al 20% en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de 5mV/s	59
Figura 4.27 Curvas corriente-potencial del depósito de Pt obtenido a partir de ka sl a una concentración de 10^{-1} M en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a una velocidad de barrido de 5mV/s.....	60
Figura 4.28 Grafico de Koutecky-Levich de Pt/carbono vulcan al 20% en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de 5mV/s; mostrnado una ligera linealidad de i^{-1} vs. $\omega^{1/2}$	61
Figura 4.29 Grafico de Koutecky-Levich del deposito de Pt obtenido a partir de la sal a una concentración de 10^{-1} M en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de 5mV/s; presenta una ligera linealidad en el intervalo de potencial de 0.47 a 0.6 V/NHE..	61
Figura 4.30 Grafico de Tafel de Pt/vulcan al 20% y mostrando la linealizacion a bajos sobrepotenciales para la RRO, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2	62
Figura 4.30 Grafico de Tafel del deposito de Pt obtenido a partir de la sal con una concentración de 10^{-1} M, mostrando la linealización a bajos sobrepotenciales para la RRO en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2	63

Anexos |

Anexo I. Tecnicas Electroquimicas |

Figura I.1. (a) Perturbación aplicada y (b) respuesta de la corriente en función del potencial.....	
---	--

Figura I.2. (a) Perturbación aplicada y (b) respuesta de la corriente en función del tiempo. II

Anexo II. Descripción Electroquímica del Pt en H₂SO₄ III

Figura II.1. I vs. E del electrodo de Pt en H₂SO₄ con una velocidad de barrido de 50mV/s. IV

Anexo III. Cronoamperometrías V

Figura III.1. I vs. t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻¹ M, aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos. V

Figura III.2. I vs. t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻² M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos. V

Figura III.3. I vs. t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻³ M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos VI

Figura III.4. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻¹ M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs. NHE a diferentes tiempos. VI

Figura III.5. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻² M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs. NHE a diferentes tiempos VII

Figura III.6. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻³ M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs. NHE a diferentes tiempos VII

Figura III.7. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻¹ M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos VIII

Figura III.8. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻² M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos. VIII

Figura III.9. I vs. t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10⁻³ M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs. NHE a diferentes tiempos IX

Anexo IV. Calculo del área real del electrodo de Pt policristalino X

Figura IV. 1. Extrapolación en los voltamperogramas para la obtención del área bajo la curva XI

JUSTIFICACIÓN

Justificación.

Las celdas de combustible de membrana polimérica (PEMFC), también llamadas celdas de combustible de intercambio protónico (PEM), son el relevo tecnológico más importante para la producción de electricidad descentralizada con bajo impacto ambiental. Debido a la naturaleza electroquímica de las celdas de combustible se considera que el CIDETEQ puede ser uno de los principales productores y proveedores de esta tecnología en México.

Las PEMFC resultan costosas por el uso de Platino como electrocatalizador, por los materiales de la membrana polimérica, y materiales de los platos bipolares (bps). El electrocatalizador más frecuentemente empleado para PEMFC, es el Pt soportado en carbono. Para la utilización, eficiente de Pt es necesario que exista contacto con el electrocatalizador, el carbono y el electrolito, es llamada zona de reacción de tres fases, en la cual los reactivos gaseosos, deben llegar a esta zona para que se lleve a cabo la reacción electroquímica de interés. Esta zona se encuentra en el ensamble ánodo-membrana-cátodo (MEA por sus siglas en inglés) y de su elaboración depende mayoritariamente el desempeño de la misma. Los métodos típicos para la obtención de los ensambles membrana/electrodo son los de pintado e impresión por aspersión. Otro método muy eficiente para la elaboración de MEA es el electrodeposición del electrocatalizador sobre la superficie de la mezcla de Nafion con carbono. Con relación a la preparación de ensambles membrana electrodo (MEA) por el método de electrodeposición, Lister ^[1] reseña varios métodos de preparación y se puede concluir que uno de los mejores métodos consiste en electrodepositar el electrocatalizador sobre la mezcla nafion carbono (vulcan), ya que por otros métodos al preparar un electrodo de difusión de gas, no todo el Pt es utilizado en la zona de tres fases. Por lo anterior en el método de electrodeposición tiene como objetivo depositar el electrocatalizador solo en la zona donde se tengan el acceso a las tres fases, y de esta manera lograr una eficiencia en la dispersión del electrocatalizador.

Lister presenta un buen resumen de los estudios realizados sobre la metodología de electrodeposición hasta el año 2001 y destaca el trabajo de Reddy ^[2], quién con este método produjo electrodos con cargas del platino de 0.05 mg/cm², lo cual es un nivel

muy aceptable, ya que otros métodos producían electrodos con 0.5 mg/cm^2 de carga Pt. Usando esta metodología es posible obtener bajas cargas de Pt, como por ejemplo 0.0073 mg/cm^2 para el ánodo y 4 mg/cm^2 para el cátodo [3].

Kim [4] indica que existen muchas variables a optimizar cuando el electrodepósito es desarrollado mediante pulsos, sin embargo sus electrodos tienen un excelente desempeño. Se espera que el pulso inicial a un potencial permita la formación de núcleos los cuales crecerán en otro pulso a otro potencial, además esta técnica es prometedora para la formación de nanopartículas.

En la mayoría de estudios [4,5,6,7,8] el medio de electrodepósito consiste en una disolución acuosa de H_2PtCl_6 , lo cual puede afectar la capacidad de electrocatálisis de Pt por envenenamiento de Cl^- [9]. Por lo tanto la efectividad del método depende también del baño de electrodepósito, por ejemplo Thompson [10] estudió el electrodepósito de Platino de disoluciones de $\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}$ observando que sus depósitos se contaminaban por sulfitos.

Con base en la información anterior se decidió explorar electrodepósitos con base en el compuesto Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato, debido a que Rodríguez [11] observó buenos rendimientos en los depósitos que realizó en este medio para depositar Pt sobre Ti.

Referencias

- 1.- Litster S; McLean G, PEM Fuel Cell Electrodes, *J. Power Sources* 130 (2004), 61–76.
- 2.- N.R.K. Vilambi Reddy, E.B. Anderson, E.J. Taylor, High utilization supported catalytic metal-containing gas-diffusion electrode, process for making it, and cells utilizing it, US Pat. No. 5, 084, 144 (1992).
- 3.- G.D. Stäb, P. Urban, Process for the manufacture of an electrode for a solid polymer fuel cell, US Pat. No. 6, 258, 239 (2001).
- 4.- Hansung Kim, Nalini P. Subramanian, Branko N. Popov, Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition, *J. Power Sources* 138 (2004), 14–24.
- 5.- F. Gloaguen, J.M. Leger, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates, *J. Electrochem. Soc.* 27 (1997), 1052–1060.
- 6.- Natter, Harald; Hempelmann, Rolf, Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods, *Electrochim. Acta* 49 (2003) 51-61.
- 7.- K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee, Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition, *J. Power Sources* 75 (1998), 230–235.
- 8.- Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun, Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta* 50 (2003), 2279.
- 9.- L. Yépez, A. Alatorre, G. Orozco, Efecto de los iones cloruros en la determinación del área real superficial de un electrodo de Pt policristalino, tesis en trámite (2006).
- 10.- S. D. Thompson, L. R Jordan, A. K. Shukla, M. Forsyth, Platinum electrodeposition from $H_3Pt(SO_3)_2OH$ solutions, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001), 61-70.
- 11.- Rodríguez Morales L. T. Desarrollo de recubrimientos electrocatalíticos de Pt sobre sustratos de titanio. Tesis, Instituto Tecnológico de Celaya, México 1999.

HIPÓTESIS

Hipótesis.

Es posible depositar Pt, sobre sustratos de carbono a partir de la sal Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato ($H_2Pt(NO_2)_2(SO_4)$).

El método de electrodeposito permitirá que el electrocatalizador solamente se encuentre en la zona de tres fases (membrana-nafion-carbono vulcan), donde los iones y los electrones tienen acceso; por lo tanto el electrocatalizador estará colocado en los sitios donde puedan reaccionar el hidrógeno y el oxígeno.

OBJETIVOS

Objetivos.

General

Estudiar la incorporación de Platino en electrodos de carbono mediante el método de electrodeposición para la producción de partículas dispersas.

Específicos

- Encontrar los parámetros para la obtención de los electrodepositos de una sal de Pt sobre carbono vítreo.
- Obtener los electrodepositos de Pt sobre una mezcla de Nafion + Carbono Vulcan XC – 72 soportado en carbono vítreo.
- Obtener los electrodepositos de Pt sobre una mezcla de Nafion + Carbono Vulcan XC – 72 soportado en tela de carbón.
- Estudiar la respuesta de los electrodepositos obtenidos, para la reducción de oxígeno por la técnica de disco rotatorio.

CAPITULO I

INTRODUCCION

1.1 Introducción.

El modelo energético mundial está tomando un nuevo rumbo debido fundamentalmente a la crisis existente en el mercado del petróleo. Los combustibles fósiles suponen una fuente agotable de recursos además de un alto grado de contaminación atmosférica. Expertos del Worldwatch Institut han elaborado diversas recomendaciones para frenar el cambio climático: usar combustibles con menos carbono (como el caso del gas natural), mejorar la intensidad energética, aumentar las fuentes de energía renovables e impulsar las pilas de combustible como sistema energético del futuro^[1].

Las celdas de combustible presentan un amplio espectro de aplicaciones en campo de gran actividad económica, como son la generación de energía eléctrica estacionaria, y su aplicación para la propulsión de automóviles, lo que explica el gran interés de los sectores de automatización, eléctrico y gas en el ámbito de la investigación, desarrollo y financiación de trabajos de esta tecnología. Las principales ventajas de estos sistemas son la alta eficiencia en la producción de electricidad, el bajo impacto ambiental, ausencia de ruidos, modularidad, flexibilidad y cortos tiempos de montaje debido a que se fabrican módulos de no muy alta potencia, fácilmente ensamblables para adaptarse a las necesidades sin perder rendimiento^[2].

Las celdas de combustible han generado una gran expectación entre científicos y empresarios por su potencial de ausencia de emisiones de dióxido de carbono (CO₂), y la revolución que supondría esta tecnología para la economía global. Sin embargo, los automóviles con celdas de combustible todavía no se están comercializando en gran escala; fundamentalmente por el alto costo de estos vehículos^[1].

El interés en la aplicación de las celdas de combustible para la generación de energía en vehículos eléctricos esta motivado por las varias ventajas que ofrecen las celdas en comparación con las maquinas térmicas convencionales:

- I. Emisión de cero contaminantes
- II. Altas eficiencias en la utilización del combustible
- III. Funcionamiento silencioso

IV. Admisión de diversos combustibles

V. Altas densidades energéticas

Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico utilizan un electrolito formado por una red de polímero que esta unida a grupos funcionales capaces de intercambiar iones. En general el electrolito es un ácido con un grupo sulfónico incorporado en la matriz, que es capaz de transportar iones H^+ , mientras que el anión es inmovilizado por la estructura del polímero.

Las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico tienen la ventaja de que son más simples y compactas que otros tipos de celdas, y además no necesitan reservas de electrolito ni recirculación. Esta celda de combustible opera a bajas temperaturas permitiendo rápidos arranques y respuestas inmediatas a los cambios en la demanda de potencia; debido a la naturaleza intrínseca de los materiales usados, es posible su funcionamiento a una temperatura de $80^{\circ}C$ ^[2].

1.2. Fuentes alternas de energía renovables.

Las energías renovables son aquellas que llegan en forma continua a la tierra y que a escalas de tiempo humano parecen ser inagotables. En la actualidad se enfocan principalmente a cuatro fuentes de energía: la energía eólica, energía solar, la energía hidráulica y la que genera el hidrógeno; cada una de estas ha desarrollado tecnologías propias y algunas de ellas ya se encuentran disponibles comercialmente.

1.2.1. Energía Eólica.

Esta energía es producida por los vientos generados en la atmósfera terrestre. Se puede transformar en energía eléctrica mediante el uso de turbinas eólicas que basan su funcionamiento en el giro de aspas movidas por los vientos. La energía eólica se trata de un tipo de energía limpia, sin embargo presenta dificultades, pues no existen en la naturaleza flujos de aire constantes en le tiempo. Este tipo de energía puede ser de gran utilidad en regiones aisladas, de difícil acceso, con necesidades de energía eléctrica, y cuyos vientos son apreciables en el transcurso del año.

1.2.2. Energía Solar.

Es el recurso energético más abundante del planeta, el flujo solar puede ser utilizado para suministrar calefacción, agua caliente o electricidad. Para ello existen tres modalidades de aprovechamiento:

1. La arquitectura solar pasiva: que aprovecha al máximo la luz natural, valiéndose de la estructura y los materiales de edificación para capturar, almacenar y distribuir el calor y la luz.
2. Los sistemas solares activos: que se valen de bombas o ventiladores para transportar el calor desde el punto de captación, hasta el lugar donde se precisa calor o agua caliente.
3. Celdas fotovoltaicas: que aprovechan la inestabilidad electrónica de elementos como el silicio, para provocar con el aporte de la luz solar una corriente eléctrica capaz de ser almacenada.

La energía que suministra el sol es ilimitada, inagotable y parece muy limpia; aunque no se han investigado las repercusiones medioambientales que pueden surgir en la fabricación de los elementos fotovoltaicos, su impacto sobre el medio, evidentemente, es positivo.

1.2.3. Energía Hidráulica.

Es aquella energía obtenida principalmente de las corrientes de agua de los ríos. Constituye un sistema energético de los denominados renovables, pero merece estar en un grupo intermedio, a medio camino entre las energías limpias y las contaminantes. Ello es debido al elevado impacto ambiental y humano que causan las presas y embalses. Las centrales con presa de almacenamiento de agua generan una mayor potencia constante, que puede distribuirse día a día con regularidad.

1.2.4. Celdas de Combustible de Hidrógeno.

Las celdas de combustible de hidrógeno, son una tecnología de energía limpia que ofrece una alternativa cada vez mas atractiva, para la energía eléctrica, y para reemplazar el motor de combustión interna en los automóviles con una eficiencia aproximadamente tres veces mayor. Los expertos consideran que el hidrógeno es el reemplazo más viable del petróleo^[3,4].

1.3. Hidrógeno como combustible.

El hidrógeno, como vector energético, se presenta como uno de los candidatos ideales con múltiples aplicaciones: empleo en equipos de combustión para generación combinada de calor y electricidad, utilización en pilas de combustible para propulsión eléctrica en transporte, generación de electricidad. La utilización del hidrógeno como carburante representa grandes ventajas: es una fuente abundante y tras su combustión solamente se produce calor y vapor de agua. Consecuentemente estaríamos ante un sistema limpio y silencioso.

El hidrógeno a pesar de ser el elemento más abundante en el universo, no constituye directamente un combustible aprovechable, y por lo tanto, no es una fuente de energía, sino un vector energético; Aunque el hidrógeno no constituye un recurso renovable, este puede producirse mediante energía solar, eólica o hidráulica como fuentes de electricidad, aunque hoy en día aproximadamente el 95% se obtiene a partir de combustibles fósiles.

Las principales ventajas del hidrógeno frente a otros combustibles fósiles; es la alta densidad energética, bajo peso de combustible en los tanques de almacenamiento, alta disponibilidad, se produce a partir de distintas materias primas, elemento estable y no corrosivo y combustible limpio^[1].

1.4. Principales tipos de celdas de combustible.

Existen diversos tipos de celdas de combustible, clasificadas de acuerdo con el electrolito empleado y su temperatura de trabajo, y que se reúnen de forma resumida en la Tabla 1.1. La mas adecuada para su aplicación eléctrica en vehículos son las celdas de electrolito polimérico, también conocidas como de membrana intercambiadora de protones (PEM según sus siglas en ingles). Como su

nombre lo indica, el electrolito de estas celdas poliméricas, esta constituido por una membrana de un polímero especial, conductor de protones(H⁺).

Tabla 1.1 Características de la tecnología de celdas de combustible.

Celda de combustible	Electrolito	Temperatura	Combustible	Aplicaciones	Ventaja	Desventajas
Membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	Nafion	60–100 °C	H ₂	Transporte, equipos portátiles y electricidad	Baja temperatura, arranque rápido, electrolito sólido (reduce corrosión y fugas).	La baja temperatura requiere catalizadores caros y H ₂ puro
Alcalinas (AFC)	KOH(aq.)	90-100°C	H ₂	Militares y espaciales	Mejores prestaciones de corriente debido a su rápida reacción catódica.	Requiere eliminar el CO ₂ de aire y combustible.
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos Li,Na,K	600-1000°C	H ₂	Electricidad	Ventaja derivada de las altas temperaturas.	Las altas temperaturas aumentan la corrosión y ruptura de componentes.
Óxidos Sólido (SOFC)	(Zr,Y) O ₂	800-1000°C	H ₂	Electricidad	Ventajas derivadas de las altas temperaturas. El electrolito sólido reduce corrosión, fugas, etc.	Las altas temperaturas facilitan la ruptura de los componentes (sellos)

Del conjunto anteriormente mencionado de celdas de combustible, las celdas de membrana de intercambio protónico, tienen mayor densidad de potencia que todas las celdas de combustible, y trabajan a bajas temperaturas, por lo tanto resultan las mas atractivas para desarrollar [5,6].

Referencias

1. Pilas de Combustible de Hidrógeno, disponible en: www.tecnociencia.com, consultada en septiembre 2005.
2. J.A. López Sastres, J. Israel Díaz García, C. Romero-Ávila García, "La pila de combustible", Universidad de Valladolid, 2004.
3. Fuentes de Energía, Comisión Ecuatoriana de Energía Atómica, [www. Ecunuclear.gob.ec](http://www.Ecunuclear.gob.ec).
4. Fuentes Renovables de Energía Primaria, Comisión Nacional del Ahorro de Energía, [www. conae.gob.mx](http://www.conae.gob.mx).
5. Pilas de combustible, Energía sin humos, Pedro Gómez Romero, www.cienciateca.com
6. J. Larminie, A Dicks, 'Fuel Cell Systems Explained', John Wiley & Sons, Ltd. Inglaterra 2001.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades de la celda de combustible tipo PEM.

Es esta parte se estudia de manera particular las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC; por sus siglas en inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell): Los conceptos elementales de este tipo de celdas se presentan a continuación.

2.1.1. Operación de la celda de combustible tipo PEM.

La celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), esta constituida básicamente por dos electrodos (cátodo y ánodo) y un electrolito sólido (polímero) que se encuentra entre ambos electrodos. La operación esencial de una celda de combustible tipo PEM, se muestra en la Figura 2.1, el hidrógeno fluye hacia el ánodo donde un electrocatalizador como el platino facilita su conversión en electrones y protones (H^+). Estos últimos atraviesan la membrana electrolítica hacia el cátodo, pero los electrones al no poder atravesar el electrolito sólido salen por los colectores de corriente hacia el cátodo generando la corriente eléctrica en donde reaccionan con el oxígeno y los protones para producir agua y calor como únicos productos. También se muestra en la Figura 2.1. las reacciones en los electrodos, en el ánodo el hidrógeno se oxida generando protones (H^+) y electrones (e^-), (R_A); y en el cátodo el oxígeno se combina con H^+ y e^- reduciéndose a H_2O , (R_C). Por lo tanto, la reacción global produce energía eléctrica y genera agua; además se obtiene calor como producto secundario de estas reacciones.

De esta manera, la celda de combustible tipo PEM funcionará hasta que se dejen de abastecer los reactivos H_2 y O_2 , y continuara operando indefinidamente, la única limitación radica en la durabilidad de los materiales que constituyen los electrodos y el polímero. Así una PEMFC es un convertidor energético, que transforma energía química en energía eléctrica directamente, sin la mediación de partes mecánicas. Esta transformación es por lo tanto, más eficiente, silenciosa y no contaminante^[1,2].

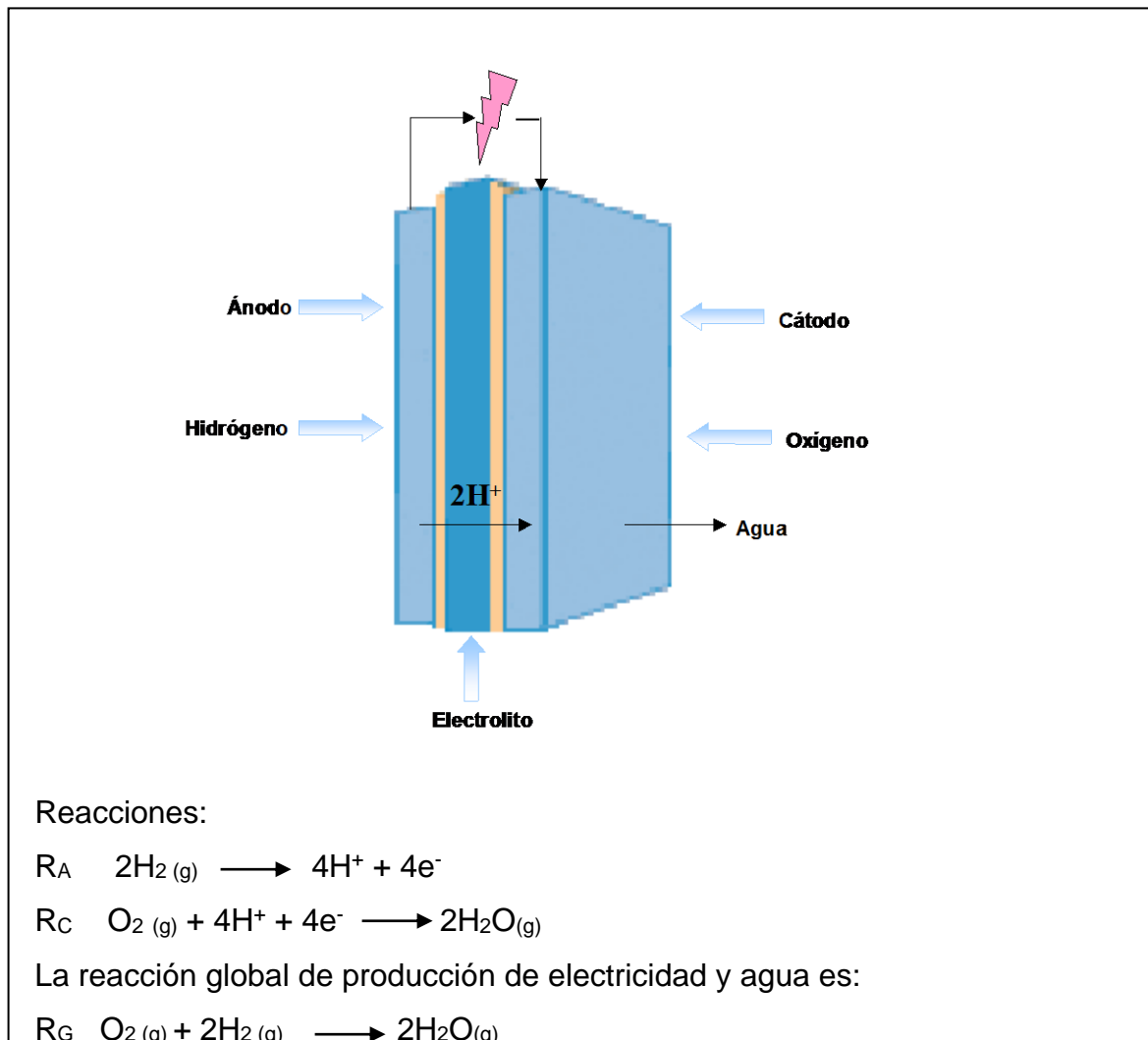


Figura 2.1 Celda de Combustible de membrana de intercambio protónico(PEM).

2.1.2. Elementos de una celda de combustible tipo PEM.

Los electrodos anódicos y catódicos de la celda combustible son de difusión gaseosa. Estos electrodos están constituidos por un soporte (Papel o Tela de Carbono), una capa de difusión (Carbono + Nafión), y una capa electrocatalítica (Carbono + Nafión + electrocatalizador). Estos electrodos se unen en un paquete ánodo – membrana – cátodo, llamado comúnmente MEA (Membrane–Electrode– Assembly). La MEA se empareda entre dos placas colectoras de corriente (flujos de H₂ u O₂), llamados platos bipolares. La función principal de estos platos bipolares es conectar eléctricamente en serie las celdas elementales, e integrar un circuito de enfriamiento; este

emparedamiento de la MEA se llama monocelda. En la Figura 2.2. se muestran los componentes principales de una celda de combustible tipo PEM.

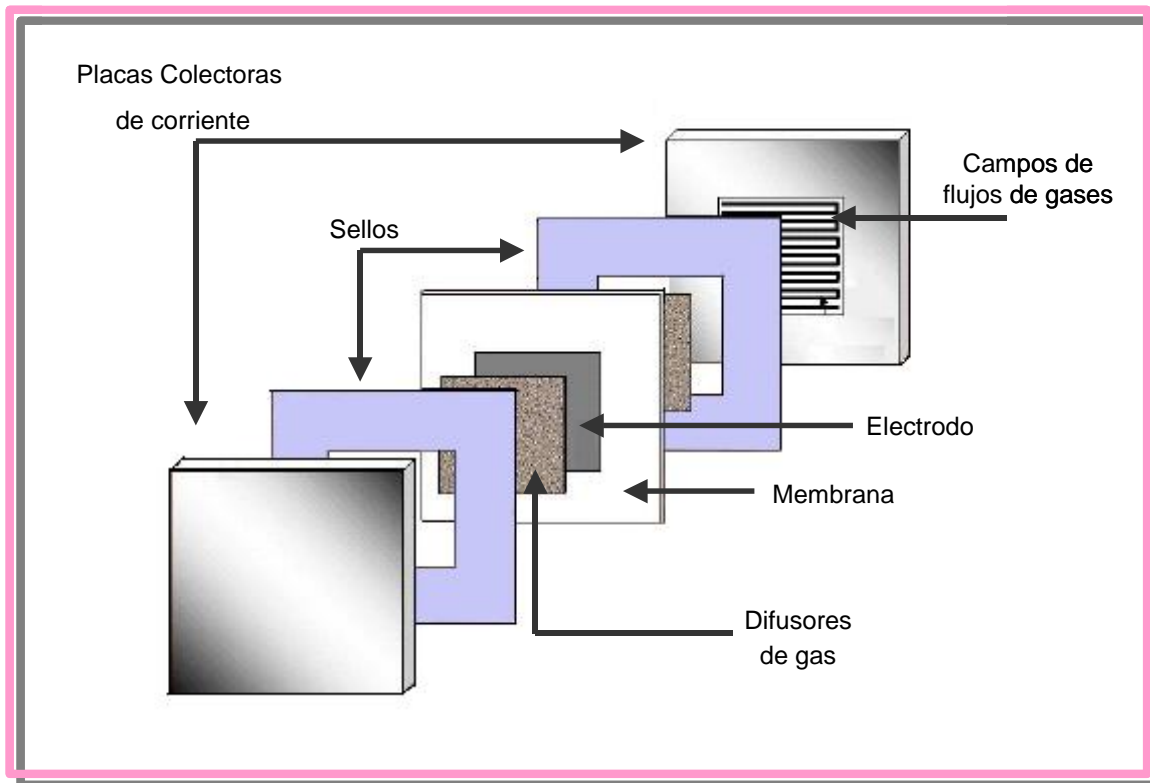


Figura 2.2. Componentes principales de una celda tipo de combustible tipo PEM.

2.1.2.1. Ensamble Membrana – Electrodo.

La combinación del conjunto ánodo / membrana / cátodo se denomina MEA por sus siglas en inglés “Membrane Electrode Assembly”, consiste en una capa electrocatalítica dispersa y una capa difusora de gases a cada lado de la membrana; este componente es el corazón de una celda tipo PEM ya que es básicamente la celda electroquímica y por lo tanto el sitio donde el combustible es transformado en electricidad, véase Figura 2.3. A continuación se detallan cada uno de estos elementos^[3].

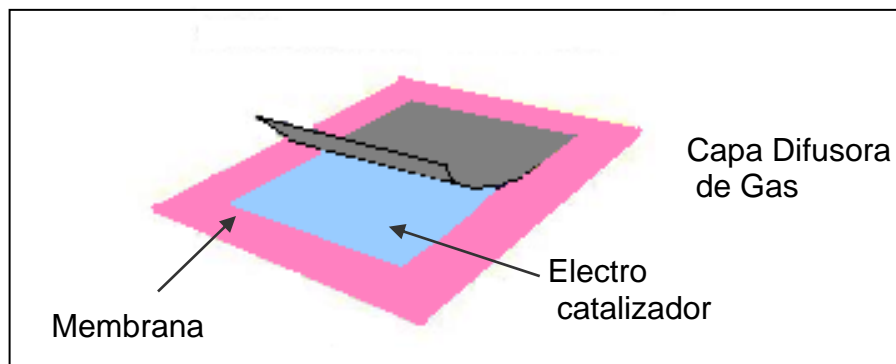


Figura 2.3 Ensamble membrana - electrodo.

❖ **Membrana.**

Las celdas de combustible tipo PEM utilizan un polímero conductor de iones protónicos. Actualmente el polímero más utilizado para el desarrollo de este tipo de celdas es el Nafion; este polímero consiste básicamente de un esqueleto de fluorohidrocarburos, al cual se han ligado químicamente grupos sulfónicos ácidos; En la figura 2.4. se muestra una parte de la estructura del polímero de Nafion. Es precisamente la estructura de este material la que le otorga dos importantes características para la operación en la PEMFC: una es la conductividad protónica alta, que le permite completar la función electroquímica en la celda; la otra es su integridad mecánica, para mantener los gases separados. Comercialmente hay varios materiales de este tipo fabricados por DuPont que están basados en el politetrafluoruro de etileno (PTFE; [polytetrafluoroethylene]), Asahi Chemicals (Aciplex), Asahi Glass (Flemion), Gore y Aventis, entre otras^[4,5].

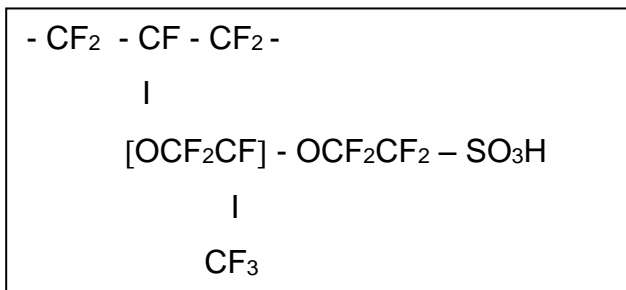


Figura 2.4. Estructura del electrolito polimérico de Nafion (DuPont).

❖ **Electrodos.**

Los electrodos son los sitios de las reacciones electroquímicas (oxidación del combustible en el ánodo y reducción del oxidante en el cátodo) para la conversión de energía. Los reactivos para las celdas de combustible tipo PEM son generalmente gaseosos, por lo que el progreso significativo de la tecnología de celdas de combustible, ha sido el desarrollo de electrodos porosos de difusión de gas. La función principal de un electrodo poroso de difusión de gas, es proveer un área de reacción grande, con un mínimo impedimento de transporte de masa para el acceso de reactivos y remoción de productos^[6].

En un electrodo poroso de difusión de gas, la zona de contacto donde el electrocatalizador, el carbono y el electrolito se unen, es llamada zona de reacción de las tres fases, en la cual los reactivos gaseosos, deben llegar a esta zona para que se lleve a cabo la reacción electroquímica de interés; una forma practica de incrementar la densidad de corriente limite es el uso de estos electrodos porosos.

En la Figura 2.5. se muestra un esquema representativo del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se presenta la zona de reacción de tres fases, que en este caso es la distribución del electrocatalizador, del carbono y del Nafion. Además, debe existir una intima interacción entre electrocatalizador-carbono-Nafion, y el reactivo gaseoso (O_2) para que se lleve a cabo la reacción de reducción de oxígeno molecular. De esta manera, el platino (electrocatalizador) representado por “círculos blancos”, que aparentemente esta formado una de las tres fases, no se encuentra unido a las otras dos (carbono-Nafion) sino únicamente a una fase, por lo que en la Figura 2.5. se le denomina como platino inutilizable; y el platino representado por “círculos rojos”, se encuentra unido a las otras dos fases, por lo que se le conoce como platino activo^[7,8].

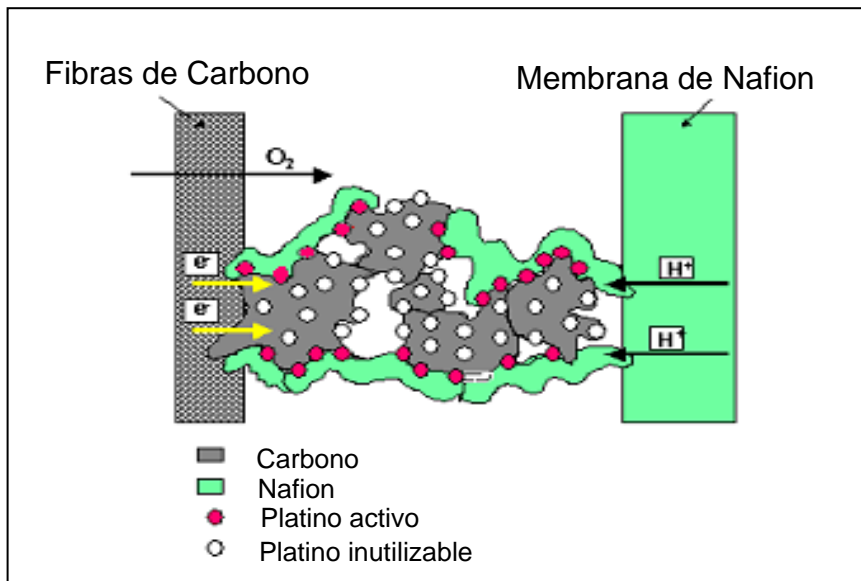


Figura 2.5. Esquema del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se observa la distribución de las tres fases.

❖ Difusores de gas.

Los difusores de gas deben de ser de un material lo suficientemente poroso, teflonizados y con conductividad eléctrica. La porosidad mejora la eficiencia del sistema permitiendo un acceso uniforme y directo de los gases. Los materiales más comunes para emplearse como difusores son de tela o papel de carbono^[9].

2.1.2.2. Platos Bipolares y Distribuidores de Flujo.

Los platos bipolares también conocidos como platos separadores o placas de flujo, separan los gases reactivos de celdas adyacentes, las conectan eléctricamente mientras que la interfase MEA-plato bipolar requiere de una distribución uniforme de los gases en toda el área activa de la celda y el contacto eléctrico entre la parte posterior del electrodo y el plato bipolar; el plato bipolar debe permitir el drenado del agua producto de la reacción catódica.

Un plato ideal debe presentar excelente resistencia a la corrosión, compatibilidad térmica con los otros componentes de la celda, proveer el contacto eléctrico con el

difusor con un mínimo de pérdida por resistencia eléctrica, ser impermeable y químicamente inerte a los gases reactivos^[9].

2.1.2.3. Empaques.

Estos aseguran el sellado de la celda y se pueden obtener a partir de PTFE o de materiales termoplásticos más económicos.

2.1.2.4. Cabezales.

Una pareja de cabezales se usa para mantener comprimido el stack o la monocelda los cuales tienen una configuración de cerrado tipo filtro prensa. En ellos están todas las conexiones de gases y agua necesarios para el sistema. Para el transporte, donde es necesario reducir el peso, los cabezales se pueden fabricar con materiales ligeros o plásticos reforzados.

2.1.2.5. Sistema de Cerrado.

Se compone de barras con tuercas y resortes para garantizar una presión constante durante los ciclos térmicos.

2.2. Evaluación de las celdas de combustible.

Las curvas corriente-potencial, llamadas también curvas de polarización, resultan de un experimento con corriente continua; Constituyen uno de los diagnósticos más usados para evaluar el rendimiento de una celda de combustible; las curvas son obtenidas en estado estacionario; o sea, se aplica una corriente y se espera hasta que se establezca el potencial. Para conseguir una corriente constante a través de la celda se puede utilizar una fuente de corriente continua, estabilizada, en serie con la celda y con resistencia de disipación adecuada.

Los principios de la electroquímica que determinan el desempeño de las celdas de combustible están relacionados con los fenómenos de Activación, Caída Óhmica y por difusión, que ocurren como consecuencia del paso de corriente y que tienen como resultado práctico un potencial de operación menor que el potencial de circuito abierto.

En la Figura 2.6. se muestra una curva de polarización con las zonas características de pérdidas.

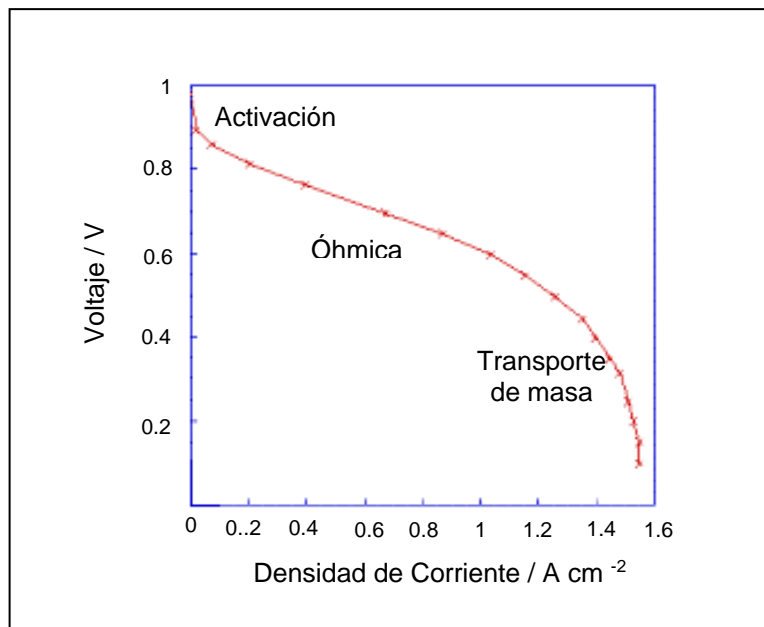


Figura 2.6 Curva de polarización de una celda de combustible, mostrando las tres regiones características.

➤ **Activación.**

En esta región de activación (alto voltaje y baja corriente) hay una pérdida de voltaje que se debe principalmente a la lenta electro-reducción de oxígeno en el cátodo. La oxidación de hidrógeno sobre Pt es varios órdenes de magnitud más rápida que la reducción de oxígeno.

La polarización por activación ocurre cuando la velocidad de una reacción electroquímica en la superficie del electrodo es controlada por una lenta cinética, es decir, la polarización por activación esta directamente relacionada con las velocidades de las reacciones electroquímicas. En el caso de una reacción electroquímica con $\eta_{act} \geq 50 - 100$ mV, η_{act} es descrito por la forma general de la ecuación de Tafel.

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_o}$$

Donde:

η_{act} es la polarización por activación, α es un coeficiente llamado de transferencia de carga, i es la corriente drenada por la celda, i_0 es la corriente de intercambio, aquella en la que la reacción anódica de un electrodo es igual en magnitud a la reacción catódica del mismo.

➤ **Caida Óhmica.**

En la región óhmica la pérdida η_{ohm} es casi lineal y se debe casi exclusivamente a contribuciones óhmicas en varias partes de la celda (resistencia de la membrana, resistencia de contacto de la capa electrocatalítica con los colectores de corriente, cables etc). Estas resistencias pueden disminuirse reduciendo la distancia entre los electrodos e incrementando la conductividad iónica del electrolito; los electrodos y el electrolito obedecen la ley de Ohm, por lo tanto estas caídas de potencial pueden expresarse por:

$$\eta_{ohm} = iR$$

donde i es la corriente que fluye a través de la celda, y R es la resistencia total de la celda, la cual incluye resistencias electrónica, iónica y de contacto^[1,10].

➤ **Transporte de Masa.**

Conforme el reactivo se consume por la reacción electroquímica que ocurre en el electrodo, el potencial de la celda comienza a caer debido a que la concentración del gas en la zona de reacción disminuye. Este gradiente de concentración puede originarse por una lenta difusión del gas en los poros del electrodo, la disolución de los reactivos y productos dentro y fuera del electrolito, o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde el sitio de la reacción. La polarización por concentración se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

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

donde i_L es la densidad de corriente limitante [11,12].

2.3 Electrodo de disco rotatorio.

La cinética se estudia por Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), en esta técnica electroquímica se obtiene un perfil de difusión bien definido para asegurar un flujo laminar, de esta manera se asegura que la transferencia de masa de la especie electroactiva es constante.

Las curvas de corriente – potencial (polarización) estacionarias para la electroreducción de oxígeno molecular sobre platino, exhibe una región estrecha de potenciales para determinar la pendiente de Tafel. En electrodos comunes, a potenciales catódicos altos, la reacción está controlada por difusión debido a la solubilidad baja del oxígeno en las disoluciones acuosas de electrolitos.

La reacción de reducción del O_2 sobre Pt es en gran medida independiente del plano cristalográfico del metal, pero depende en grado apreciable de la composición del electrolito. La densidad de corriente de intercambio (j_0) dependen de la naturaleza del electrocatalizador.

La ventaja de esta técnica electroquímica: es la obtención de un perfil de difusión bien definido. El EDR consta de una zona activa y una zona inerte, cuyo propósito es mantener la contribución de concentración constante en el sentido radial.

En estas condiciones, la rotación provoca una aspiración de la disolución hacia el electrodo y al mismo tiempo, el electrolito tiene un movimiento tangencial y radial provocando su salida del centro hacia el borde circular del electrodo. Las condiciones de flujo determinan la formación de una película de difusión uniforme accesible, es decir, de espesor constante, y su valor depende de la velocidad de rotación, de la viscosidad cinemática del fluido y del coeficiente de difusión de la especie que reacciona. El problema hidrodinámico para estas condiciones se resuelve, teniendo en

cuenta una primera solución, en la que la velocidad del fluido en distancias pequeñas se puede expresar aproximadamente por:

$$v_y = -0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2$$

Donde y es el espesor de la película de difusión, ν es la viscosidad cinemática (cm^2/s), y ω es la velocidad de rotación del disco en revoluciones por minuto (rpm).

Aplicando la ecuación de difusión convectiva al caso del disco, con las condiciones límite:

$$C_\gamma(0) = 0, \text{ en } y = 0$$

$$C_\gamma \rightarrow C_\gamma^0, \text{ y } y \rightarrow \infty$$

Donde C_γ^0 es la concentración de la especie γ en el seno de la disolución, en consecuencia:

$$(\partial C_\gamma / \partial y)_{y=0} = 0.62 D^{-1/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0$$

a corriente es el flujo de la superficie del electrodo, el cual es:

$$i = nFAD (\partial C_\gamma / \partial y)_{y=0}$$

Donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, C^0 es su solubilidad, ν es la viscosidad cinemática, y n es el número de electrones transferidos por la reacción electroquímica global, A es el área del electrodo, y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

Además, bajo las condiciones elegidas de corriente, $i = i_L$, igualando los términos de las 2 últimas ecuaciones obtenemos la ecuación de Levich, que indica la corriente límite (i_L):

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0$$

Como la densidad de corriente esta relacionada con el flujo, J_D , y este a su vez esta relacionado con el coeficiente de difusión por:

$$i = nAFJ_D$$

$$J_D = D_0 \Delta C_0 / \delta$$

Donde δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst. Con lo que:

$$i = nAFD_0 \Delta C_0 / \delta$$

La corriente máxima que se alcanza cuando $C_0(0) = 0$, se llama corriente límite. Así se tiene que:

$$i_L = nFAD_0 C_0(\infty) / \delta$$

Si la ecuación se iguala, término a término, con la ecuación se obtiene la expresión:

$$\delta = 1.61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$$

Esta ecuación vincula el espesor de la capa de difusión, con la velocidad de rotación del disco y establece que la capa de difusión; el transporte de γ se hace únicamente por difusión y su concentración varia de C_{χ}^0 a C_{χ} que es la concentración de γ en la interfase del electrodo. Si no hay efectos de migración, entonces se cumple la $i_L = B\omega^{1/2}$ que es un rearrreglo a la ecuación de Levich.

Para que el sistema del EDR funcione bien, se tiene que cumplir, que si la especie electroactiva γ , llega al electrodo únicamente por difusión, por unidad de área, viene dada por la ecuación:

$$j = i_L / A_{act} = 0.62 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0$$

Donde A_{act} es le área activa del electrodo y n es el numero de electrones intercambiados. La verificación de la proporcionalidad entre i_L y $\omega^{1/2}$, constituye el criterio de Levich:

$$i_L = B\omega^{1/2}$$

Donde B es conocida como la pendiente de Levich. Si esta condición se verifica, entonces se cumple: i) el electrodo esta bien construido, ii) el régimen es laminar, y iii) la especie electroactiva llega al electrodo por difusión.

2.3.1. Estudios de EDR de la Reacción de Reducción de Oxígeno.

La Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) ha sido ampliamente estudiada por el método de Electrodo de Disco Rotatorio, ya que permite obtener los parámetros electrocinéticos de la reacción. La medición consiste en realizar curvas corriente-potencial en función de la velocidad angular ω (s⁻¹), donde $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia de rotación (revoluciones por segundo). La densidad de corriente total (i) obtenida puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d}$$

En donde i_d representa la densidad de corriente límite difusional o corriente de Levich, e i_k es la corriente cinética, es decir, la corriente que corresponde si el proceso solamente estuviera limitado por transferencia de carga, en la interfase electrodo-disolución. Por lo tanto, utilizando la ecuación se puede calcular los parámetros electrocinéticos para la reducción del oxígeno, ya que se puede eliminar la contribución a la corriente por resistencia a la difusión (i_d). Para eliminar la contribución por difusión se emplea la ecuación de Koutecky-Levich.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}$$

Donde i_k es la corriente cinética, y B es la pendiente de Levich; B esta relacionada a la corriente difusional por la expresión: $i_d = B\omega^{1/2}$, y esta definida como:

$$B = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{1/6}C_{O_2}$$

En la ecuación, D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno, C_{O_2} es su solubilidad, ν es la viscosidad cinemática, n es el numero de electrones transferidos por molécula de O_2 en la reacción global de reducción, A es el área del electrodo, y F es la constante de Faraday. Un grafico de $1/i$ en ordenadas contra $\omega^{-1/2}$ en abscisas a varios potenciales es llamado de Koutecky-Levich. Este grafico de líneas rectas de cuyas pendiente se obtiene el valor de B, y de la ordenada al origen se encuentra la corriente cinética ($1/i_k$). Conociendo la contribución por corriente difusional se puede construir las curvas corriente-potencial, considerando solamente la contribución cinética, y a partir de este último gráfico, utilizando la ecuación lineal de Tafel, se pueden evaluar los parámetros electrocinéticos, como pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α), y la corriente de intercambio (i_o)^[13,14].

$$\eta = a + b \log|i|$$

Donde:

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha F} \log i_o \quad \text{y} \quad b = \frac{-2.303RT}{\alpha F}$$

Para estos cálculos, en el caso de electrodos de difusión de gas, se deben realizar las mediciones con un espesor de la capa catalizador/vulcan/nafion lo suficientemente delgado, y una estructura lo suficientemente porosa, para desprestigiar la contribución a la resistencia debida a la difusión dentro de la película catalizadora^[15].

2.3.2. Parámetros electrocinéticos para las reacciones electroquímicas.

❖ **Significado de la densidad de corriente de intercambio.**

En el equilibrio $E = E_{eq}$, y la corriente neta es cero ($i=0$), así las velocidades de la reacción anódica y catódica deben de ser iguales (equilibrio dinámico).

$$j_o = j_+ = |j_-|$$

Donde j_o , se llama densidad de corriente de intercambio, j_+ y j_- son densidades de corriente anódica y catódica, respectivamente.

$$j_o = Fk_hC_A = Fk_hC_B$$

Donde k_h es la constante de velocidad electroquímica en la interfase (electrodo-disolución) en el potencial reversible. La densidad de corriente de intercambio puede ser órdenes de magnitud más grande que la corriente medida, la cual puede ser una diferencia pequeña entre la corriente anódica y catódica.

Aquí los efectos de transferencia de masa no están incluidos, el sobrepotencial asociado con alguna corriente dada, sirve únicamente para proveer la energía de activación para direccionar el proceso heterogéneo, donde la velocidad es reflejada por la corriente. La corriente de intercambio (i_o) mas baja, es la cinética mas lenta, de aquí que esté un sobrepotencial activación grande para alguna corriente neta en particular.

Si la corriente de intercambio es muy grande, entonces el sistema puede suministrar corrientes grandes, aun que la corriente este limitada por la transferencia de masa, con un insignificante sobrepotencial de activación.

❖ Significado del coeficiente de transferencia.

El coeficiente de transferencia α , es un parámetro experimental obtenido de la relación corriente-potencial. El α es igual al recíproco de la pendiente de Tafel b , expresado en unidades adimensionales.

$$\alpha_c = -(2.303RT / nF) (1 / b_c)$$

El coeficiente de transferencia es, por lo tanto, uno de los parámetros que nos permiten evaluar el mecanismo de reacción del electrodo o distinguir entre diferentes posibles mecanismos. Solamente el coeficiente de transferencia puede ser medido y el factor de simetría β , puede ser calculado^[14].

❖ **Significado de la pendiente de Tafel.**

Un gráfico de $\log i$ vs η , conocido como gráfico de Tafel, es un útil mecanismo para evaluar los parámetros electrocinéticos. En general, hay una rama anódica con pendiente $b = (1-\alpha)nF/2.303 RT$ y una rama catódica con pendiente $b = -\alpha nF/2.303$, como se observa en la Figura 2.7, ambos segmentos son extrapolados a una intersección del $\log j_0$, también se observa que la corriente graficada se desvía del comportamiento lineal cuando el sobrepotencial se aproxima a cero. A partir de este gráfico es posible determinar la densidad de corriente de intercambio j_0 y el coeficiente de transferencia de carga α .

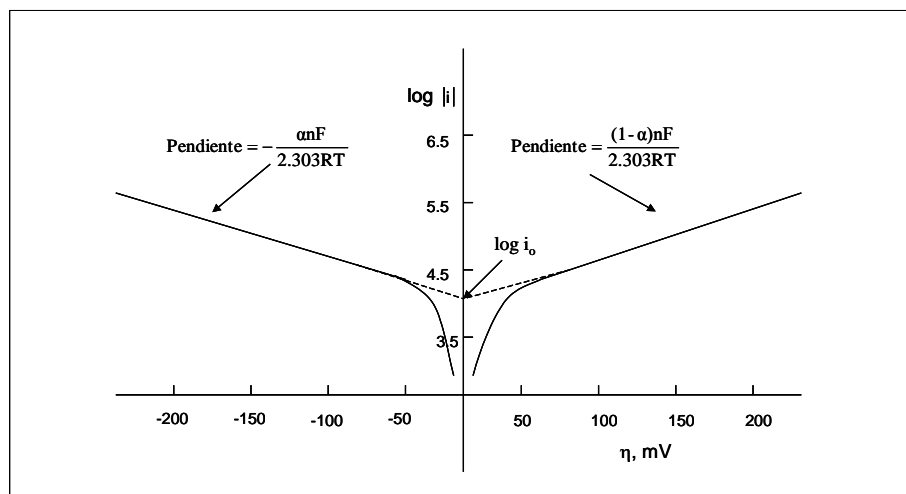


Figura 2.7. Gráfico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente – sobrepotencial para la reacción $O + e^- \rightleftharpoons R$. Con $\alpha = 0.5$, $T = 298K$ y $j_0 = 10^{-6} A/cm^2$.

En general la pendiente de Tafel b , es un parámetro que nos determina la capacidad catalítica de un material, en el caso de la RRO mientras sea b el catalizador tendrá un mejor desempeño para efectuarla.

Referencias

1. James Larminie, & Andrew Dicks, "Fuel Cell Systems Explained", Ed. John Wiley&Sons, Ltd. Inglaterra. (2001).
2. F. A. Uribe y T. A. Zawodzinski, "Pilas de combustible basadas en membranas de electrolito polimérico", Memorias del XIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Yucatán México (1999).
3. R. Ornelas, A Maggiore, M. Tettamanti, "Producción Industrial de Celdas de combustible", Memorias del XIV Congreso Iberoamericano de Electroquímica y XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), Oaxaca México (2000).
4. Pilas de combustible, Energía sin humos, Pedro Gómez Romero. www.cienciateca.com, consultada en septiembre 2005.
5. Pilas de Combustible de Hidrógeno, www.tecnociencia.com, consultada en septiembre 2005.
6. J. M. Costa, "Fundamentos de electroquímica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones", Alambra, Madrid España, (1980).
7. S. D. Thompson, L. R Jordan, M. Forsyth, Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells, Electrochim. Acta 46, 1657-1663 (2001).
8. N. P. Brandon, S. Skinner, B.C.H. Steele. Annu. Rev. Mater. Res 33, 183-213 (2003).
9. T. Mennola, Design and experimental characterization of polymer electrolyte membrane fuel cells, Department of Engineering Physics and Mathematics. Tesis de maestría, Helsinki University of Technology (2000).

- 10.** Nicolás Alonso Vante, Electroquímica y Electrocatálisis, Vol 1b, Buenos Aires (2003).
- 11.** S. Rivas, “Diseño y Construcción de un stack de celdas de combustible de membrana de intercambio de protones” Tesis de maestría, Departamento de Electroquímica, CIDETEQ S.C. México (2004).
- 12.** J. A. López Sastres, J. Israel Díaz García, C. Romero-Ávila García, “La pila de combustible”, Universidad de Valladolid, 2004.
- 13.** A. J. Bard y L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2 Ed., John Wiley & Sons, New York (2001).
- 14.** E. Gileadi, Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists, Wiley-VCH, New York (1993).
- 15.** F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand y P. Ozil, J. Appl. Electrochem. 24 863 (1994).

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Caracterización Electroquímica.

En esta sección se describen los experimentos realizados para obtener los electrodepósitos de Pt a partir de la sal Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$).

3.1.1. Preparación de las disoluciones.

Las disoluciones utilizadas fueron preparadas utilizando un electrolito soporte de H_2SO_4 a 5^{-3} M, variando la concentración de la sal Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$), con concentraciones de 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} M; ajustadas a pH 2 con adiciones de NaOH. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y el agua utilizada es desionizada (18 M Ω).

3.1.2. Celda electroquímica.

Los experimentos fueron realizados en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, como electrodos de referencia se utilizaron el de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) y el de mercurio-sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, K_2SO_4 (sat'd)), como contraelectrodo se utilizó un alambre de platino. En la Figura 3.1 se muestra un esquema del diseño de la celda; los electrodos de trabajo fueron de carbón vítreo con un área geométrica de 0.07068 cm^2 , de una mezcla de Carbono Vulcan XC-72 + Nafion soportado en carbono vítreo con un área geométrica de 0.3848 cm^2 y por último la mezcla de Carbono Vulcan + Nafion pero soportado en tela de carbón de una área geométrica de 1 cm^2 .

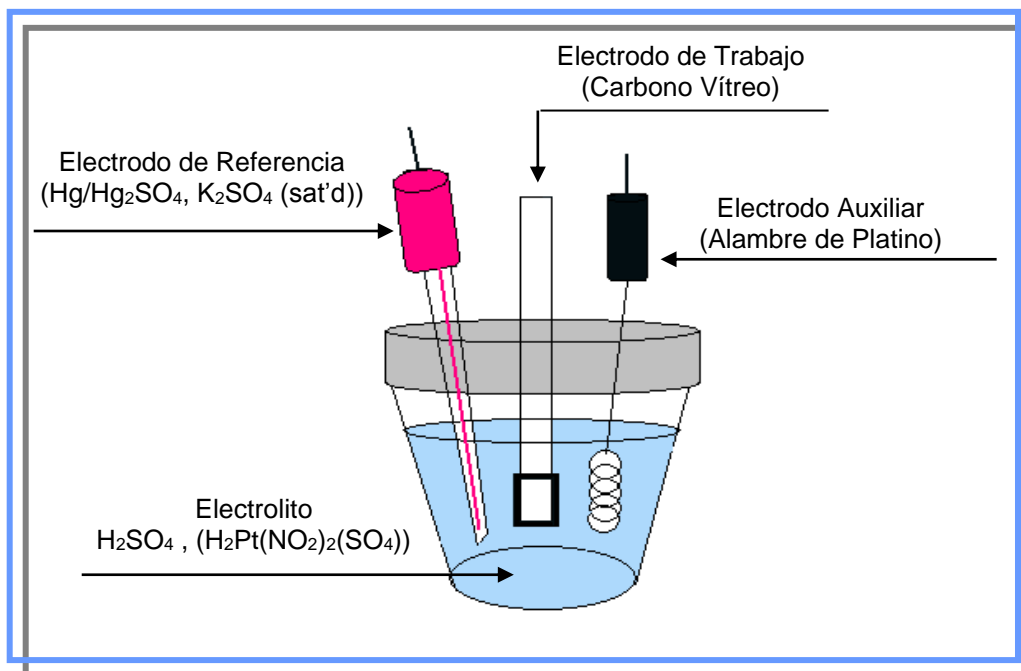


Figura 3.1. Esquema general de una celda electroquímica con tres electrodos.

3.1.3. Preparación de los electrodos.

3.1.3.1. Carbono vítreo.

En las mediciones electroquímicas para los electrodeósitos de Pt, se utilizó un electrodo de carbono vítreo con un área geométrica de 0.07068 comercial, y el otro fue elaborado en el laboratorio con área geométrica de 0.3848 cm². Para la limpieza de los electrodos de carbono se pulió a espejo con alúmina 0.05 μm (Buheler) y se limpió en un baño ultrasónico durante 10 minutos antes de cada experimento.

3.1.3.2. Mezcla (Carbono vulcan + Nafion) soportado en carbono vítreo.

Para la preparación de los electrodos de la mezcla (vulcan + nafion), soportados en carbono vítreo; se peso 1 mg de carbono vulcan XC-72 (marca ETEK) y se transfirió a un vial, al cual se le adicionaron veinte microlitros (20 μl) de la disolución de Nafion al 5% (Electrochem Inc.). Esta mezcla se lleva a un equipo de limpieza ultrasónica (Branson 1510) durante 10 minutos, hasta obtener una pasta homogénea de color negro, se tomaron 5 μl de la muestra y se adicionaron al electrodo de carbono vítreo en rotación, para que esta se deposite radialmente, y cubra homogéneamente la superficie del electrodo; se deja rotando por unos

minutos hasta que la pasta se solidifique, y se elimina el exceso (fuera del diámetro del disco de carbono vítreo). Una vez realizado lo anterior, el electrodo está listo para ser utilizado en los depósitos de Pt.

3.1.3.3. Mezcla (Carbono vulcan + Nafion) soportado en tela de carbón.

Para los electrodos de la mezcla (carbono vulcan + nafion) soportados en tela de carbón; consistió primeramente en teflonizar (Teflón marca ElectroChem, Inc.) la tela de carbón; (Figura 3.2) lo cual nos dará características hidrofóbicas en la tela.

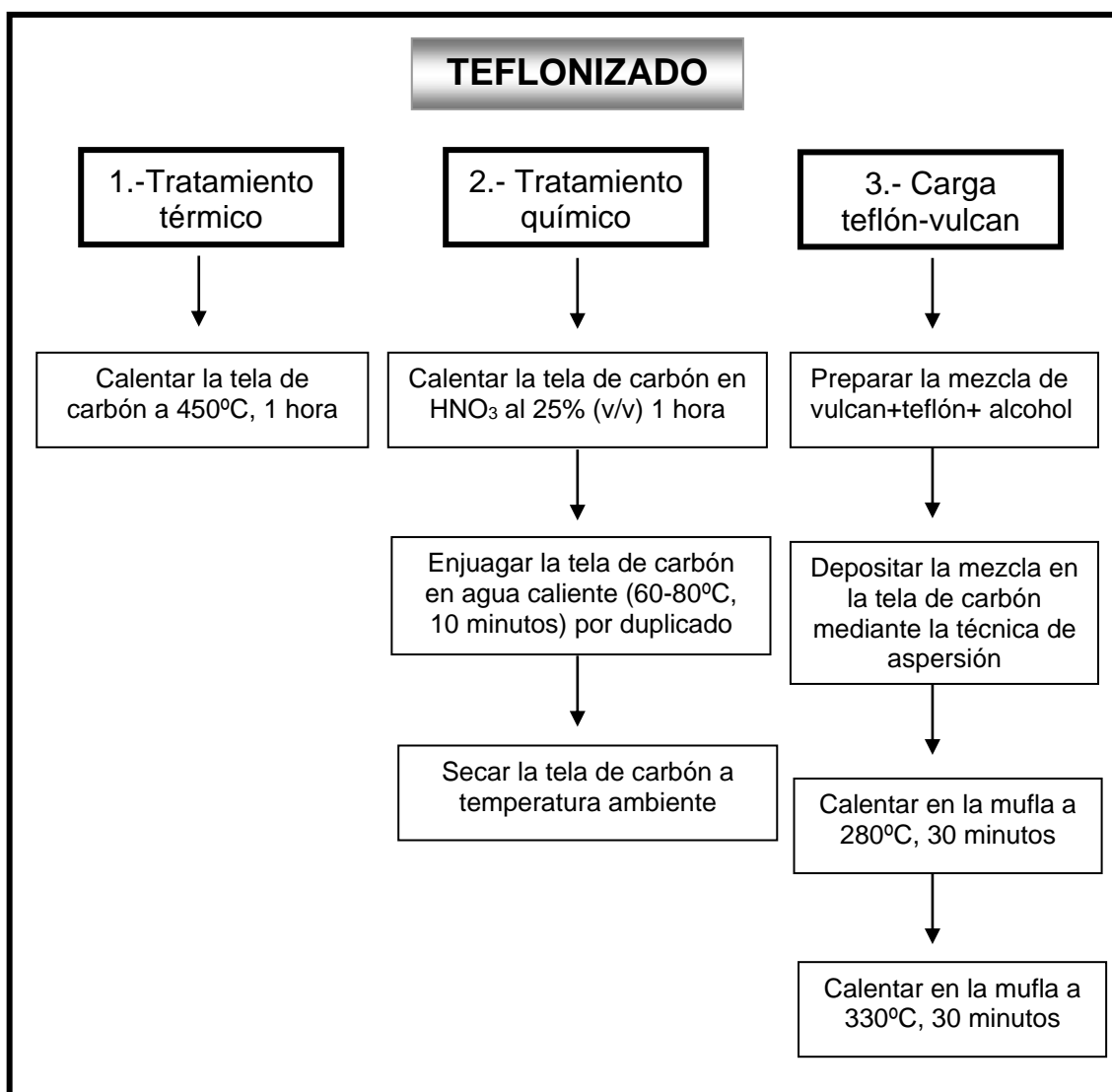


Figura 3.2 Esquema del Teflonizado de la Tela de Carbón.

Una vez obtenido las telas de carbón teflonizadas al 20%, se continuó con la adición de una capa de la mezcla de (carbono vulcan + nafion), con una relación de 1mg de

carbón vulcan por 8 μl de nafion se mezclan con alcohol 2- propanol (marca J:T: Baker) en el ultrasonic durante 10 minutos, se depositó mediante la técnica de aspersión (método de spray) con la ayuda de un aerógrafo de la marca Badger modelo 150 (Figura 3.3), se utilizó nitrógeno como propelente a una presión de 20 psi, con una distancia aproximada de 15 cm entre el aerógrafo y la tela de carbón. El aerógrafo se sostiene manualmente en forma perpendicular a la superficie de la tela de carbón y haciendo el depósito con movimientos de izquierda a derecha, buscando un depósito uniforme sobre la superficie y evitando conglomerados en la misma.

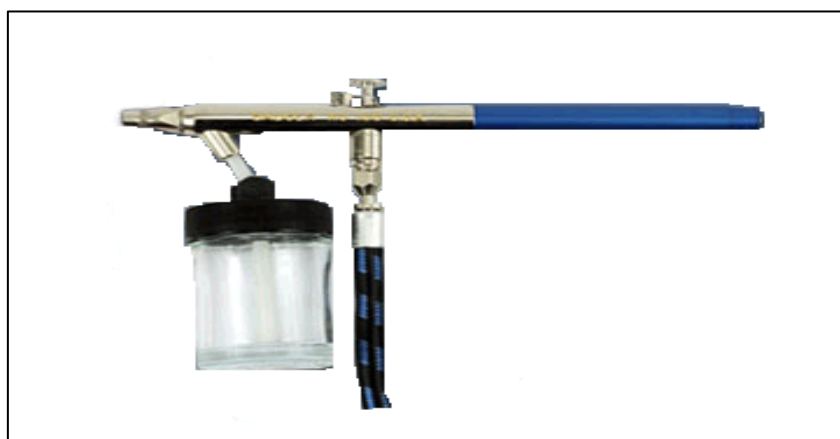


Figura 3.3 Airbrush Badger modelo 150.

Una vez obtenidos los depósitos de la mezcla (carbón vulcan + nafion), se colocó entre 2 placas de acero inoxidable y se prensó a una presión de 2 toneladas durante 2 minutos y a una temperatura de 120°C, después de haber prensado se retira de la prensa y fuera de esta se deja enfriar; así obteniendo los electrodos de la mezcla soportados en tela de carbón para poder utilizarlos en los electrodepositos de Pt.

3.1.4. Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometria.

Primeramente se procedió a conocer el comportamiento del carbono vítreo, tela de carbón y el composite nafion+vulcan; se utilizó como electrolito H_2SO_4 0.5M, el cual fue preparado con agua desionizada. El electrolito fue desoxigenado con un flujo constante de nitrógeno por un lapso de 10 minutos antes de realizar la medición, después del cual se mantuvo sobre el electrolito una atmósfera inerte de N_2 , en el cual se realizaron 20 barridos de 1.797 V hasta 0V vs NHE a una velocidad de 20

mV/s; estos experimentos se realizaron con la ayuda de un Bipotenciostato Bas modelo Epsilon.

Posteriormente se realizaron los depósitos en el carbono vítreo utilizando la sal de platino a diferentes concentraciones, se realizó un solo barrido de 1.2V hasta 0V vs NHE a una velocidad de 20 mV/s; después fueron evaluados en H₂SO₄ 0.5M fue desoxigenado con un flujo constante de nitrógeno por un lapso de 10 minutos manteniendo una atmósfera inerte de N₂ durante el experimento; en el cual se realizaron 20 barridos a una velocidad de 20 mV/s en el intervalo de potencial de 1.6 V hasta 0 V vs NHE.

La técnica de cronoamperometría consiste en aplicar un pulso de potencial lo suficientemente catódico y diferentes tiempos, para que se lleve a cabo el depósito de platino a partir de una sal; partiendo de un potencial de circuito abierto, registrando la respuesta de densidad de corriente en función del tiempo. Al igual fueron evaluados en H₂SO₄ 0.5M fue desoxigenado con un flujo constante de nitrógeno por un lapso de 10 minutos manteniendo una atmósfera inerte de N₂ durante el experimento; en el cual se realizaron 20 barridos de 1.6V hasta 0V vs NHE. Se siguió la misma metodología de depósito para los electrodos de la mezcla soportado en carbono vítreo y la mezcla soportado en tela de carbón.

3.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido.

La morfología y el tamaño de las partículas de los depósitos fueron analizados en el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), debido a que las imágenes obtenidas por esta técnica son mejores tanto en resolución como en calidad comparadas con las técnicas ópticas. Para analizar la composición del depósito, se realizó el microanálisis correspondiente, utilizando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) acoplado a SEM.

3.1.6. Electrodo de Disco Rotatorio.

En las mediciones electroquímicas para la determinación de la actividad electrocatalítica se utilizó un Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) de carbono vítreo

comercial. Después de realizar la limpieza y activación de los electrodos se realizaron dos procedimientos: el primero se obtuvo el depósito como se describió en el apartado 4.1.3.2., y dos fabricar una la película electrocatalítica a partir de Pt/Vulcan al 20% (E-TEK), en la cual el Pt y el carbono están altamente dispersos, para ello se peso 1 mg de Pt/vulcan al 20% en un vial, al cual se le adicionaron veinte microlitros (20 μ L) de la disolución de Nafion al 5% (Electrochem Inc.). Esta mezcla se llevó a un equipo de vibración ultrasónica (branson 1510) durante 10 minutos hasta obtener una pasta homogénea de color negro. Se siguió la metodología anteriormente mencionada de la aplicación de la tinta.

Las curvas corriente-potencial de la reducción de oxígeno molecular, se obtuvieron a partir de experimentos hidrodinámicos en condiciones estacionarias, ya una vez obtenidos los electrodos se procedió a realizar un barrido de potencial desde el potencial de circuito abierto hasta un potencial de 0 V vs NHE, que es el potencial límite de la reacción de reducción del oxígeno. La medición del potencial de circuito abierto se realiza para cada una de las velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 y 900 rpm (revoluciones por minuto) del electrodo de trabajo. Estos experimentos se realizaron a una velocidad de barrido de 5 mV/s; las pruebas fueron realizadas por triplicado para cada muestra.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados y Discusión.

En este capítulo se presenta el análisis y la discusión de los resultados experimentales obtenidos en tres fases experimentales. La primera fase consiste en un estudio del electrodeposición de Pt sobre carbono vítreo a partir de una disolución acuosa de Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$). Esta fase consistió en determinar la factibilidad de depositar Pt sobre un sustrato de carbono. La segunda fase consistió en el estudio de electrodeposición de Pt sobre la mezcla nafion/carbono vulcan depositada sobre la superficie de carbono vítreo, con base en la misma disolución acuosa anterior. Esta fase permitió determinar la influencia del nafion y la morfología del depósito sobre la mezcla utilizada en un electrodo de difusión de gas. La última etapa consistió en electrodepositar Pt sobre la mezcla nafion/carbono vulcan adherida a la tela de carbón, que es la forma en que se espera se elaboren los ensambles membrana electrodo (MEA).

4.2. Evaluación del carbono vítreo en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 .

Los electrodepositos se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección 3.1.4 y una vez obtenido el depósito se efectuaba una voltamperometría cíclica en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , para determinar la presencia de Pt sobre el carbono vítreo. Por lo tanto fue necesario determinar inicialmente el comportamiento del carbono vítreo en este medio sin depósito; en la Figura 4.1 se muestra el voltamperograma cíclico del electrodo de carbono vítreo una vez activado (sección 3.1.4). Se observan picos anchos debido al par quinona e hidroquinona ^[1,2,3] en el potencial de 0.58 V/(NHE)(Anexo I).

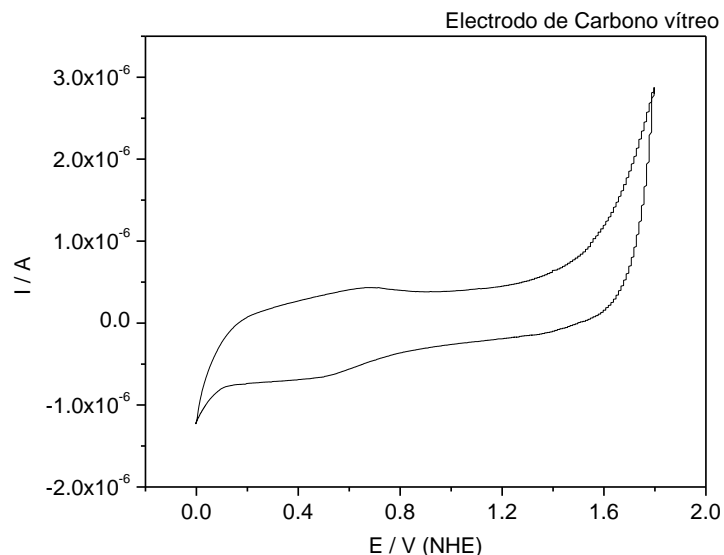


Figura 4.1. Voltamperograma cíclico del carbono vítreo en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

4.2.1 Estudio del depósito de Pt por Voltamperometría Cíclica.

En la Figura 4.2 se muestran los voltamperogramas cíclicos durante el proceso de depósito de Pt sobre carbono vítreo, realizando un solo barrido en el intervalo de 1.5 hasta 0.2 V. En los cuales podemos observar un cruce, esto indica que hay un proceso adicional, el cual puede ser atribuido al proceso de nucleación que esta ocurriendo sobre la superficie, ya que el crecimiento de una nueva fase modifica la difusión de las especies^[4]. Estos cruces se pueden observar en el potencial de 0.35 V para la concentración de 10^{-1} M y 0.42 V para las concentraciones de 10^{-2} , 10^{-3} M. Posteriormente el carbono vítreo con el depósito fue colocado en otra celda que contenía una disolución de H_2SO_4 y se obtenían los voltamperogramas de la Figura 4.3; en la cual se observan los picos característicos de adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo de 0.05 a 0.25 V; cabe señalar que estos picos se pueden apreciar mejor en los concentraciones de 10^{-1} y 10^{-2} M. Otra zona característica del Pt depositado es la de carga-descarga de la doble capa, que se encuentra en el intervalo comprendido de 0.26 a 0.42 V; y en el intervalo de 0.8 a 1.2 V se puede observar la formación de óxidos de Pt en el sentido anódico, y la correspondiente reducción de estos óxidos en sentido catódico entre 0.4 a 0.8 V en el sentido catódico. Finalmente se observa una zona característica entre 1.4 y 1.58 V que es la zona de evolución de oxígeno (ver anexo II).

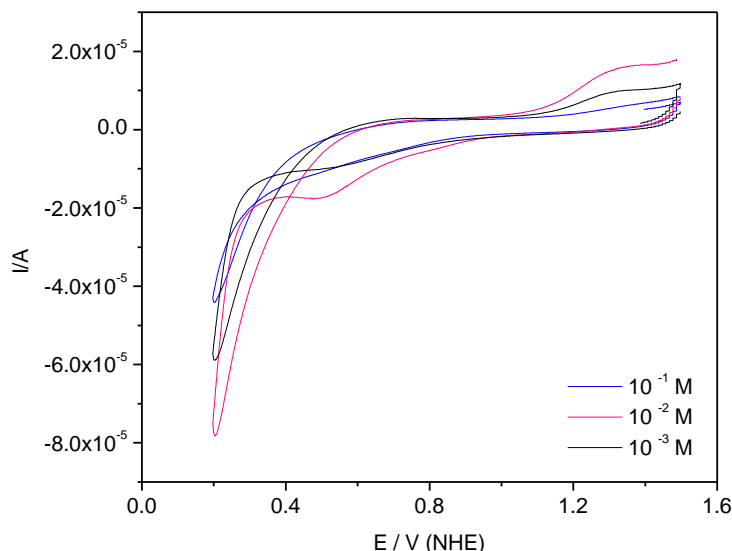


Figura 4.2. Voltamperogramas cíclicos de los depósitos de la sal de platino soportados en carbono vítreo a una velocidad de 20 mV/s.

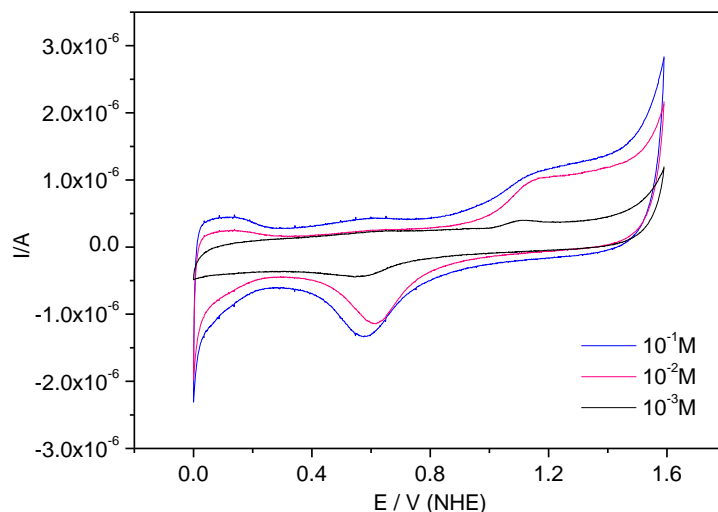


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

El carbono vítreo presenta una superficie con pocas imperfecciones ya que se pulió a espejo, sin embargo fue posible depositar Pt, cuya existencia se comprobó por voltamperometría y mediante la espectroscopia de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) acoplada a un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Las cargas obtenidas promedio de tres mediciones es de 1.63×10^{-4} , 1.25×10^{-4} , $6.67 \times 10^{-5} \text{ Ccm}^{-2}$ para las concentraciones de 10^{-1} , 10^{-2} y 10^{-3} respectivamente. Los valores de las cargas indican que la cantidad depósito mediante un ciclo de voltamperometría es similar en concentraciones 10^{-1} , 10^{-2} , pero si concentración es menor se deposita menos cantidad.

Esta experimentación permitió comprobar que el Pt se puede depositar sobre una superficie de carbono a temperatura ambiente, con buena adherencia partiendo de $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$. Además se obtuvieron los potenciales de cruce usados como base para las cronoamperometrias.

4.2.2. Estudios por Cronoamperometría del electrodepósito de Pt.

El depósito de Pt fue estudiado por la técnica de cronoamperometría en medio de disolución acuosas del $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$. La técnica consistió en aplicar pulsos a partir del potencial de circuito abierto (OCP) hasta un potencial 0.02 V más catódico que el potencial de cruce y dejar que se estableciera un nuevo OCP, a partir del cual se iniciaba otro pulso y este proceso de aplicar pulsos se repitió durante 80 ciclos. Se varió el tiempo de aplicación del potencial de depósito de 100 a 300 ms y sin agitar la disolución, por lo que en los últimos ciclos se observó un decaimiento de la corriente obtenida por la disminución de la concentración de la disolución y los fenómenos de transporte. Con este procedimiento se esperaba que los núcleos formados en cada pulso no crecerían excesivamente.

Los OCPs obtenidos para las diferentes concentraciones eran positivos y estaban alrededor de 0.890 ± 0.002 V/(NHE) para concentraciones de 10^{-2} y 10^{-3} M y al aumentar la concentración a 10^{-1} M el potencial se desplazó a 0.924 ± 0.002 V/(NHE). Por lo tanto la cronoamperometría se pulsó del OCP, que es un valor positivo, a un potencial de 0.194 V, que es 20 mV más negativo que el potencial reversible de la reacción de electrodeposición, es decir al potencial de cruce. La elección de los potenciales a los cuales se realizó el pulso de potencial, evitó la interferencia de otro tipo de procesos, como la evolución de hidrógeno. En la Figura 4.4, se muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos correspondientes a los depósitos de Pt en carbono vítreo aplicando un pulso de potencial de 0.194 V, a diferentes tiempos y con una concentración de 10^{-1} M. Para otras concentraciones se aplicó el mismo potencial y los resultados son mostrados en el anexo III.

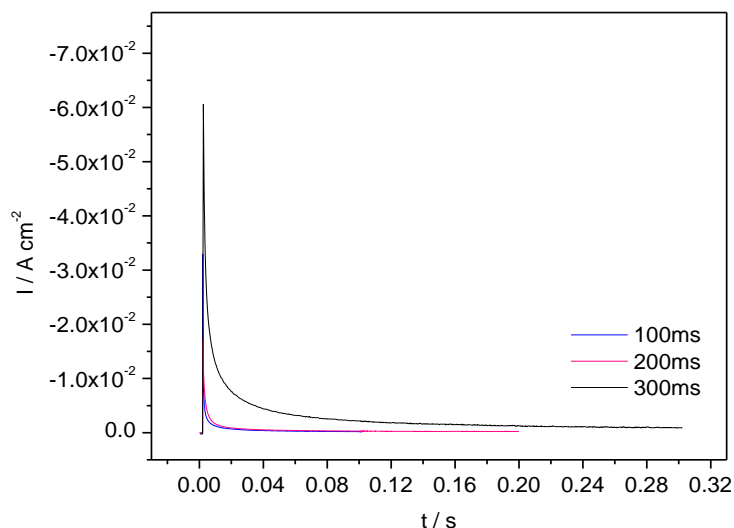


Figura 4.4. I vs t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M, aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

El potencial aplicado fue lo suficientemente catódico como para que se formara una nueva fase y el transitorio obtenido muestra una forma compleja que involucra un fenómeno de nucleación. Se observó un incremento en la densidad de corriente en los tiempos iniciales del pulso, lo cual estaba relacionado básicamente con la carga y descarga de la doble capa, posteriormente la densidad de corriente catódica decaía exponencialmente debido a la formación y crecimiento de núcleos (formación de una nueva fase) incrementándose el área electroactiva del electrodo. Este proceso de aplicar un pulso durante un tiempo definido, se realizó para evitar que los núcleos crezcan, de tal manera que el tamaño de partícula no sea muy grande.

El comportamiento de los cronoamperogramas es similar para las diferentes concentraciones (anexo III), pero al aplicar tiempos con valores mas altos, el valor de la densidad de corriente incrementa, debido a que hay suficiente tiempo para formar una mayor cantidad de núcleos, y al aumentar el número de ciclos la densidad de corriente catódica disminuye, debido a que el proceso es controlado por la transferencia de masa.

En los cronoamperogramas sucesivos o pulsos de potencial se puede calcular la carga transferida de cada uno de ellos, y su suma de estas incluiría la carga total del proceso de electrodeposición, sin embargo debido a que la corriente incluyó otros

fenómenos como el cargado de la doble capa, y reacciones paralelas como la reducción del protón sobre los núcleos de Pt, se consideró evaluar la cantidad de Pt depositado por medio de voltamperometrías cíclicas en otra disolución. Además la voltamperometría permitió obtener información valiosa del comportamiento electroquímico del depósito de Pt, ya que cuando se realizó un barrido de potencial, se puso en evidencia los intervalos de electroactividad del Pt. Lo anterior se puede observar en los voltamperogramas presentados en la Figura 4.5, los cuales corresponden a los depósitos de Pt sobre carbono vítreo sumergidos en una disolución de H_2SO_4 0.5 M y fueron realizados en el intervalo de potencial de -0.1 a 1.6 V. Cabe mencionar que los depósitos de Pt fueron obtenidos a partir de una concentración 10^{-1} M de la sal de Pt y con la aplicación del potencial de 0.194 V a 3 diferentes tiempos.

Se observó que el depósito era adherente y en caso de la concentración 10^{-1} M con un tiempo de aplicación de potencial de 300 ms el brillo era metálico y el pulido a espejo permanecía.

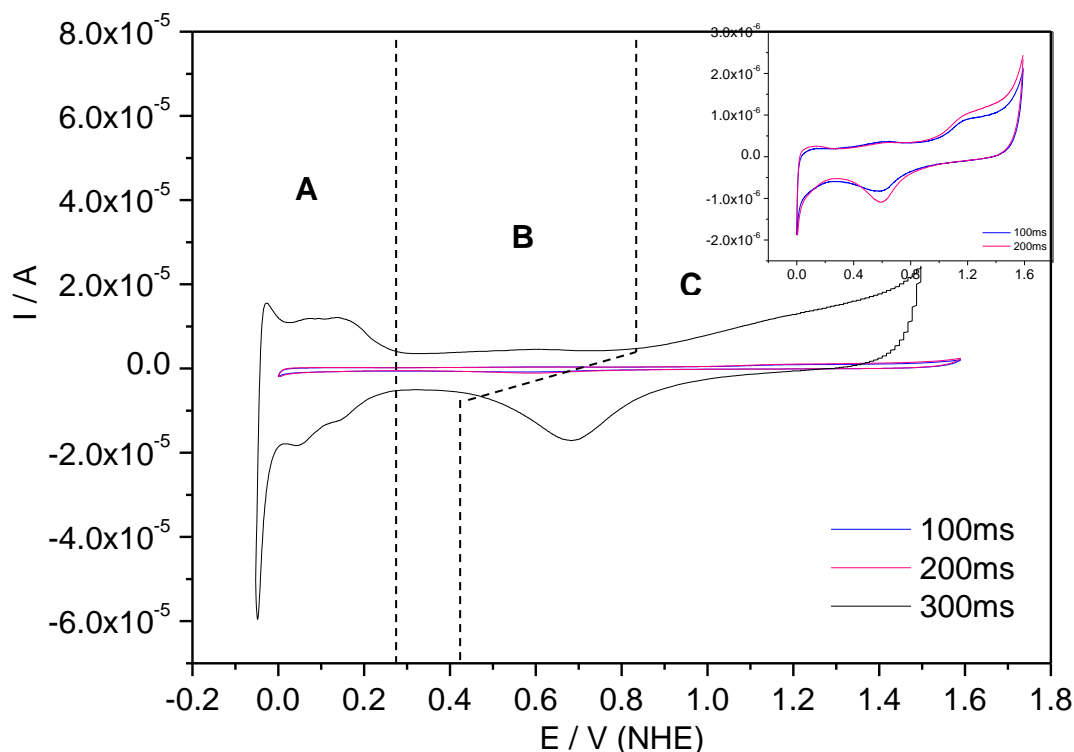


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino con una concentración de 10^{-1} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Las curvas I vs E de la Figura 4.5, muestran procesos al variar el potencial que no se presentan en el perfil del carbón vítreo en este medio (Sección 4.2), estos cambios se explican a continuación:

Región A (-0.1 a 0.25 V): Iniciando el barrido de potencial a partir de 0.25 V, en dirección catódica, se puede observar la zona de evolución de hidrógeno. En sentido anódico se observa la oxidación de hidrógeno. Las zonas del Pt están muy definidas si se aplica el potencial de depósito durante 300 ms y en tiempos de 100 ms y 200 ms sólo se puede observar la zona de evolución de hidrógeno.

Región B (0.25 a 0.8 V): En la región de la doble capa electroquímica, no se observa cambio alguno respecto al voltamperograma observado en carbono vítreo desnudo.

Región C (0.8 a 1.6 V): Durante el barrido de potencial en dirección anódica, se observa la formación de óxidos de Pt en los tiempos de 100ms y 200ms, mientras que para el tiempo de 300ms no se definen tan claramente; en sentido catódico se puede observar la reducción de óxidos de Pt para los tres tiempos aplicados.

Los voltamperogramas cíclicos del depósito del Pt obtenidos con a una concentración de 10^{-2} M se muestran la Figura 4.6, en el tiempo de 100ms. Se observa la evolución de hidrógeno en un intervalo de 0 a 0.2 V y la evolución de oxígeno en el intervalo de 1.45 a 1.5 V; además en el potencial de 0.5 V, en sentido catódico, se observa un pico que se adjudica a la reducción de los óxidos de Pt. Al incrementar los tiempos a 200ms y 300ms los perfiles obtenidos son similares, y se observan los picos característicos de adsorción y desorción de H₂, las zonas de evolución de hidrógeno y oxígeno, además se observa la zona característica de la carga–descarga de la doble capa y por último se observa en sentido catódico la reducción de óxidos de Pt.

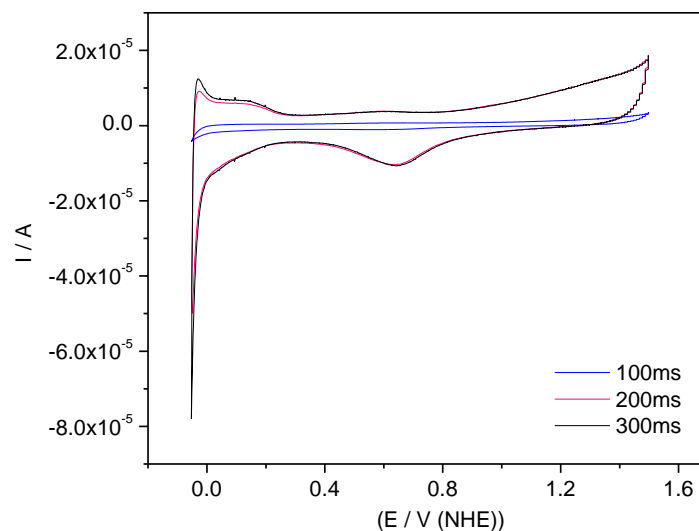


Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino con una concentración de 10^{-2} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Figura 4.7 se muestran los voltamperogramas cíclicos del depósito del Pt que se obtuvieron originalmente con una concentración de 10^{-3} M de sal de Pt. Después se evaluaron en una disolución de H_2SO_4 , y se observó que cuando se aplicó el potencial de 0.194 V durante 100ms, y 200ms para depositar, no existía evidencia concluyente del depósito, ya que el perfil de carbono vítreo estaba ligeramente modificado. En el tiempo de 300ms hubo evidencia de la existencia del depósito, ya que el perfil característico de Pt en medio ácido aparecía levemente. Sin embargo se comprobó la presencia de Pt sobre el carbono vítreo, en las 3 concentraciones, mediante la toma de espectros EDS (sección 4.2.4).

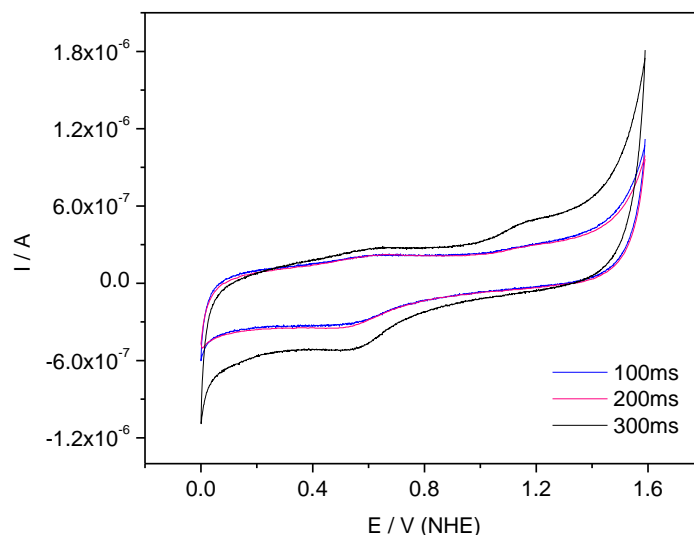


Figura 4.7. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de platino con una concentración de 10^{-3} M, soportados en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

4.2.3. Cálculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.

El área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula de los depósitos fueron estimados por medidas de la carga de adsorción de hidrógeno, asumiendo que para un electrodo de Pt policristalino la carga asociada a una monocapa de hidrógeno adsorbido corresponde a $210 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Los valores de área electroactiva de los depósitos de Pt en carbono vítreo, a diferentes tiempos y concentraciones aplicados se muestran en la tabla 4.1. El procedimiento detallado para la determinación del área electroactiva, factor de rugosidad se describe en el anexo IV y el cálculo del tamaño de partícula se realizó con base en el trabajo de Thompson^[5]. En la tabla 4.2 se muestran los datos obtenidos del factor de rugosidad y en la tabla 4.3 se muestran los valores del diámetro de la partícula de Pt, d , calculados asumiendo una dispersión homogénea de partículas esféricas (véase anexo V):

$$d = (6 \times 10^3)(S\rho)^{-1}$$

Donde

S es la área específica de la superficie (specific surface area) m^2g^{-1} , ρ es la densidad del Pt, 21.4 g cm^{-3} .

Tabla 4.1. Área electroactiva / cm².

	Tiempos		
Concentraciones	100 ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.03	0.03	0.7
10 ⁻² M	0.07	0.03	0.5
10 ⁻³ M	0.12	0.02	0.01

Tabla 4.2. Factor de Rugosidad.

	Tiempos		
Concentraciones	100 ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.42	0.45	10.8
10 ⁻² M	1.11	0.43	7.85
10 ⁻³ M	1.75	0.31	0.19

Tabla 4.3. Tamaño de Partícula / μm.

	Tiempos		
Concentraciones	100 ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.56	0.51	0.6
10 ⁻² M	0.57	0.54	0.59
10 ⁻³ M	0.58	0.59	0.40

Se concluyó temporalmente en esta fase experimental que el método de electrodeposición, basado en el pulso de potenciales, permitía formar núcleos pequeños de alrededor 0.55 μm independientemente de la concentración y tiempo, es decir, que el pulso de potencial permitía formar núcleos que no crecen en los siguientes pulsos, ya que cada ciclo de pulsos se agregaba nuevos núcleos que tienen el mismo tamaño. El aumento de concentración y tiempo permite una mayor cantidad de núcleos, por lo tanto la carga de adsorción de hidrógeno será mayor. Para comprobar esta conclusión temporal se tomaron imágenes de los electrodeposiciones mediante un SEM.

4.2.4. Morfología de los depósitos de Pt.

La morfología de los depósitos obtenidos vía electroquímica, depende de diversos factores: concentración de la disolución, potencial aplicado y pH. El efecto ejercido por estos factores se debe a que tienen la capacidad de modificar la interfase metal-disolución, la difusión de las especies y por lo tanto el proceso de reducción del metal a depositar.

La morfología de los depósitos fue analizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM), debido a que las imágenes obtenidas por esta técnica son mejores tanto en resolución como en calidad comparadas con las imágenes del microscopio óptico, donde solamente se observó que el carbono vítreo su superficie era mas rugosa cuando se había depositado.

En la Figura 4.8 se muestra imágenes de los depósitos obtenidos y se observa que los cristales han crecido de manera irregular sobre la superficie del electrodo, y que forman partículas opacas de $1.2 \mu\text{m}$ y partículas brillantes de $0.1 \mu\text{m}$ y además son de diferente morfología. El tamaño obtenido mediante el calculo basado en voltamperometría cíclica, de $0.55 \mu\text{m}$, esta a la mitad del observado por las imágenes SEM, por lo tanto no podemos reafirmar la conclusión elaborada en al sección anterior y se debe de reinterpretar. El modelo de Thompson ^[5] no considera que el método de pulsos genera una dispersión de tamaños, además tampoco plantea que en estos pulsos de potencial se forman núcleos nuevos y que otros ya formados anteriormente crecen. Sin embargo el modelo permite sugerir que algunos núcleos no son muy activos o están inactivos, es decir, que considerando las imágenes de SEM y los voltamperogramas parece que no todo el material depositado es activo.

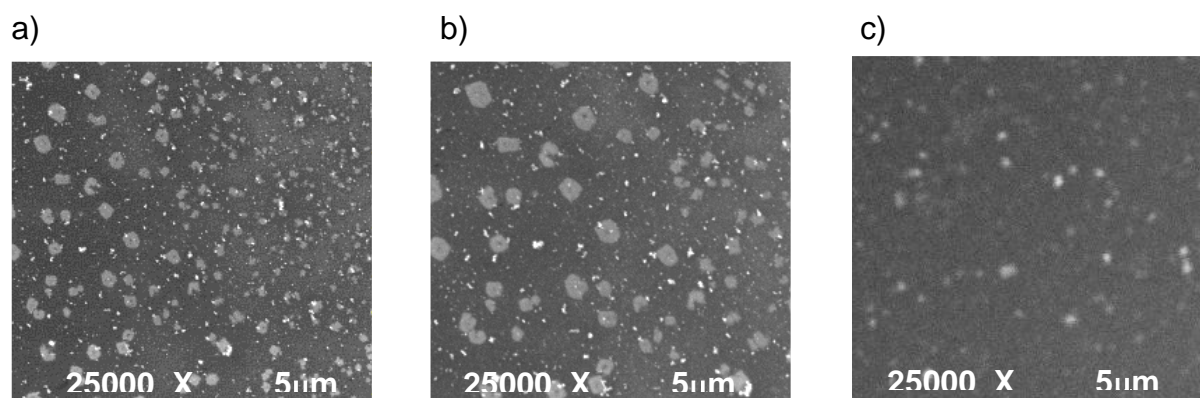


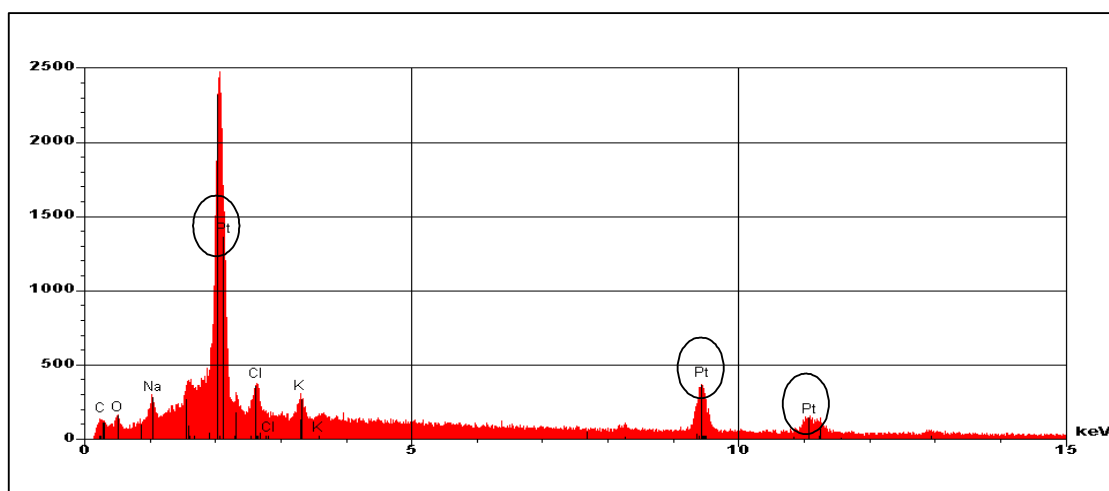
Figura 4.8. Micrografías obtenidas por SEM del depósito de Pt a partir de la sal a diferentes concentraciones sobre carbono vítreo: a) 10^{-1} M; b) 10^{-2} M; c) 10^{-3} M a 25000 X.

Para analizar la composición del recubrimiento, se realizó el microanálisis correspondiente al depósito mediante EDS acoplado al SEM. Los resultados se muestran en la Figura 4.9, donde el microanálisis etiquetado con letra "a" corresponde a partículas brillantes de la figura 4.8, en donde se detectó la presencia de Pt, Na, K y Cl provenientes de la disolución; también se detectó la presencia del

sustrato (carbono vítreo) en las partes donde no se depósito material. La presencia de Na se justifica por las adiciones de NaOH al ajustar el pH, sin embargo la presencia de KCl no se esperaba y se dedujo resulta de la contaminación del electrodo de referencia. Cabe mencionar que en este estudio se evitó la presencia de Cl⁻, sin embargo su presencia fue involuntaria e indica que los núcleos se formaron atrapando la sal KCl y por lo tanto se espera que este Pt sea inactivo electrocatalíticamente, por lo que la evaluación mediante voltamperometría no es capaz de detectar este Pt inactivo, y por lo tanto no influye en el estimado el tamaño de partícula con base en la ecuación propuesta por Thompson [5], de esta manera se explica la diferencia observada entre los resultados de voltamperometría y lo observados con la imágenes SEM. El microanálisis etiquetado con letra "b" (figura 4.9) corresponde a partículas opacas de la figura 4.8 e indica que estas partículas son una alta pureza de Pt. Cabe mencionar que para las concentraciones 10⁻¹ M y 10⁻² M los microanálisis son similares y que en el microanálisis del depósito con base en una concentración de 10⁻³ M, la presencia del sustrato (carbono), se presenta en mayor proporción que en las concentraciones anteriormente mencionadas, debido a la poca cantidad de material depositado.

Las partículas opacas de 1.2 μm son responsable de la electroactividad observada en los voltamperograma y se considera que no todo el material debió ser activo, ya que el modelo de Thompson no evaluó partículas mas pequeñas.

a)



b)

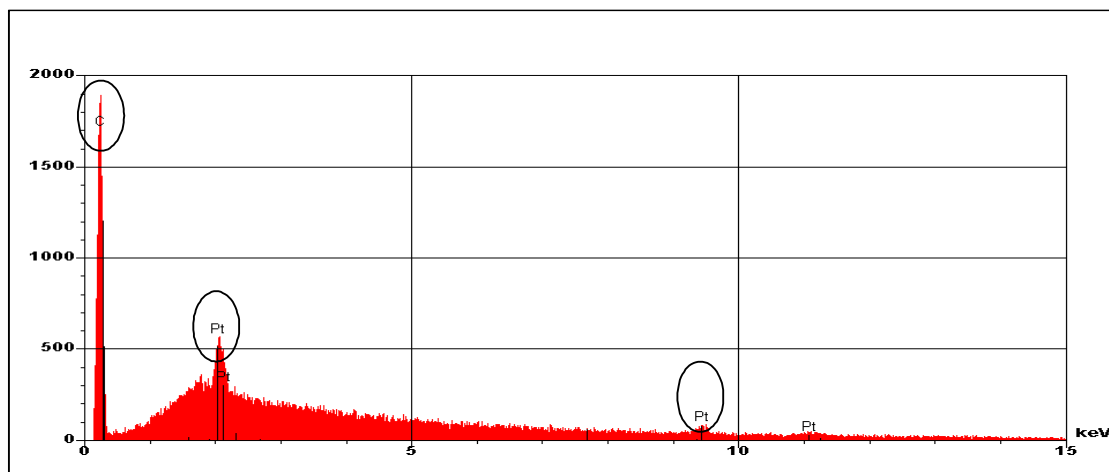


Figura 4.9 Microanálisis para el depósito de Pt obtenido a partir de la disolución de sal de Pt sobre carbono vítreo: a) Concentración 10^{-1} M y 10^{-2} M; b) 10^{-3} M.

4.3. Estudio del electrodeposición de Pt en la mezcla nafion + carbono vulcan soportado en carbono vítreo.

En esta fase se determinaron los potenciales para depositar Pt sobre la mezcla nafion + vulcan. Con base en la observación de las impurezas de KCl, se decidió en esta fase experimental utilizar un electrodo de referencia de sulfato mercurioso, para evitar la contaminación por Cl⁻. En la Figura 4.10 se muestra el voltamperograma cíclico de la mezcla nafion + carbono vulcan soportado en carbono vítreo; podemos observar que la corriente es mayor, en dos órdenes de magnitud, en comparación del electrodo de carbono vítreo sin recubrimiento. Esta diferencia se debe a que el área de las partículas (30 nm=0.03 μ m), debido a su porosidad, es mucho mayor que el área geométrica del electrodo de carbono vítreo. Los picos del par quinona e hidroquinona no se observan tan definidos, ya que no se realizó un tratamiento severo al carbono vulcan para que se originaran especies oxidadas en su superficie^[1]. Además el voltamperograma indicó que el electrodo presentaba una alta capacitancia y una mayor actividad que el carbono vítreo, debido a que en el carbono vulcan el desprendimiento de oxígeno comenzó a 0.100 V antes que lo observado en carbono vítreo.

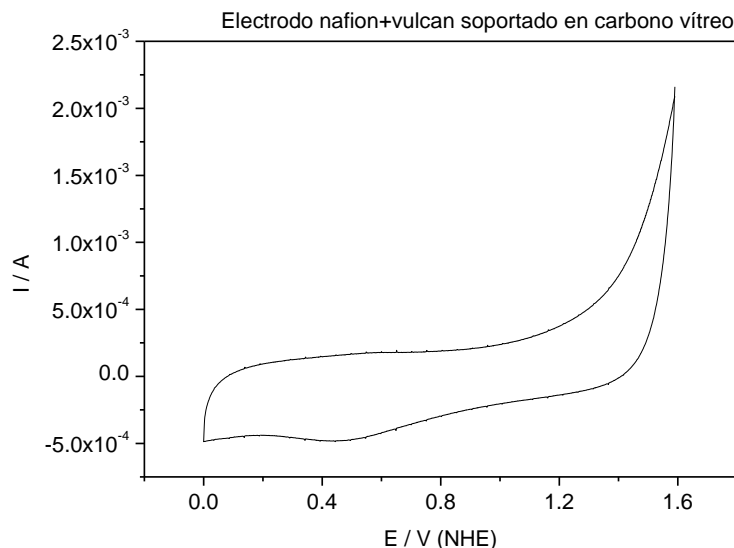


Figura 4.10. Voltamperograma cíclico de la mezcla nafion/vulcan soportado en carbono vítreo en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s.

El par quinona hidroquinona sobre carbono vítreo (Sección 4.2) se presentó a 0.58 V/(NHE), mientras que sobre carbono vulcan sin depósito se presentó a un potencial 0.49 V/(NHE), figura 4.10, por lo que la formación de especies oxigenadas sobre el carbono vulcan tiene diferente energía que sobre el carbono vítreo.

4.3.1. Estudio mediante la técnica de voltamperometría cíclica del depósito de Pt sobre la mezcla nafion + carbono vulcan soportada en carbono vítreo.

Los electrodepositos de Pt sobre la mezcla nafion + carbono vulcan se realizaron siguiendo la metodología descrita en la sección 3.1.4. y con el objetivo de determinar los potenciales de cruce del electrodeposito. En la Figura 4.11 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los depósitos de Pt, cuando se efectuó un barrido en el intervalo de 1.15 hasta -0.2 V. En los gráficos se puede observar los cruces característicos atribuidos al crecimiento de una nueva fase, estos cruces se presentan en el potencial de -0.1 V para las concentraciones de 10^{-1} y 10^{-2} M y para la concentración de 10^{-3} M el potencial del cruce esta a -0.196 V.

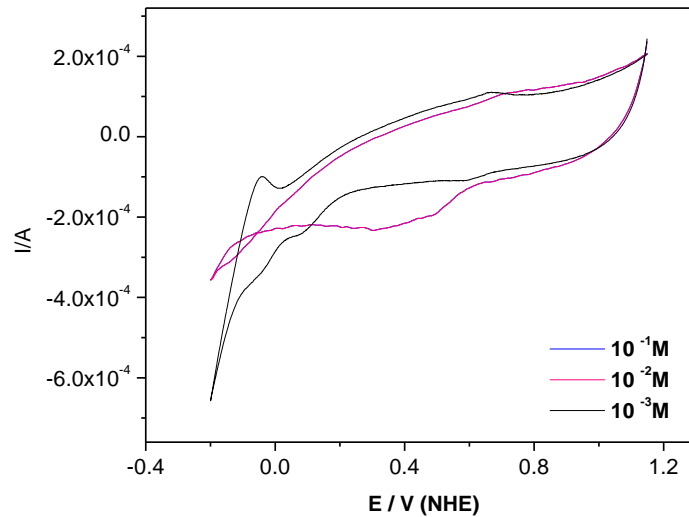


Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos de los depósitos de la sal de platino en la mezcla nafion/ carbono vulcan soportados en carbono vítreo a una velocidad de 20 mV/s.

Posteriormente a la realización del depósito de Pt, el electrodo de carbono vítreo donde se soportaba la mezcla nafion + carbono vulcan, se extraía de la celda se enjuagaba y se sumergía en una disolución de H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a continuación se efectuaba una voltamperometría cíclica para determinar la presencia de Pt sobre la mezcla. En la Figura 4.12. se muestran los voltamperogramas una vez realizado un ciclo de depósito de Pt; Se observa que hubo un incremento de la corriente en comparación con el electrodo sin depósito, también se observa un par oxidación reducción al potencial de 0.53 V/(NHE) que corresponde al par quinona hidroquinona mas la reducción de Pt depositado.

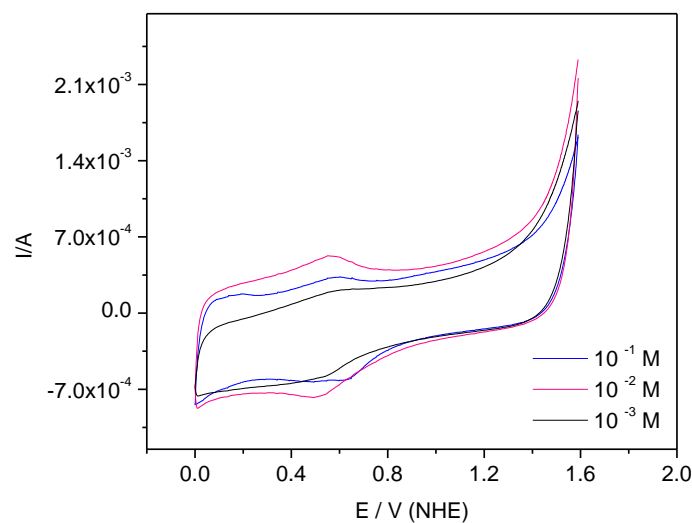


Figura 4.12. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt la mezcla nafion/vulcan soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

4.3.2. Estudio del electrodeposición de Pt por Cronoamperometría.

En la experimentación anterior se determinó que el potencial de cruce estaba a -0.1 V/(NHE) y que el OCP a 0.810 V/(NHE). Por lo tanto el electrodeposición se realizó dando pulsos del potencial del OCP observado al potencial de -0.250 V(NHE).

Una vez realizado el electrodeposición, con una concentración de 10^{-1} M de la sal, los electrodos se enjuagaban y colocaban en una disolución de H_2SO_4 , y se medía la carga de hidrógeno cuando se realizaba una voltamperometría cíclica, cuyo intervalo de potencial fue de -0.1 a 1.6 V (Figura 4.13).

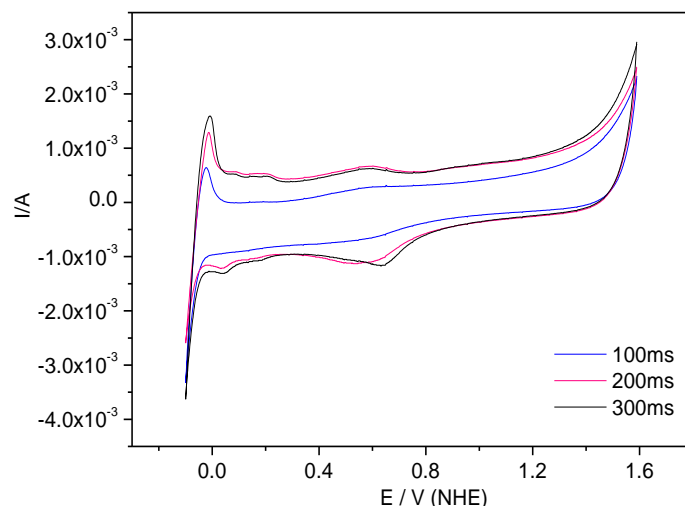


Figura 4.13. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M, la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Las curvas I vs E de la Figura 4.13. se muestran la evolución y la desorción de hidrógeno así como la evolución de oxígeno que ocurren en el Pt electrodepositado. Además cuando se aumentaba los tiempos de pulsos de electrodeposición el pico de adsorción y desorción de hidrógeno, se desplazó ligeramente a valores más positivos, quizás debido a que la morfología del electrodeposición cambiaba al cambiar el tiempo y dificultaba el proceso de oxidación de hidrógeno. Se observa en la figura la carga-descarga de la doble capa no tan definida como en el Pt y en el potencial de 0.4 a 0.8 V, además se observa en sentido catódico la reducción de óxidos de Pt. Sin embargo en ese mismo intervalo se presenta el pico del par quinona/hidroquinona del carbono vulcan, por lo que existe una fracción importante

del carbono vulcan que no ha sido cubierta por el electrodepósito. Por último se observan los picos característicos de la evolución de oxígeno al mismo potencial que en la mezcla sin electrodepósito.

En las figuras 4.14 y 4.15 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los depósitos de Pt obtenidos a partir de la técnica de cronoamperometría, a diferentes tiempos aplicados y a una concentración de la sal de 10^{-2} y 10^{-3} M respectivamente.

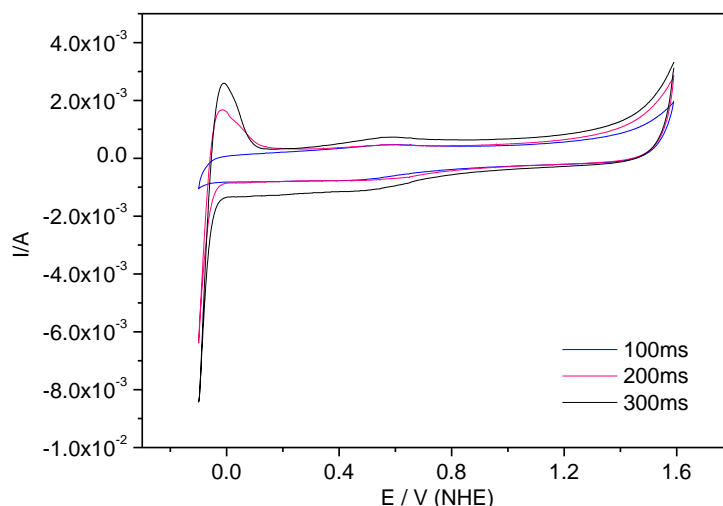


Figura 5.14. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10^{-2} M, en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En los gráficos de la 4.14. se muestran los voltamperogramas cíclicos del depósito de Pt obtenidos con una concentración de 10^{-2} M. En el tiempo de 100 ms se observa el perfil de la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo sin modificar, debido a la ausencia de Pt. Al incrementar los tiempos a 200 ms y 300 ms se puede observar los picos característicos de la evolución de hidrógeno; así como la desorción de este sobre Pt. Por último se observa un pequeño pico en sentido catódico debido a la reducción de óxidos de Pt. También se observa el par quinona/hidroquinona.

En la Figura 4.15. se muestran los voltamperogramas cíclicos del depósito de Pt obtenidos a una concentración de 10^{-3} M; en el tiempo de 100 ms se observa el perfil sin modificar de la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo; para los tiempos de 200 y 300 ms se observan los picos característicos de

evolución y desorción de hidrógeno sobre Pt y el par del pico quinona/hidroquinona se define claramente.

Los voltamperogramas del depósito de Pt sobre la muestra la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo, muestran que la carga física de Pt (g/cm^2) disminuye con la concentración de la sal de Pt, sin importar el tiempo del pulso.

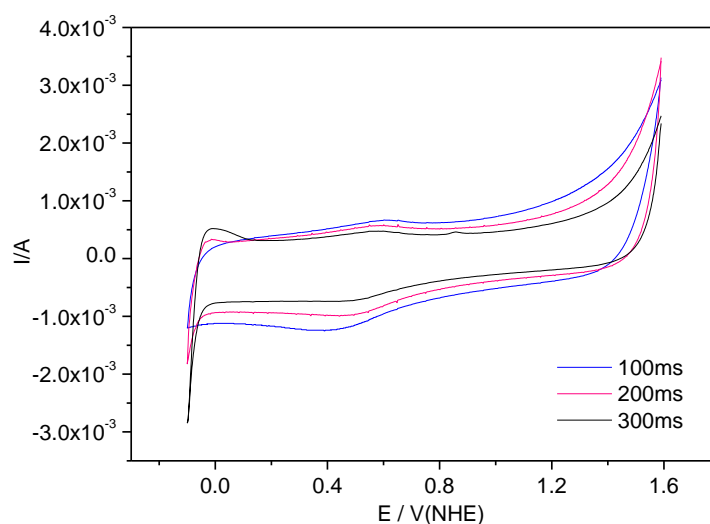


Figura 4.15. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10^{-3} M, en la mezcla (nafion +carbono vulcan) soportado en carbono vítreo, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 y con una velocidad de barrido de 20 mV/s.

4.3.3. Calculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.

Los valores del área electroactiva de los depósitos de Pt en la mezcla nafion/carbono vulcan soportados en carbono vítreo, a diferentes tiempos de pulso y concentraciones aplicadas se muestran en la tabla 4.4. En la tabla 4.5 se muestran los datos obtenidos del factor de rugosidad y en la tabla 4.6 se muestran los valores del tamaño de partícula.

Tabla 4.4. Área electroactiva / cm^2 .

Concentraciones	Tiempos		
	100ms	200ms	300ms
10^{-1} M	16.16	35.95	52.47
10^{-2} M	12.37	16.48	25.44
10^{-3} M	13.28	17.01	20.08

Tabla 4.5. Factor de Rugosidad.

	Tiempos		
Concentraciones	100ms	200ms	300ms
10^{-1} M	41.99	93.42	136.35
10^{-2} M	32.14	42.82	66.11
10^{-3} M	34.51	44.20	52.18

Tabla 4.6. Tamaño de Partícula / μm .

	Tiempos		
Concentraciones	100ms	200ms	300ms
10^{-1} M	0.59	0.59	0.5
10^{-2} M	0.59	0.59	0.5
10^{-3} M	0.59	0.59	0.5

El modelo de Thompson (tabla 4.6) evaluó un mismo tamaño de partículas del depósito a diferentes condiciones y estos valores se compararán con las imágenes obtenidas por el SEM.

4.3.4. Morfología de los depósitos de Pt.

En la figura 4.16, se muestran las imágenes obtenidas de los depósitos de la sal de Pt a diferentes concentraciones sobre la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo. Se observó, de acuerdo a las fotomicrografías, que la morfología y el tamaño de partícula del depósito se modifica al aplicar la mezcla en comparación de las partículas observadas en carbono vítreo desnudo. El tamaño de partícula debe ser menor a $0.1\mu\text{m}$, ya que el depósito fue sobre el carbono vulcan de $0.03\mu\text{m}$ de tamaño de partícula. El SEM marca JEOL JSM-5400LV, no tiene un poder de resolución para distinguir ese tamaño de partícula. Es importante señalar que el depósito fue observado en todos los sitios donde se rastreó en la superficie del sustrato.

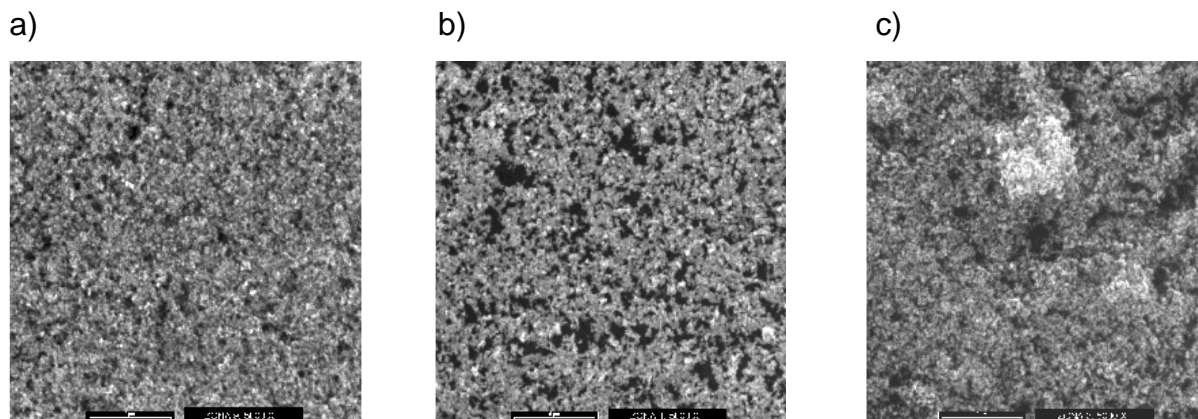
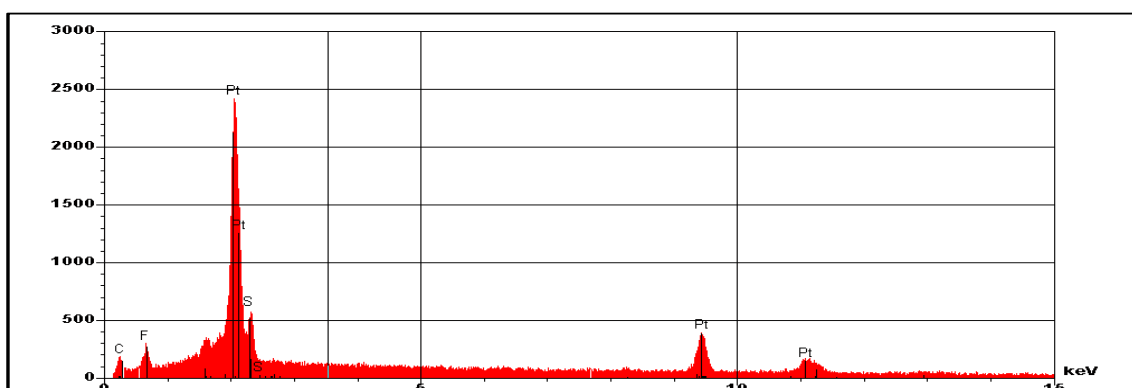


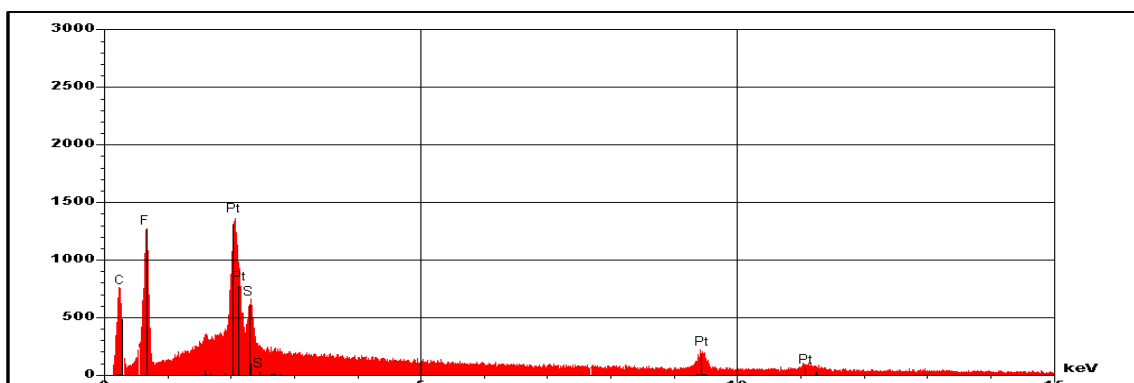
Figura 4.16. Micrografías obtenidas por SEM del deposito de Pt a partir de la sal a diferentes concentraciones: a) 10^{-1} M; b) 10^{-2} M; c) 10^{-3} M, sobre la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo a 5000X.

Mediante el microanálisis por EDS, se determinó la presencia de Pt producto de la reacción de reducción, también se presentó la señal del sustrato de carbono, debido a que el depósito no cubre totalmente la superficie del sustrato (Figura 4.17). Se detectó la presencia de fluor proveniente de la solución de nafion como también azufre contaminante proveniente del carbono vulcan; cabe mencionar que el microanálisis del carbono vulcan indica que el azufre proviene del lote de material utilizado. Los microanálisis son similares para varios tiempos estudiados y las tres diferentes concentraciones utilizadas.

a)



b)



c)

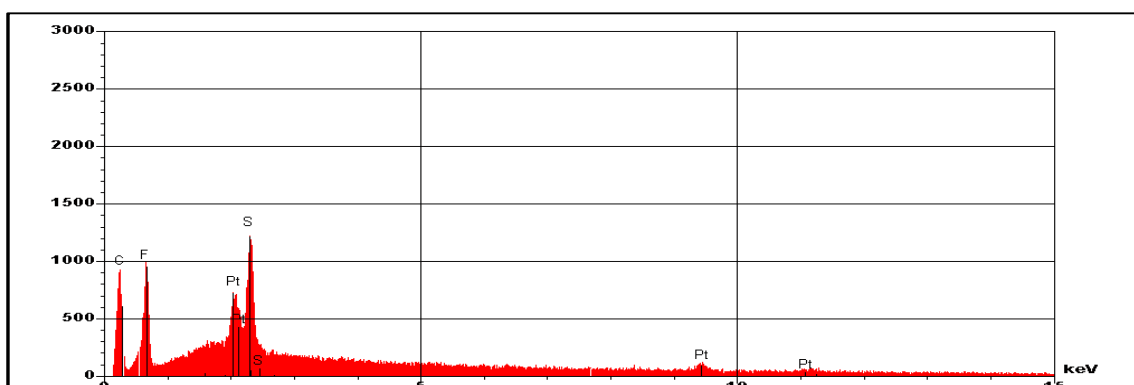


Figura 4.17. Microanálisis para el depósito de Pt obtenido a partir de la disolución de sal de Pt a diferentes concentraciones: a) 10^{-1} M; b) 10^{-2} M; c) 10^{-3} M, sobre la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo.

El modelo de Thompson no puede evaluar el tamaño real de partícula en el caso de la mezcla nafion/carbono vulcan. La presencia de contaminación por Cl por electrodo de referencia fue eliminado, sin embargo existió contaminación impurezas de azufre provenientes del carbono vulcan utilizado.

4.4. Estudio del depósito de Pt en la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en tela de carbón.

En esta fase experimental los electrodos consistían en telas de carbón teflónizadas al 20% con una capa de nafion/carbono vulcan depositada por aspersion (spray)^[6]. En la Figura 4.18 se muestra el voltamperograma cíclico de la tela de carbón en ausencia de depósito.

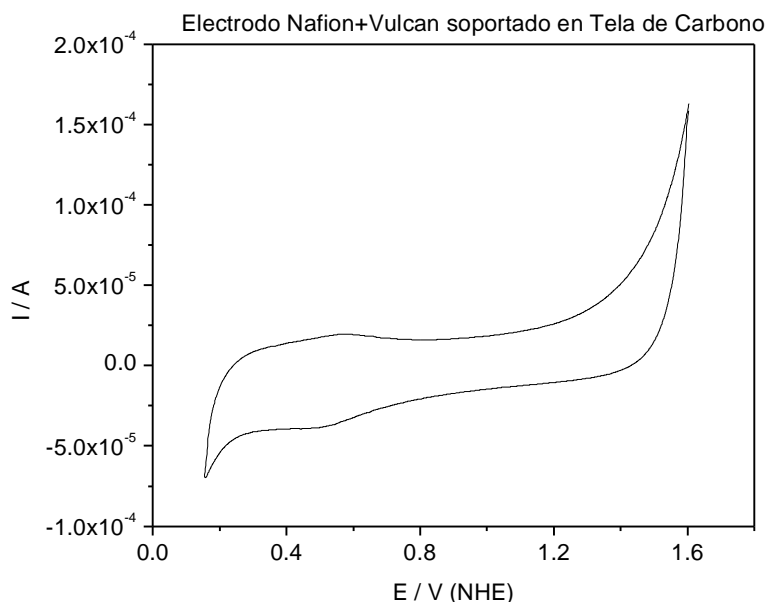


Figura 4.18. Voltamperograma cíclico de la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 a una velocidad de 20 mV/s.

4.4.1. Estudio del depósito de Pt por Cronoamperometría.

En la figura 4.19. se muestran los gráficos I vs E obtenidos de los depósitos de la sal de platino por la técnica de cronoamperometría aplicando un pulso de potencial de $-0.250\text{V}/(\text{NHE})$ a diferentes tiempos y a una concentración de 10^{-1}M ; los depósitos son evaluados en H_2SO_4 0.5 M en el intervalo de potencial de 0 a 1.6 V/(NHE). Para todos los tiempos aplicados el perfil obtenido es muy similar; se puede observar la evolución de H_2 en el intervalo de potencial de 0 a 0.2 V/(NHE) y la evolución de O_2 en el intervalo de 1.45 a 1.6 V/(NHE). En el potencial de 0.5 V en sentido catódico se observa un pico adjudicado a la reducción de los óxidos de Pt. Sin embargo para el tiempo de 300 ms se observa un aumento en la corriente así como un pico durante el barrido de potencial en dirección anódica, que corresponde a la formación de óxidos de Pt.

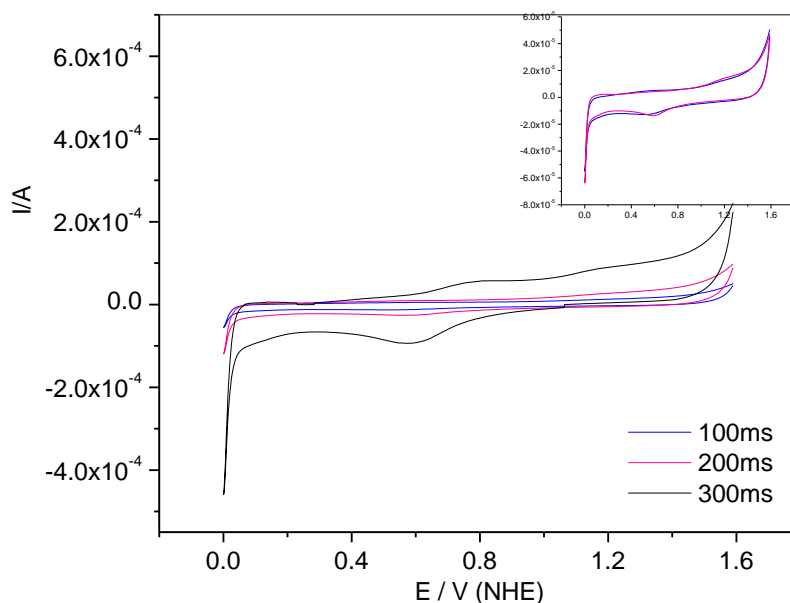


Figura 4.19. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M , de la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón, en H_2SO_4 0.5M saturado en N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

En la Figura 4.20 se muestran los voltamperogramas cíclicos del depósito del platino con una concentración de 10^{-2} M , en los gráficos se observa que al aumentar los tiempos se incrementa la corriente obtenida, así como también se observa más definida la evolución de oxígeno. Para el tiempos de 100 ms se observa un pico en el potencial de 0.5 V/(NHE) y se puede observar como en los tiempos de 200 y 300 ms estos picos van incrementado y desplazándose los cuales se podrían adjudicar a la reducción Pt.

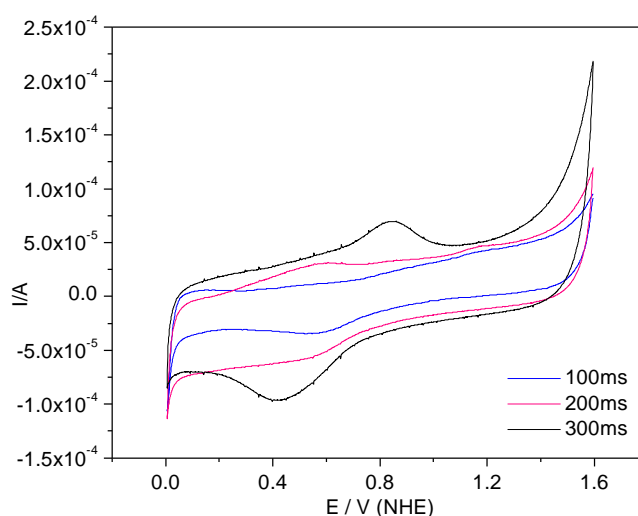


Figura 4.20. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10^{-2} M , en la mezcla (nafion +carbono vulcan) soportado en tela de carbón, en H_2SO_4 0.5M saturado en N_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

Los gráficos I vs E de la Figura 4.21 se obtuvieron en una disolución base de H₂SO₄ 0.5 M, el intervalo de potencial aplicado fue de 0 a 1.6 V/(NHE) y corresponden a los depósitos de Pt que se obtuvieron a partir de la técnica de cronoamperometría, a diferentes tiempos aplicados y con una concentración de sal de 10⁻³ M. Para los todos los tiempos aplicados el perfil obtenido es similar, sin embargo para el tiempo de 300 ms se observa un incremento en la corriente; en el barrido de potencial anódico entre 0.8 y 1.4 V/(NHE) se observa el proceso de formación de óxidos de Pt y en el barrido de potencial catódico entre 0.3 y 0.5 V/(NHE) se observa la reducción de óxidos de Pt. En el intervalo de potencial de 1.4 a 1.6 V/(NHE) en sentido anódico se observa la evolución de oxígeno. La ausencia de desorción de hidrógeno se debe a que el S del carbono vulcan envenena al Pt. Cabe señalar que el carbono vulcan se encuentra en la tela de carbón en mayor concentración que sobre el carbono vítreo, debido a que al teflonizar la tela se utilizó carbono vulcan. En el voltamperograma de la figura 4.21 no se observó un cambio después de 20 ciclos, por lo tanto la contaminación de S sobre el Pt parece irreversible.

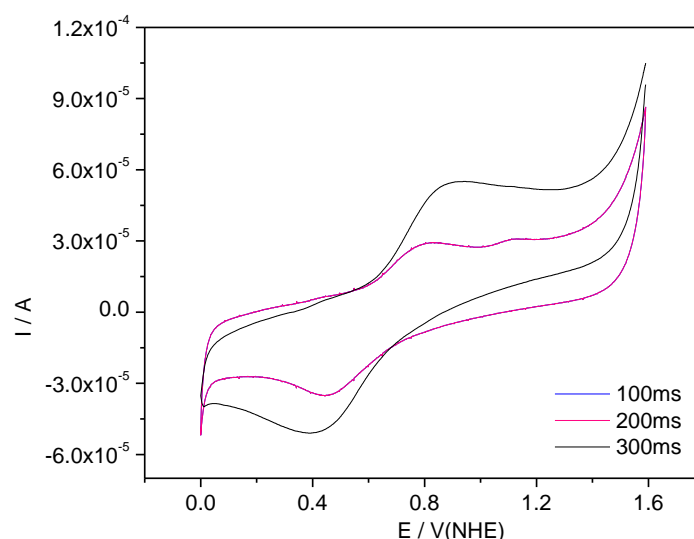


Figura 4.21. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los depósitos de la sal de Pt a una concentración de 10⁻³M, en la mezcla (nafion +carbono vulcan) soportado en tela de carbón, en H₂SO₄ 0.5M saturado en N₂ a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se muestra el ciclo 20 de la voltametría.

4.4.2. Calculo del área electroactiva, factor de rugosidad y tamaño de partícula.

Los valores de área electroactiva de los depósitos de Pt en la mezcla nafion/carbono vulcan soportados en tela de carbón, a diferentes tiempos aplicados

y concentraciones se muestran en la tabla 4.7. En la tabla 4.8 se muestran los datos de factor de rugosidad y en la tabla 4.9 se muestran los valores del tamaño de partícula.

Tabla 4.7. Área electroactiva / cm².

	Tiempos		
Concentraciones	100ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.44	0.45	2.24
10 ⁻² M	0.72	0.98	1.05
10 ⁻³ M	0.21	0.45	0.44

Tabla 4.8. Factor de Rugosidad.

	Tiempos		
Concentraciones	100ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.44	0.45	2.24
10 ⁻² M	0.72	0.98	1.05
10 ⁻³ M	0.21	0.45	0.44

Tabla 4.9. Tamaño de Partícula / μm.

	Tiempos		
Concentraciones	100ms	200ms	300ms
10 ⁻¹ M	0.591	0.592	0.588
10 ⁻² M	0.593	0.597	0.586
10 ⁻³ M	0.58	0.594	0.591

El modelo de Thompson [5] no se puede aplicar al depósito de Pt sobre la mezcla a su vez adherida a tela de carbón. En las tablas 4.8 y 4.9 se observa que necesita largos tiempos de depósito y alta concentración de la sal para superar la contaminación del S proveniente del carbono vulcan.

4.4.3. Morfología de los depósitos de Pt.

En la Figura 4.22 se muestran las fotomicrográficas de la tela de carbón con diferentes condiciones: a) primeramente se procedió a determinar la morfología y la estructura de la tela de carbón que consiste en fibras entrelazadas, b) micrografía donde se observan las fibras recubiertas de teflón, c) en la micrografía se observa un incremento en el grosor de las fibras debido al recubrimiento de teflón más la mezcla nafion/carbón vulcan.

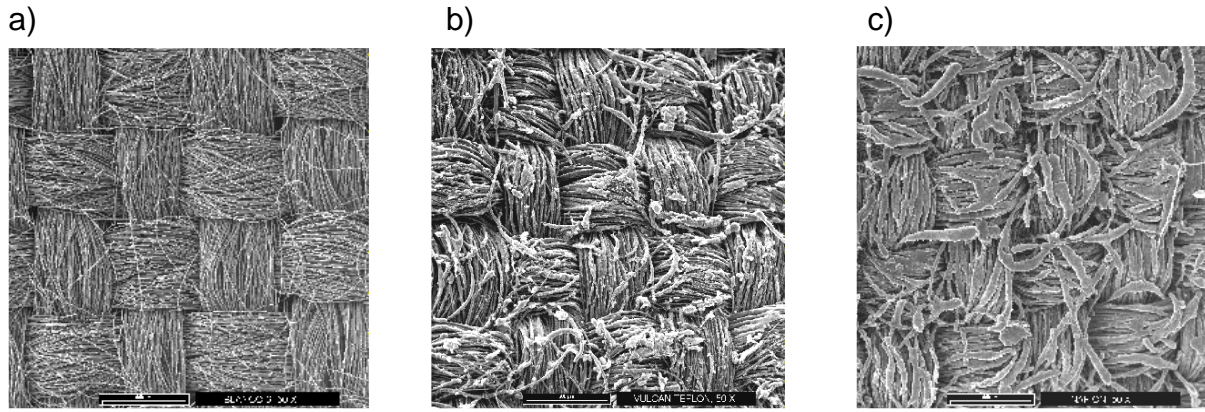
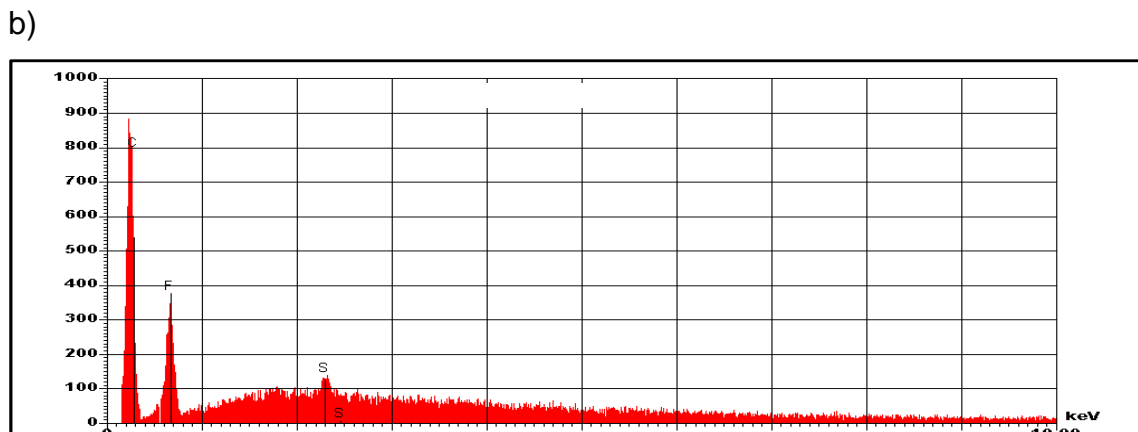
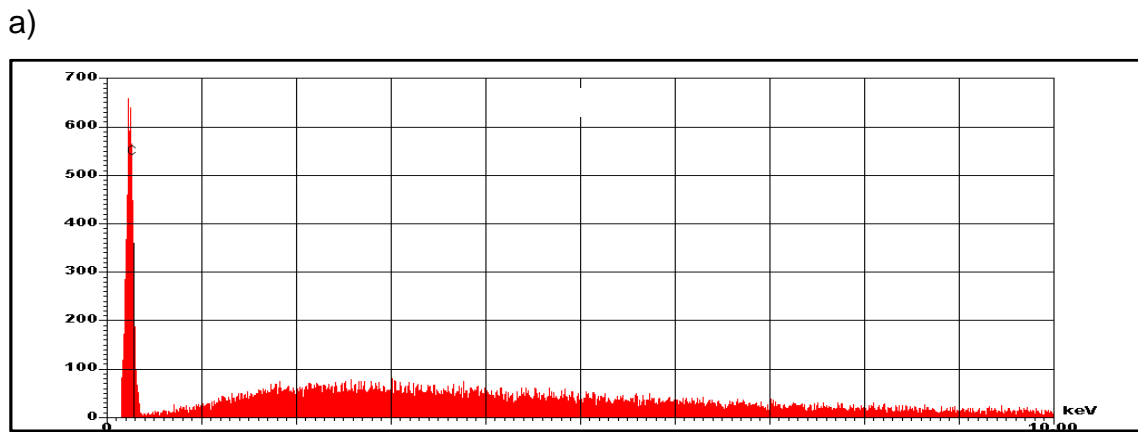


Figura 4.22. Micrografía obtenidas por SEM de las telas de carbón a 50X; a) tela de carbón; b) tela de carbón + teflón+carbóno vulcan; c) tela de carbón teflonizada + nafion+carbóno vulcan.

En la Figura 4.23 se muestran los EDS obtenidos a partir de las telas de carbón; a) se corrobora la presencia de carbono; b) el microanálisis obtenido de la tela de carbón + teflón + carbóno vulcan, c) tela de carbón teflonizada + mezcla nafion/carbóno vulcan. En todos los casos la señal de C es intensa, y en caso b) y c) se observa la presencia de carbono, fluor proveniente del teflón y del nafion. En caso b) se observa presencia de S que es un contaminante del carbóno vulcan y en caso c) se observa la presencia de S proveniente del carbóno vulcan y de los grupos de intercambio de nafion.



C)

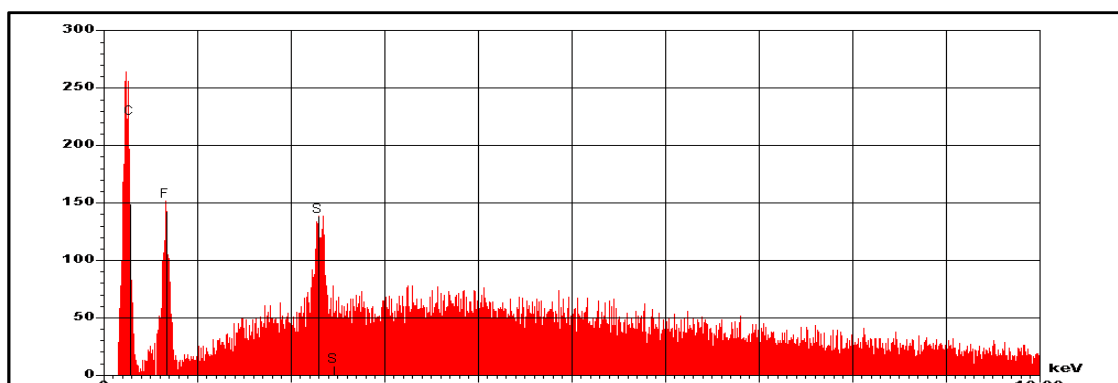


Figura 4.23. Microanálisis de la tela de carbón: a) Tela de carbón, b) Tela de carbón + teflón + carbono vulcan, c) Tela de carbón teflonizada + nafion + carbono vulcan.

En la Figura 4.24 se muestra la fotomicrografía del depósito de Pt, donde se observa la morfología del depósito; cabe mencionar que en las telas de carbón no se pudo obtener una fotomicrografía donde se apreciará la presencia de Pt, debido a que sus partículas se encuentran entre las fibras y los ángulos de incidencia explorados no permitieron medir estas partículas entre las cavidades.

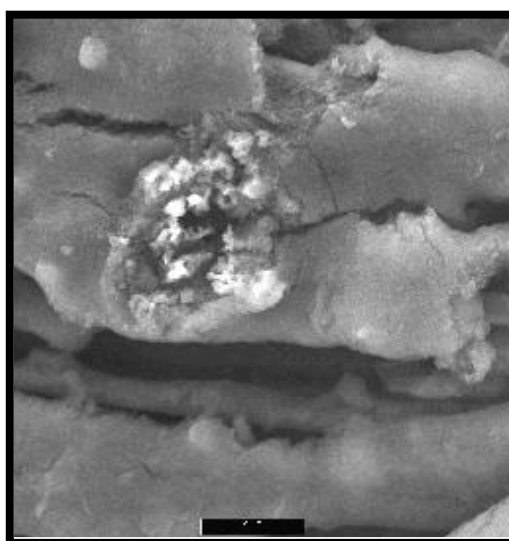


Figura 4.24. Micrografía obtenida por SEM del depósito de Pt a partir de la sal a $20\mu\text{m}$, sobre la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón. La concentración con la que realizó el depósito fue de 10^{-1} M aplicando un tiempo de 300ms.

En el microanálisis que se muestra en la Figura 4.25 se detectó la presencia del Pt proveniente de la sal y azufre proveniente del carbono vulcan utilizado. La forma de preparación del teflonizado de la tela aumenta la cantidad de carbono vulcan en ésta, por lo tanto se considera que la gran concentración de azufre envenena el Pt depositado.

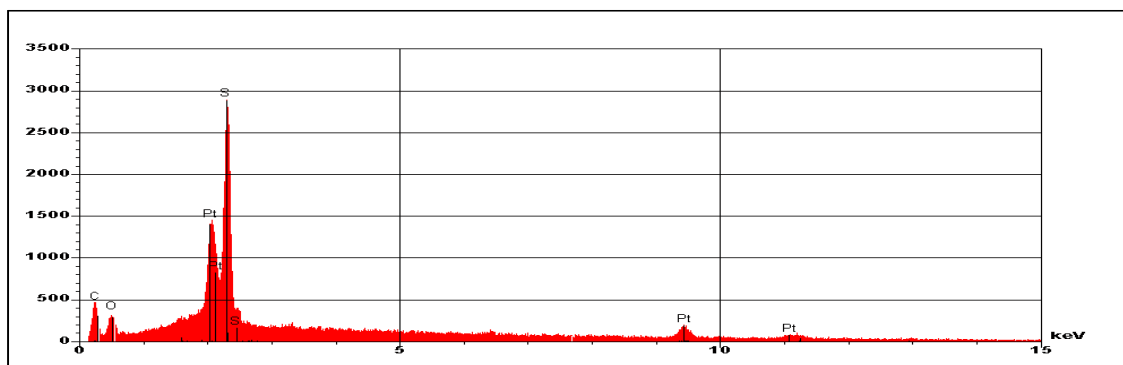


Figura 4.25. Microanálisis del depósito de Pt obtenido a partir de la disolución de sal de Pt sobre la mezcla (nafion +carbono vulcan) soportado en tela de carbón, con una concentración de 10-1M y con un tiempo de 300ms.

Los depósitos de Pt sobre carbono vítreo y mezcla nafion/carbono vulcan fueron adherentes, característica también observada para el depósito sobre la capa nafion/carbono vulcan soportada en tela.

4.5. Estudio del depósito de Pt por la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio.

La actividad electrocatalítica de los electrodos se determinó a partir de los gráficos de polarización (curvas corriente-potencial), y el análisis es el siguiente.

4.5.1. Curvas corriente-potencial para la reacción de reducción de oxígeno.

Las curvas corriente-potencial (Figura 4.26) muestran el comportamiento de la reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Se pueden observar tres zonas o regiones características: Primeramente se observa una región cinética, que se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, la cual depende únicamente de un control de transferencia de carga de electrones (región I), del material catalítico al oxígeno adsorbido, por lo que esta pequeña corriente esta en función del potencial aplicado al electrodo, y se encuentra en un intervalo de potencial de 0.8 a 0.9 V/(NHE); se observa una región donde existe una ligera dependencia de la corriente con la velocidad de rotación del electrodo, la cual se le conoce como corriente de control mixto (región II) debido a que existe además de la transferencia de electrones, una aportación por el transporte de masa, esta zona se encuentra de 0.47 a 0.8 V/(NHE). Finalmente una región controlada únicamente por transporte de masa (región III); la corriente obtenida es la llamada corriente límite de difusión $I_{L,d}$ o meseta difusional, y se caracteriza porque la corriente se incrementa con el aumento de la velocidad de rotación, es decir que existe una marcada dependencia

de la corriente con el oxígeno que llega a la superficie del electrodo, y que va de 0 a 0.6 V/(NHE).

A partir de esta información obtenida, es posible discriminar catalíticamente a los materiales.

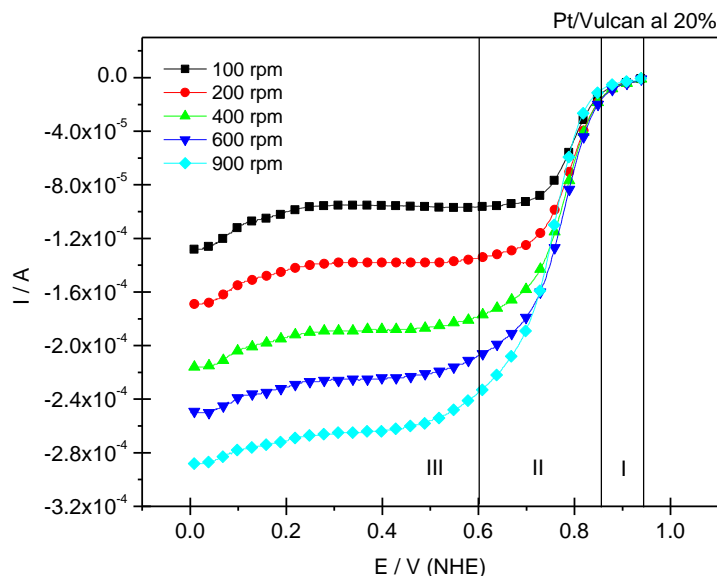


Figura 4.26. Curvas corriente-potencial de Pt/carbono vulcan al 20% en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de 5mV/s; mostrando las regiones características de: I. Control cinético, II. Control mixto y III. Control por transporte de masa.

Como existen aportaciones cinéticas y de transporte de masa en la corriente total, se hacen correcciones para obtener sólo las corrientes cinéticas, y así determinar los parámetros cinéticos como: la pendiente de Tafel (b) y la corriente de intercambio (i_0). La corrección por transporte de masa se llevo a cabo analizando la corriente limite difusional y la corriente total.

En la Figura 4.27. se muestran las curvas corriente-potencial del depósito de Pt a partir de la sal Dihidrógeno dinitrosulfonatoplatinato ($H_2Pt(NO_2)_2(SO_4)$), evaluadas en H_2SO_4 0.5 M saturada de O_2 , con las velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 y 900 rpm. Se pueden observar las regiones características; sin embargo las mesetas difusionales no se definen muy bien comparadas con las de la Figura 4.26, esto es debido a diferentes factores experimentales como son: la cantidad de catalizador, carbono vulcan y nafion presentes, la evolución de hidrógeno, las vibraciones del eje del rotor analítico o bien a la actividad electrocatalítica del material^[7].

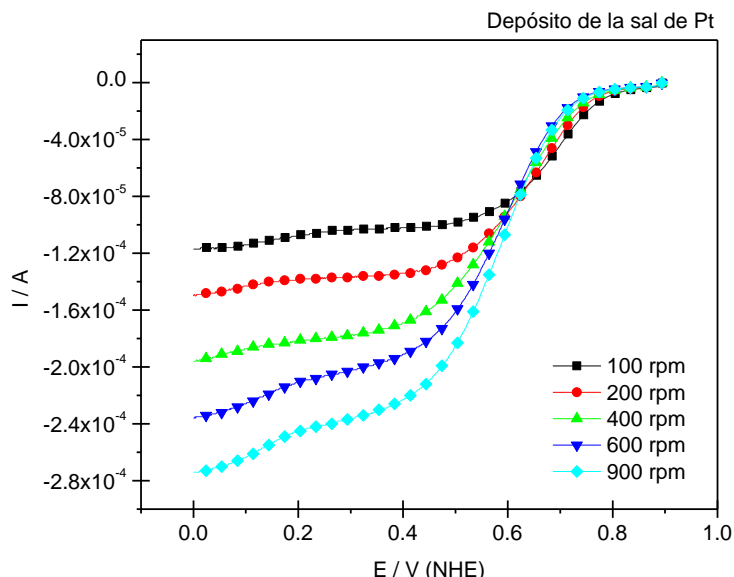


Figura 4.27. Curvas corriente-potencial del depósito de Pt obtenido a partir de la sal a una concentración de 10^{-1} M en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de 5mV/s; mostrando las regiones características de: I. Control cinético, II. Control mixto y III. Control por transporte de masa.

4.5.2. Pendientes de Koutecky – Levich.

A partir de las respuestas corriente-potencial, se procedió a realizar los análisis en las corrientes catalíticas. Estas corrientes en este tipo de experimentos hidrodinámicos son producidas por procesos electroquímicos de control mixto, debido a las contribuciones de transferencia de carga y transporte de masa. La corriente cinética (i_k) debido a la transferencia de carga y la corriente límite difusional ($i_L=B\omega^{1/2}$) debida al transporte de masa, puede ser obtenida a partir de la relación de Koutecky – Levich.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}}$$

Del gráfico del inverso de la corriente experimental i^{-1} contra el inverso de la velocidad de rotación $\omega^{-1/2}$, se determina la pendiente B denominada la constante de Koutecky – Levich, a partir de la cual es posible calcular la corriente límite difusional (i_L) y asimismo, obtener un criterio para evaluar la transferencia multielectrónica de carga en la reacción de reducción de oxígeno molecular. El gráfico i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ (Figura 4.28) presenta una ligera linealidad en el intervalo de potencial de 0.6 a 0.75 V/NHE y en la Figura 4.29 en el intervalo de potencial de 0.47 a 0.6 V/NHE:

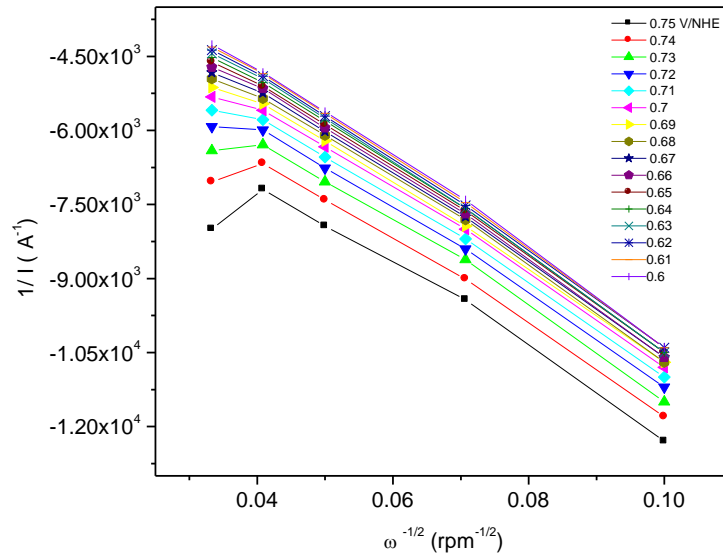


Figura 4.28. Gráfico de Koutecky – Levich de Pt/carbón vulcan al 20% en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂, a una velocidad de 5mV/s; mostrando una ligera linealidad de i^{-1} vs $\omega^{1/2}$.

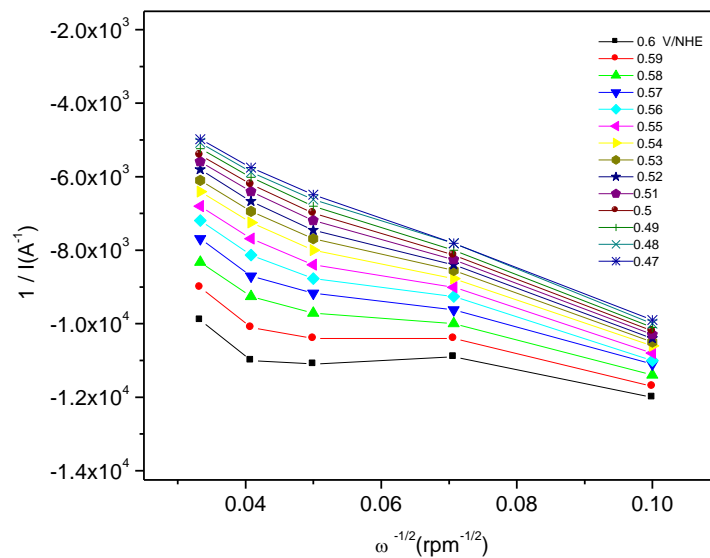


Figura 4.29. Gráfico de Koutecky – Levich del depósito de Pt obtenido a partir de la sal a una concentración de 10^{-1} M en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂, a una velocidad de 5mV/s; presenta una ligera linealidad en el intervalo de potencial de 0.47 a 0.6 V/NHE.

Estas líneas no presentan intersección en cero, esto indica que la RRO no es controlada solamente por procesos limitados por difusión, sino que existen otros procesos asociados a este transporte de masa. En la Figura 4.29. se puede observar que hay una dispersión de los intervalos de potencial a cada una de las velocidades de rotación, respecto al gráfico de Pt/carbón vulcan al 20%, esto significa que las líneas rectas tienen distintos valores de pendiente, y si se extrapolan estas líneas no presentan intersección en cero.

4.5.3. Gráficos de Tafel.

A partir de las pendientes de Koutecky-Levich, B, se pueden determinar las corrientes difusionales límite para cada electrodo y, corregir las corrientes experimentales para obtener las corrientes cinéticas. La siguiente ecuación puede ser escrita por medio de operaciones algebraicas, para determinar las corrientes cinéticas, teniendo entonces que:

$$i_k = \frac{(i * i_{L,d})}{(i_{L,d} - i)}$$

Donde i es la corriente experimental, $i_{L,d}$ es la corriente límite difusional. Esta relación nos proporciona únicamente, la corriente cinética i_k , que es la que proporciona información acerca del proceso de reducción de oxígeno molecular.

Cuando la corriente cinética i_k se grafica en una escala semilogarítmica contra el potencial, da como resultado el gráfico de Tafel, también conocido como gráfico de transferencia de masa corregida. En la Figura 4.30. se muestra el gráfico de la pendiente de Tafel de Pt vulcan al 20%, donde se observa una estrecha región de potenciales para calcular el valor de la pendiente de Tafel b ; de esta región de potenciales se realiza la linealización con la finalidad de encontrar los parámetros electrocinéticos para la RRO.

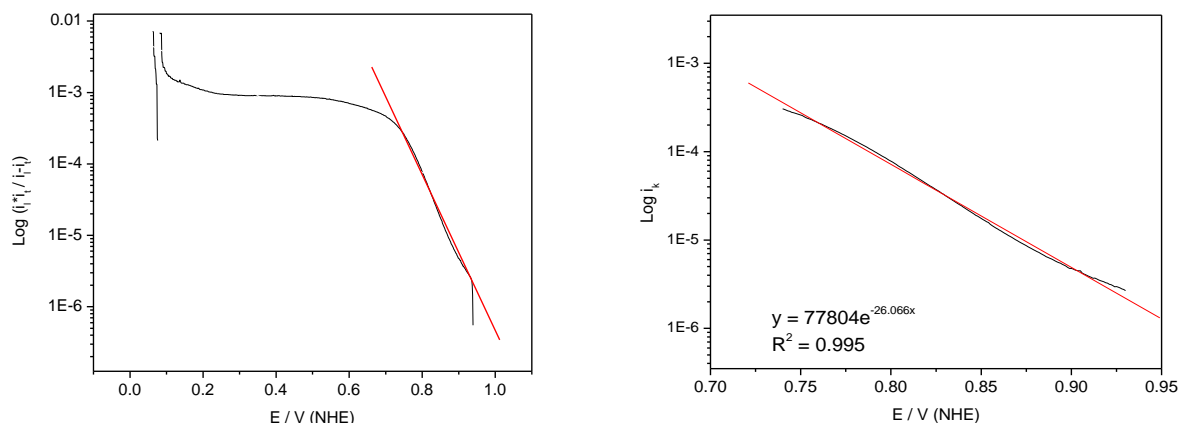


Figura 4.30. Gráfico de Tafel de Pt / vulcan al 20% y mostrando la linealización a bajos sobrepotenciales para la RRO, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂.

El valor de la pendiente de Tafel se obtiene de la región a bajo sobrepotencial, o región menos negativa, linearizandola matemáticamente por medio de una ecuación tipo $y=A\exp(-mx)$, donde m proporciona la pendiente de Tafel al dividirlo por 2.303, que es la relación de las bases de logaritmo base 10.

En la Figura 4.31. se muestran los gráficos del depósito de Pt obtenido a partir de la sal a una concentración de 10^{-1} M.

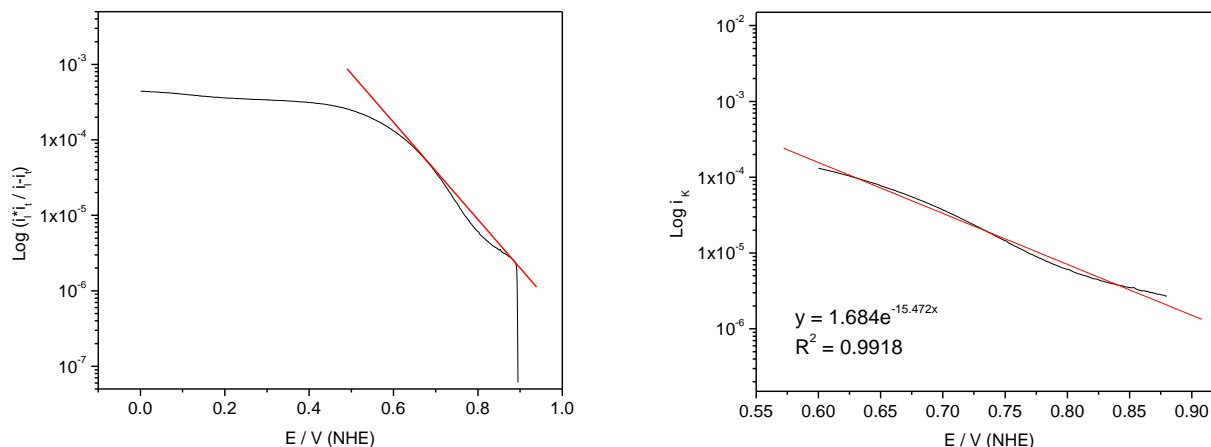


Figura 4.31. Gráfico de Tafel del depósito de Pt obtenido a partir de la sal con una concentración de 10^{-1} M, mostrando la linealización a bajos sobrepotenciales para la RRO, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 .

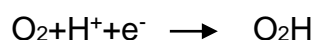
En la tabla 4.10 se muestran los valores obtenidos para las pendientes de Tafel, para el Pt/carbono vulcan al 20 % y para el depósito de Pt obtenido a partir de la sal. Tomando de referencia los valores del electrodo de platino policristalino^[8].

Tabla 4.10. Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO de los materiales de referencia, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 .

Material	Pendiente de Tafel b (mV/dec)	Coefficiente de transferencia de carga ($n\alpha$)	Densidad de corriente de intercambio j_0 (mA/cm ²)
Pt Policristalino	88	0.672	1.10×10^{-6}
Pt/vulcan al 20%	77	0.76	1.06×10^{-6}
Depósito de Pt a partir de la sal	140	0.42	4.08×10^{-7}

En la tabla 4.10 se observa que la pendiente de Tafel para el Pt/carbono vulcan al 20 % es menor, que la correspondiente al Pt policristalino, lo que significa que tiene

una mayor actividad electrocatalítica para RRO en esas condiciones, esto se debe a que hay una cantidad de mayor de sitios activos, ya que el Pt nanoparticulado se encuentra altamente disperso en carbono vulcan; esto genera áreas muy grandes obteniendo un electrodo poroso. Por otro lado, se observa que la densidad de corriente de intercambio para el Pt/carbono vulcan al 20% es menor que la del Pt policristalino, esto significa que la cinética para RRO es más lenta en el electrodo de Pt/carbono vulcan al 20% que en el Pt policristalino. La densidad de corriente de intercambio del Pt policristalino, informada en la literatura [9] es de 10^{-6} a 10^{-7} mA/cm², para la RRO en H₂SO₄ 1M a 25°C, por lo tanto, se consideran que están en el intervalo de densidades de corriente de intercambio. En el caso del Pt depositado a partir de la sal el valor de la pendiente de Tafel es de 140 mV/dec, lo cual de acuerdo con la bibliografía consultada los valores con pendiente de Tafel cercanos a 120 mV/dec, sugieren que la etapa de velocidad determinante es la reacción de transferencia de un electrón [10].



Esto establece la generación de la especie O₂H, es decir, el oxígeno se adsorbe primero en el catalizador. La descripción del proceso posterior a la etapa de adsorción es que procede la transferencia de un solo electrón para formar las especies O₂H este proceso es el que da los resultados de valores de pendientes de Tafel cercanos a 120 mV/ dec.

Referencias

1. Sullivan, M. G.; Schnyder, B.; Bartsch, M.; Alliata, D.; Barbero, C.; Imhof, R.; Kotz, R., Electrochemically modified glassy carbon for capacitor electrodes. Characterization of thick anodic layers by cyclic voltammetry, differential electrochemical mass spectrometry, spectroscopic ellipsometry, X-ray photoelectron spectroscopy, FTIR, and AFM., *Journal of the Electrochemical Society* 147(7), 2636-2643 (2000).
2. Tenent, Robert C.; Wipf, David O., Patterning and imaging of oxides on glassy carbon electrode surfaces by scanning electrochemical microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 150 E131-E139 (2003).
3. Yang, Y.; Lin, Z. G., In situ FTIR characterization of the electrooxidation of glassy carbon electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 25(3), 259-66(1995).
4. Nicolás Alonso Vante, *Electroquímica y Electrocatálisis*, Vol 1b, Buenos Aires (2003).
5. S. D. Thompson, L. R Jordan, A. K. Shukla, M. Forsyth, Platinum electrodeposition from $H_3Pt(SO_3)_2OH$ solutions, *J. Electroanal. Chem.* 515 61-70 (2001)
6. L. Giorgi, E. Antolini, A. Pozio and E. Passalacqua, Influence of the PTFE content in the diffusion layer of low-Pt loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta* Vol. 43, No. 24, 3675-3680 (1998).
7. F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand y P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* 24 863 (1994).
8. A. Altamirano Gutiérrez, "Desarrollo de electrocatalizadores para una celda de combustible tipo PEM". Tesis de maestría, Departamento de Electroquímica, CIDETEQ S.C. México (2003).
9. J. O'M Bockris y S. U. M. Kha, 'Surface Electrochemistry a Molecular Level Approach', Plenum Press, USA, 319-336, (1993).
10. Nicolás Alonso Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Honle y K. Yvon, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 4057 (1966).

CAPITULO V

CONCLUSIONES

5.1 Conclusiones

El objetivo general de estudiar la incorporación de Platino en electrodos de carbono mediante el método de electrodeposición para la producción de partículas dispersadas, se cumplió totalmente, debido a que se determinaron los potenciales de depósito y la morfología estos.

Se encontraron los parámetros para la obtención de los electrodepositos de una sal Pt sobre carbono vítreo, el pulso de potencial para obtener el deposito fue de 0.194 V aplicando tiempos de 100, 200, 300 ms para las diferentes concentraciones utilizadas.

Se obtuvo los electrodepositos de Pt sobre una mezcla de Nafion + Carbono Vulcan XC – 72 soportado en carbono vítreo, donde el pulso de potencial para obtener el deposito fue de –250 V aplicando tiempos de 100, 200, 300 ms para las diferentes concentraciones donde se obtuvo una mejor distribución de partículas en la mezcla y estas fueron adherentes.

Se pudo de obtener los electrodepositos de Pt sobre una mezcla de Nafion + Carbono Vulcan XC – 72 soportado en tela de carbón, utilizando las condiciones anteriormente mencionadas; sin embargo se encontró en el carbono vulcan una alta concentración de azufre que envenena el Pt depositado, por lo que no se puede utilizar para realizar ensambles membrana electrodo.

El primer caso estudiado fue el depósito de Pt en carbono vítreo, donde con el método de pulsos se logro un depósito adherente y con partículas de diferente tamaño, debido a la contaminación de cloruros provenientes del electrodo de referencia. Inicialmente se decidió no utilizar un precursor de Platino que fuese un compuesto clorado, sin embargo la contaminación involuntaria de cloruros por el electrodo de referencia reafirmó la decisión inicial, debido a que al obtener los valores de área electroactiva y rugosidad indican una baja concentración de Platino en comparación de lo observado en imágenes de SEM.

El depósito de platino sobre la mezcla nafion/carbono vulcan soportado en carbono vítreo contó con impurezas de azufre provenientes del carbono vulcan, sin embargo su actividad electrocatalítica fue satisfactoria. Los depósitos eran adherentes y su distribución de partículas fue uniforme. El tamaño de partícula fue menor a las

dimensiones de las partículas obtenidas en la fase experimental anterior, aunque no pudo determinar este tamaño por limitaciones de los equipos utilizados.

El último sistema estudiado corresponde a la mezcla soportado en tela carbón teflonizada y se esperaba una actividad electrocatalítica igual o superior a la mezcla soportada sobre carbono vítreo. La diferencia en el comportamiento se debe posiblemente al envenenamiento del Platino por el azufre de la mayor cantidad de carbono vulcan aplicado.

ANEXOS

ANEXO I

Técnicas electroquímicas

En un experimento electroquímico es posible medir diferentes parámetros, como la corriente (i), potencial (E), carga (Q) y/o tiempo (t). La respuesta del sistema electroquímico dependerá del tipo de perturbación aplicada. A continuación se presentan las técnicas utilizadas para estudios que involucran la formación de una nueva fase.

Voltamperometría cíclica

En esta técnica el potencial es controlado y varía con el tiempo a diferentes velocidades de barrido. La técnica consiste en aplicar señales de perturbación (potencial) a partir de un potencial E_1 hacia un potencial distinto E_2 finalmente el potencial regresa a su valor inicial y de esta forma se completa un ciclo.

La respuesta obtenida es la variación de la corriente con el potencial, estas curvas proporcionan información valiosa acerca del proceso de electrodeposición. Las curvas I-E permiten identificar a las especies electroactivas presentes en disolución, mecanismos involucrados, reversibilidad de una reacción, tipo de control cinético y los siguientes parámetros electroquímicos.

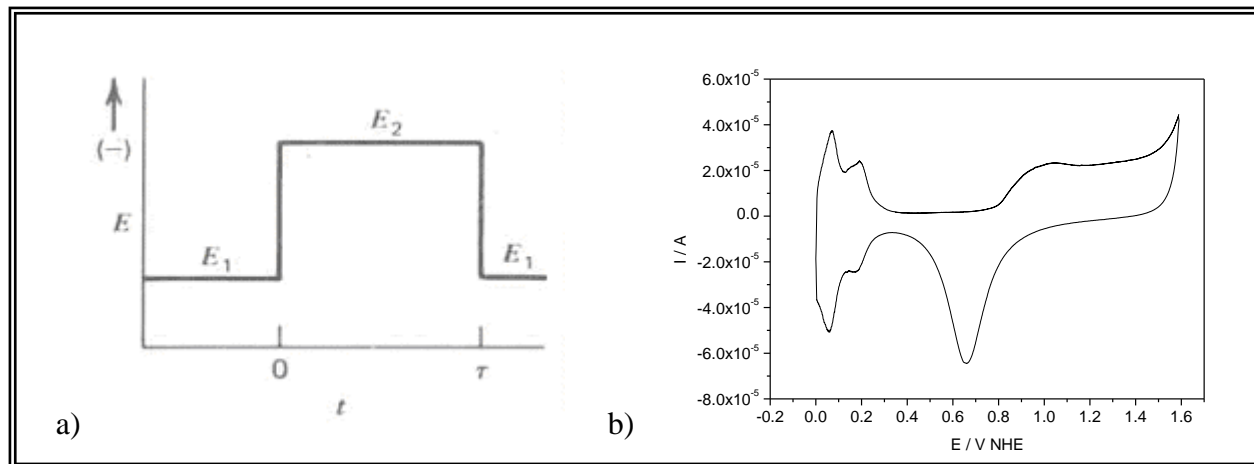


Figura I.1. (a) Perturbación aplicada y (b) respuesta de la corriente en función del potencial.

Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica en la que el potencial del electrodo de trabajo es controlado y dicho electrodo se encuentra fijo. Partiendo del potencial de reposo (E_{rep}), el potencial del electrodo de trabajo es cambiado repentinamente a un valor fijo E_1 , si el potencial es suficiente para que se inicie la electrolisis, la corriente incrementa hasta un valor máximo y posteriormente esta corriente disminuye conforme se consume la especie electroactiva. La capa de Platino formada sobre el electrodo dependerá del potencial aplicado. Los parámetros de importancia que se obtiene de esta técnica son la corriente máxima y el tiempo máximo.

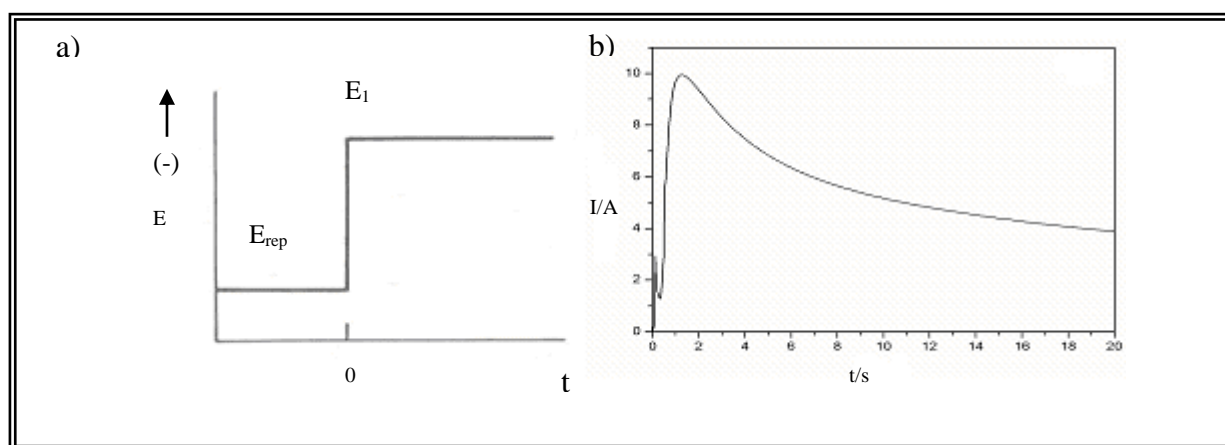


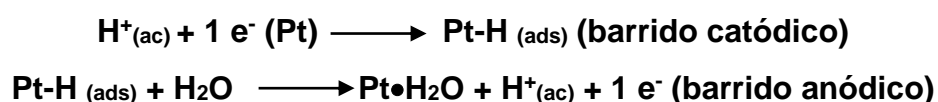
Figura 1.2 (a) Perturbación aplicada y (b) respuesta de la corriente en función del tiempo.

ANEXO II

Descripción electroquímica del electrodo de Pt en H₂SO₄.

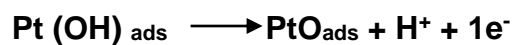
En la Figura II.1. se muestra el voltamperograma típico de un electrodo de Pt en H₂SO₄ 0.5 M entre 0 y 1.6 V/NHE a 50 mV/s, el cual es consistente con el reportado en la literatura bajo las mismas condiciones. Tres regiones de potencial son características en el voltamperograma: La región A (0 a 0.35 V) donde ocurre el proceso de electroadsorción-electrodesorción de hidrógeno, la región B (0.35 a 0.75 V) que corresponde a la región de la doble capa electroquímica y la región C (0.75 a 1.6 V) en donde se produce el proceso de electroadsorción-electrodesorción de oxígeno.

En la región A del voltamperograma, la electroadsorción de hidrógeno se caracteriza por los picos catódicos H_{A1} y H_{A2}, asociados con la adsorción de H sobre sitios activos de Pt con diferente energía. El pico catódico H_{A1} corresponde al hidrógeno adsorbido en los sitios activos mas energéticos, mientras que H_{A2} corresponde al hidrógeno adsorbido en los sitios activos de menor energía. Los picos H_{D1} y H_{D2} son los equivalentes anódicos de H_{A1} y H_{A2}, respectivamente. El pico H_{D3} corresponde a la desorción de H a partir de sitios activos diferentes de aquellos que provienen de H_{D1} y H_{D2}. Estudios de adsorción de H en Pt sugieren que la estequiometría de adsorción de H:Pt es 1:1, de acuerdo con las siguientes reacciones.



En la región B, solo se produce corriente capacitiva asociada con la adsorción específica de aniones y moléculas de agua. Este intervalo de potencial es conocido como la región de carga de la doble capa electroquímica y sus propiedades dependen, fundamentalmente, de la composición iónica y pH del electrolito.

El proceso de electroadsorción de oxígeno (u oxidación superficial del electrodo) se produce durante el barrido de potencial anódico entre 0.75 y 1.6 V. Se ha sugerido que el proceso de oxidación superficial se describe a través del siguiente esquema de reacciones.



La electrodesorción de oxígeno o reducción superficial ($\text{PtO}_{\text{ads}} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$) se produce en el barrido inverso de potencial (barrido catódico) y se caracteriza por el pico catódico D, localizado alrededor de 0.7 V.

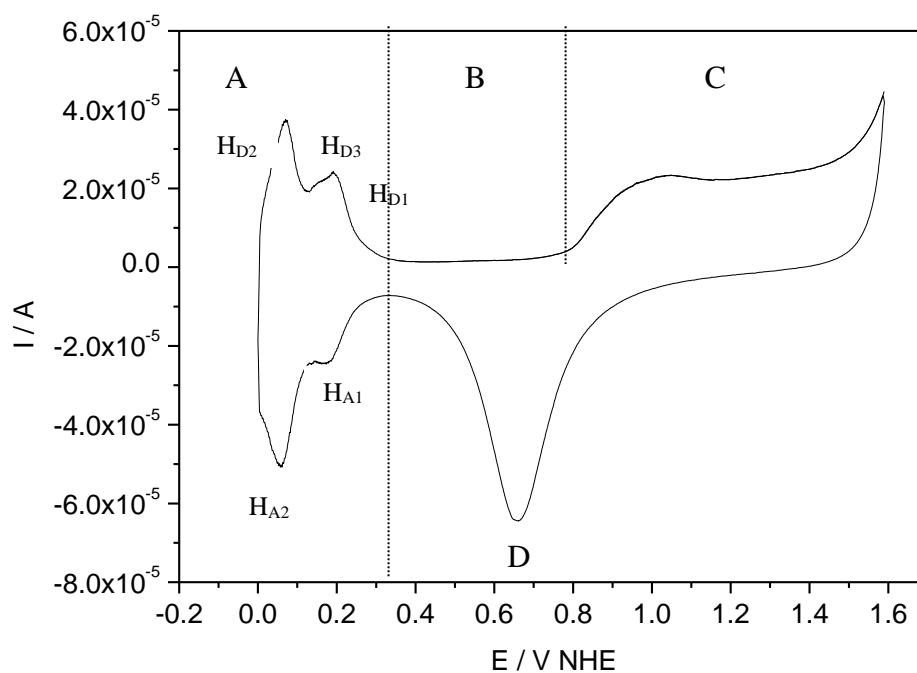


Figura II.1. I vs E del electrodo de Pt en H_2SO_4 con una velocidad de barrido de 50 mV/s.

ANEXO III

Cronoamperometrias

Carbono vítreo

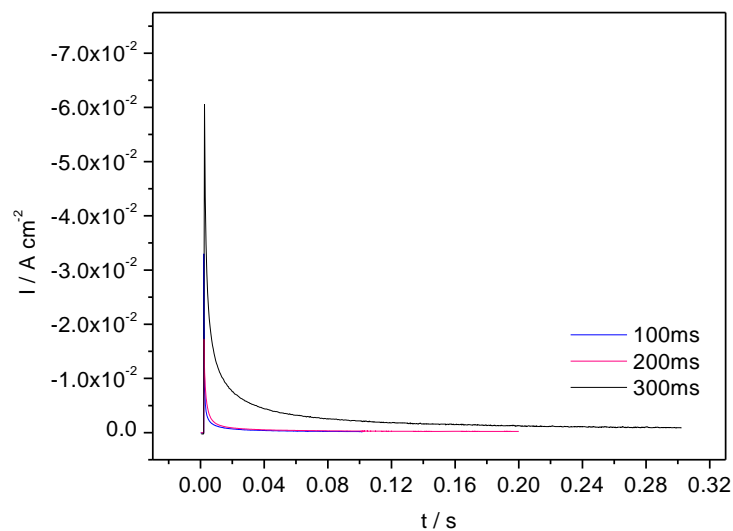


Figura III.1. I vs t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M , aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

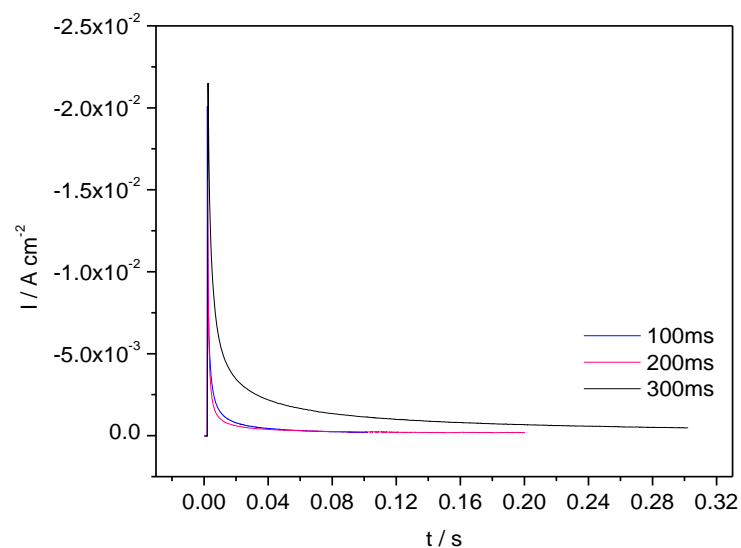


Figura III.2. I vs t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-2} M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

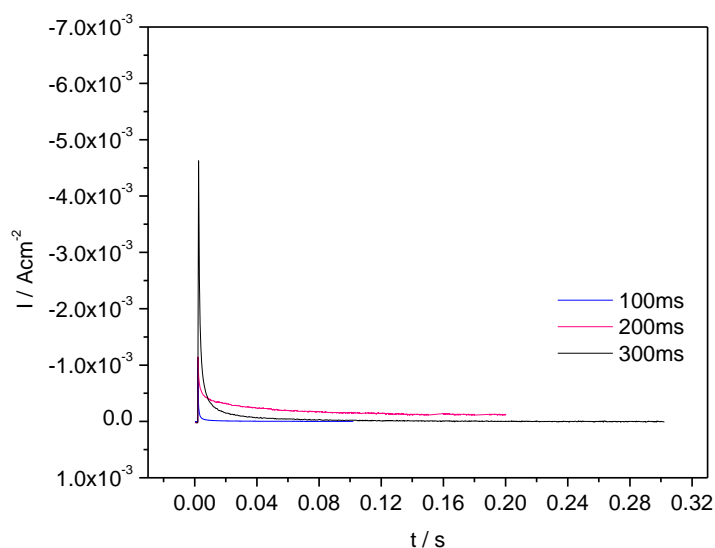


Figura III.3. I vs t sobre carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-3} M aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

Mezcla Nafion + Carbono Vulcan soportado en Carbono vítreo

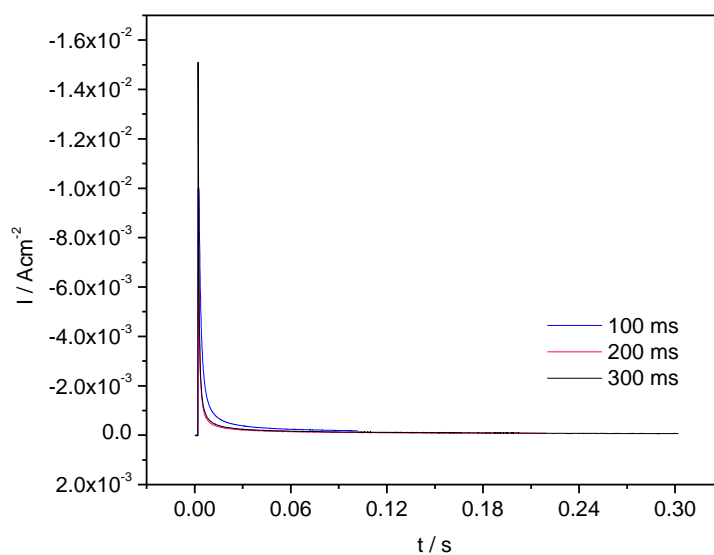


Figura III.4. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs NHE a diferentes tiempos.

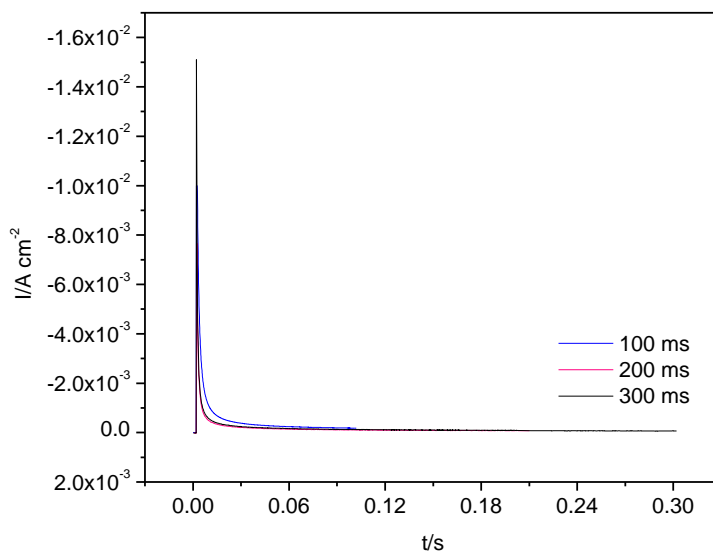


Figura III.5. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-2} M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs NHE a diferentes tiempos.

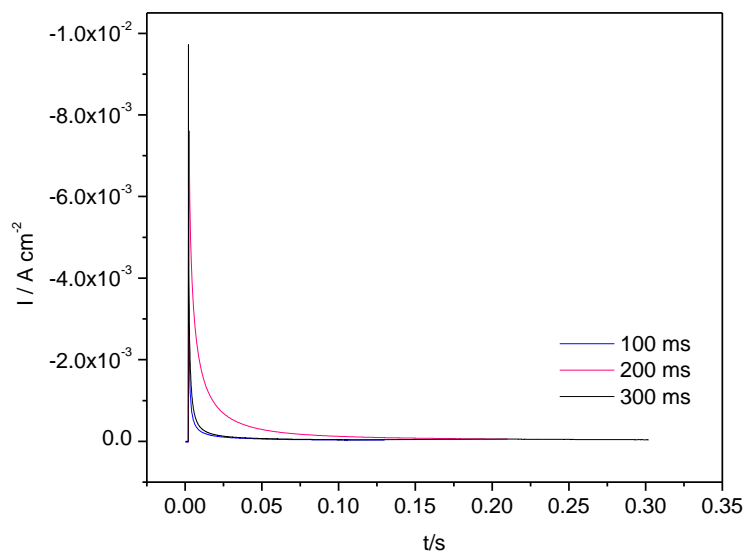


Figura III.6. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en carbono vítreo para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-3} M aplicando un pulso de potencial de -0.250 V vs NHE a diferentes tiempos.

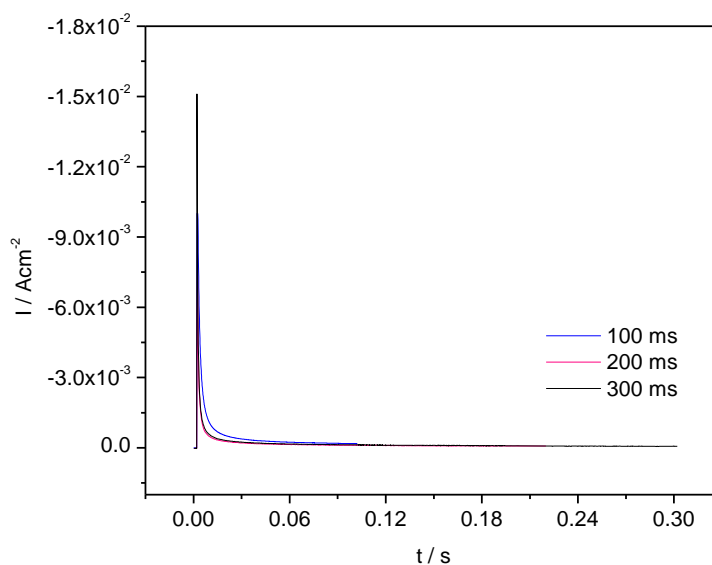
Mezcla Nafion + Carbono Vulcan soportado en Tela de carbón

Figura III.7. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-1} M, aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

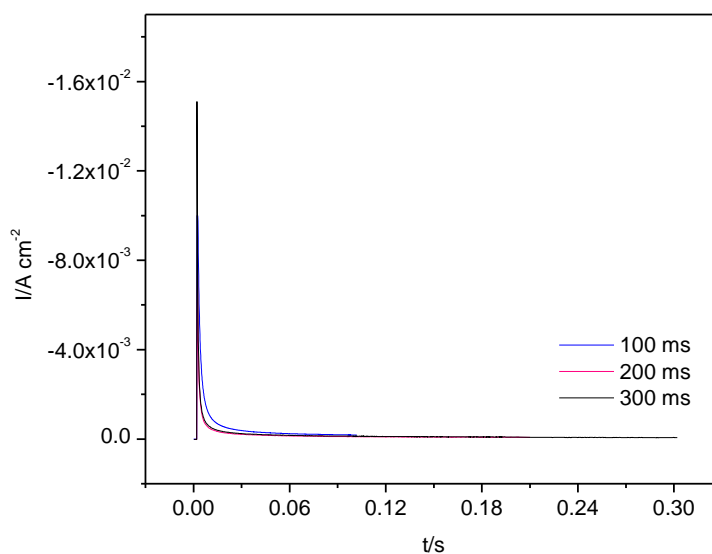


Figura III.8. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-2} M, aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

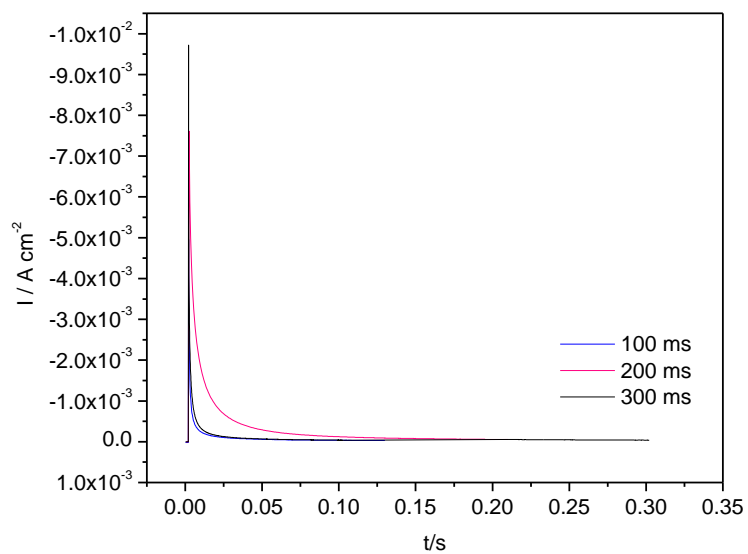


Figura III.9. I vs t en la mezcla (nafion + carbono vulcan) soportado en tela de carbón para una disolución de la sal de Pt a una concentración de 10^{-3} M , aplicando un pulso de potencial de 0.194 V vs NHE a diferentes tiempos.

ANEXO IV

Cálculo del área real del electrodo de Pt policristalino.

Para los estudios electroquímicos es muy importante conocer la densidad de corriente que atraviesa el electrodo, lugar en donde se llevan a cabo reacciones de oxidación o reducción. La densidad de corriente está directamente relacionada con el área real del electrodo. Se define el área real como el área electroactiva de la superficie, que a su vez, esta relacionada con los sitios activos libre en la superficie del electrodo.

Uno de los métodos mas usuales para determinar el área electroactiva de electrodos de Pt, se basa en los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/o oxígeno. El método se basa fundamentalmente, en determinar el número de átomos adsorbidos, previo conocimiento de la estequiometría de adsorción M(metal)-H o M-O, lo cual hace posible determinar el número de sitios activos sobre la superficie expuesta y, por consiguiente, del área electroactiva del electrodo.

En este trabajo se utilizó el método basado en el proceso de electroadsorción de hidrógeno. De esta forma, el procedimiento consiste en hacer las mediciones de la cantidad de hidrógeno adsorbido (Q_{HS}) utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. Por lo tanto, la carga que está involucrada en el proceso de electroadsorción de hidrógeno será equivalente, de acuerdo a la ley de Faraday, a la cantidad de especie adsorbida, de forma que esta carga pueda ser relacionada con la fracción cubierta (θ) por hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

Para el caso en particular de la adsorción de hidrógeno, la fracción cubierta se define como:

$$\theta = Q_{exp} / Q_{HS}$$

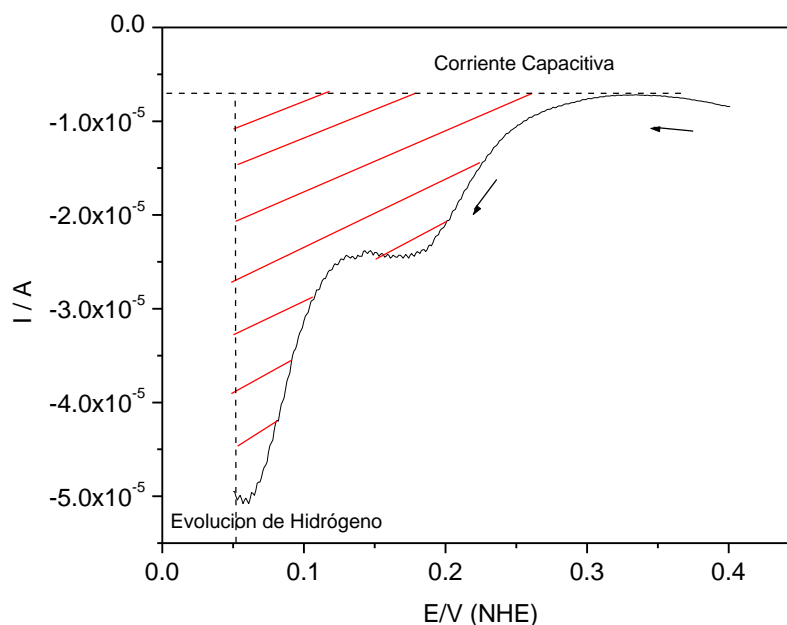
Donde:

Q_{HS} es la carga involucrada para la formación de una monocapa de hidrógeno adsorbido en μCcm^{-2} .

Q_{exp} es la cantidad de carga obtenida de forma experimental asociada a la electroadsorción de hidrógeno a la saturación en μCcm^{-2} .

En la estimación de la carga de absorción de hidrógeno no se deben tomar en cuenta las contribuciones por la doble capa electroquímica y la evolución de hidrógeno, para ello, la carga de la doble capa es corregida por extrapolación de la curva transitoria (línea base en el voltamperograma), que aparece en la zona de corriente no faradámica. La extrapolación es sencilla puesto que se basa en la consideración en que la capacidad de la doble capa es constante en el intervalo en donde el proceso de adsorción de hidrógeno tiene lugar.

En la figura IV.1 se muestra la forma de efectuar la extrapolación en los voltamperogramas.



El área real de la superficie está relacionada con los sitios activos accesibles en la superficie del metal, entendiendo por sitio activo a aquel sitio en donde se puede llevar a cabo la transferencia electrónica. Por lo que la determinación de área electroactiva se obtiene mediante la conversión de la cantidad de carga involucrada para la formación de monocapa de hidrógeno adsorbido (Q_{HS}).

Cuando se consideran superficies policristalinas, se asume que la superficie está constituida por una distribución igual de los tres planos de bajo índice. Biegler sugiere que se tome $210 \mu\text{Ccm}^{-2}$, como estándar convencional de platino. El factor θ , difiere para platino pulido en H_2SO_4 0.5 M es de 0.77 .

De esta forma el área real del electrodo se determina a partir de las siguientes expresiones:

$$Q_{HS} = \frac{Q_{\text{exp}}}{0.77}$$
$$A_r = \frac{Q_{HS}}{210(\mu\text{C}/\text{cm}^2)}$$

El factor de rugosidad del electrodo, es útil para comparar el área geométrica con el área electroactiva y puede estimarse a partir de la siguiente ecuación:

$$F_r = \left(\frac{A_r}{A_g} \right)$$

Donde:

A_r es el área electroactiva del electrodo en cm^2 .

A_g es el área geométrica del electrodo en cm^2 .

ANEXO V**Calculo del diámetro de la partícula por el método de S.D. Thompson**

Para calcular el diámetro de la partícula a partir del método de Thompson, se baso en los electrodos platinizados a partir de la sal ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{SO}_4)$) a diferentes concentraciones. Primeramente se procedió a conocer el área electroactiva a partir de la adsorción de hidrógeno a partir de los voltamperogramas cíclicos, después calcular el área específica de la superficie S (specific surface area) m^2g^{-1} a partir de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{S = Ar / W}$$

Donde

Ar es el área electroactiva m^2 , W es la cantidad de platino en gr.

Una vez obtenido el área específica de la especie se puede calcular el diámetro de la partícula de Pt por medio de la ecuación donde nos relaciona la densidad del Pt y el área específica de la superficie.

$$d = (6 \times 10^3)(S\rho)^{-1}$$

Donde

S es la área específica de la superficie (specific surface area) m^2g^{-1} , ρ es la densidad del Pt, 21.4 g cm^{-3} .