



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“DESARROLLO DE UN CATALIZADOR TOLERANTE
A METANOL PARA USO EN CELDAS
MICROFLUÍDICAS DE REACTIVOS MEZCLADOS”**

TESIS PRESENTADA POR:

L.Q. JUAN CARLOS ABREGO MARTÍNEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JULIO, 2016

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:
JUAN CARLOS ABREGO MARTÍNEZ

DIRIGIDA POR:
Dr. FRANCISCO M. CUEVAS MUÑIZ

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova
Presidente

Firma

Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado
Secretario

Firma

Dra. Janet Ledesma García
Vocal

Firma

Dr. Abraham Ulises Chávez Ramírez
Suplente

Firma

Resumen

Una celda de combustible de metanol directo (DMFC) es una celda electroquímica que produce electricidad a partir de la oxidación de metanol y la reducción de oxígeno. Las celdas de combustible microfluídicas de metanol generan densidades de potencia menores que las celdas de combustible de hidrógeno. Sin embargo, las μ DMFCs tienen la ventaja de fácil almacenamiento de combustible, y dado que no requieren membrana para separar las 2 semi-reacciones, no necesitan humidificación y en general tienen un diseño más simple. Por lo tanto las μ DMFCs se consideran como la fuente de energía ideal para alimentar dispositivos portátiles. Actualmente este tipo de celdas están limitadas en su eficiencia y densidad de potencia, principalmente debido a: (i) cinética lenta de oxidación de metanol en el ánodo y (ii) el crossover de metanol. Para evitar el crossover o disminuir sus efectos, es necesario diseñar un cátodo con tolerancia a metanol. Este catalizador debe ser electro-inactivo hacia la oxidación de metanol pero altamente electro-activo a la reducción de oxígeno. Para la aplicación práctica de las celdas de combustible microfluídicas de metanol, es importante considerar también el uso de arreglos de celdas de metanol con la finalidad de incrementar la densidad de potencia. Sin embargo, debido a la necesidad de tener dos flujos de reactivos para cada celda, el diseño, fabricación y operación de un arreglo se vuelven tareas complejas. Una propuesta para simplificar el diseño de un arreglo de celdas de combustible microfluídicas es el uso de catalizadores selectivos o altamente tolerantes que permitan la operación de la celda utilizando un único flujo combinado de combustible y oxidante.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de un catalizador bimetálico de Pt y Ag nanoestructurado que exhibe alta tolerancia a metanol (hasta 5 M) disminuyendo ligeramente la actividad catalítica hacia la reducción de oxígeno.

Considerando estas propiedades, se diseñó y fabricó un arreglo de dos celdas de combustible microfluídicas. Este dispositivo fue evaluado exitosamente utilizando un flujo combinado de metanol y oxígeno en medio alcalino.

Abstract

Direct methanol fuel cell (DMFC), a subcategory of fuel cells is an electrochemical cell that produces electricity based on the oxidation of methanol and reduction of oxygen. μ DMFCs exhibits lower power densities than that of an H_2 /air PEFC. Nevertheless, the μ DMFCs have the advantages of easier fuel storage, and since a membrane is not necessary to separate the two half-reactions, there is no need for humidification. Additionally, this kind of cells exhibits simpler designs. Thus, μ DMFC is presently considered as ideal power sources for portable power applications. Current μ DMFCs are limited in the efficiency and power density they can produce mainly because of: (i) low rate of methanol oxidation kinetics on the anode and (ii) methanol crossover. To prevent the crossover, is necessary to design a cathode with methanol tolerance. This electrocatalyst must be electro-inactive towards the oxidation of methanol but highly electroactive to the reduction of oxygen. For the practical application of μ DMFCs, is also important to consider the use of stacks of methanol fuel cells in order to increase the total power density. However, due to the use of two reactants streams for each fuel cell, the design, fabrication and operation of any stack, become complex tasks. A proposal to simplify the design of a fuel cell stack is to use a selective or highly tolerant catalyst that allows the operation of the cell with a single mixed stream of fuel and oxidant. In the present work we report the synthesis of layer onto layer Ag/Pt nanostructures that exhibit excellent methanol tolerance up to 5 M without significantly sacrificing the electrocatalytic activity of Pt towards ORR. Considering these properties, a stack of two micro fluidic fuel cells was designed and successfully evaluated using a mixed stream of methanol and oxygen in alkaline media.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
de**

Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz

Agradecimientos

Agradezco al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por brindarme la oportunidad de cursar mis estudios de maestría.

Hago extensivo mi agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico prestado a mi persona a través de la Dirección de Formación de Científicos y Tecnólogos con número de convenio, **634858/339692**, y por la beca mixta 2015.

De igual manera, agradezco a los diferentes proyectos que apoyaron esta investigación: Fondo Sectorial AEM-CONACYT 248511, Natural Sciences Engineering Research Council of Canada (NSERC), y el Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF). Además de CONCYTEQ por el apoyo para ponencias en congresos.

Parte de este trabajo fue realizado en el Laboratorio Nacional de Micro y Nanofluídica (LN271649), ubicado en el CIDETEQ.

Agradezco a mi asesor, Dr. Francisco M. Cuevas Muñiz por confiar en mí para desarrollar el presente proyecto de tesis, por la excelente dirección de este trabajo y por todo su valioso apoyo que me permitió lograr mis objetivos durante mi estancia en CIDETEQ.

Igualmente al Dr. Luis Gerardo Arriaga Hurtado por vigilar de cerca los avances de este trabajo, así como por la colaboración que gracias a él se llevó a cabo con el INRS.

I want to thank to Professor Mohamed Mohamedi for his collaboration and significant contribution to the development of this thesis and for the support I received during my internship at the Énergie Matériaux Télécommunications - Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) in Montreal, Canada.

Special thanks to Youling Wang for all the help I got from her during my internship, for her patience and support I have received during all this time.

También al Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar por su aporte para el desarrollo del capítulo 3 de esta tesis.

Agradezco a mis amigos, Azucena, Néstor, Monse y Raúl por todos los buenos momentos que pasamos juntos durante estos últimos dos años y que sin duda hicieron más amena mi estancia en Querétaro.

Finalmente quiero agradecer a mi familia por que sé que siempre cuento con su apoyo para lograr mis metas.

Índice

Resumen	iii
Abstract	iv
Agradecimientos	vi
Índice	viii
Índice de tablas	xii
Índice de figuras	xiii
Índice de símbolos	xvii

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción general	1
1.2 Justificación	4
1.3 Hipótesis	4
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Objetivo general	5
1.4.2 Objetivos específicos	5
Referencias	6

CAPITULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fundamentos sobre celdas de combustible	7
2.2 Celda de combustible microfluídica	11
2.2.1 Dinámica de fluidos	13
2.2.2 Fenómenos de transporte	14
2.2.3 Evolución de las celdas de combustible microfluídicas	15

2.3 Reacción de reducción de oxígeno	17
2.3.1 Mecanismo de reducción de oxígeno en medio alcalino	18
2.4 Reacción de oxidación de metanol	19
2.4.1 Mecanismo de oxidación de metanol	20
2.5 Electrocatalizadores	21
2.5.1 Características de un electrocatalizador para celda de combustible	21
2.6 Síntesis de electrocatalizadores	23
2.6.1 Métodos químicos	23
2.6.2 Síntesis por Electrodeposición	25
2.6.3 Síntesis por PLD (Deposición por láser pulsado)	34
Referencias	37

CAPÍTULO 3. DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE Ag/Pt/GCE POR ELECTRODEPOSITACIÓN

3.1 Experimental	41
3.1.1 Materiales y reactivos	41
3.1.2 Gases	42
3.1.3 Procedimiento Experimental	43
3.1.4 Caracterización fisicoquímica	43
3.1.5 Caracterización electroquímica	47
3.1.6 Evaluación electroquímica	47
3.1.7 Determinación de área electroactiva	48
3.2 Experimental	49
3.2.1 Electrodeposición de Pt NPs. Estudio voltamperométrico.	49
3.2.2 Electrodeposición de Pt NPs. Estudio cronoamperométrico.	51
3.2.3 Electrodeposición de Ag. Estudio voltamperométrico.	53
3.2.4 Electrodeposición de Ag. Estudio cronoamperométrico.	56
3.2.5 Caracterización fisicoquímica	57
3.2.6 Caracterización electroquímica	63
3.2.7 Determinación de área electroactiva	64

3.2.8 Evaluación de la actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)	66
3.2.9 Evaluación de la actividad hacia la ORR en presencia de Metanol	68
3.2.10 Estudio de la tolerancia a metanol	70
Conclusiones del capítulo 3	73
Referencias	74

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE Ag/Pt/CP POR PLD

4.1 Experimental	76
4.1.1 Materiales y reactivos	76
4.1.2 Gases	78
4.1.3 Caracterización fisicoquímica	79
4.1.4 Caracterización electroquímica	80
4.1.5 Evaluación electroquímica	82
4.1.6 Determinación de área electroactiva	82
4.2 Resultados y Discusión	84
4.2.1 Caracterización fisicoquímica	84
4.2.2 Caracterización electroquímica	90
4.2.3 Determinación de área electroactiva	91
4.2.4 Evaluación de la actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)	93
4.2.5 Evaluación de la actividad hacia la ORR en presencia de Metanol	94
4.2.6 Estudio de la tolerancia a metanol	96
Conclusiones del capítulo 4	98
Referencias	99

CAPÍTULO 5. ARREGLO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DE UN FLUJO

5.1 Experimental	100
5.1.1 Celda de combustible tipo air-breathing con flujo a través de los electrodos.	100
5.2 Resultados y Discusión	101
5.2.1 Evaluación en celda de combustible de dos flujos	101
5.2.2 Evaluación en celda de combustible de un flujo	102
5.2.3 Arreglo de celdas de combustible de un flujo	105
Conclusiones del capítulo 5	113
Referencias	114
Conclusiones Generales	115
Publicaciones	116
Presentaciones	116

Índice de tablas

Tabla 2.1 Propiedades de varios combustibles líquidos e hidrógeno comprimido.	10
Tabla 3.1 Parámetros de XPS extraídos de las figuras 3.15b y d.....	62
Tabla 5.1 Valores de desempeño de la celda de combustible extraídos de las figuras 5.1 y 5.1	102
Tabla 5.2 Valores de desempeño del arreglo de celdas de combustible en serie y paralelo, extraídos de la figura 5.9.....	111

Índice de figuras

Figura 2.1 Componentes principales de una celda tipo PEM.	8
Figura 2.2 Representación esquemática de un canal en una celda microfluídica. 12	
Figura 2.3 Esquema de la celda microfluídica presentada por Choban <i>et al.</i>	16
Figura 2.4 Diseños de celda de flujo co laminar a) celda monolítica con electrodos en el piso, b) celda multicapa con electrodos en las paredes, c) celda air-breathing, y d) celda con flujo a través de los electrodos.....	17
Figura 2.5 Mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno en medio alcalino.	18
Figura 2.6 Mecanismo general de la electro-oxidación de metanol en medio ácido.	20
Figura 2.7 Diferentes sitios para incorporación de átomos a la superficie del cristal.....	30
Figura 2.8 Esquema del montaje experimental de PLD.	35
Figura 3.1 Soluciones con los precursores para los electrodepuestos a) 5 mM $K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4$ y b) 5 mM $AgNO_3 + 0.5 M H_2SO_4$	42
Figura 3.2 Electrodo de carbón vítreo (GCE) utilizado para realizar los electrodepuestos de Pt y Ag.....	42
Figura 3.3 Microscopio Electrónico de Barrido.	44
Figura 3.4 Difractómetro de Rayos-X.	46
Figura 3.5 Espectrómetro de Fotones de Rayos-X.....	47
Figura 3.6 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema GCE/5 mM $K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4$ ($v = 20 mV s^{-1}$).	50
Figura 3.7 Gráfico de la densidad de corriente catódica del pico I _{jp} en función de la velocidad de barrido $v^{1/2}$	51
Figura 3.8 Transitorios de densidad de corriente experimentales obtenidos a partir del sistema GCE/5 mM $K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4$	52

Figura 3.9 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema 5 mM AgNO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ en GCE ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	54
Figura 3.10 Gráfico de la densidad de corriente catódica del pico I_{jp} en función de la velocidad de barrido $v^{1/2}$	55
Figura 3.11 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los sistemas 5 mM AgNO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄ sobre GCE y sobre Pt NPs ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	56
Figura 3.12 Transitorios de densidad de corriente experimentales obtenidos a partir del sistema Pt NPs/5 mM AgNO ₃ + 0.5 M H ₂ SO ₄	57
Figura 3.13 Micrografías SEM de a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE.....	59
Figura 3.14 Difractograma de rayos X de a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE...	60
Figura 3.15 a) Espectro XPS de Pt NPs/GCE, b) espectro XPS de alta resolución de la región Pt 4f, c) espectro XPS de Ag/Pt NPs/GCE, y d) espectro XPS de alta resolución de la región Ag 3d.	62
Figura 3.16 Espectro XPS de alta resolución de la región Pt 4f obtenido a partir de la muestra Ag/Pt NPs/GCE.	63
Figura 3.17 Voltamperogramas cíclicos de la respuesta electroquímica de los materiales Pt NPs y Ag/Pt NPs obtenidos en medio alcalino ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$). 64	64
Figura 3.18 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH para el electrodo Ag/Pt NPs/GCE a diferentes potenciales de inversión.....	65
Figura 3.19 Cargas de reducción del óxido de plata en función del potencial de inversión.....	66
Figura 3.20 Curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno obtenidas en 0.3 M KOH + O ₂ para a) Pt NPs/GCE, b) Ag/GCE, y c) Ag/Pt NPs/GCE ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).....	67
Figura 3.21 Gráfico de Levich para la reducción de oxígeno en los materiales estudiados.....	68
Figura 3.22 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH para estudiar la actividad catalítica de los materiales hacia la reacción de oxidación de metanol ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).....	69

Figura 3.23 Voltamperogramas lineales obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH + O ₂ (sat) para estudiar la actividad catalítica de los materiales hacia la ORR en presencia de MeOH.	70
Figura 3.24 Curvas de polarización de la reducción de oxígeno en presencia de metanol obtenidas a 1600 rpm en 0.3 M KOH + O ₂ (sat) para a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).	71
Figura 4.1 a) Equipo de PLD, b) cámara de depósito, c) láser.	77
Figura 4.2 a) Objetivo de Pt (99.99%) y b) objetivo de Ag (99.99%).	77
Figura 4.3 Pluma de plasma generada durante la depositación de a) Pt, y b) Ag.	78
Figura 4.4 Microscopio de Fuerza Atómica.	79
Figura 4.5 Celda de 3 compartimentos donde se llevó a cabo la caracterización electroquímica.	81
Figura 4.6 Muestra de un electrodo utilizado para la caracterización electroquímica.	82
Figura 4.7 Micrografías SEM de a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP.	85
Figura 4.8 Imágenes obtenidas por AFM de las películas a) Pt, b) Ag y c) Ag/Pt, sintetizadas por PLD sobre CP.	86
Figura 4.9 Patrones de XRD de Ag/CP, Pt/CP y Ag/Pt/CP.	87
Figura 4.10 Espectros XPS de exploración de a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP. Espectros XPS de alta resolución de la región d) Pt 4f de Pt/CP, e) Ag 3d de Ag/CP y f) Ag 3d de Ag/Pt/CP.	89
Figura 4.11 Perfiles electroquímicos de los catalizadores a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP obtenidos en 0.3 M KOH libre de oxígeno ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	91
Figura 4.12 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH para el electrodo Ag/Pt/CP a diferentes potenciales de inversión.	92
Figura 4.13 Cargas de reducción del óxido de plata en función del potencial de inversión.	93
Figura 4.14 Electroactividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en 0.3 M KOH + O ₂ ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).	94
Figura 4.15 Electroactividad hacia la MOR estudiada en 0.3 M KOH + 1 M MeOH para a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).	95

Figura 4.16 Electroactividad hacia la ORR en presencia de MeOH estudiada en 0.3 M KOH + 1 M MeOH + O₂ ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$). 96

Figura 4.17 Estudio de la reducción de oxígeno y tolerancia a metanol realizado en 0.3 M KOH + O₂ + diferentes concentraciones de MeOH. 97

Figura 5.1 Dispositivo empleado para evaluar el cátodo tolerante Ag/Pt/CP sintetizado por PLD en a) dos flujos y b) un flujo mixto..... 101

Figura 5.2 Curvas de polarización obtenidas de la celda de combustible de uno y dos flujos. 103

Figura 5.3 Curvas de polarización para la celda de combustible de un flujo a diferentes velocidades de flujo. 104

Figura 5.4 Transitorio para evaluar la estabilidad de la celda de combustible a flujo cero. 105

Figura 5.5 Diseño del arreglo de 2 celdas de combustible de un flujo..... 106

Figura 5.6 Simulación del flujo dentro de la celda. 107

Figura 5.7 Dispositivo final del arreglo de 2 celdas de combustible de un flujo. . 108

Figura 5.8 Curvas de polarización de las 2 celdas separadas en el arreglo..... 109

Figura 5.9 Curvas de polarización obtenidas para el arreglo de celdas en serie y en paralelo. 110

Figura 5.10 Transitorios para evaluar la estabilidad del arreglo de celdas de combustible conectadas en serie (0.35 V) y en paralelo (0.2 V). 112

Índice de símbolos

S	Área de los núcleos en la fase limitante
a	Área del substrato
W^*	Barrera termodinámica de nucleación
W_{het}^*	Barrera termodinámica para la nucleación heterogénea por condensación en una interfase plana
Δq_r	Cantidad de carga transportada de una fase a otra mediante una reacción electroquímica
z_F	Carga molar transferida
α_{c0}	Coeficiente de reducción para la especie a depositar
D	Coeficiente de Difusión
α_{PR}	Coeficiente de transferencia de carga de la reacción de adsorción de hidrógeno
K_B	Constante de Boltzman
F	Constante de Faraday
A	Constante de nucleación
K	Constante de proporcionalidad
A'	Constante de velocidad de nucleación
j	Densidad de Corriente
ρ	Densidad del electrodeposito
ρ'	Densidad del núcleo
$Mez (II^*)$	Ion metálico en la superficie del electrodo
$Mez (II^{**})$	Ion metálico solvatado

<i>M</i>	Masa molecular del electrodepósito
<i>N</i>	Nucleación
<i>n c</i>	Número de átomos o moléculas en un núcleo crítico
<i>NA</i>	Número de Avogadro
<i>Z</i>	Número de electrones transferidos por ión y/o carga del ion
Δni	Número de moles de cada participante en una reacción electroquímica
<i>N₀</i>	Número de sitios activos para la nucleación
<i>R</i>	Radio de un núcleo esférico
<i>R</i>	Radio de una isla
η	Sobrepotencial
ξ	Supersaturación para la formación de fases en sistemas Multicomponentes
<i>t</i>	Tiempo
<i>J</i>	Velocidad de nucleación
<i>V</i>	Volumen
<i>T</i>	Temperatura Absoluta
e^-	Electrón
H^+	Protón
H_2O	Agua
OH^-	Hidróxido
O_2	Oxígeno
<i>KOH</i>	Hidróxido de Sodio
<i>MeOH</i>	Metanol
<i>CO</i>	Monóxido de Carbono

CO₂	Dióxido de Carbono
(CO)_{ads}	CO adsorbido
ORR	Reacción de Reducción de Hidrógeno
N₂	Nitrógeno
Ar	Argón
He	Helio
Pt	Platino
Ag	Plata
GCE	Electrodo de Carbón Vítreo
CP	Papel de Carbón (Toray)
μFFC	Celda de Combustible Microfluídica

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción general

La sociedad actual demanda el uso de dispositivos electrónicos que sean cada vez más pequeños, portátiles y que sean capaces de operar durante largos periodos de tiempo sin necesidad de recarga. Actualmente la fuente de poder más utilizada en los dispositivos portátiles son iones de litio en estado sólido. Estas baterías proveen alta densidad de energía comparadas con otras baterías químicas, sin embargo existen ciertas desventajas como el alto costo de fabricación y las limitadas fuentes de litio.

Una fuente alternativa de energía que se ha desarrollado recientemente son las celdas de combustible, las cuales convierten la energía química producida por una reacción entre un combustible y un oxidante directamente en energía eléctrica.

Una celda de combustible es un sistema termodinámicamente abierto, en la cual un combustible y un oxidante fluyen constantemente para generar electricidad, a diferencia de las baterías donde los reactivos se encuentran confinados en un sistema cerrado [1].

Las celdas de membrana intercambiadora de protones o de membrana de electrolito polimérico (PEM) son un tipo de celdas de combustible que se han desarrollado e implementado en los últimos años. Su funcionamiento está basado en la reacción de oxidación de hidrógeno para producir protones y electrones. Posteriormente los protones se combinan con oxígeno para generar agua como producto de reacción [2]. Sin embargo, existen retos técnicos relacionados con la miniaturización de los componentes de este tipo de celdas. Lo anterior es debido principalmente a que se requieren unidades de almacenamiento de hidrógeno o reformadores de combustible que son muy voluminosos para integrarse a la electrónica de dispositivos. Como respuesta a estos problemas, se ha desarrollado

el concepto de celdas de combustible microfluídicas (μ FFC), también conocidas como celdas sin membrana o basadas en flujo laminar [1].

Una celda de combustible microfluídica opera usando flujo laminar de electrolitos conteniendo el combustible y el oxidante sin una barrera física que separe las dos medias celdas [3]. Los principales componentes y funciones relacionadas a las reacciones electroquímicas se encuentran en un único canal microfluídico [1,3]. En este sentido, las μ FFC son una tecnología emergente que representa una alternativa a las fuentes de energía actuales para alimentar dispositivos portátiles. Por tal razón, este tipo de celdas han atraído la atención de muchos grupos de investigación en años recientes.

Desde que el concepto de celdas microfluídicas fue presentado [3,4], importantes avances se han hecho en las áreas de diseño, técnicas de fabricación y electrocatalizadores para oxidación de diversos combustibles y reducción de oxidantes.

El oxígeno ha sido ampliamente utilizado como oxidante en celdas de combustible [5]. La reducción de O_2 en prácticamente todos los materiales catalizadores tiene un alto sobrepotencial y una cinética lenta de reacción [6]. Esta ha sido identificada como la reacción limitante en celdas de combustible. Hasta la fecha, el platino ha sido el catalizador preferido para reducción de oxígeno en medio ácido y alcalino [7,8]. De acuerdo a la literatura [8,9], la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio acuoso involucra dos mecanismos paralelos. El principal mecanismo implica la reducción de O_2 directamente a agua vía transferencia de 4 electrones. El segundo mecanismo involucra reducción por 2 electrones de O_2 a H_2O_2 (o HO_2^-) y subsecuente es reducido a agua (o OH^-) a través de otra transferencia de 2 electrones.

Por otro lado, metanol es particularmente atractivo como combustible, debido a su facilidad de transportación y alta densidad de energía [10,11]. Este alcohol ha sido ampliamente estudiado e implementado en celdas de combustible [12,13]. Sin embargo, el llamado efecto crossover, es decir, el cruce entre los flujos de combustible y oxidante es una de las principales limitaciones para la aplicación práctica de las celdas de combustible de metanol [14]. El crossover no puede

evitarse y tiene efectos adversos para la conversión de energía, debido a que causa potenciales mixtos en los electrodos [15]. Lo anterior resulta en pérdida de desempeño de la celda de combustible. Este efecto se hace más notable cuando alta concentración de metanol esta presente, ya que usualmente, los catalizadores que se usan para reducción de oxígeno son activos también a la reacción de oxidación de metanol (MOR). Con la intención de minimizar o eliminar el efecto crossover, cobra gran importancia, desde el punto de vista de la electrocatálisis, el desarrollo de materiales catódicos que exhiban alta actividad hacia la ORR y baja actividad hacia la MOR. Esta situación ha motivado la preparación de nuevos catalizadores que permitan el uso de altas concentraciones de combustible.

La mayoría de los cátodos tolerantes reportados en la literatura [14,16,17] han sido preparados por métodos químicos. En el presente trabajo se reporta la síntesis y evaluación de cátodos bimetálicos basados en platino y plata, con alta tolerancia a metanol para reducir el efecto crossover en celdas de combustible microfluídicas. Para esto, se han empleado dos técnicas poco convencionales para la preparación de catalizadores. La primera es la electrodeposición potencioestática de partículas, la cual es una técnica electroquímica simple, rápida y de bajo costo. La segunda técnica es la deposición de películas por láser pulsado (PLD). Este es un método novedoso que permite la formación de capas delgadas con diferentes morfologías y por lo tanto, diferentes propiedades catalíticas. Finalmente se diseñó y fabricó un arreglo de celdas microfluídicas de combustible en donde se evaluó el cátodo tolerante a metanol. El dispositivo fue operado utilizando un flujo mixto de combustible y oxidante en condiciones de flujo cero. Los resultados demostraron la efectividad del cátodo tolerante para simplificar el diseño y operación de un arreglo de celdas de combustible.

1.2 Justificación

Debido a la creciente necesidad de fuentes de energía alternativas económicas, eficientes y sustentables, en años recientes se han desarrollado celdas electroquímicas de combustible. Por sus características, las celdas microfluídicas de metanol presentan mayores posibilidades para ser implementadas y alimentar dispositivos electrónicos móviles. Sin embargo, una de las principales limitaciones para la aplicación práctica de las celdas de combustible de metanol es el efecto crossover. Lo anterior restringe la extracción de mayor potencia del dispositivo al no poder incrementar la concentración del combustible. Una alternativa para obtener mayor potencia es fabricar arreglos de celdas de combustible, pero dado que todos los diseños implican dos flujos, la fabricación y operación de arreglos se torna cada vez más complicada. Por lo tanto, para mejorar el rendimiento de este tipo de dispositivos, es necesario desarrollar catalizadores más eficientes y simplificar el diseño de arreglos de celdas. Dado lo anterior, en el presente proyecto se propone el desarrollo de un cátodo altamente tolerante a metanol y el diseño y fabricación un arreglo de celdas de combustible de un solo flujo.

1.3 Hipótesis

La síntesis electroquímica y la síntesis por PLD permitirán la preparación de un catalizador bicapa de platino y plata para la reducción de oxígeno tolerante a metanol que podrá ser utilizado en una celda de combustible de reactivos mezclados y en un arreglo de dos celdas de combustible microfluídicas.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Sintetizar un catalizador tolerante a metanol mediante electrodeposición y PLD para utilizarse en un arreglo de celdas de combustible microfluídicas de reactivos mezclados y simplificar el diseño y operación de las celdas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Sintetizar un cátodo bimetalico de tipo Ag@Pt sobre carbón vítreo mediante electrodeposición.
- Caracterizar el catalizador por técnicas fisicoquímicas para conocer su morfología y determinar el estado químico de su superficie.
- Evaluar en media celda la actividad catalítica hacia la ORR y tolerancia a metanol.
- Sintetizar un cátodo bimetalico de tipo Ag/Pt sobre papel Toray mediante PLD.
- Caracterizar el catalizador sintetizado por PLD mediante técnicas fisicoquímicas para conocer su morfología y determinar el estado químico de su superficie.
- Evaluar el catalizador en media celda para la ORR y tolerancia a metanol.
- Evaluar el rendimiento de una celda de combustible de un solo flujo que use el mejor cátodo tolerante a metanol.
- Diseñar y fabricar un arreglo de celdas de combustible de un flujo.

Referencias

- [1] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*, Springer, New York, Capítulo 2, (2011).
- [2] V. Metha, J. Smith-Cooper, *J. Power Sources* **114** (2003) 32.
- [3] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckovski, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* **128** (2004) 54.
- [4] R. Ferrigno, A.D. Stroock, T.D. Clark, M. Mayer, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 12930.
- [5] D. R. Lide, *CRC Handbook for Chemistry and Physics*, 90th Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, (2010).
- [6] D. A. Finkelstein, J. D. Kirtland, N. Da Mota, A. D. Stroock, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 6073.
- [7] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2** (2001) 105.
- [8] L. Geniès, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1317.
- [9] B. Wang, *J. Power Sources* **152** (2005) 1.
- [10] S. Motokawa, M. Mohamedi, T. Momma, S. Shoji, T. Osaka, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 562.
- [11] C. Lamy, S. Rousseau, E. M Belgsir, C.Coutanceau, J. M. Léger, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3901.
- [12] S. Tominaka, S. Ohta, H. Obata, T. Momma, T. Osaka, *J. Am. Che. Soc.* **130** (2008) 10456.
- [13] E. R. Choban, J. S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, P. J. A. Kenis, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 5390.
- [14] B. Choi, W. Nam, D. Y, Chung, I. Park, S. J. Yoo, J. C. Song, Y. Sung, *Electrochim. Acta* **164** (2015) 235.
- [15] A. Heinzl, V. M. Barragán, *J. Power Sources* **84** (1999) 70.
- [16] M. Asteazaran, G. Cespedes, S. Bengió, M. S. Moreno, W. E. Triaca, A. M. Castro Luna, *J. Applied Electrochem.* **44** (2015) 1271.
- [17] M. Guerra-Balcázar, F. M. Cuevas-Muñiz, L. Álvarez-Contreras, L. G. Arriaga, J. Ledesma-García, *J. Power Sources* **197** (2012) 121.

CAPITULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Fundamentos sobre celdas de combustible

Una celda de combustible es una fuente de energía que convierte la energía química producida por una reacción entre un combustible y un oxidante directamente en energía eléctrica. Esto se logra a través de un proceso electroquímico que involucra reacciones de oxidación y reducción. A diferencia de las baterías, donde los reactivos se encuentran confinados, una celda de combustible es un sistema termodinámicamente abierto, en la cual un combustible y un oxidante fluyen constantemente para generar electricidad. El funcionamiento de las celdas electroquímicas de combustible está basado en las reacciones químicas que ocurren en dos semi-celdas, cada una con un electrodo en contacto con un electrolito. El sistema se conecta electrónicamente mediante cables exteriores y para cerrar el circuito se conecta iónicamente mediante el electrolito. El combustible es oxidado en el ánodo, generando iones y electrones. Los iones producidos se transportan a través del electrolito para recombinarse con el oxidante en el cátodo. Los electrones requeridos para llevar a cabo la reacción de reducción son suministrados desde el ánodo mediante un circuito externo. Lo anterior resulta en un flujo de electrones que genera por lo tanto, una corriente eléctrica [1].

Las celdas de membrana intercambiadora de protones o de membrana de electrolito polimérico (PEM) son celdas de combustible donde la reacción de oxidación y reducción se llevan a cabo de forma separada. Su funcionamiento está basado en la reacción de oxidación de hidrógeno para producir protones y electrones. Posteriormente los protones se combinan con oxígeno para generar agua como producto de reacción.

En la figura 2.1 se muestran los componentes básicos de una celda PEM, la cual comprende un ensamble de electrodos-membrana (MEA), dos placas de flujo y dos sellos [2].

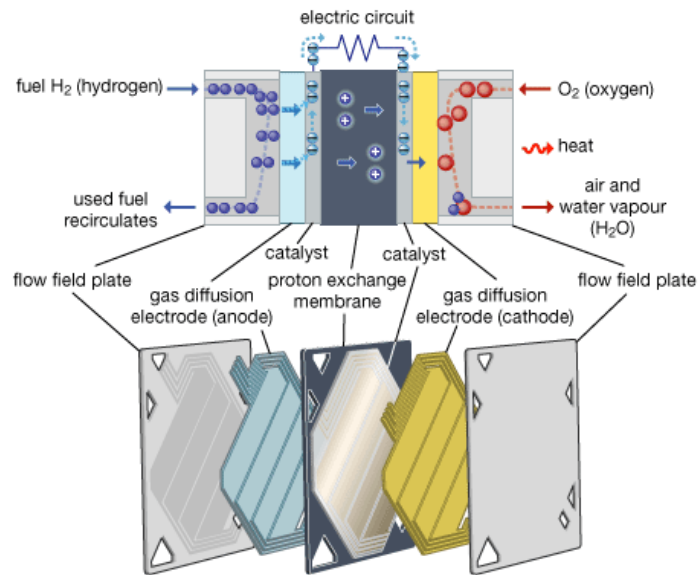


Figura 2.1 Componentes principales de una celda tipo PEM.

En su forma más simple, el MEA se compone de una membrana, dos capas dispersas de catalizador y dos capas de difusión de gases (GDL).

La principal función de la membrana es separar las 2 semi-reacciones y permitir el paso de protones a través de ella del ánodo al cátodo. Los electrones generados en el ánodo fluyen a través de un circuito externo creando una corriente. Comúnmente la membrana de una celda PEM está hecha de ácido perfluorosulfónico (PFSA) [3], debido principalmente a la resistencia y estabilidad de este material en ambientes oxidantes y reductores. Adicionalmente presenta una buena conductividad a las temperaturas de operación de este tipo de celdas [4]. Sin embargo existen muchas desventajas respecto al uso de membranas de PFSA, una de ellas es el alto costo de este material [5]. Otras desventajas están relacionadas con la seguridad durante la operación de la celda, ya que a

temperaturas superiores a 150° C se liberan gases tóxicos y corrosivos provenientes de la membrana [6].

Usualmente, el tipo de combustible utilizado determina el tipo de catalizador que se necesita. Cuando el hidrógeno es generado a partir metanol se produce 1% de monóxido de carbono (CO). Se ha demostrado que la eficiencia de una celda PEM disminuye cuando está presente una concentración de CO de sólo unas partes por millón [7], por lo tanto se requiere de un catalizador que posea tolerancia al envenenamiento por CO. Típicamente el catalizador base es platino sobre carbono como soporte (Pt/C). Una técnica para disminuir el envenenamiento por CO es utilizar catalizadores binarios o ternarios, es decir, la adición de uno o dos metales al catalizador base [7,8,9].

Existen dos capas de difusión de gases (GDL), una en el ánodo y otra en el cátodo. Usualmente están hechas de papel de carbón poroso de 100-300 μm de espesor. Su función es permitir el acceso del combustible y el oxidante a la capa de catalizador [2]. La naturaleza porosa del material garantiza una difusión efectiva de los reactivos en estado gaseoso y se asegura de que estos lleguen a toda la superficie del catalizador [2,10].

Las placas de flujo tienen como principales funciones distribuir el combustible y el oxidante en el interior de la celda, separar las celdas individuales dentro de un stack, recolectar la corriente generada, humidificar los gases y mantener la celda a temperatura baja [4]. Los materiales para las placas se proponen en base a la compatibilidad química, resistencia a la corrosión, costo, conductividad eléctrica y conductividad térmica entre otros factores. Aluminio, acero inoxidable, titanio y níquel son los materiales más utilizados en las placas de celdas PEM [4,11].

Las celdas de combustible tipo PEM constituyen la más común de las celdas de combustible disponibles en el mercado. Algunos de los combustibles más utilizados en este tipo de celdas son metanol, ácido fórmico, etilenglicol y

borohidruro de sodio que son convertidos en electrones a través de un sistema de celda de combustible directo. El método indirecto involucra el reformado inicial de metanol, ácido fórmico, etilenglicol y borohidruro de sodio seguido por la alimentación del gas a la celda. La alimentación de hidrógeno puro es relativamente difícil debido a los conflictos que representa su almacenamiento en dispositivos de tamaño pequeño y su seguridad en términos de transporte. Existen un número de combustibles líquidos que poseen una alta densidad volumétrica de energía teórica. En la Tabla 2.1 se reportan las propiedades de algunos combustibles líquidos y la ventaja con respecto a densidad energética por unidad de volumen sobre el hidrógeno comprimido a temperatura ambiente [12].

Tabla 2.1 Propiedades de varios combustibles líquidos e hidrógeno comprimido.

Combustible	Densidad de Energía (Wh/L) ^{a,b}	E_e^0 (V)	Eficiencia Energética (%)
Etanol	6280	1.14	97
Etilenglicol	5870	1.22	99
Ácido fórmico	1930	1.42	106
Hidrazina	5400	1.62	100
Metanol	4820	1.21	97
2-propanol	7080	1.12	97
Hidrógeno	180 (@100 psi, 25°C)	1.23	83

^aCondiciones estándar

^bValores para líquidos considerando 100% wt. combustible

El reto principal al que se enfrenta la industria de las celdas de combustible está relacionado con su costo y durabilidad. El tiempo de vida generalmente está limitado por la degradación de la membrana, debido al daño físico y químico que sufre durante los ciclos de operación [13]. La membrana necesita también ser hidratada para proveer una conductividad iónica adecuada, la cual requiere un sistema complejo para el manejo de agua o limita el rango de operación. Por otro lado, la hidratación excesiva genera un efecto de inundación que evita que los

reactantes lleguen a los sitios activos. Además la capa catalítica experimenta fenómenos de aglomeración y migración a nivel molecular, disminuyendo significativamente el área superficial y por consiguiente su desempeño [14].

2.2 Celda de combustible microfluídica

Existen numerosos retos técnicos relacionados con la miniaturización de las celdas de combustible PEM, debido principalmente a que se requieren unidades de almacenamiento de hidrógeno o reformadores de combustible que son muy voluminosos para integrarse a la electrónica de dispositivos. Es por eso que se ha desarrollado el concepto de celdas de combustible microfluídicas, también conocidas como celdas sin membrana o basadas en flujo laminar [15].

Las celdas de combustible de microfluidos (μ FC) proveen la oportunidad de superar los retos asociados al uso de membranas en las celdas tipo PEM. Los microfluidos son el objeto de estudio de los fenómenos de transporte y del flujo de fluidos, definidos como una microestructura en la cual por lo menos uno de sus componentes está dentro de un rango de 1 a 1000 μm . La tecnología de las celdas de combustible microfluídicas eliminan la necesidad de una membrana, ya que se hace uso de flujos laminar a nivel microescala [16]. Estas operan basadas en la naturaleza del flujo laminar para mantener separadas las corrientes de combustible y oxidante. De manera general, todos los componentes y funciones incluyendo la alimentación de los fluidos, sitios de reacción y electrodos son confinados en un mismo canal microfluídico. La configuración de los fluidos laminares en una celda de combustible microfluídica puede ser:

- i)* Una sola corriente de flujo del electrolito
- ii)* Dos flujos de corrientes paralelas de combustible y electrolito o combustible y oxidante estratificadas

- iii) Tres corrientes paralelas de combustible, electrolito y oxidante con flujos co-laminares.

En la primera configuración, la membrana es remplazada por una corriente de electrolito en un canal delgado y se adapta bien para la celdas que utilizan reactantes gaseosos, como hidrógeno y oxígeno/aire, distribuidos en canales de flujo separados. Las otras dos configuraciones operan basándose en flujos co-laminares de dos o más corrientes en fase líquida con bajos números de Reynolds. De esta forma se elimina el régimen turbulento o convectivo que provocaría un mezclado de las fluidos. Cada corriente contiene un electrolito que facilita la conducción y el transporte iónico entre los electrodos, mientras que el combustible y el oxidante son transportados como especies separadas [17]. En la Figura 2.2 se presenta el esquema de una celda de combustible de microfluidos basada en dos flujos de corrientes paralelas.

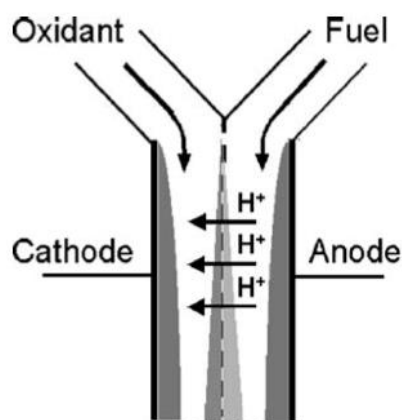


Figura 2.2 Representación esquemática de un canal en una celda microfluídica.

Desde 2006, este tipo de celda ha sido el más estudiado debido a la simplicidad que representa el manejo de flujos co-laminares. El uso de diversos combustibles, incluidos metanol y etanol, y principalmente oxígeno como oxidante ha sido ampliamente reportado en este tipo de celdas.

Actualmente, uno de los desafíos en el desarrollo, aplicación práctica y comercialización es el incremento de la densidad de potencia con bajas velocidades de flujo con cual se posible alcanzar una alta utilización de combustible en un solo paso, resultando en un incremento en la densidad de potencia volumétrica. Para lograrlo, es necesario mejorar algunos aspectos relacionados con las pérdidas por transporte de masa, la cinética electroquímica y las perdidas óhmicas. La elección adecuada de un catalizador que mejore la cinética de reacción y que sea selectivo para las reacciones de electro-oxidación del combustible y electro-reducción del oxidante contribuirá significativamente a mejorar el desempeño estos sistemas.

2.2.1 Dinámica de fluidos

La microfluídica estudia el flujo y transporte de fluidos en microestructuras que se encuentran en el rango de 1-1000 μm . Usualmente el flujo en microescala es laminar. Este régimen se caracteriza por tener un bajo número de Reynolds [18]

$$Re = \rho U D_h / \mu \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde:

ρ es la densidad del fluido,
 U es la velocidad promedio,
 D_h es el diámetro hidráulico,
 μ es la viscosidad dinámica.

A bajo Re , los dos reactivos fluyen en paralelo por el mismo canal sin mezclarse. Si el Re es alto, el flujo es turbulento y por lo tanto generará mezcla de reactivos y pérdida de desempeño de la celda.

Debido a la naturaleza laminar de los microfluidos, el campo de velocidad \bar{u} para fluidos Newtonianos incompresibles esta gobernado por la ecuación de Navier-Stokes [8]

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde:

p representa la presión,

\bar{f} las fuerzas del cuerpo por unidad de volumen.

A muy bajo Re , los términos convectivos no lineales en la ecuación de Navier-Stokes se pueden despreciar, resultando en un flujo lineal predecible:

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f} \quad \text{Ec. 2.3}$$

2.2.2 Fenómenos de transporte

En una celda de combustible microfluídica, donde están en contacto dos fluidos con características similares de viscosidad y densidad, se establece un flujo co-laminar. Las especies en micro flujos se pueden transportar por convección, difusión o electromigración. En la ausencia de electromigración, la mezcla de dos flujos co-laminares ocurre por difusión [19]. Dispositivos a microescala generalmente presentan altos números de Péclet:

$$Pe = UD_h/D \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde:

D es el coeficiente de difusión.

Un alto número de Péclet indica que la velocidad de transferencia de masa por difusión es más baja que la velocidad convectiva. En el caso de una celda electroquímica microfluídica, la mezcla difusiva está restringida a una interfase muy delgada en el centro del canal. A medida que el combustible y el oxidante fluyen el canal, la interfase funge como separador sin necesidad de una membrana.

La posición de los electrodos en las paredes del canal está limitada por el ancho de la zona de interdifusión co-laminar. Para evitar potenciales mezclados debido al cruce entre combustible y oxidante, los electrodos deben estar suficientemente separados de la interfase líquido- líquido.

2.2.3 Evolución de las celdas de combustible microfluídicas

En 2004 fue presentado por Choban et al. [20] un diseño de celda microfluídica basada en flujo laminar. El sistema consiste un canal microfluídico en forma de Y, en el cual dos líquidos, uno conteniendo el combustible y el otro el oxidante, se encuentran y continúan paralelamente a través del canal hasta los electrodos en las paredes. En la figura 2.3 se muestra el esquema de este sistema.

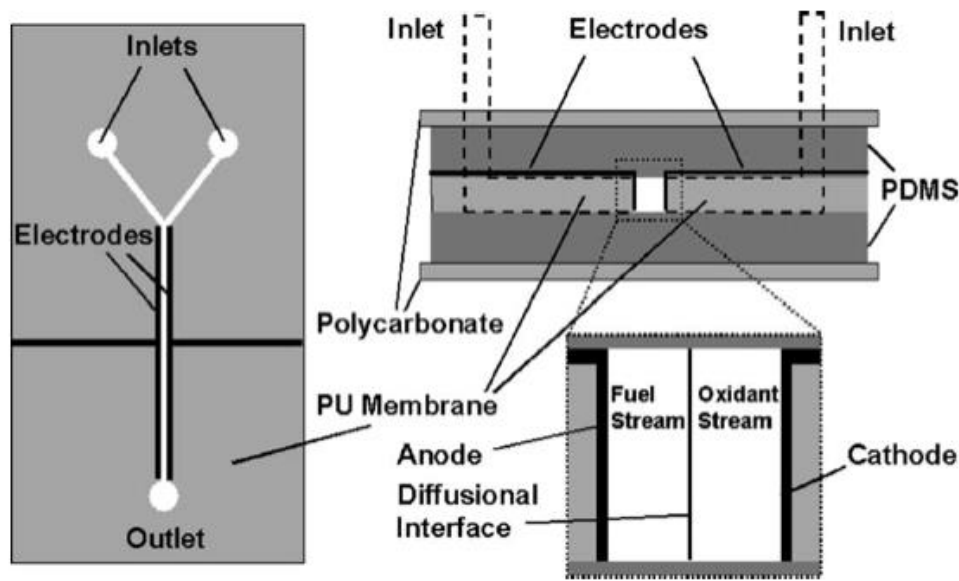


Figura 2.3 Esquema de la celda microfluídica presentada por Choban *et al.*

Con este arreglo se demostró la operación de una celda sin membrana y se alcanzó una densidad de corriente de hasta 8 mA/cm^2 . Además presenta varias ventajas con respecto a una celda PEM, como es el funcionamiento a temperaturas mas bajas y, debido a que no hay membrana, se simplifica el diseño de celda.

En los últimos diez años se han presentado variaciones del concepto original de esta celda. En la figura 2.4 se muestran las principales modificaciones que se han realizado. Aunque todas ellas se basan en un flujo co-laminar, difieren en su arquitectura y método de fabricación. Las figuras 2.4a y 2.4b muestran un canal en Y pero con diferente disposición de electrodos. En la figura 2.4c se observa una celda denominada air-breathing, ya que cuenta con un material poroso hidrofóbico en el cátodo para suministrar oxígeno del aire y favorecer la oxidación del combustible. En 2008, Kjeang et al. [21] demostraron que los reactivos pueden fluir a través de electrodos porosos y aún así mantener un flujo co-laminar. Este diseño se observa en la figura 2.4d.

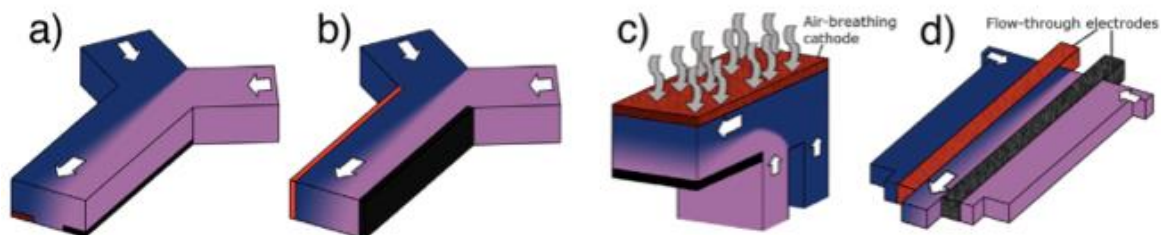


Figura 2.4 Diseños de celda de flujo co laminar a) celda monolítica con electrodos en el piso, b) celda multicapa con electrodos en las paredes, c) celda air-breathing, y d) celda con flujo a través de los electrodos.

2.3 Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es una de las reacciones de mayor importancia en las celdas de combustible, ya que el oxígeno ha sido ampliamente usado como oxidante. La reducción de O_2 en prácticamente todos electrodos tiene un alto sobrepotencial, así como una cinética de reacción lenta [22]. Esta ha sido identificada como la reacción limitante en una celda de combustible.

Hasta la fecha, platino ha sido el catalizador preferido para la reducción de oxígeno en medio ácido y alcalino [23,24]. Las características de esta reacción están definidas de acuerdo a las siguientes propiedades [12]:

- i) Sobrepotencial elevado: cerca de 400 mV son observados, aun para muy bajas densidades de corriente (ca. 1 mA cm^{-2}) para ambas reacciones, catódica y anódica, como consecuencia de un muy bajo intercambio de densidades de corriente ($<1 \text{ nA cm}^{-2}$). Esta restricción puede ser superada mediante el desarrollo de catalizadores con una actividad extremadamente elevada.
- ii) Para la reacción catódica sobre metales como plata y platino pueden presentarse dos mecanismos de reacción: la reducción directa de O_2 a H_2O (medio ácido) o iones OH^- (medio alcalino), o un mecanismo

indirecto con H_2O_2 (medio ácido) o HO_2^- (medio alcalino) como intermediarios. Este último puede llegar a alcanzar una concentración elevada en el electrolito.

2.3.1 Mecanismo de reducción de oxígeno en medio alcalino

De acuerdo a la literatura [24,25], la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino puede llevarse a cabo mediante 2 mecanismos paralelos (Figura 2.5). El principal mecanismo involucra la reducción de O_2 directamente hasta iones OH^- por una transferencia de 4 electrones. En el segundo mecanismo, O_2 es reducido por 2 electrones a HO_2^- y posteriormente se reduce a OH^- a través de otra transferencia de 2 electrones.

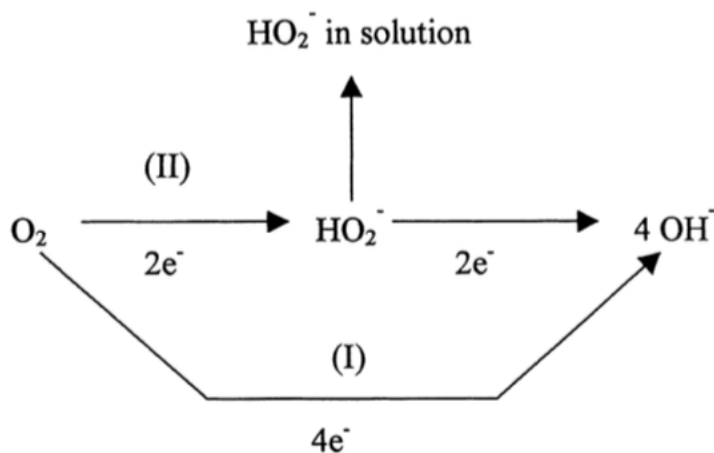
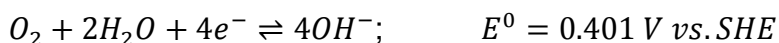


Figura 2.5 Mecanismos de reacción para la reducción de oxígeno en medio alcalino.

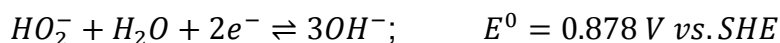
El potencial estándar de reducción de O_2 a OH^- $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$, es 0.401 V versus Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE) para una transferencia de 4 electrones:



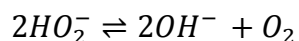
En una vía alternativa de 2 electrones, O_2 se reduce al ión peróxido:



seguido de otra reducción por 2 electrones:



o una desproporción:



2.4 Reacción de oxidación de metanol

Las celdas de combustible de metanol directo tienen menor densidad de potencia que las celdas de combustible de hidrógeno, sin embargo la alta energía almacenada en metanol (5019 A h kg^{-1}), así como la facilidad para almacenar y transportar este combustible, lo convierten en una atractiva alternativa para competir con otras fuentes de energía. No obstante, en la práctica, el potencial de las celdas de combustible de metanol no ha sido totalmente aprovechado debido a limitaciones cinéticas asociadas a la reacción de oxidación y el efecto crossover [26].

La electro-oxidación de metanol en medio ácido ha sido ampliamente estudiado [27,28,29] y puede representarse por el mecanismo general descrito en la figura 2.6.

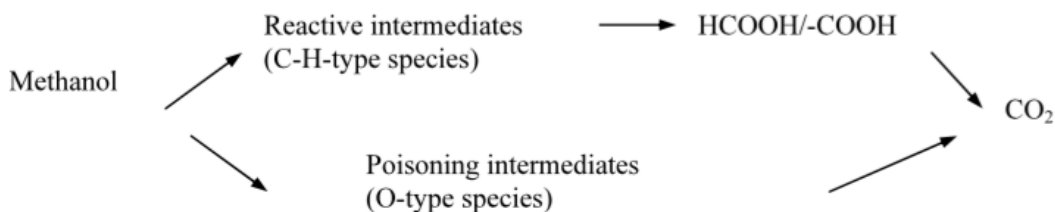


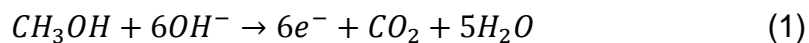
Figura 2.6 Mecanismo general de la electro-oxidación de metanol en medio ácido.

Las especies intermedias señaladas en el esquema, se enlazan fuertemente a Pt en medio ácido, lo cual conduce limitaciones en la cinética de oxidación.

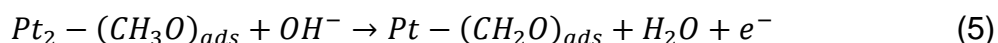
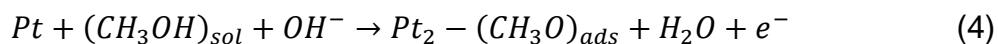
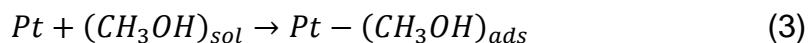
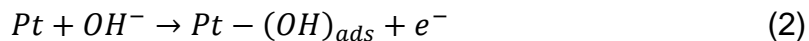
Se ha propuesto que en medio alcalino la reacción de electro-oxidación de metanol en platino se lleva a cabo de manera más favorable, debido a que el envenenamiento es menor [30]. Las especies adsorbidas se enlazan más débilmente que en medio ácido, lo cual resulta en una oxidación más eficiente.

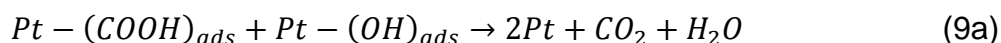
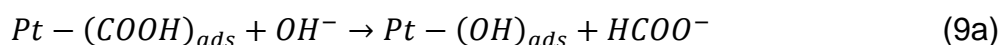
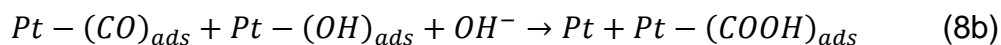
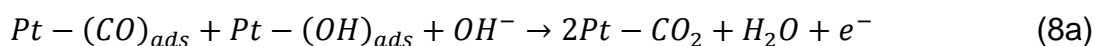
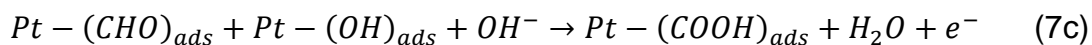
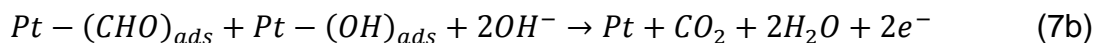
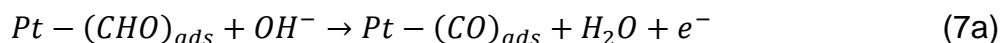
2.4.1 Mecanismo de oxidación de metanol

La reacción de oxidación de metanol en medio básico puede escribirse como:



El mecanismo propuesto para la oxidación de metanol en medio alcalino sigue una serie de pasos [31]:





El paso determinante es la oxidación del intermediario activo - *CHO* (7).

2.5 Electrocatalizadores

2.5.1 Características de un electrocatalizador para celda de combustible

Los requerimientos que debe cumplir un catalizador en una celda de combustible incluyen: una alta actividad intrínseca para la oxidación o reducción electroquímica del combustible en el ánodo y para la reducción del oxidante en el cátodo. Además, requiere también ser durable, una buena conductividad eléctrica para minimizar las pérdidas por resistividad en la capa catalítica, facilidad en su producción y alta reproducibilidad. Los metales nobles se caracterizan por una elevada actividad catalítica para muchas reacciones electroquímicas, sin embargo, estos electrodos que son ampliamente utilizados en investigaciones de laboratorio resultan inviables desde el punto de vista comercial para su uso a mayor escala. El diseño de materiales electrocatalíticos representa un gran desafío. Para cumplir con este propósito los principales factores que deben ser tomados en cuenta entre otros son [32]:

- Material de electrodo: Metales nobles y aleaciones donde la mayoría de los catalizadores empleados industrialmente utilizan metales de transición (relacionado con los niveles d incompletos que presentan en su configuración).
- La energía libre de adsorción: dado que los procesos catalíticos implican una etapa de adsorción sobre el catalizador, la mayor o menor energía con que esto suceda condicionará el rendimiento final de la reacción.
- Geometría de los centros catalíticos: cuando no se emplean metales masivos, se construyen materiales que presentan ciertos puntos donde ocurre la reacción de interés. En este caso es importante tener en cuenta el mecanismo de reacción, debido a que será necesario que los centros catalíticos se encuentren distribuidos en una geometría adecuada.
- Tamaño nanométrico. El tamaño de partícula y la naturaleza del soporte pueden influenciar fuertemente la actividad catalítica total de un metal soportado. Esto puede ser resultado de la estabilización del tamaño de partícula y la morfología o de la modificación de las propiedades electrónicas del metal soportado.

Considerando las necesidades que debe cumplir un catalizador para que pueda ser utilizado en celdas de combustible, se ha determinado que el Pt y catalizadores basados en Pt cumplen con estas características principales de actividad y selectividad. Comparado con Pt negro, Pt soportado en carbón posee ciertas ventajas tales como una mayor área superficial, mayor actividad y eficiencia [32]. Los catalizadores metálicos más empleados son capaces de producir reacciones reversibles de quimisorción, como en el caso del níquel, paladio, platino y plata.

Actualmente, Pt y aleaciones de Pt son ampliamente utilizados como ánodo y

cátodo en celdas de combustible. A pesar de que la pérdida por el sobrepotencial de la reacción catódica es de un 20%, Pt y sus aleaciones continúan siendo utilizados debido principalmente a la resistencia a la corrosión en medio ácido [33].

2.6 Síntesis de electrocatalizadores

Las nanopartículas son elementos clave en el desarrollo de futuras tecnologías. Es necesario desarrollar estrategias para la preparación de nanopartículas a gran-escala mediante técnicas que sean eficaces en relación a su costo. La actividad catalítica depende críticamente de la relación de sus propiedades respecto a su tamaño. Las nanopartículas son indispensables como electrocatalizadores en celdas de combustible y otros dispositivos electroquímicos. Particularmente, en celdas de combustible el Pt ha sido el catalizador más utilizado hasta ahora, y continuamente se siguen desarrollando diversos avances en metodologías síntesis para la obtención de Pt nanoparticulado, las cuales prometen generar un incremento de la actividad catalítica por unidad de área disminuyendo la cantidad de la carga del metal [34,35].

2.6.1 Métodos químicos

Existen diversos métodos de síntesis para la preparación de electrocatalizadores nanoparticulados soportados sobre compuestos de carbono, los cuales se pueden clasificar en los siguientes grupos: *i)* Impregnación, *ii)* Intercambio iónico, *iii)* Métodos coloidales y *iv)* Fase vapor.

2.6.1.1 Impregnación

El método de impregnación es el procedimiento más simple para la síntesis de

nanopartículas y consiste en preparar una disolución acuosa de una sal que contenga el metal que se desee depositar sobre el soporte, y posteriormente mezclarlo con el mismo. La mezcla resultante se seca para eliminar el disolvente, seguido de un tratamiento de reducción para descomponer la sal mediante un agente reductor (por ejemplo: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 o ácido fórmico) o un ambiente gaseoso reductor (por ejemplo: H_2). La forma y tamaño de las partículas catalíticas está determinada por el soporte. Otra vía es la reducción *in situ* de la dispersión del soporte carbonoso en una disolución de la sal que actúa de precursor metálico.

2.6.1.2 Intercambio iónico

El método de intercambio iónico es apropiado cuando se utilizan soportes con un gran número de sitios activos. Sin embargo, el carbono negro no tiene suficientes sitios activos como para soportar una alta concentración de Pt necesaria para generar una buena actividad electroquímica. Los soportes carbonosos deben ser tratados para aumentar el número de sitios activos y así aumentar la carga de Pt soportada, pero esto se consigue a costa de una disminución de la resistencia a la corrosión del soporte de carbón.

2.6.1.3 Coloidales

Los métodos coloidales han cobrado importancia en los últimos años ya que permiten un buen control del tamaño de partícula y una buena dispersión. La estabilización de los coloides metálicos es un aspecto crucial que requiere el uso de un agente estabilizante o protector para evitar la unión de los coloides. Aunque se obtienen buenos resultados, el método coloidal es más complejo, relativamente más caro, con menor eficiencia y se producen pérdidas de metales nobles en las etapas de filtración y lavado.

2.6.1.4 Fase vapor

El uso de los métodos en fase vapor es relativamente reciente para la preparación de catalizadores de Pt sobre soporte carbonoso. La mayoría se basan en la formación de un aerosol de carbono negro que se mezcla con el precursor de Pt, seguido de unas etapas rápidas de secado y reducción (todo en fase vapor).

2.6.2 Síntesis por Electrodeposición

Una técnica que no ha sido muy explotada para la preparación de catalizadores es la electrodeposición, debido principalmente a la dificultad para controlar las condiciones de la síntesis y obtener partículas con características homogéneas y reproducibles. Para lograrlo, es necesario conocer los fundamentos de la electrodeposición, así como los parámetros de nucleación y crecimiento de las nanopartículas.

2.6.2.1 Fundamentos de electrodeposición

El proceso de electrodeposición es muy similar a la formación de un precipitado en solución homogénea, la diferencia radica en que la formación del precipitado se ve afectada por el grado de sobresaturación y la electrodeposición depende del sobrepotencial [36].

Normalmente la nucleación sigue una ley de primer orden:

$$N = N_0(1 - e^{-At}) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde N_0 es el número de sitios activos para la nucleación, y A es la constante de nucleación. Existen dos casos límite a la ecuación (2.5), los que se pueden establecer como:

1. Nucleación instantánea: $N = N_0$, $At \gg 1$, lo cual es probable aplicando sobrepotenciales altos.
2. Nucleación progresiva: $N = AN_0t$, $At \ll 1$.

En el caso de la nucleación instantánea [37], se asume que tan pronto se imponga el potencial (Ec. 2.6) a la superficie del sustrato, se formará una densidad (N_0) de núcleos y que no se establece ningún nuevo centro de crecimiento al transcurrir el tiempo del pulso de potencial (es decir que los núcleos tendrán la misma edad), entonces la densidad de corriente total es:

$$I = 2\pi h z F N_0 k^2 \frac{M}{\rho} t \quad \text{Ec. 2.6}$$

En el caso de la nucleación progresiva, el modelo supone que la nucleación [37] y el crecimiento ocurren simultáneamente, por lo tanto los nuevos núcleos deberán incrementarse exponencialmente con el tiempo en una forma dada por:

$$N(t) = N_0(1 - (\exp - At)) \quad \text{Ec. 2.7}$$

donde A es la velocidad de nucleación y N_0 es la densidad numérica total de centros activos que inicialmente existen en la superficie del electrodo, mientras que $N(t)$ es la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento la cual sigue una cinética de primer orden.

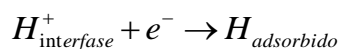
En la fase en crecimiento los núcleos pueden crecer paralelos y/o perpendiculares a la superficie. Si la probabilidad de crecimiento es igual en las tres dimensiones,

se forman semiesferas con área superficial de $2\pi r^2$, donde r es el radio de la esfera.

2.6.2.2 Proceso de nucleación tridimensional (3D)

Generalmente se acepta que al principio los núcleos crecen independientemente y que el crecimiento es controlado por difusión hemisférica (a tiempos cortos); después de algún tiempo los campos de difusión interactúan alrededor de cada núcleo (se traslapan) hasta que eventualmente el crecimiento del depósito es controlado por difusión lineal sobre toda la superficie del electrodo (a tiempos largos). [38]

Cuando las especies electroactivas se adsorben en la superficie del electrodo, el proceso de adsorción generalmente suele ser parte integral del proceso de transferencia de carga [39]. En la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la formación de una especie adsorbida cambia la energía libre de la transferencia del electrón por una cantidad igual a la energía libre de formación del enlace entre el átomo de hidrógeno y la superficie. Se considera que la reacción de reducción de protón ocurre simultáneamente con el crecimiento 3D controlado por difusión, como indica la siguiente reacción:



Esta reacción es el primer paso de la reacción de reducción de protón [40] y la densidad de corriente j_{PR} asociada a esta reacción está dada por [41]:

$$j_{PR}(t) = P_1 S(t) \tag{Ec. 2.8}$$

Donde $P_1 = z_{PR} F k_{PR}$; y $z_{PR} F$ es la carga molar transferida durante el proceso de reducción, k_{PR} es la constante de velocidad de la readucción de protón; y

$S(t) = (2c_0M / \pi\rho)^{1/2} \theta(t)$ es el área fraccional de la superficie cubierta por el electrodepósito.

$$S(t) = (2c_0M)^{1/2} * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde c_0 es la concentración del ión metálico en el volumen de la solución, ρ es la densidad del depósito, M es la masa molar, $P_2 = N_0 \pi k D$, $k = (8\pi c_0 / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$; N_0 es el número de densidad de sitios activos para la nucleación sobre la superficie del electrodo; y A es la velocidad de nucleación.

La corriente asociada con la contribución debida al proceso de reducción de la especie electrodepositante (j_{3D}) está dada por:

$$j_{3D}(t) = P_4 t^{-1/2} \theta(t) \quad \text{Ec 2.10}$$

Donde

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}c_0}{\pi^{1/2}}, \text{ y } \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. 2.11}$$

La corriente debida al proceso global (j_{total}) es la suma de ambas contribuciones, $j_{PR} + j_{3D}$, y por lo tanto está dada por:

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{1/2}) * \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde $P_1^* = P_1 \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$

La electrodeposición de metales a partir de una solución acuosa, es un proceso heterogéneo que involucra varios estados. Estos incluyen el transporte de la especie electrodepositante solvatada del bulto de la solución a la superficie del electrodo; seguida por su reducción en la interfase solución-electrodo con la formación del núcleo [42]. Además el crecimiento de los núcleos puede ocurrir a lo largo de la superficie del sustrato, dando lugar a fases bidimensionales [43], o extenderse perpendicularmente formando depósitos 3D [44].

2.6.2.3 Proceso de nucleación bidimensional (2D)

Burton, Frank y Cabrera (BFC) entre otros introdujeron en sus modelos para entender el proceso de crecimiento de películas delgadas, los términos de terraza-escalón-torcedura [45], en dichos modelos se menciona que los átomos pasean alrededor del sustrato y/o la superficie de la película antes de incorporarse al crecimiento del cristal.

Kossel y Stranski [46] (Ver Figura 2.7) consideran en su modelo que la probabilidad de incorporación de un átomo en la superficie de un cristal es mayor en los sitios con mayor energía de ligadura. Como en los metales los potenciales de interacción son de corto alcance, el número de vecinos determina (en su mayor parte) la energía de ligadura. Por lo tanto, la mayor probabilidad de incorporación se encontrará en sitios del tipo 1/2, llamados escalones, que además son repetibles. Luego, al terminarse una fila, será necesario que se produzca nucleación unidimensional en sitios del tipo 6, de manera que se formen más escalones, y el cristal crezca manteniendo su estructura.

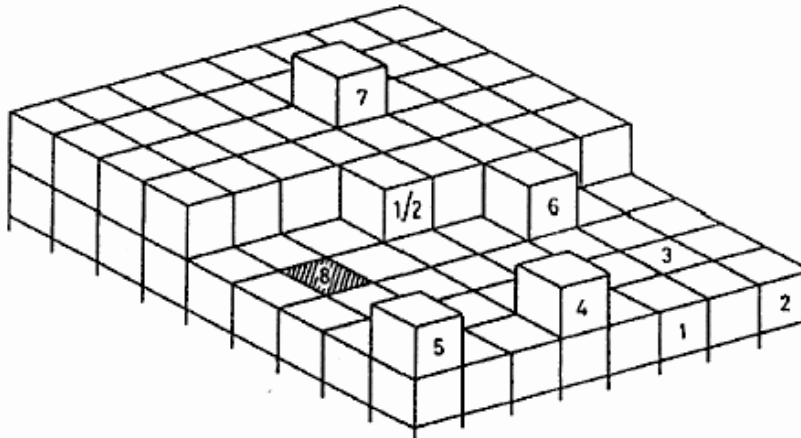


Figura 2.7 Diferentes sitios para incorporación de átomos a la superficie del cristal.

Es posible que los ad-átomos que difunden en las terrazas colisionen entre sí reactivamente, y formen núcleos 2D, que sean capaces de crecer, al recibir más ad-átomos desde la terraza. Estos núcleos mantienen la orientación cristalina del depósito, pero pueden formar dislocaciones una vez que coalescen. Cuando la inhibición y la densidad de corriente son bajas se forman preferentemente estructuras bidimensionales, debido a los cambios en el sobrepotencial de electrocristalización, que determina las tasas de nucleación en el sistema, es decir el número de núcleos por unidad de área del electrodo y por unidad de tiempo [47].

Debido a la existencia de una barrera de nucleación bidimensional ΔG^* , el crecimiento 2D del cristal ocurrirá de modo plano o capa por capa formando una supersaturación relativamente baja σ ($\sigma = \Delta\mu / kT$), donde $\Delta\mu$ es la diferencia entre el potencial químico del soluto y las unidades sólidas [48,49,50]. Lo que implica que el crecimiento ocurra en una dirección normal debido al barrido de escalones promovidos sobre la superficie del cristal. Si el crecimiento del cristal es imperfecto está controlado por el mecanismo de crecimiento en espiral o por el mecanismo BCF [49,50]. Para cristales libres de dislocaciones el crecimiento está controlado

por el mecanismo de nucleación bidimensional [48,49,50], y para este caso el crecimiento de una nueva capa o la aparición de escalones sobre la superficie perfecta del cristal comienza mediante nucleación bidimensional. Después de la formación de islas 2D sobre la superficie; el crecimiento de la nueva capa ocurre a lo largo de la superficie del cristal hasta que esta esté totalmente cubierta.

De acuerdo la modelo de Armstrong- Harrison [51] la densidad de corriente en los transitorios de nucleación bidimensional instantánea está dada por:

$$j_{2Di-dc}(t) = k_1 \exp(-k_2 t^2) \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde: $k_1 = q_{mon} \pi S^2 D$ y $k_2 = \pi S^2 D N_0$

donde q_{mon} es la densidad de carga asociada con la formación de la monocapa, S es una constante controlada por el potencial, D es el coeficiente de difusión del ión metálico, y N_0 es el número de sitios activos.

Si se considera que además del proceso de nucleación, la formación de una monocapa puede involucrar una etapa de adsorción, es posible proponer [52] que la densidad de corriente de un transitorio está dada por:

$$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{2Di-dc}(t) \quad \text{Ec. 2.14}$$

donde $j_{ad}(t)$ es la densidad de corriente para un proceso de adsorción-desorción tipo Langmuir; y puede expresarse por la ecuación:

$$j_{ad}(t) = k_3 \exp(-k_4 t) \quad \text{Ec. 2.15}$$

donde $k_3 = k_4 Q_{ads}$ y Q_{ads} es la densidad de carga debida al proceso de adsorción. Para el caso donde la densidad de corriente debida al proceso de nucleación 2D

está limitada por la incorporación (o separación) de átomos al núcleo, está descrita por:

$$j_{2Di-li}(t) = k_5 t \exp(-k_6 t^2) \quad \text{Ec. 2.16}$$

donde: $k_5 = \frac{2\pi ZFMhN_0k_g^2}{\rho^2}$ y $k_6 = \frac{\pi M^2 N_0 k_g^2}{\rho^2}$

donde k_g es la constante de velocidad de crecimiento lateral, zF es la carga molar transferida durante el proceso de electrodeposición/disolución, M y ρ son la masa molar y la densidad del material depositado, respectivamente, y h es el tamaño de la capa depositada. $j_{2Di-li}(t)$ es la densidad de corriente debida al proceso de nucleación progresiva 2D, y está definida por:

$$j_{2Di-li}(t) = k_7 t^2 \exp(-k_8 t^3) \quad \text{Ec. 2.17}$$

donde: $k_7 = \frac{\pi M^2 AN_0 k_g^2}{3\rho^2}$ y $k_8 = \frac{\pi M^2 AN_0 k_g^2}{3\rho^2}$

y A es la constante de velocidad de nucleación.

La corriente expresada en la ecuación 2.16 atraviesa un máximo para luego aproximarse a cero. La densidad de corriente j_m y el tiempo t_m (2.18 y 2.19) correspondientes a la densidad de corriente máxima pueden calcularse mediante:

$$t_m = \left(\frac{1}{2k_6}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.18}$$

$$j_m = k_5 \left(\frac{1}{2k_6}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. 2.19}$$

Aplicando logaritmos a ambos lados de las ecuaciones 2.18 y 2.19 y derivando con respecto al potencial aplicado E , se obtienen las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\delta \log t_m}{\delta E}\right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\delta \log k_6}{\delta E}\right) \quad \text{Ec. 2.20}$$

$$\left(\frac{\delta \log j_m}{\delta E}\right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta \log k_6}{\delta E}\right) \quad \text{Ec. 2.21}$$

Estas ecuaciones predicen una relación lineal, tanto para la variación del $\log t_m$ vs E como para $\log j_m$ vs E . Al comparar las ecuaciones 2.20 y 2.21 se observa que la pendiente de tales relaciones lineales debe ser de igual magnitud pero de signo contrario.

El tiempo en el cual ocurre el máximo disminuye al aumentar la constante de velocidad de crecimiento k de los núcleos. Así mismo, la magnitud de la corriente aumenta con k . El producto $j_m t_m$ está descrito por 2.22 y 2.23 para nucleación instantánea y progresiva respectivamente.

$$j_m t_m = \frac{zF\rho h \exp\left(-\frac{1}{2}\right)}{M} \quad \text{Ec. 2.22}$$

$$j_m t_m = \frac{2zF\rho h \exp\left(-\frac{2}{3}\right)}{M} \quad \text{Ec. 2.23}$$

Estos productos son independientes de la constante de velocidad de crecimiento k de la velocidad de nucleación A y de N_0 , por lo tanto, del pulso de potencial aplicado.

2.6.3 Síntesis por PLD (Deposición por láser pulsado)

En los últimos 15 años, la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) ha emergido como uno de los métodos más populares y relativamente sencillos para depositar una amplia variedad de materiales con diversas aplicaciones. Tal popularidad se debe a su inherente versatilidad, flexibilidad y velocidad del proceso de deposición, ya que puede aplicarse esencialmente a cualquier material, desde un único metal hasta materiales multicomponentes.

La técnica de PLD es una técnica de deposición física de vapor en donde un haz de láser pulsado de alta potencia se enfoca para impactar un objetivo de la composición deseada. El material es entonces vaporizado y depositado sobre un sustrato que se encuentra frente al objetivo. Este proceso puede ocurrir en ultra alto vacío (UHV) o en presencia de un gas en la cámara de depósito.

Con el método de PLD, se sintetizan películas delgadas mediante la ablación de uno o más objetivos iluminados por un láser pulsado. Esta técnica fue usada por primera vez en 1965 por Smith y Turner [53] para la preparación de semiconductores y películas con propiedades dieléctricas. Su trabajo demostró las principales características de la técnica, tales como la transferencia estequiométrica del objetivo al sustrato y altas velocidades de deposición (0.1 nm por pulso). Desde entonces, esta técnica ha sido estudiada y utilizada para la preparación de gran variedad de óxidos, nitruros y carburos, además de otro tipo de materiales como polímeros y fullerenos. Mediante PLD, es posible controlar el crecimiento de las películas. Pueden prepararse depósitos de una gran variedad de espesores, desde capas atómicas hasta capas de más de 100 nm de espesor.

2.6.3.1 Montaje experimental típico

En la figura 2.8 se esquematiza un montaje experimental típico para PLD. Dentro de una cámara en ultra alto vacío, se coloca un objetivo elemental o

multicomponente en un ángulo de 45° respecto al haz incidente. Durante la interacción láser-objetivo, la energía electromagnética es convertida en excitación electrónica y posteriormente en energía termal/mecánica que provoca la ablación. En la pluma de plasma se encuentran los átomos, moléculas, electrones, iones, cúmulos, partículas y glóbulos fundidos resultantes de la ablación. La pluma se expande con características de flujo hidrodinámico. Los átomos e iones resultantes de la ablación del objetivo impactan y se depositan en el sustrato. Usualmente los sustratos se colocan paralelos al objetivo, con una distancia objetivo-sustrato de 2-10 cm [54].

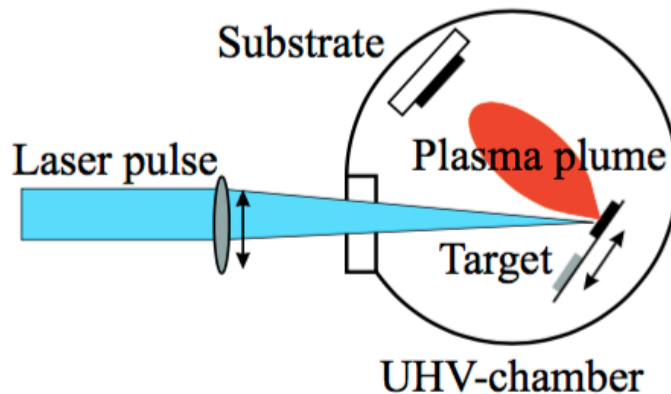


Figura 2.8 Esquema del montaje experimental de PLD.

Dentro de la cámara se alcanza un vacío de aproximadamente 10^{-9} mbar. Un láser excímero (generalmente KrF) se utiliza para la ablación. Durante el proceso, el objetivo y el sustrato son continuamente rotados y trasladados con la finalidad de obtener un depósito homogéneo. Mediante el ajuste del número de pulsos aplicados sobre cada objetivo se puede controlar el espesor de las películas.

2.6.3.2 Parámetros a considerar

Durante el proceso de PLD, varios parámetros experimentales pueden ser modificados, lo cual influye fuertemente en las propiedades de los depósitos resultantes. Hay parámetros relacionados al láser que deben ser considerados al depositar un material, tales como la fluencia del láser, longitud de onda, duración de los pulsos y tasa de repetición, los cuales tienen influencia sobre el crecimiento de las películas.

Por otra parte, hay factores relacionados a las condiciones preparación del depósito, tales como distancia objetivo-sustrato, temperatura del sustrato y tipo de gas y presión de fondo, los cuales pueden afectar la morfología y propiedades fisicoquímicas de las películas [55].

Referencias

- [1] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*, Springer, New York, Capítulo 2, (2011).
- [2] V. Metha, J. Smith-Cooper, *J. Power Sources* **114** (2003) 32.
- [3] S. Gottesfeld, T. Zawodzinski, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* **5** (1997) 195.
- [4] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, (2000).
- [5] X. Glipa, M. Hogarth, Department of Trade and Industry (UK) Homepage, (2001).
- [6] Ion Power Homepage, Nafion® Material Safety Data Sheet (MSDS), (2001).
- [7] M. Iwase, S. Kawatsu, *Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells* **1** (1995) 12.
- [8] J. Bauman, T. Zawodzinski, T. Rockward, P. Haridoss, F. Uribe, S. Gottesfeld, *Proceedings of the Second International Symposium on the Proton Conducting Membrane Fuel Cells* **2** (1998) 200.
- [9] G.L. Holleck, D.M. Pasquariello, S.L. Clauson, *Proceedings of the Second International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells* **2** (1998) 150.
- [10] K. Stroh, *Fuel Cells Compendium*, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, (2001).
- [11] R. Borup, N. Vanderborgh, *Proceedings of the Materials Research Society Symposium on the Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion, Batteries, Capacitors and Fuel Cells* **393** (1995) 151.
- [12] D. Morales-Acosta, *Desarrollo y caracterización de nanomateriales electrocatalíticos para la oxidación de ácido fórmico y su uso en celdas de combustible de flujo laminar sin membrana*, Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (2009).
- [13] A. C. Fernandes, V. A. Paganin, *J. Electroanal. Chem.* **648** (2010) 156.

- [14] T. Tada, N. Toshima, Y. Yamamoto, M. Inoue, *Electrochemistry Tokyo* **75** (2007) 221.
- [15] E. Kjeang, *Microfluidic Fuel Cells and Batteries*, Springer, New York, Capitulo 3, (2011).
- [16] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, *J. Power Sources* **186** (2009) 353.
- [17] B. Ho, E. Kjeang, *Cent. Euro. J. Eng.* **1** (2011) 123.
- [18] M. Gad-el-Hak, *Phys. Fluids* **17** (2005) 100.
- [19] J. Atencia, D.J. Beebe, *Nature* **437** (2005) 648.
- [20] E. R. Choban, L. J. Markoski, A. Wieckovski, P. J. A. Kenis, *J. Power Sources* **128** (2004) 54.
- [21] E. Kjeang, R. Michel, D.A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 4000.
- [22] D.A. Finkelstein, J.D. Kirtland, N. Da Mota, A.D. Stroock, H.D. Abruña, *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 6073–6084.
- [23] N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Fuel Cells* **2** (2001) 105.
- [24] L. Geniès, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1317.
- [25] B. Wang, *J. Power Sources* **152** (2005) 1.
- [26] E. H. Yu, K. Scott, R. W. Reeve, *J. Electroanal. Chem.* **547** (2003) 17.
- [27] J. Clavilier, C. Lamy, J.M. Leger, *J. Electroanal. Chem.* **125** (1981) 249.
- [28] A. Bewick, K. Kunimastu, B.S. Pons, J.W. Russel, *J. Electro-anal. Chem.* **160** (1984) 47.
- [29] T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Electroanal. Chem.* **317** (1991) 291.
- [30] R. Adzic, M. Armor, A. Tripkovic, *Electrochem. Acta* **29** (1984) 1353.
- [31] B. Beden, J.M. Leger, C. Lamy, in: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 22, Plenum Press, New York, Capítulo 2, (1992).
- [32] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, LLC, (2003).
- [33] B.N. Popov, *Novel Non-Precious Metal Catalysts for PEMFC: Catalyst Selection through Molecular Modeling and Durability Studies*, DOE Hydrogen Program, (2007)

- [34] S. Devarajan, S. Sampath, *The Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2005).
- [35] F. Raimondi, G.G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **44** (2005) 2190.
- [36] A. R. Despic, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum, New York, (1983).
- [37] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177.
- [38] R. Scharifker, J. Mostany, M. P. Pardavé, I. González, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1005.
- [39] N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocatálisis*, (2000).
- [40] L. Y. Krishtalik, *Comprehensive Treatise in Electrochemistry*, (1988).
- [41] M. Palomar-Pardavé, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 4736.
- [42] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, Kluwer Academic Publishers, Boston, (2002).
- [43] L. H. Mendoza-Huizar, *J. Electroanal. Chem.* **521** (2002) 95.
- [44] L. H. Mendoza-Huizar, J. Robles, M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.* **39** (2003) 545.
- [45] W. K. Burton, N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.* **243** (1951) 299.
- [46] R. Winand, *Hydrometallurgy*, **29** (1992) 567.
- [47] R. Winand, *Trans. Sect. C. Inst. Min. Metall.* **84** (1975) 67.
- [48] A. A. Chernov, *Modern Crystallography III-Crystal Growth*, Springer, Berlin, (1984).
- [49] P. Bennema, G. H. Gilmer, *Cristal Growth: An Introduction*, North Holland, Ámsterdam, (1973).
- [50] P. Bennema, *Handbook in Cristal Growth*, , North Holland, Ámsterdam, (1993).
- [51] R. D. Armstrong, J. A. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 328.
- [52] L. H. Mendoza-Huizar, *J. Electroanal. Chem.* **521** (2002) 95.
- [53] H. M. Smith, A. F. Turner, *Appl. Opt.* **4** (1965) 147.
- [54] H. M. Christen, G. Eres, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 264005.

[55] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jorg Faupel, Erik Suske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Stormer, Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, Michael Buback, *Advances in Solid State Physics*, Springer Berlin Heidelberg, (2003).

CAPÍTULO 3. DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE Ag/Pt/GCE POR ELECTRODEPOSITACIÓN

3.1 EXPERIMENTAL

3.1.1 Materiales y reactivos

Los electrodepósitos de Pt y Ag se realizaron por medio de la técnica de cronoamperometría a partir de dos soluciones acuosas. La primera (Fig. 3.1a) conteniendo 5 mM K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4 , y la segunda (Fig. 3.1b) 5 mM $AgNO_3$ + 0.5 M H_2SO_4 . Los baños fueron preparados utilizando reactivos grado analítico con agua desionizada. Se empleó una celda estándar de 3 electrodos. El electrodo de trabajo (Fig. 3.2) fue un electrodo de carbón vítreo (GCE, BASTM) con área de 0.071 cm². Todas las corrientes reportadas están normalizadas en función del área geométrica. La superficie expuesta se pulió hasta acabado espejo con alúmina 0.05 μm. Se usó una barra de grafito como electrodo auxiliar. Como referencia se utilizó un electrodo de Hg/HgSO₄. Todos los potenciales aquí reportados están referidos al electrodo normal de hidrógeno (NHE). Los experimentos electroquímicos fueron realizados con un potenciostado/galvanostato VSP Biologic.

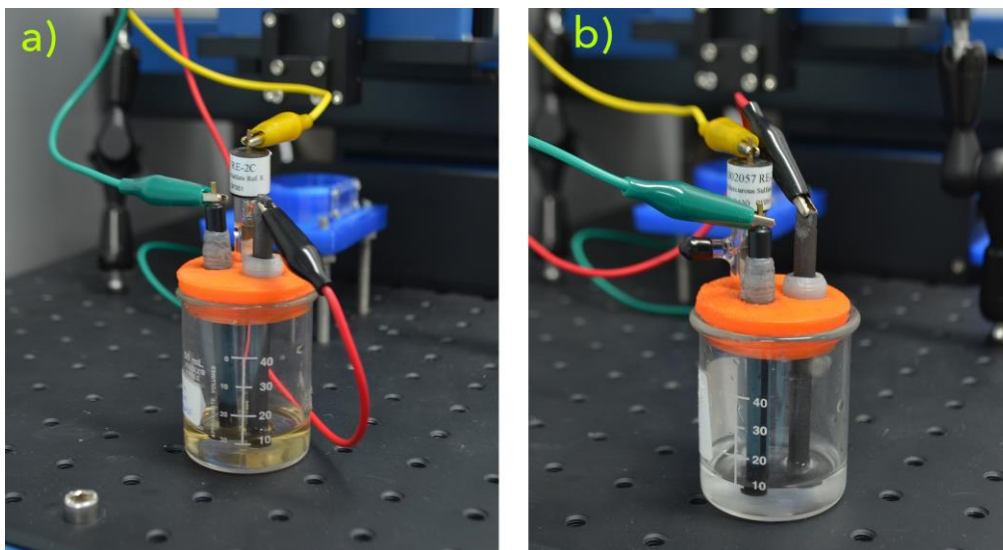


Figura 3.1 Soluciones con los precursores para los electrodepósitos a) 5 mM K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4 y b) 5 mM $AgNO_3$ + 0.5 M H_2SO_4 .



Figura 3.2 Electrodo de carbón vítreo (GCE) utilizado para realizar los electrodepósitos de Pt y Ag ($A=0.071\text{ cm}^2$).

3.1.2 Gases

Nitrógeno: Empleado para la caracterización electroquímica de los catalizadores. Fue suministrado por Praxair (99.999% U.H.P.) y usado sin ningún tratamiento previo.

Oxígeno: Usado para la evaluación de la actividad de los catalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno. Fue suministrado por Praxair (99.993% U.H.P.) y usado sin ningún tratamiento previo.

3.1.3 Procedimiento Experimental

Con la intención de estudiar el comportamiento electroquímico de platino y plata, se realizó un estudio por voltamperometría cíclica a partir de las soluciones de trabajo en el rango de potencial de 1.35 a -0.05 V. El estudio se llevó a cabo a diferentes velocidades de barrido (10 mV s^{-1} – 100 mV s^{-1}). El catalizador bimetalico Ag/Pt NPs/GCE se obtuvo en 2 etapas consecutivas. En la primera etapa se sintetizaron nanopartículas de platino sobre el electrodo de carbón vítreo (Pt NPs/GCE). Para esto se aplicó un pulso de potencial de 0.27 V durante 10 segundos a partir de la solución 1. A continuación, los electrodos se lavaron con agua desionizada y se introdujeron en la solución 2 para proceder a la segunda etapa de la síntesis. La electrodeposición de plata sobre las nanopartículas de platino (Ag/Pt NPs/GCE) se llevó a cabo aplicando un pulso de 0.54 V durante 30 segundos a partir de la solución 2. Con fines comparativos se prepararon también depósitos únicamente de Pt NPs/GCE empleando el procedimiento descrito.

3.1.4 Caracterización fisicoquímica

3.1.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los electrodepósitos fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (JEOL, JSM 7401F) (Figura 3.3).

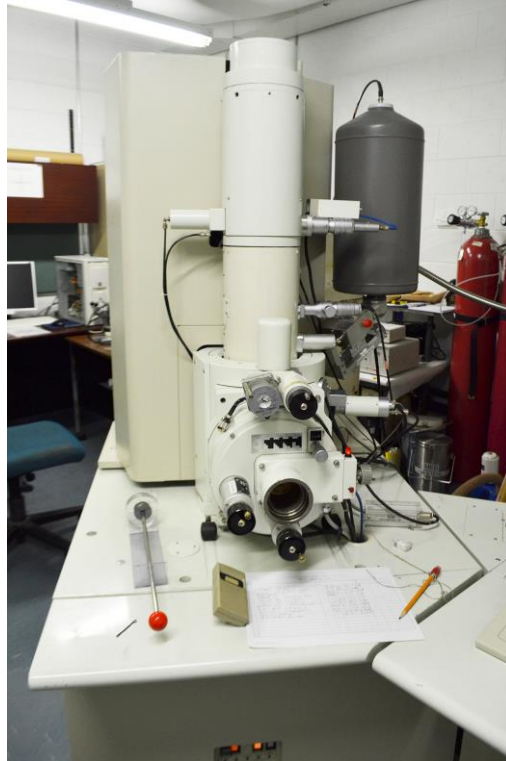


Figura 3.3 Microscopio Electrónico de Barrido.

3.1.4.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de las muestras fue determinada por XRD empleando un difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 3.4), equipado con una fuente Cu $K\alpha$. El difractómetro fue operado a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas fueron adquiridos en el modo de incidencia rasante (GID) con un ángulo incidente de 2° , paso angular de 0.05° y tiempo de adquisición de 5 s por paso.

Los parámetros de red y tamaño de cristal fueron estimados utilizando la ecuación de Scherrer [1] (Ec. 3.1)

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde:

τ es el tamaño promedio de partícula,

K es un factor adimensional (0.89),

λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (1.54056 Å),

β es el ancho a media altura de los picos,

θ es el ángulo correspondiente a los picos.

y la ley de Bragg [2] (Ec. 3.2).

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

n es un número entero,

λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (1.54056 Å),

d es la distancia entre los planos de la red cristalina,

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los plano de dispersión.



Figura 3.4 Difractómetro de Rayos-X.

3.1.4.3 Espectroscopía de fotones de rayos X (XPS)

El análisis por XPS fue realizado utilizando un espectrómetro VG Escalab 220i-XL, equipado con una fuente de Al $K\alpha$ source (1486.6 eV) (Figura 3.5). El ánodo fue operado a 10 kV y 20 mA. El paso de energía del analizador se fijó a 20 eV. Las muestras fueron analizadas con un tamaño de haz de $150 \times 800 \mu\text{m}$ localizado aproximadamente en el centro de la muestra. Se realizó un barrido inicial de 0 a 1350 eV, y posteriormente se obtuvieron espectros de alta resolución de Ag 3d, Pt 4f, O 1s y C 1s. La cuantificación de los elementos se llevó a cabo mediante el software CasaXPS (Casa Software Ltd.) después de aplicar un filtro Shirley. El pico de C 1s a 284.6 eV fue usado como referencia interna. Todos los espectros fueron recalibrados con respecto a este pico.

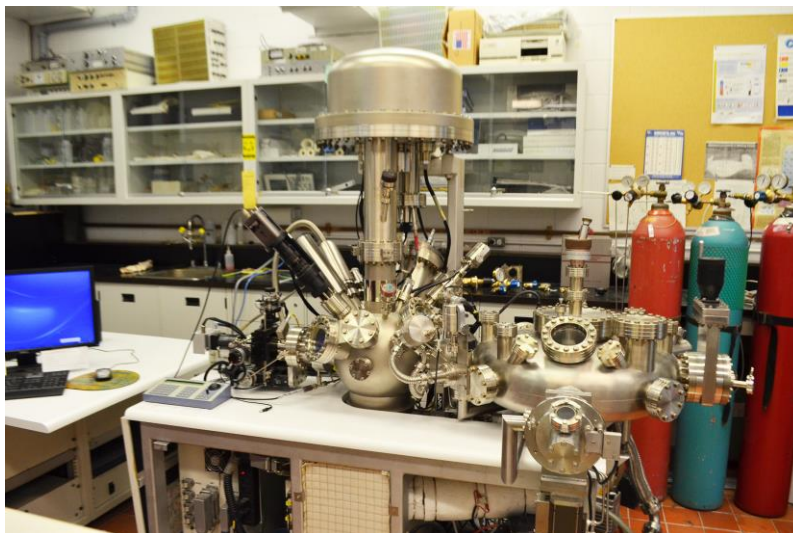


Figura 3.5 Espectrómetro de Fotones de Rayos-X.

3.1.5 Caracterización electroquímica

El comportamiento electroquímico de los electrodos modificados fue estudiado en medio básico (0.3 M KOH, J. T. Baker 87%) empleando voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal (LSV) en una celda estándar de 3 electrodos.

3.1.6 Evaluación electroquímica

La actividad catalítica de los electrodepositos hacia la ORR se estudió en una solución 0.3 M KOH saturada de oxígeno (O_2 burbujeadado por 30 min) en condiciones hidrodinámicas a diferentes velocidades de rotación (100, 300, 500, 900, 1600 y 2500 rpm). Los catalizadores fueron evaluados en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de metanol (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0 M) empleando voltamperometría lineal a 5 mV s^{-1} .

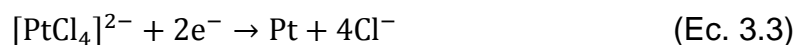
3.1.7 Determinación de área electroactiva

El área electroactiva del catalizador de Ag/Pt NPs/GCE se determinó empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Se calculó la carga involucrada en la reducción de óxidos de plata generados durante el barrido de potencial anódico. El potencial inicial en todos los casos fue -0.4 V y para el potencial de inversión se fijaron valores en un rango de 0.25 a 0.50 V.

3.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1 Electrodeposición de Pt NPs. Estudio voltamperométrico.

En la figura 3.6 se muestra un voltamperograma típico obtenido a partir del sistema GCE/5 mM K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4 . El potencial inicial fue 0.59 V, el cual es el potencial de circuito abierto de este sistema. En el primer ciclo, durante el barrido en dirección catódica, se observa un cambio de pendiente a 0.32 V debido a la reducción de $[PtCl_4]^{2-}/Pt$, tal como se describe en la Ec. 3.3



Por lo tanto, el pico catódico observado a 0.23 V (pico I) esta asociado a la reducción de platino sobre la superficie de carbón vítreo. Los picos II, III, IV y V corresponden a la región de adsorción y desorción de hidrógeno en el platino electrodepositado. El potencial se invirtió en -0.05 V. El voltamperograma muestra un cruce durante el barrido en dirección anódica en 0.275 V, el cual es característico de procesos de nucleación y crecimiento [3]. Los picos VI y VII, observados en 1.01 V y 0.78 V respectivamente, están asociados a la formación y reducción de óxidos de platino [4]. Al comienzo del segundo ciclo, se observa el pico VIII en 0.44 V, el cual se atribuye a la reducción de iones de platino sobre el platino previamente depositado. La diferencia de potencial entre los picos I y VIII sugiere que la electrodeposición de Pt(II) es cinéticamente y termodinámicamente mas favorable sobre Pt que sobre GCE.

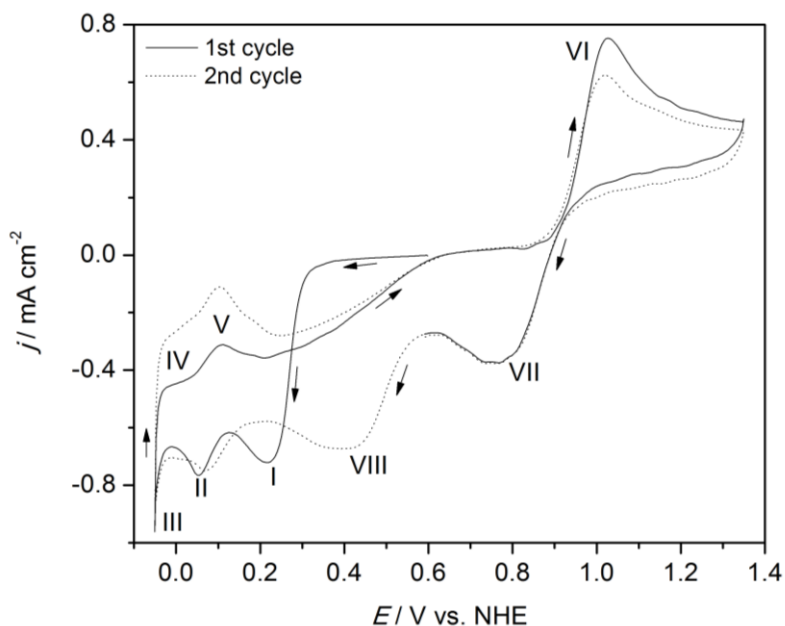


Figura 3.6 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema GCE/5 mM K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Para determinar el tipo de control que limita la electrodeposición de platino, se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido. La densidad de corriente del pico catódico I (j_p) fue graficada como función de $v^{1/2}$ (Figura 3.7) de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay (Ec. 3.4) [5]:

$$j_p = \frac{i_p}{S} = 367n^{3/2}C_0D^{1/2}v^{1/2} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde:

i_p es el valor de la corriente de pico en Amperes,

n es el número de electrons transferidos,

S es el área en centímetros cuadrados,

C_0 es la concentración molar en el bulbo de la solución,

D es el coeficiente de difusión en centímetros cuadrados por segundo,

v es la velocidad de barrido en volts por segundo.

Se observa una relación lineal entre j_p vs. $v^{1/2}$. A medida que la velocidad de barrido se aproxima a cero, la corriente también lo hace. De acuerdo a la Ec. 3.4, se sugiere que la electrodeposición de Pt es un proceso controlado por difusión. A partir del valor de la pendiente, fue posible determinar el coeficiente de difusión usando la Ec. 3.4. El valor calculado fue de $5.11 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este resultado es consistente con valores reportados en la literatura [6,7].

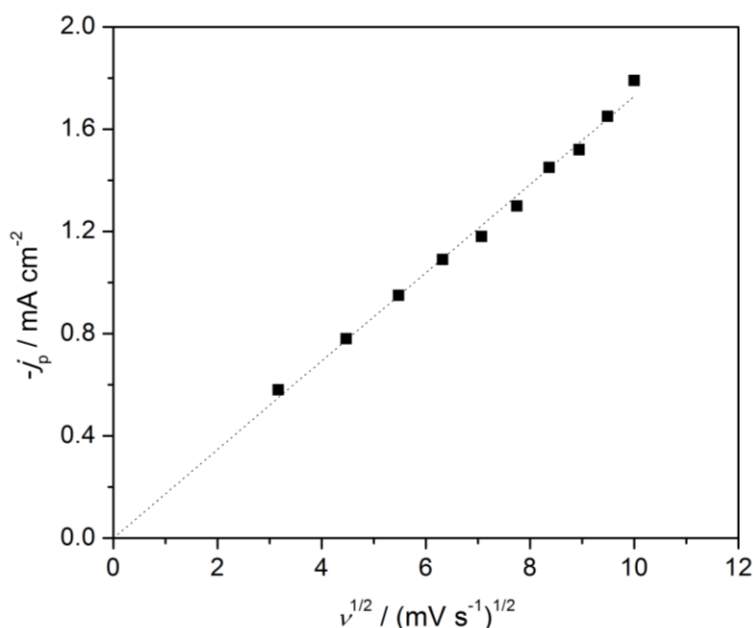


Figura 3.7 Gráfico de la densidad de corriente catódica del pico I (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). La línea punteada corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales.

3.2.2 Electrodeposición de Pt NPs. Estudio cronoamperométrico.

Se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico con la finalidad de analizar y controlar la electrodeposición de platino sobre GCE. En la figura 3.8 se muestra una serie de transitorios de densidad de corriente obtenidos a diferentes potenciales a lo largo del pico I. A tiempos menores a 0.5 s, los transitorios

muestran una caída de corriente asociada a un proceso de adsorción [8]. A continuación se observa un máximo de corriente y después el transitorio se aproxima a la corriente límite de difusión de un electrodo plano. Este comportamiento está asociado a un proceso de crecimiento y nucleación 3D [9]. Los transitorios fueron comparados en una ventana de tiempo de 10 s. Se encontró que a 0.25 V (cerca del potencial donde se encuentra la corriente máxima del pico I), rápidamente se alcanza la corriente límite, es decir, la electrodeposición es poco controlable y la toda la superficie del electrodo se recubre de Pt. Por otro lado, a 0.29 V (al inicio del pico I), la electrodeposición apenas comienza, por lo tanto la cantidad de partículas en la superficie no es suficiente para participar en un proceso electrocatalítico eficiente. Sin embargo, a un valor de potencial de 0.27 V, la forma del transitorio muestra que durante los primeros 10 segundos se ha reducido y depositado una mayor cantidad de Pt, pero no se ha alcanzado la zona de corriente límite. Lo anterior se traduce en partículas de menor tamaño y de distribución homogénea en toda la superficie del electrodo [10,11].

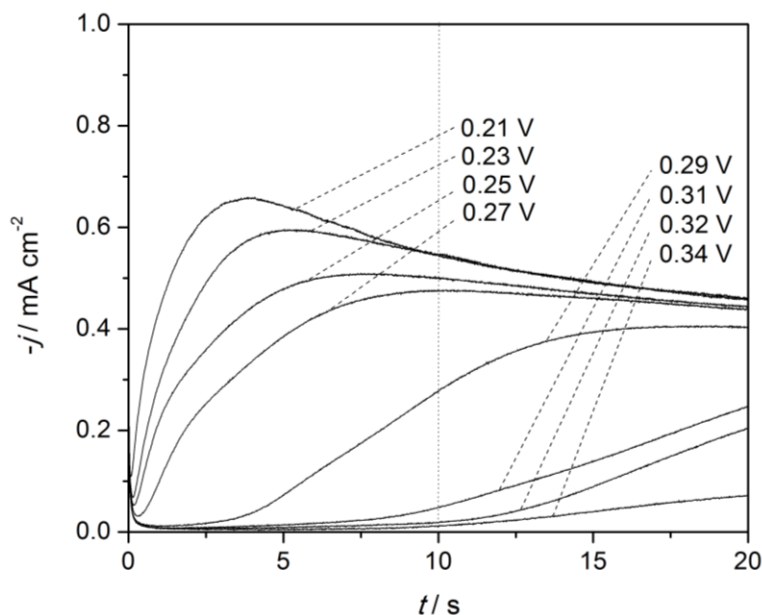


Figura 3.8 Transitorios de densidad de corriente experimentales obtenidos a partir del sistema GCE/5 mM K_2PtCl_4 + 0.5 M H_2SO_4 .

3.2.3 Electrodeposición de Ag. Estudio voltamperométrico.

Con la intención de identificar los procesos de oxidación y reducción de plata, se realizó un estudio voltamperométrico a partir del sistema GCE/5 mM AgNO₃ + 0.5 M H₂SO₄, el cual se muestra en la figura 3.9. Durante el barrido de potencial en dirección catódica, se observa un incremento de la corriente catódica a 0.52 V, el cual está asociado a la reducción de Ag⁺/Ag, como se describe en la ecuación 3.5.



El pico de reducción de plata (pico I) se observa a un potencial de 0.43 V. En el barrido en dirección anódica, el voltamperograma muestra 2 cruces entre el barrido directo e inverso en 0.43 V y 0.56 V. A potenciales más positivos se observa un incremento en la corriente anódica debido a la oxidación de la plata depositada en el barrido catódico. El pico de oxidación aparece a un potencial de 0.67 V.

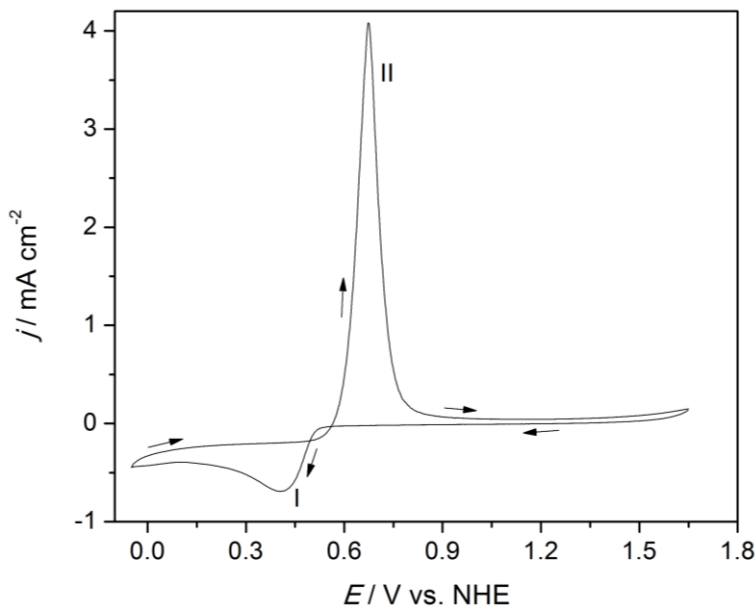


Figura 3.9 Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema 5 mM AgNO_3 + 0.5 M H_2SO_4 en GCE ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Al igual que con platino, se realizó un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido para encontrar el control que limita la electrodeposición de plata. La densidad de corriente del pico catódico I (j_p) se graficó en función de $v^{1/2}$ de acuerdo a la Ec. 3.4. El análisis se muestra en la figura 3.10. A partir de esta gráfica, se observa que existe una relación lineal entre j_p vs. $v^{1/2}$. A medida que la velocidad de barrido se aproxima a cero, la corriente también tiende a cero. De acuerdo a la ecuación 3.4, la electrodeposición de plata es un proceso controlado por difusión. A partir del valor de la pendiente y de la ecuación 3.4, se calculó el valor del coeficiente de difusión para los iones Ag^{2+} . El valor calculado fue $6.01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este resultado es consistente con reportes en la literatura [12,13].

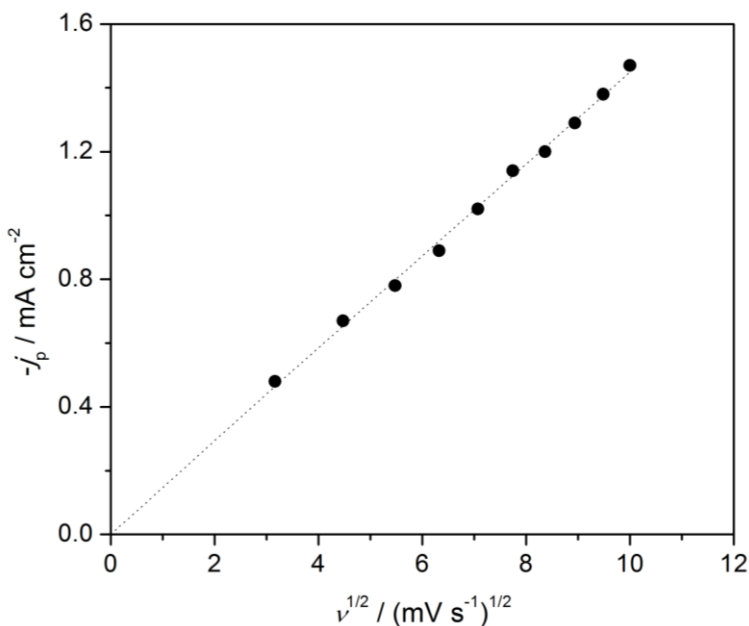


Figura 3.10 Gráfico de la densidad de corriente catódica del pico I (j_p) en función de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). La línea punteada corresponde al ajuste lineal de los datos experimentales.

Con la intención de investigar la electrodeposición de plata sobre platino, se realizó un estudio voltamperométrico del sistema 5 mM AgNO_3 + 0.5 M H_2SO_4 utilizando el electrodo con nanopartículas de platino previamente depositadas. En la figura 3.11 se muestra el voltamperograma obtenido a partir de este sistema y se compara con el obtenido sobre carbón vítreo.

Sobre GCE, la reducción de plata se observa a 0.43 V, mientras que sobre las partículas de platino, el incremento de la corriente catódica comienza a 0.6 V y el pico asociado a la reducción de plata (pico I') se observa 0.54 V (diferencia de 0.11 V). Esto sugiere que la electrodeposición de plata es más favorable sobre platino que sobre carbón vítreo. Por lo tanto, se realizó un estudio cronoamperométrico con la finalidad de depositar Ag sobre las nanopartículas de platino.

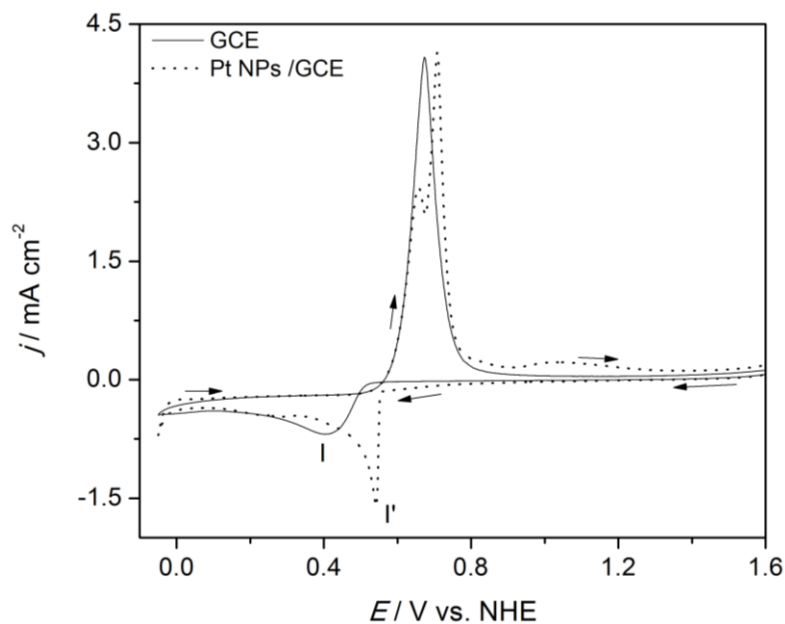


Figura 3.11 Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de los sistemas 5 mM $\text{AgNO}_3 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sobre GCE y sobre Pt NPs ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

3.2.4 Electrodeposición de Ag. Estudio cronoamperométrico.

En la figura 3.12 se muestra una serie de transitorios experimentales obtenidos a diferentes potenciales a lo largo del pico I'. Note que independientemente del potencial aplicado, todos los transitorios tienen la misma forma y exhiben la misma densidad de corriente. Este comportamiento está asociado a un proceso de electrodeposición de monocapas [14,15]. Por lo tanto, bajo estas condiciones es posible depositar una monocapa de plata sobre las nanopartículas de platino en este rango de potencial.

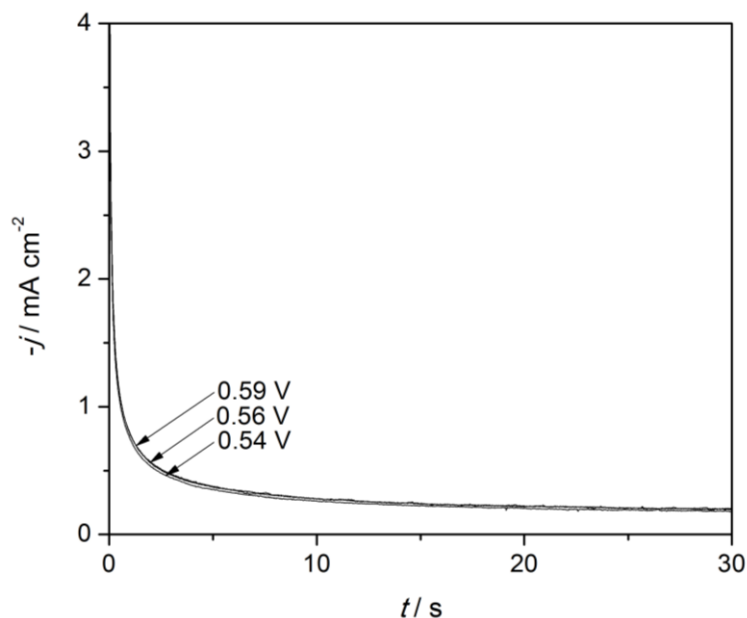


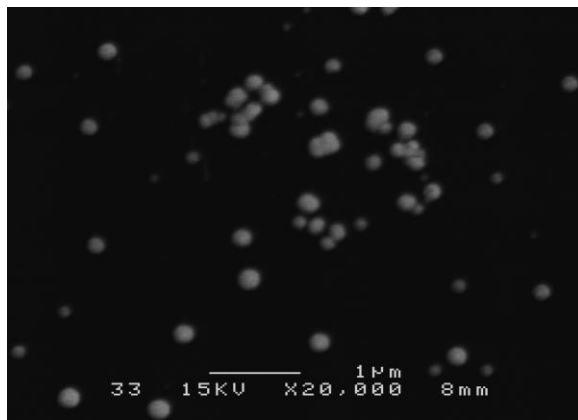
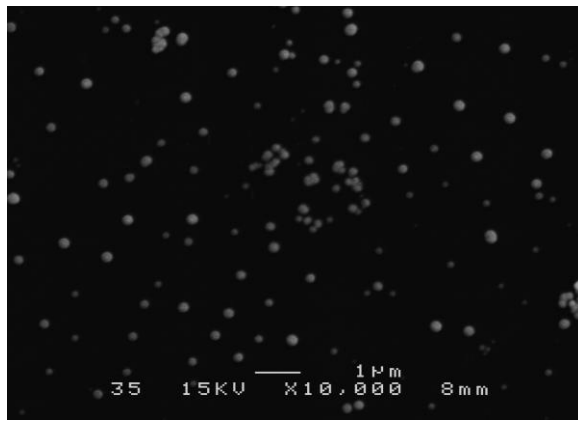
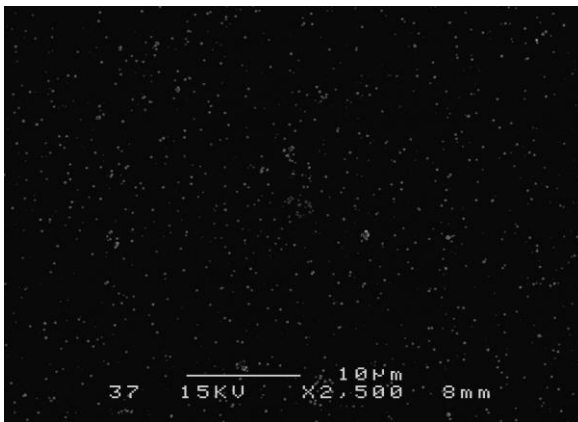
Figura 3.12 Transitorios de densidad de corriente experimentales obtenidos a partir del sistema Pt NPs/5 mM AgNO₃ + 0.5 M H₂SO₄.

3.2.5 Caracterización fisicoquímica

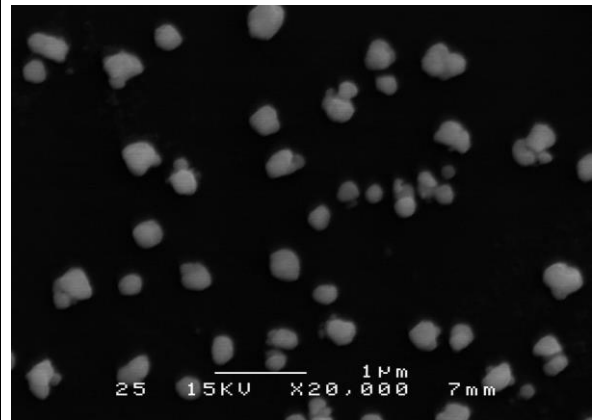
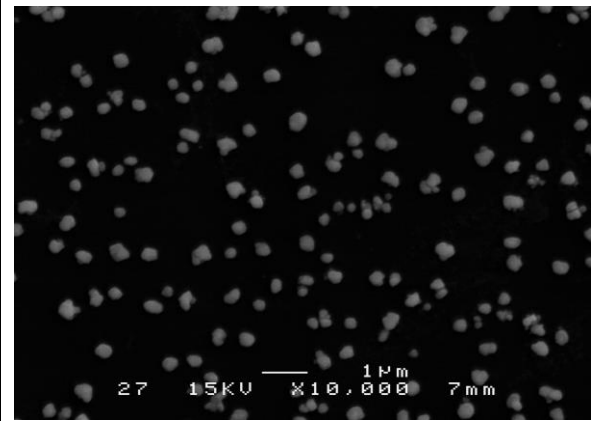
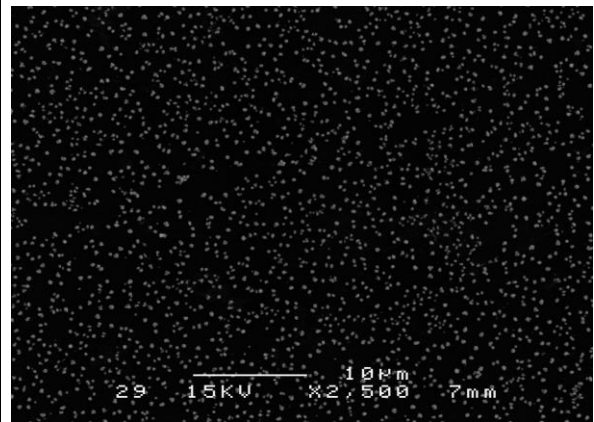
3.2.5.1 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3.13 se muestra una serie de imágenes a diferentes magnificaciones obtenidas por SEM de los materiales sintetizados (Pt NPs/GCE y Ag/Pt NPs/GCE). Ambas muestras presentan una distribución homogénea en toda la superficie del electrodo. En la figura 3.13a se observa que las nanopartículas de platino tienen forma semi-esférica con un diámetro de partícula de 100-200 nm con una separación de grano promedio de 700 nm. Por otro lado, en la figura 3.13b (Ag/Pt NPs) se observa una distorsión en la morfología semi-esférica de los depósitos, así como un incremento en el tamaño de partícula, debido probablemente a la capa de plata sobre platino. Se determinó que el diámetro de partícula se incrementó a 200-300 nm, y la separación promedio entre granos se redujo a 400 nm.

a)



b)



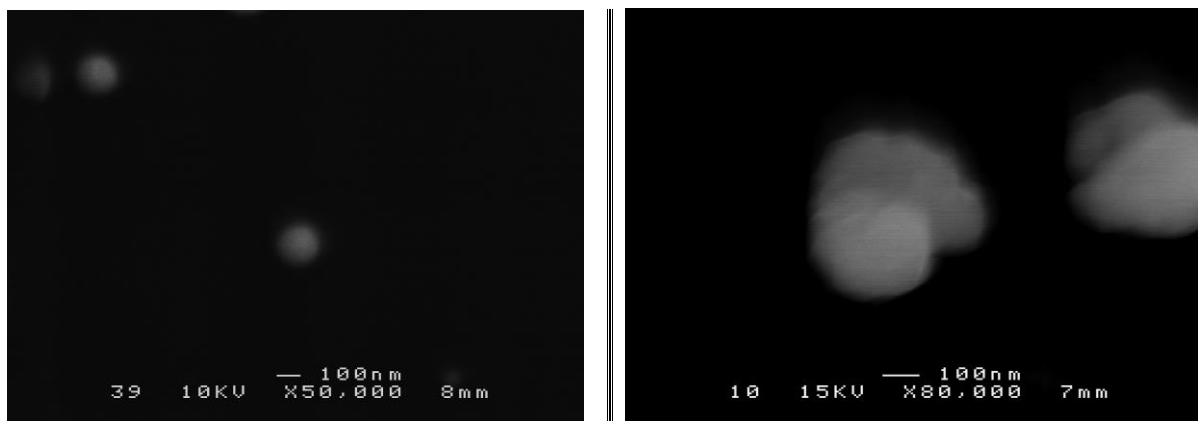


Figura 3.13 Micrografías SEM de a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE.

3.2.5.2 Difracción de rayos-X

Las propiedades cristalinas de las muestras fueron estudiadas mediante XRD. Los patrones de difracción de rayos X de los electrodepósitos de Pt NPs/GCE y Ag/Pt NPs/GCE se muestran en la figura 3.14. Ambos materiales exhiben una estructura típica cúbica centrada en las caras.

En el caso de Pt NPs/GCE, los planos cristalográficos (111), (200) y (220) fueron observados en 39.48° , 45.66° y 67.84° respectivamente. El tamaño de cristal fue calculado por medio de la ecuación de Scherrer utilizando el plano (111). El valor resultante fue 19.47 nm y el parámetro de red calculado fue de 3.93 Å. Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0802) de Pt.

En el análisis de la muestra Ag/Pt NPs/GCE, se observaron los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) provenientes de plata (indicados con *) en 38.1° , 44.26° , 66.44° y 77.41° respectivamente. Adicionalmente, los planos (111), (200), (220) and (311) provenientes de platino fueron observados en 39.64° , 45.90° , 67.64° y 80.38° respectivamente. En esta muestra, las señales de los planos de Pt presentan menor intensidad que en la muestra previa. Lo anterior sugiere que la Ag se encuentra en la superficie, por lo tanto es más difícil ver las señales provenientes de Pt. Se calculó el tamaño de cristal utilizando el plano (111) de Ag. El valor resultante fue 34.63 nm y el parámetro de red calculado fue

4.08 Å. Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0783) de Ag. Dado que no se observaron cambios en la posición de las señales, se sugiere que no existe interacción electrónica entre las capas externas de electrones de Pt y Ag.

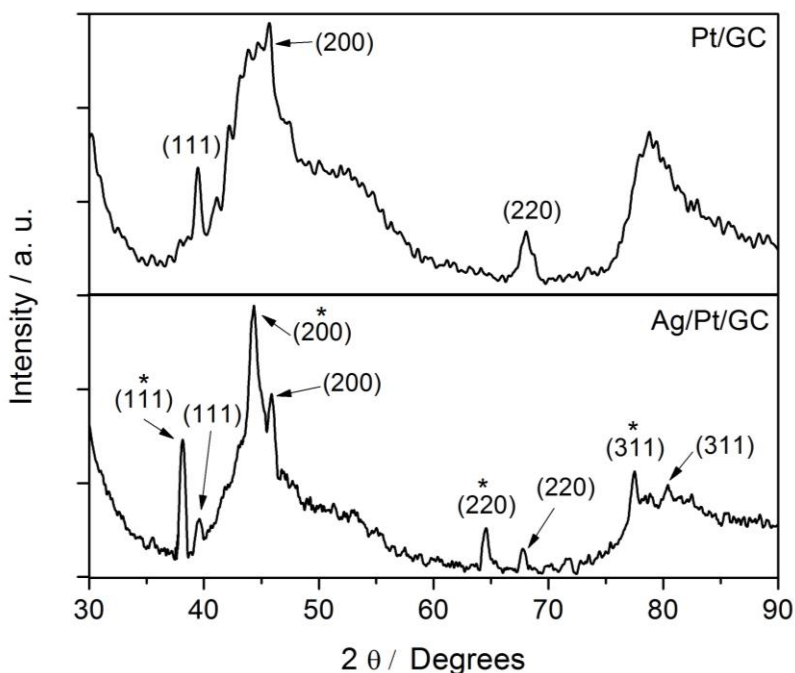


Figura 3.14 Difractograma de rayos X de a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE.

3.2.5.3 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Con la intención de determinar el estado químico de la superficie de los catalizadores, así como identificar algún posible cambio en la estructura electrónica debido a la interacción entre Pt y Ag, las muestras se analizaron mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X. El barrido de exploración de la muestra Pt NPs/GCE y el espectro XPS de alta resolución de la región de Pt 4f se muestran en la figura 3.15a y 3.15b respectivamente.

El espectro de Pt 4f reveló que el platino está presente en más de un estado de oxidación. Para identificar los diferentes estados químicos, el espectro fue satisfactoriamente ajustado utilizando 3 dobletes, etiquetados como Pt^0 , Pt^{2+} y

Pt⁴⁺. Se observó un doblete que contiene una banda de baja energía (Pt 4f_{7/2}) y una banda de alta energía (Pt 4f_{5/2}) en 71.05 y 74.41 eV respectivamente. La posición y la diferencia en energía de enlace (3.36 eV) entre Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} son consistentes con los valores de platino en estado metálico [16]. La posición de los dobletes de Pt²⁺ y Pt⁴⁺ son consistentes con reportes en la literatura [17,18,19]. La posición y la cantidad relativa de las especies de Pt fueron estimadas a partir de la intensidad relativa de los 3 dobletes. Estos valores se reportan en la tabla 1, en donde puede notarse que el catalizador Pt NPs/GCE contiene una cantidad significativa de Pt⁰ (88.5 at%).

Por otro lado, en el espectro XPS de exploración de la muestra Ag/Pt NPs/GCE, el cual se muestra en la figura 3.15c, las señales de Pt no fueron observadas. Se obtuvo el espectro XPS de alta resolución de la región de Pt 4f (Fig. 3.16), sin embargo la intensidad de las señales fue muy baja y los picos fueron apenas visibles. Por lo tanto no fue posible realizar un ajuste satisfactorio. En cambio, en el barrido de exploración de esta muestra, se observaron las señales provenientes de Ag. Esto confirma la existencia de una capa de plata sobre las nanopartículas de platino.

El espectro XPS de alta resolución de la región Ag 3d se muestra en la figura 3.15d. El espectro reveló que la plata se encuentra presente en más de un estado de oxidación. Con la intención de identificar los diferentes estados químicos, el espectro fue ajustado satisfactoriamente utilizando 3 dobletes, etiquetados como Ag⁰, Ag⁺ y Ag_(Clusters). Se observó un doblete conteniendo una banda de baja energía (Ag 3d_{5/2}) y una banda de alta energía (Ag 3d_{3/2}) en 368.39 y 374.39 eV respectivamente. La posición y la diferencia en energía de enlace (6.0 eV) entre Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2} son consistentes con plata en estado metálico [20,21]. La posición de los dobletes Ag⁺ y Ag_(Clusters) es consistente con reportes en la literatura [22-24]. La posición y la cantidad relativa de las especies de Ag se reportan en la tabla 1. Es importante mencionar que la muestra de Ag/Pt NPs/GCE contiene una cantidad significativa de Ag⁰ (84.55 at%).

La pequeña cantidad de óxidos de platino y plata se debe probablemente a especies generadas por el oxígeno en la atmósfera durante la manipulación de las muestras.

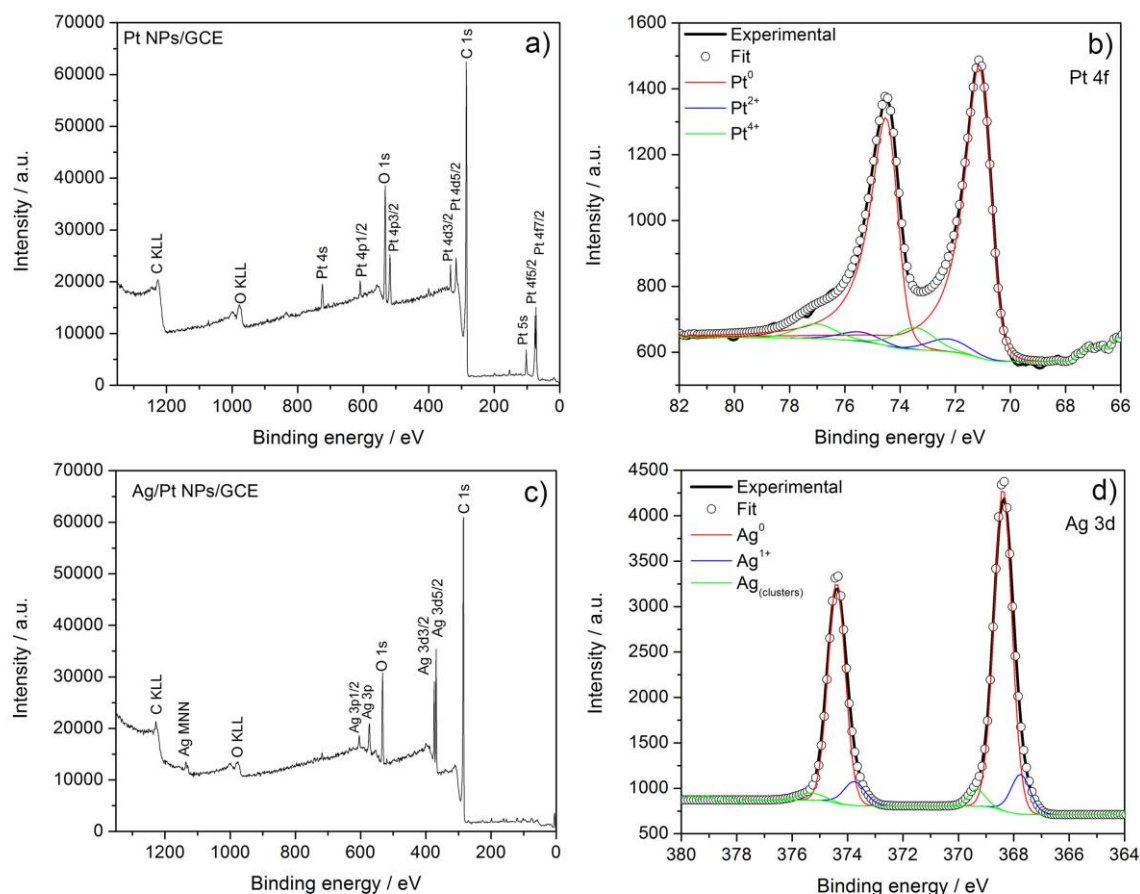


Figura 3.15 a) Espectro XPS de Pt NPs/GCE, b) espectro XPS de alta resolución de la región Pt 4f, c) espectro XPS de Ag/Pt NPs/GCE, y d) espectro XPS de alta resolución de la región Ag 3d.

Tabla 3.1 Parámetros de XPS extraídos de las figuras 3.15b y d.

Sample	Pt ⁰		Pt ²⁺		Pt ⁴⁺		Ag ⁰		Ag ⁺		Ag _(clusters)	
	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%	BE (eV)	at%
Pt NPs/GCE	71.05	88.5	72.26	4.39	73.46	7.11	-	-	-	-	-	-
Ag/Pt NPs/GCE	<i>Señal no observada</i>						368.39	84.55	367.77	11.23	369.34	4.22

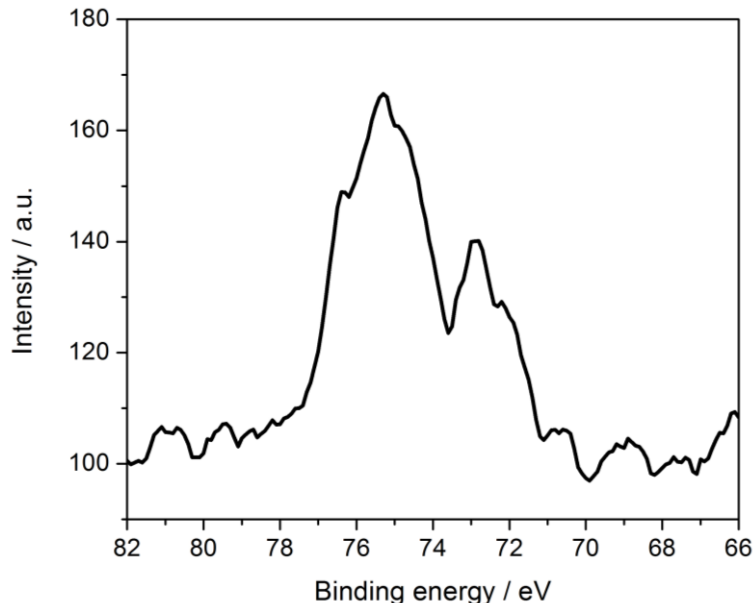


Figura 3.16 Espectro XPS de alta resolución de la región Pt 4f obtenido a partir de la muestra Ag/Pt NPs/GCE.

3.2.6 Caracterización electroquímica

En la figura 3.17 se muestran los perfiles electroquímicos de los materiales Pt NPs/GCE y Ag/Pt NPs/GCE, obtenidos en medio alcalino (0.3 M KOH). En el voltamperograma cíclico obtenido a partir de Pt NPs/GCE se observa la bien conocida zona de adsorción/desorción de hidrógeno, localizada entre -0.7 y -0.3 V. También se observa la región de adsorción reversible de especies OH y la formación y reducción de especies de óxidos de platino entre -0.1 y 0.7 V [2].

Por otra parte, en el voltamperograma obtenido a partir de Ag/Pt NPs/GCE, se observa que la presencia de la plata da lugar a la aparición de los picos I y II en 0.54 y 0.30 V respectivamente, los cuales están asociados a la formación y reducción de óxido de plata [25]. Una diferencia notable es que la región de hidrógeno disminuye en gran medida. Este efecto es producido por la capa de plata que cubre las nanopartículas de platino, ya que es bien conocido que la plata no es activa a los procesos adsorción/desorción de hidrógeno. Adicionalmente, se

observa un disminución en la densidad de corriente de pico asociada a la reducción de óxido de platino en 0.02 V.

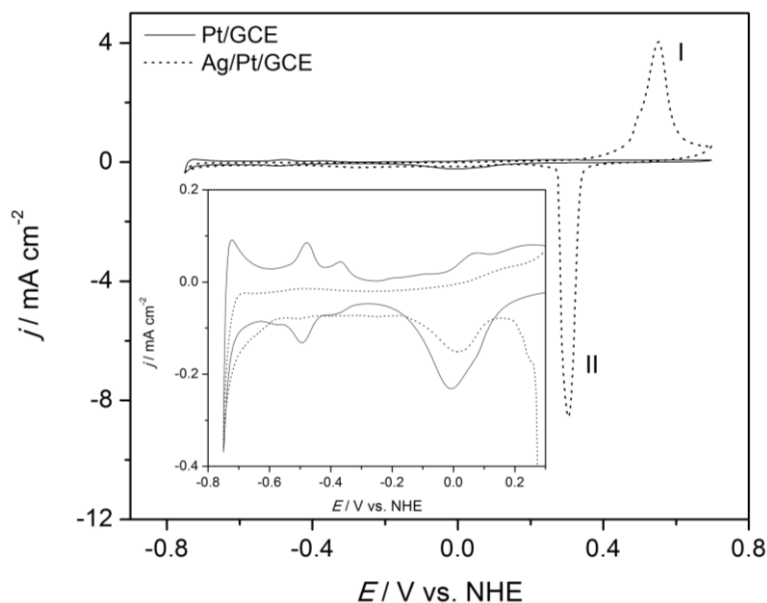


Figura 3.17 Voltamperogramas cíclicos de la respuesta electroquímica de los materiales Pt NPs y Ag/Pt NPs obtenidos en medio alcalino ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

3.2.7 Determinación de área electroactiva

El área electroactiva se determinó por voltamperometría cíclica mediante el cálculo de la carga involucrada en la reducción de óxido de plata generado durante el barrido anódico a diferentes potenciales de inversión. Un gráfico relacionado a la carga de reducción de estos óxidos en función del potencial de inversión usualmente presenta líneas rectas con diferentes pendientes. Estas pendientes están asociadas al número de electrones transferidos durante la formación de distintos tipos de óxidos o hidróxidos. La carga asociada al primer cambio de pendiente se atribuye a la reducción de la primer monocapa del óxido de plata, y por la tanto, puede asociarse al área electroactiva [26].

La figura 3.18 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes potenciales de inversión a partir del electrodo Ag/Pt NPs/GCE en 0.3 M KOH a 20

mV s^{-1} . Se puede observar la aparición de un pico catódico en aproximadamente 0.35 V , el cual se incrementa a medida que el potencial de inversión se hace más positivo.

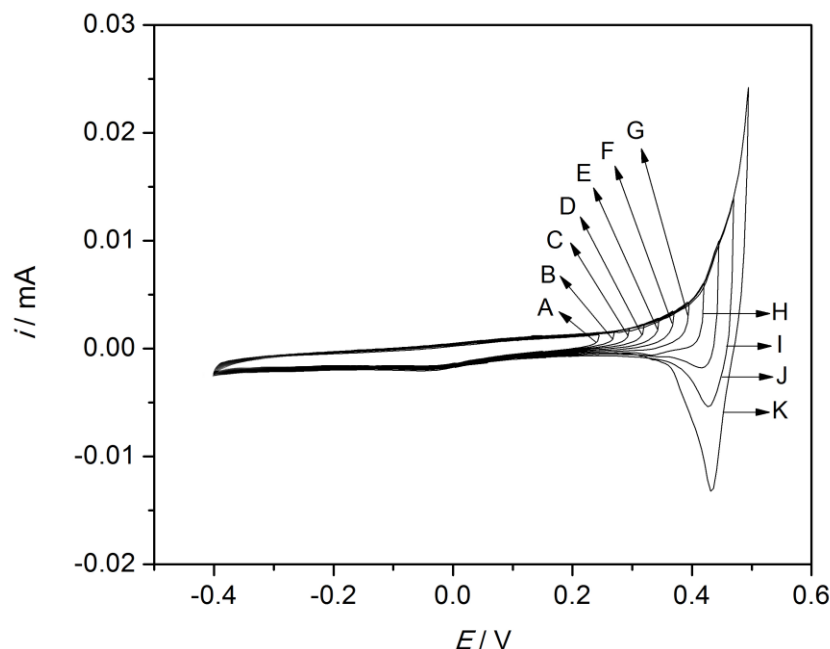


Figura 3.18 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH para el electrodo Ag/Pt NPs/GCE a diferentes potenciales de inversión: a) 0.245 , b) 0.270 , c) 0.295 , d) 0.320 , e) 0.345 , f) 0.370 , g) 0.395 , h) 0.420 , i) 0.445 , j) 0.470 y k) 0.495 V ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

En la figura 3.19 se muestra el gráfico de la carga calculada a partir del área bajo la curva (de cada barrido catódico) en función del potencial de inversión. Se observa que existe una dependencia lineal de la carga con el potencial de inversión hasta aproximadamente 0.37 V . Este incremento lineal corresponde a la formación de una monocapa de Ag_2O , mientras que la región de potencial donde ocurre el incremento exponencial de la carga corresponde a la disolución de plata. El punto donde la curva experimental pierde linealidad (0.37 V) tiene una carga asociada de $370 \mu\text{C}$. Dado que la reacción de oxidación de plata involucra un electrón por átomo de Ag , una monocapa completa, ya sea de AgOH o Ag_2O

consume aproximadamente 2.10 C m^{-2} [26]. Por la tanto, el área electroactiva del catalizador Ag/Pt NPs/GCE es 1.73 cm^2 .

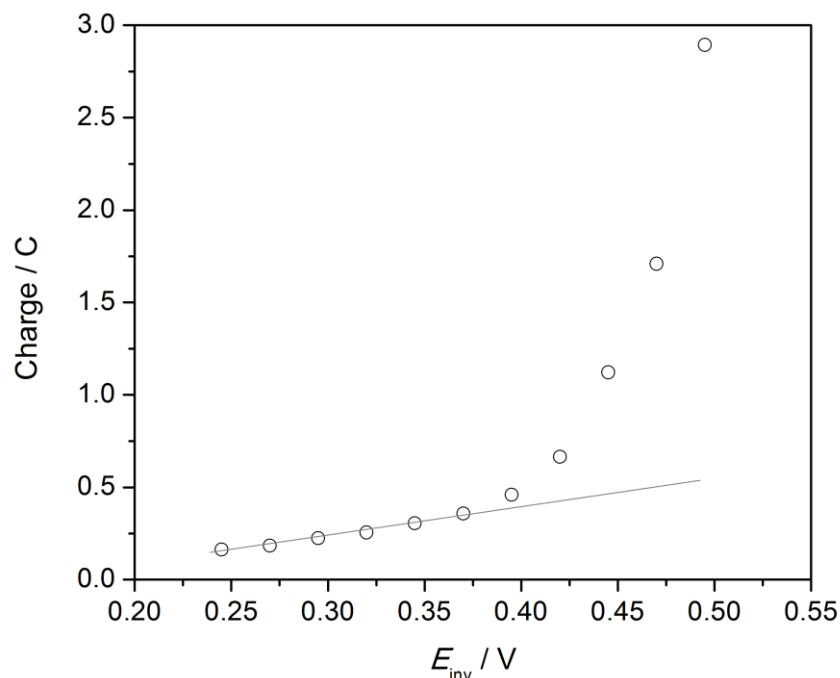


Figura 3.19 Cargas de reducción del óxido de plata en función del potencial de inversión.

3.2.8 Evaluación de la actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

La actividad catalítica de los materiales hacia la reacción de reducción de oxígeno fue estudiada mediante voltamperometría lineal en condiciones hidrodinámicas en el rango de velocidades de rotación de [100 – 2500 rpm]. Los experimentos se realizaron en una solución 0.3 M KOH saturada de oxígeno. Las curvas de polarización obtenidas para los materiales Pt/GCE, Ag/GCE y Ag/Pt/GCE se muestran en las figuras 3.20a, 3.20b y 3.20c respectivamente.

A partir de estas curvas, se observa que el potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno para Pt NPs/GCE es 0.93 V vs RHE.

Por otro lado, para el catalizador Ag/GCE, la reducción de oxígeno comienza en 0.82 V vs. RHE.

Cuando se evaluó el material bimetalico Ag/Pt NPs/GCE, el inicio de la reducción de oxígeno se observó en 0.88 V vs. RHE. Por lo tanto, existe una diferencia de 0.05 V menos con respecto al catalizador de nanopartículas de platino. Este cambio es provocado por la capa de plata, la cual afecta la actividad catalítica de platino. Sin embargo el potencial de la ORR es 0.06 V más positivo con respecto al catalizador de partículas de plata. Lo anterior sugiere que existe una contribución de ambos metales en el potencial de reducción de oxígeno.

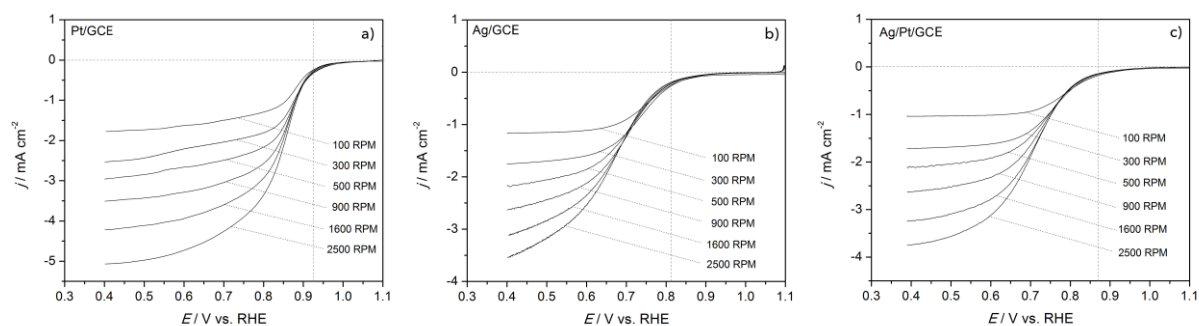


Figura 3.20 Curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno obtenidas en 0.3 M KOH + O₂ para a) Pt NPs/GCE, b) Ag/GCE, y c) Ag/Pt NPs/GCE ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

A partir de las curvas de polarización, se utilizó la densidad de corriente límite para construir el gráfico de Levich [27], el cual se muestra en la figura 3.21. Las gráficas teóricas para la ORR mediante transferencia de dos y cuatro electrones fueron calculadas utilizando la ecuación de Levich (Ecuación 3.6).

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde i_L es la corriente límite (A), n es el número total de electrones transferidos, F es la constante de Faraday ($96485.34 \text{ C mol}^{-1}$), A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión, ($1.65 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), ω es la velocidad de rotación

(rad s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y C_0 es la concentración en el seno de la solución (mol cm^{-3}). Por comparación de las gráficas experimentales y las teóricas, se demuestra que todos los materiales exhiben un comportamiento consistente con un mecanismo de transferencia de cuatro electrones (Ec. 3.7).

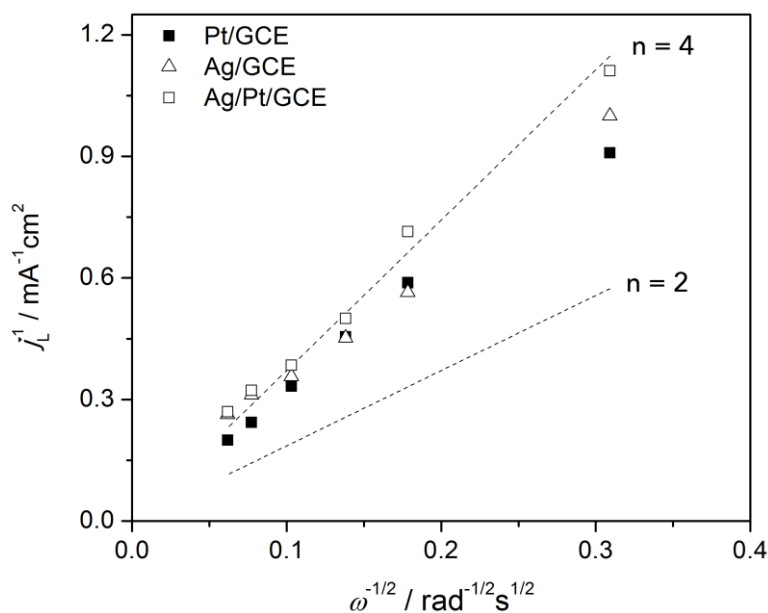
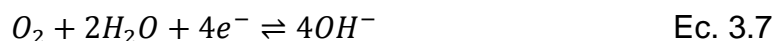


Figura 3.21 Gráfico de Levich para la reducción de oxígeno en los materiales estudiados.

3.2.9 Evaluación de la actividad hacia la ORR en presencia de Metanol

El platino tiene la virtud de ser uno de los mejores catalizadores hasta el momento para la reducción de oxígeno. De igual forma, es bien conocida la capacidad de este metal noble para la oxidación de ciertos alcoholes. La reacción de oxidación de metanol (MOR) en platino ha sido ampliamente estudiada [28,29]. Dado que uno de los principales objetivos de este trabajo es desarrollar un cátodo con baja actividad hacia la oxidación de metanol, se considera importante conocer primero el comportamiento de los catalizadores hacia la reacción de oxidación.

En la figura 3.22 se muestran los voltamperogramas cíclicos para Pt/GCE, Ag/GCE y Ag/Pt/GCE obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH. En el caso de Pt, se observa un pico prominente de oxidación, el cual exhibe el perfil característico de oxidación de metanol [28,29]. En cambio, los materiales Ag/GCE y Ag/Pt/GCE presentan muy baja actividad hacia la reacción de oxidación de metanol. La corriente de pico de oxidación observada con Ag/Pt/GCE y Ag/GCE es aproximadamente 1/421 y 1/533 respecto a la obtenida con Pt/GCE.

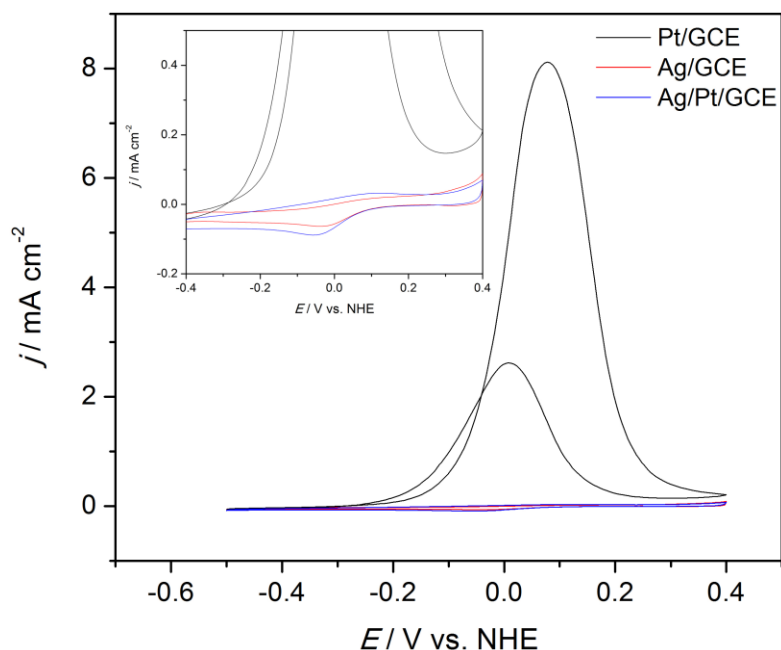


Figura 3.22 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH para estudiar la actividad catalítica de los materiales hacia la reacción de oxidación de metanol ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Posteriormente, los catalizadores fueron evaluados para la reducción de oxígeno en presencia de metanol. En la figura 3.23 se muestra la comparación de los voltamperogramas obtenidos en una solución 0.3 M KOH + 1 M MeOH saturada de oxígeno. En el caso de Pt/GCE, la ORR es completamente inhibida cuando metanol está presente, debido a que la MOR es más favorable en este sistema.

En contraste, para los materiales Ag/GCE y Ag/Pt/GCE, es la MOR la que no ocurre, debido a que bajo estas condiciones, la ORR es más favorable.

Lo anterior deja en evidencia que la propiedad de tolerancia a metanol es conferida por la Ag. Lo interesante es que la combinación Ag/Pt mejora el potencial de reducción de oxígeno, resultando en un potencial más cercano al de Pt.

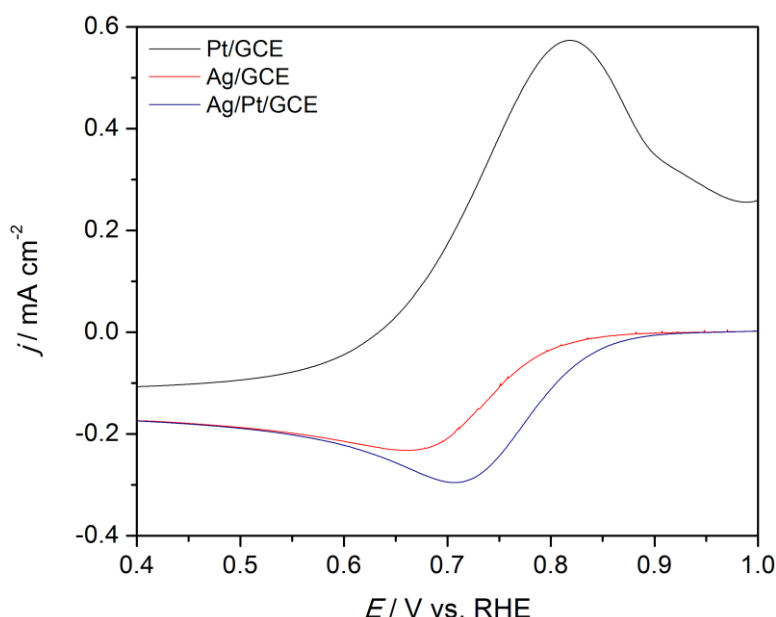


Figura 3.23 Voltamperogramas lineales obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH + O₂(sat) para estudiar la actividad catalítica de los materiales hacia la ORR en presencia de MeOH.

3.2.10 Estudio de la tolerancia a metanol

El comportamiento electroquímico de los catalizador Ag/Pt NPs/GCE para la ORR en presencia de diferentes concentraciones de metanol fue estudiado en medio alcalino mediante voltamperometría lineal. Los experimentos fueron realizados en condiciones hidrodinámicas a una velocidad de rotación de 1600 rpm. 5 concentraciones diferentes de MeOH fueron utilizadas para la evaluación (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 y 5.0 M).

Las figuras 3.24a y 3.24b muestran las curvas de polarización obtenidas para Pt NPs/GCE y Ag/Pt NPs/GCE respectivamente. Se observa que en ausencia de metanol, ambos catalizadores promueven la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, cuando se adiciona metanol al sistema, en el caso de Pt NPs/GCE, se observa una disminución de la corriente límite, así como un desplazamiento negativo en el OCP del sistema. Esto ocurre debido a que existe una competencia entre la ORR y la Reacción de Oxidación de Metanol (MOR) [24]. Es claro que la MOR es más favorable sobre Pt que la ORR. A medida que se aumenta la concentración de metanol, el cambio negativo del OCP se incrementa, al igual que la corriente anódica. El potencial de reducción de oxígeno llega a ser hasta 200 mV menor con respecto al sistema sin metanol.

Sin embargo, en el caso del catalizador Ag/Pt NPs/GCE, se observa que este mantiene su actividad hacia la ORR aún cuando metanol esta presente. El OCP del sistema se mantuvo prácticamente invariable independientemente de la concentración de metanol, y no se observan corrientes anódicas en las curvas, por lo tanto es evidente que la MOR no es promovida sobre este material. Cuando se adicionó la concentración más alta, el potencial de reducción de oxígeno disminuyó únicamente 20 mV con respecto al sistema sin metanol.

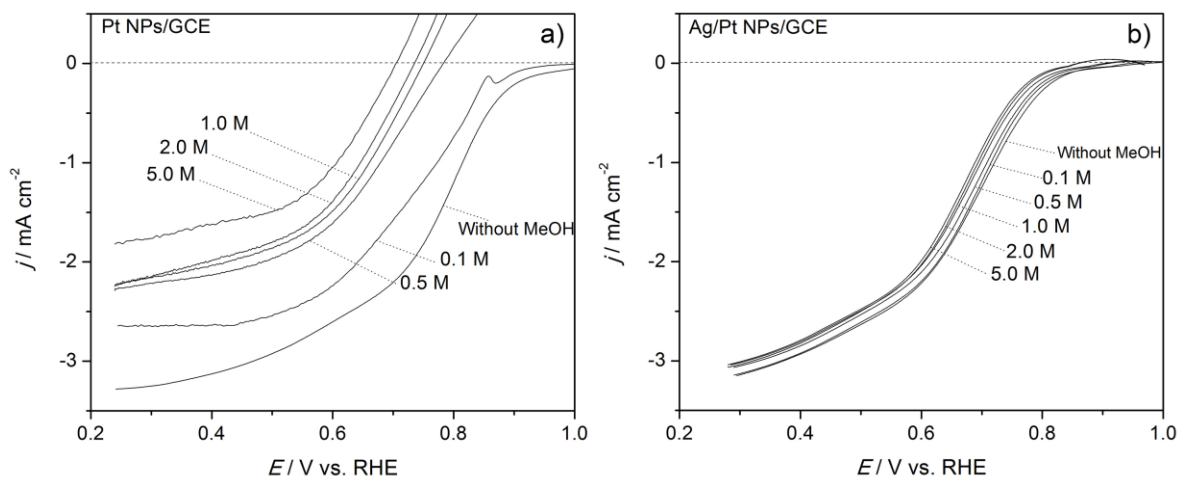


Figura 3.24 Curvas de polarización de la reducción de oxígeno en presencia de metanol obtenidas a 1600 rpm en 0.3 M KOH + O₂(sat) para a) Pt NPs/GCE y b) Ag/Pt NPs/GCE ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

Las propiedades de tolerancia evidentemente son conferidas por el recubrimiento de plata, sin embargo, el mecanismo mediante el cual este material exhibe esta característica no ha sido estudiado.

Se ha propuesto que la capa de plata actúa como protección sobre las partículas de platino, evitando que las moléculas de metanol lleguen a la superficie de Pt, pero permitiendo a las moléculas de oxígeno alcanzar y reducirse en Pt.

Otra propuesta involucra las propiedades electrónicas de Pt y Ag. Es probable que exista una interacción electrónica en las capas externas de ambos metales, mediante la cual el platino mejora las propiedades catalíticas de la plata, resultando en un potencial de reducción de oxígeno más cercano al de platino.

Conclusiones del capítulo 3

En este capítulo, se encontró que es posible sintetizar un catalizador de nanopartículas de platino recubiertas de plata sobre un electrodo de carbón vítreo empleando técnicas electroquímicas.

La formación de monocapas sobre nanopartículas fue posible mediante la técnica de cronoamperometría controlando el potencial de reducción y la duración del pulso.

La caracterización fisicoquímica confirmó la arquitectura tipo capa sobre capa o core-shell (Ag@Pt).

Este material mostró actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino, a través de un mecanismo de transferencia de cuatro electrones.

A pesar de que este catalizador presentó un desplazamiento negativo en el potencial de reducción de oxígeno con respecto a Pt NPs/GCE, exhibió alta tolerancia a metanol. El cátodo Ag/Pt NPs/GCE no promueve la oxidación de metanol.

Este es un material prometedor para evitar el efecto crossover en celdas de combustible con alta concentración de metanol o como cátodo en una celdas microfluídica de un solo flujo.

Referencias

- [1] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen," Mathematisch-Physikalische Klasse, Vol. 2, 1918, pp. 98-100.
- [2] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1967.
- [3] K. Anuar, W.T. Tan, M.S. Atan, K. Dzulkefly, S.M. Ho, H. Jelas, N. Saravanan, *Pac. J. Sci. Technol.* **8** (2007) 252–260.
- [4] N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, G. Trejo, L. Álvarez-Contreras, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, *Electrochim. Acta* **115** (2014) 46–55.
- [5] T. Berzins, P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 555.
- [6] A. N. Simonov, O. V. Chersitiovk, S. Y. Vassiliev, V. I. Zaikovskii, A. Y. Filatov, N. A. Rudina, E. R. Savinova, G. A. Tsirlina, *Electrochem. Acta* **150** (2014) 279.
- [7] A. Kelaidopovlov, G. Kokkinidis, A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **444** (1998) 195.
- [8] M.H. Holzle, U. Retter, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **371** (1994) 101.
- [9] L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, *J. Solid. State Electrochem.* **16** (2012)
- [10] Y. Song, Y. Ma, Y. Wang, J. Di, Y. Tu, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 4909.
- [11] R. Gupta, S.K. Guin, S.K. Aggarwal, *Electrochim. Acta* **116** (2014) 314.
- [12] H. Cesiulis, M. Ziomek-Moroz, *J. App. Electrochem.* **30** (2000) 1261.
- [13] A. Serruya, I. González, M. T. Oropeza, M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, *J. App. Electrochem.* **26** (1996) 451.
- [14] R. D. Armstrong, J. A. Harrison, *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 328.
- [15] L. H. Mendoza-Huizar et al., *Journal of Electroanal. Chem.*, **521** (2002) 95.
- [26] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectronic Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, (1979).
- [17] Y. Wang, A. Tabet-Aoul, M. Gougis, M. Mohamedi, *J. Power Sources* **273** (2015) 904.

- [18] P. Bera, K.R. Priolkar, A. Gayen, P.R. Sarode, M.S. Hegde, S. Emura, R. Kumashiro, V. Jayaram, G.N. Subbanna, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2049.
- [19] X.L. Tang, B.C. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W.J. Shen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **235** (2005) 122.
- [20] A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A.M. Botelho do Rego, *Vacuum* **86** (2012) 1988.
- [21] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.A. Chambers, P.S. Bagus, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 21562.
- [22] B. Vincent Crist, Handbook of the elements and native oxides, XPS International L.L.C., California, (1999).
- [23] S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* **67** (1977) 3500.
- [24] S. Calderon, R. Escobar Galindo, N. Benito, C. Palacio, A. Cavaleiro, S. Carvalho, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** (2013) 325.
- [25] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A.M. Ibrahim, M.A. Amin, *Monatshefte für Chemie* **129** (1998) 1103.
- [26] A. J. Motheo, S. A. S. Machado, M. H. Van Kampen, J. R. Santos Jr., *J. Braz. Chem. Soc.* **4** (1993) 122.
- [27] S. Treimer, A. Tang, D.C. Johnson, *Electroanalysis* **3** (2002) 165.
- [28] B. Choi, W. Nam, D.Y. Chung, I. Park, S.J. Yoo, J.C. Song, Y. Sung, *Electrochim. Acta* **164** (2015) 235.
- [29] M. Asteazaran, G. Cespedes, S. Bengió, M.S. Moreno, W.E. Triaca, A.M. Castro Luna, *J. Applied Electrochem.* **44** (2015) 1271.

CAPÍTULO 4. DESARROLLO DE UN CATALIZADOR DE Ag/Pt/CP POR PLD

4.1 EXPERIMENTAL

4.1.1 Materiales y reactivos

Las películas de platino y plata fueron depositadas mediante un sistema de depósito por láser pulsado (PLD) (Fig 4.1). Se utilizaron objetivos de Pt (99.99%) (Fig. 4.2a) y Ag (99.99%) (Fig. 4.2b), los cuales fueron suministrados por Kurt J. Lesker Co. El platino se depositó sobre papel de carbono sin tratar (CP, Toray) (Figura 4.3a) mientras que las películas de plata se depositaron sobre las muestras de Pt previamente preparadas (Figura 4.3b). Todos los depósitos se llevaron a cabo a temperatura ambiente empleando un láser exímero de KrF ($\lambda = 248$ nm, duración del pulso = 17 ns y tasa de repetición = 40 Hz). La fluencia del láser fue fijada a 4 J cm^{-2} . Con la finalidad de obtener películas con distintas morfologías, los depósitos se realizaron bajo diferentes condiciones de presión de Helio: Vacío (UV), 0.5 Torr de He (0.5 T) y 2 Torr de Helio (2T). Previo a cada depósito, la cámara fue evacuada hasta una presión de 4×10^{-5} Torr. En todos los casos, la distancia substrato-objetivo se fijó a 5 cm. Con la intención de obtener una ablación uniforme sobre toda la superficie, los objetivos de Pt y Ag fueron rotados y trasladados durante el proceso de depósito. Todas las muestras de Pt fueron depositadas con 20,000 pulsos de láser, mientras que para las muestras de Ag, se empleó un rango de 5,000 a 50,000 pulsos de láser para evaluar el efecto en la cantidad de plata depositada.

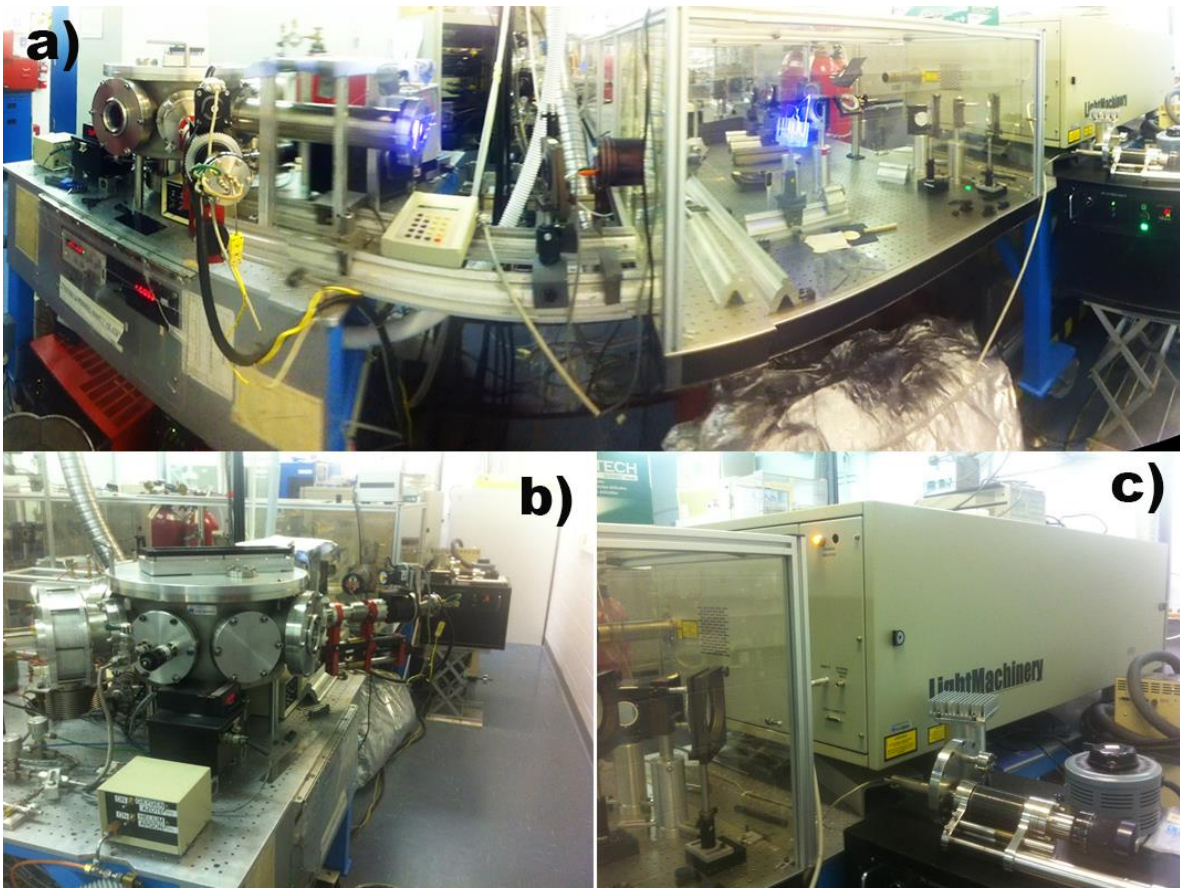


Figura 4.1 a) Equipo de PLD, b) cámara de depósito, c) láser.

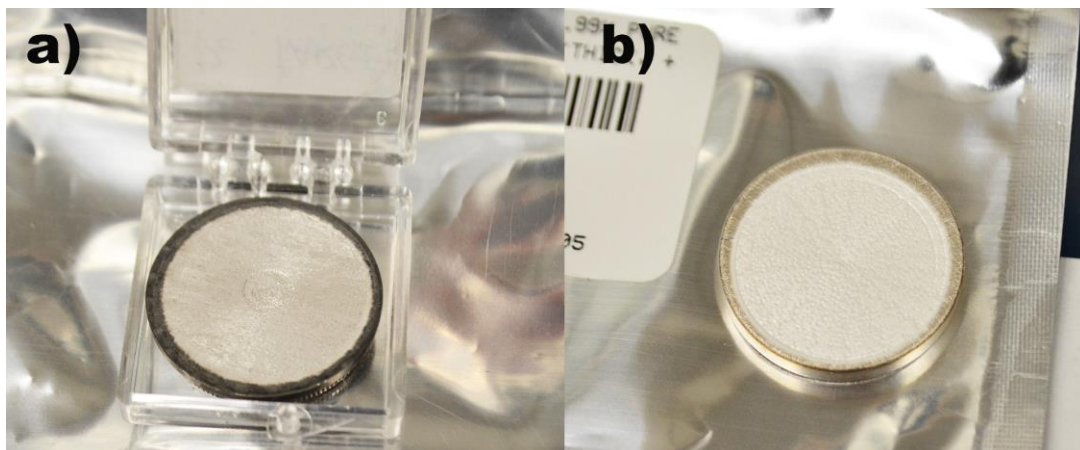


Figura 4.2 a) Objetivo de Pt (99.99%) y b) objetivo de Ag (99.99%).

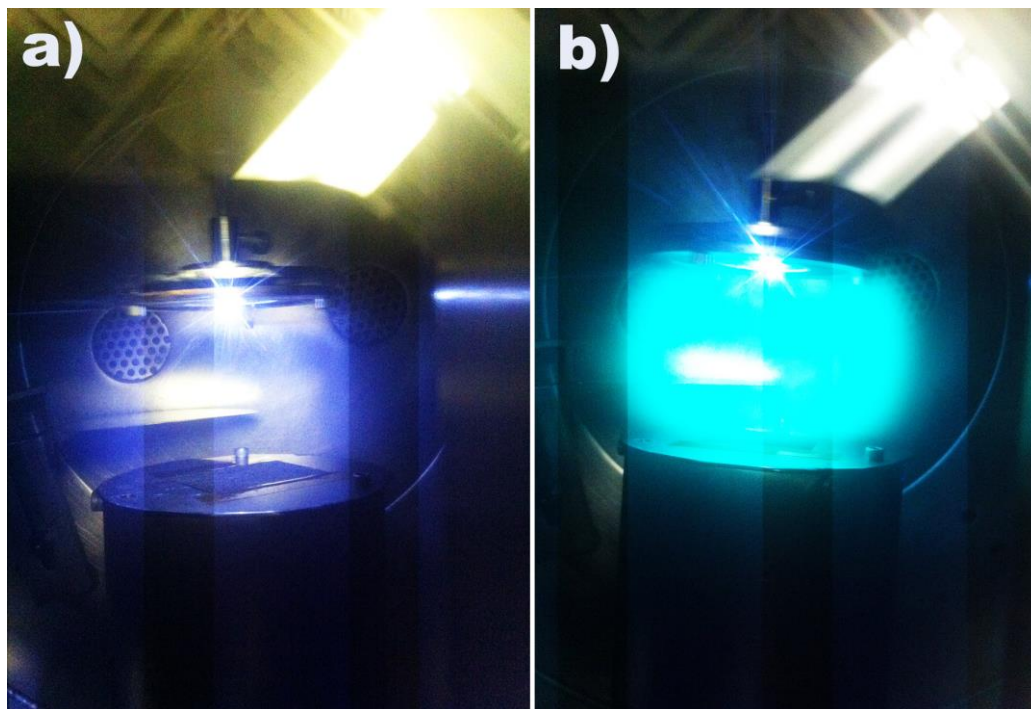


Figura 4.3 Haz de plasma generado durante la deposición de a) Pt, y b) Ag.

4.1.2 Gases

Helio: (99.999% U.H.P.) Utilizado durante el proceso de deposición por láser pulsado para crear diferentes condiciones de presión en la cámara de depósito.

Argón: (99.999% U.H.P.) Usado durante la caracterización electroquímica de los distintos catalizadores.

Oxígeno: (99.993% U.H.P.) Usado para la evaluación de la actividad de los catalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno.

4.1.3 Caracterización fisicoquímica

4.1.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de los electrodepósitos fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (JEOL, JSM 7401F) (Figura 3.3).

4.1.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La rugosidad y el tamaño de grano de los depósitos fueron estimados mediante Microscopía de Fuerza Atómica, utilizando una microscopio Nanoscope III de Digital Instruments (Figura 4.4).

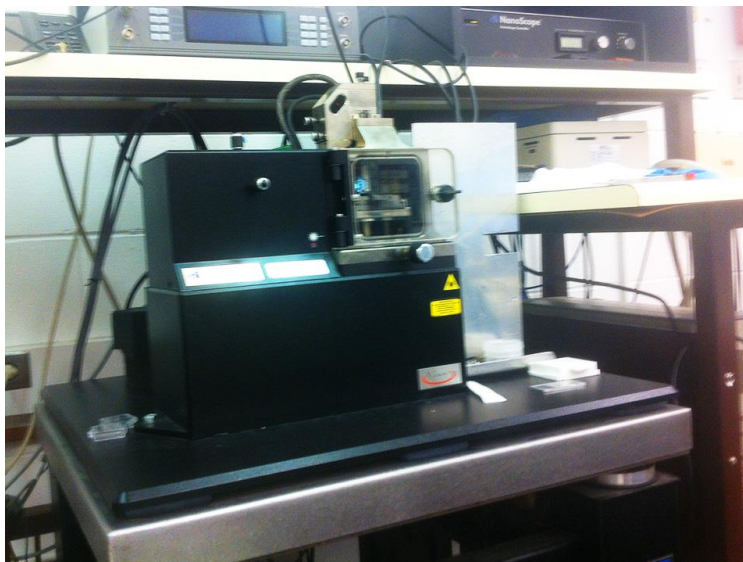


Figura 4.4 Microscopio de Fuerza Atómica.

4.1.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)

La estructura cristalina de las muestras fue determinada por XRD empleando un difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 3.4), equipado con una fuente Cu $K\alpha$. El difractómetro fue operado a 40 kV y 40 mA. Los difractogramas fueron adquiridos en el modo de incidencia rasante (GID) con un ángulo incidente de 2° , paso angular de 0.05° y tiempo de adquisición de 5 s por paso.

Los parámetros de red y tamaño de cristal fueron estimados utilizando la ecuación de Scherrer [1].

4.1.3.4 Espectroscopía de fotones de rayos X (XPS)

El análisis por XPS fue realizado utilizando un espectrómetro VG Escalab 220i-XL, equipado con una fuente de Al $K\alpha$ source (1486.6 eV) (Figura 3.5). El ánodo fue operado a 10 kV y 20 mA. El paso de energía del analizador se fijó a 20 eV. Las muestras fueron analizadas con un tamaño de haz de $150 \times 800 \mu\text{m}$ localizado aproximadamente en el centro de la muestra. Se realizó un barrido inicial de 0 a 1350 eV, y posteriormente se obtuvieron espectros de alta resolución de Ag 3d, Pt 4f, O 1s y C 1s. La cuantificación de los elementos se llevó a cabo mediante el software CasaXPS (Casa Software Ltd.) después de aplicar un filtro Shirley. El pico de C 1s a 284.6 eV fue usado como referencia interna. Todos los espectros fueron recalibrados con respecto a este pico.

4.1.4 Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de las muestras fueron estudiadas en medio alcalino (0.3 M KOH, Fisher Chemical, 85.8%) empleando voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal (LSV) a temperatura ambiente en una celda electroquímica de 3 compartimentos (Figura 4.5). Se cortaron trozos del papel con

los depósitos de Ag, Pt, y Ag/Pt de 0.370 cm^2 de área (Figura 4.6). Estos fueron utilizados como electrodos de trabajo. Un alambre de Pt fue utilizado como electrodo auxiliar. Como electrodo de referencia se usó uno de Ag/AgCl, 3 M KOH. Todos los potenciales aquí reportados están referidos al electrodo normal de hidrógeno (NHE).

Se utilizó voltamperometría cíclica ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$) para estudiar los perfiles electroquímicos de los depósitos de Ag, Pt y Ag/Pt. Previo a cada experimento, se burbujeó argón durante 30 minutos para remover el oxígeno presente en la solución. La atmósfera de Ar se mantuvo en el sistema electroquímico durante las mediciones.



Figura 4.5 Celda de 3 compartimentos donde se llevó a cabo la caracterización electroquímica.



Figura 4.6 Muestra de un electrodo utilizado para la caracterización electroquímica.

4.1.5 Evaluación electroquímica

El estudio de la actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno se llevó a cabo mediante voltamperometría lineal ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$) en una solución 0.3 M KOH saturada de oxígeno. (O_2 burbujeado durante 30 minutos antes de cada prueba).

La tolerancia a metanol fue evaluada mediante voltamperometría lineal en una solución 0.3 M KOH saturada de O_2 en presencia de diferentes concentraciones (de 0 M a 5 M) de MeOH.

4.1.6 Determinación de área electroactiva

El área electroactiva del catalizador de Ag/Pt/CP se determinó empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Se calculó la carga involucrada en la reducción de óxidos de plata generados durante el barrido de potencial anódico. El

potencial inicial en todos los casos fue -0.4 V y para el potencial de inversión se fijaron valores en un rango de 0.20 a 0.45 V .

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la intención de obtener distintas morfologías, y por lo tanto diferentes propiedades electrocatalíticas, las películas de Pt y Ag se llevaron a cabo modificando las condiciones de depósito, tales como presión y número de pulsos. Todas las muestras fueron caracterizadas físicoquímica y electroquímicamente. Adicionalmente se evaluaron para la reducción de oxígeno y tolerancia a metanol. Sin embargo, en el presente trabajo se reporta únicamente el material **Ag (0.5 T) 20kp / Pt (2 T) 20kp**, con el cual se obtuvieron los mejores resultados respecto a la actividad catalítica y tolerancia.

4.2.1 Caracterización físicoquímica

4.2.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 4.7 se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las películas de Pt, Ag y Ag/Pt, sintetizadas por PLD sobre sustratos de Papel Carbón Toray (CP). La vista superior reveló que la película de Pt (Figura 4.7a) es muy porosa, y se pueden observar micro-grietas en su superficie (Figura 4.7a'). Por otra parte, la película de Ag exhibe una superficie menos agrietada y más lisa (Figura 4.7b y 4.7b'). Una morfología similar a esta última se observó en la película de Ag depositada sobre Pt (Figura 4.7c y 4.7 c'). El espesor de los depósitos, estimado mediante las imágenes SEM de la sección transversal de las muestras, fue de 25 nm (Figura 4.7a''), 25 nm (Figura 4.7b'') y 50 nm (Figura 4.7c'') para Pt (2 T) 20kp, Ag (0.5 T) 20kp y Ag (0.5 T) 20kp / Pt (2 T) 20kp respectivamente.

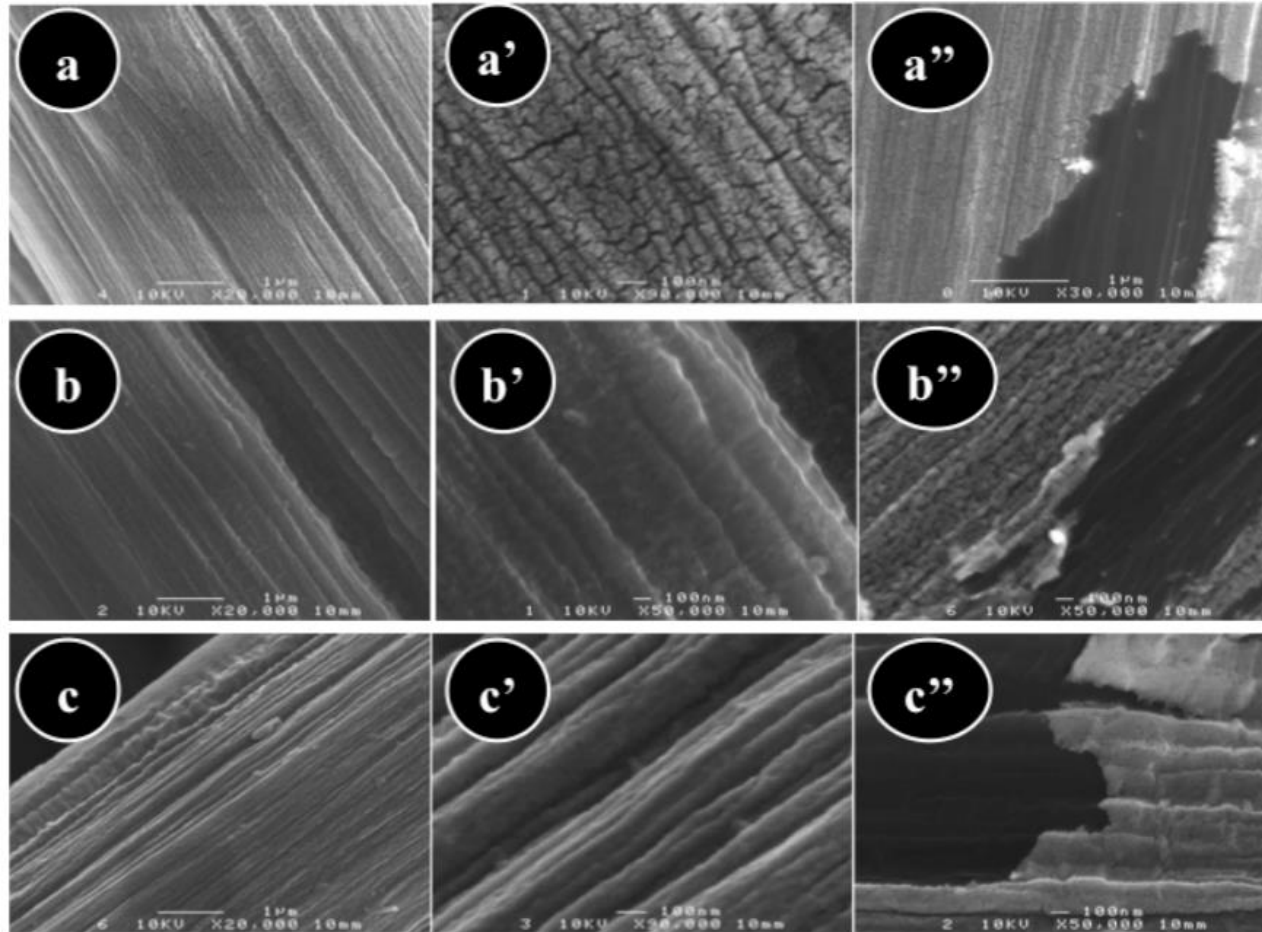


Figura 4.7 Micrografías SEM de vista superior de a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP. (a', b', y c') corresponden a mayores magnificaciones. (a'', b'' y c'') corresponden a imágenes de sección transversal.

4.2.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica

En la figura 4.8 se muestra el estudio por AFM, mediante el cual se estimó la rugosidad y el tamaño de grano de los depósitos. La rugosidad de la superficie, medida a lo largo de una fibra del papel es 10.5 nm, 8.3 nm y 12.6 nm, y el tamaño de grano es 35.4 ± 2.6 nm, 18.5 ± 1.2 nm y 48.1 ± 3.6 para Pt/CP, Ag/CP y Ag/Pt/CP respectivamente.

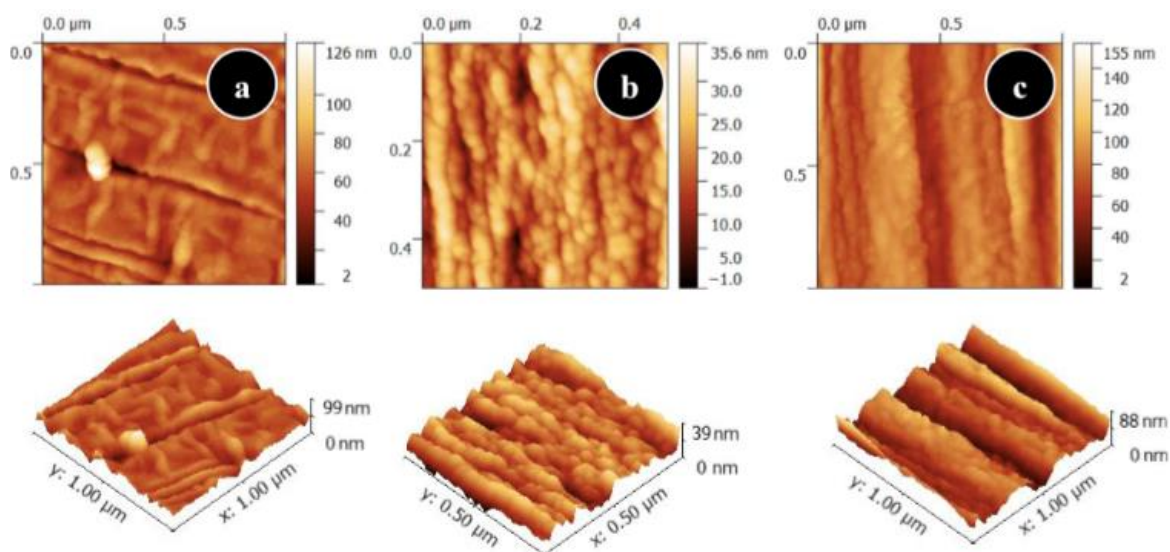


Figura 4.8 Imágenes obtenidas por AFM de las películas a) Pt, b) Ag y c) Ag/Pt, sintetizadas por PLD sobre CP.

4.2.1.3 Difracción de Rayos-X

Los perfiles de difracción de rayos X de las películas sintetizadas se muestran en la figura 4.9. El perfil de Pt muestra los picos de difracción Pt(111), Pt(200), Pt(220) y Pt(311), y picos intensos provenientes del sustrato CP. El parámetro de red estimado a partir del pico Pt(111) es 3.91 \AA . Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0802) de Pt. Se calculó también el tamaño de cristal, es cual es de 11.9 nm.

Por otra parte, en el perfil de Ag se identificaron los picos Ag(111), Ag(200), Ag(220) Ag(311) y Ag(222). A partir del pico más intenso Ag(111), se calculó el parámetro de red, el cual resultó de 4.09 Å. Este valor es consistente con el estándar (JCPDS 04-0783) de Ag. El tamaño promedio de cristal es 31 nm.

Después de recubrir la película de Pt/CP con Ag, los picos originados por Pt aún fueron detectados, además de los picos de Ag antes mencionados. No se observaron cambios significativos en la posición de los picos de Ag y Pt. Sin embargo, el análisis mediante la ecuación de Scherrer de los picos (111) de ambos metales, reveló que el tamaño de cristal de Pt se redujo a 8.2 nm, mientras que para Ag, el tamaño de cristal decreció a 16.2 nm.

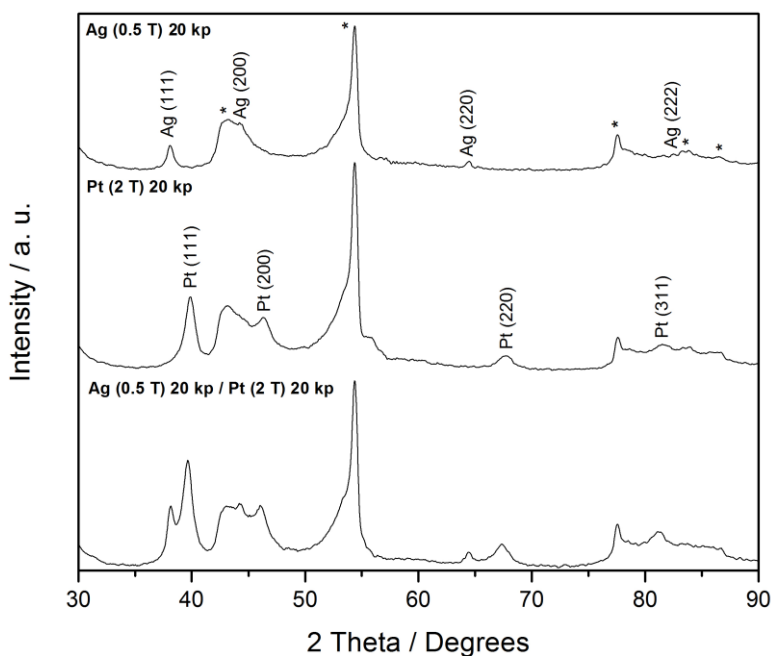


Figura 4.9 Patrones de XRD de Ag/CP, Pt/CP y Ag/Pt/CP.

4.2.1.4 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

Se realizó un análisis por XPS para determinar la composición química y los estados de oxidación de las películas depositadas. Los barridos de exploración revelaron que (Pt, O, C) y (Ag, O C) son los únicos elementos presentes en las

muestras Pt/CP (Fig. 4.10a) y Ag/CP (Fig. 4.10c) respectivamente. Por otra parte, en el barrido de exploración de la muestra Ag/Pt/CP (Fig. 4.10e) solo se observaron las señales producidas por Ag, O y C. No se detectaron picos relativos a Pt en la superficie de este depósito, indicando que la película de Ag cubre totalmente la superficie de la capa de Pt. La pequeña cantidad detectada de oxígeno se debe al ambiente durante la manipulación de las muestras.

La figura 4.10b muestra el espectro XPS de alta resolución de la región Pt 4f de la muestra Pt/CP. Se detectó un doblete que contiene una banda de baja energía (Pt 4f_{7/2}) y una banda de alta energía (Pt 4f_{5/2}). Se obtuvo un ajuste satisfactorio de los picos empleando únicamente un perfil asimétrico. Las señales de Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} se localizaron en 71.3 y 74.6 eV respectivamente. La diferencia en el valor energía de enlace entre los 2 picos (3.3 eV) es consistente con Pt en estado metálico [1].

Las figuras 4.10d y 4.10f muestran los espectros XPS de alta resolución de la región Ag 3d de las muestras Ag/CP y Ag/Pt/CP respectivamente. En ambos espectros se detectó un doblete conteniendo una banda de baja energía (Ag 3d_{5/2}) y una banda de alta energía (Ag 3d_{3/2}). Se obtuvo un ajuste satisfactorio de las señales empleando un perfil asimétrico. Los picos Ag 3d_{5/2} y Ag 3d_{3/2} se localizaron en 368.4 y 374.4 eV respectivamente. La diferencia de energía de enlace entre los 2 picos (6 eV) es consistente con Ag en estado metálico [2].

Estas observaciones indican que en el caso de Ag/Pt/CP, la capa de Pt que se encuentra debajo, no afecta el estado de oxidación de Ag. Sin embargo, los picos Ag 3d de Ag/Pt/CP son menos anchos que los de Ag/CP, indicando partículas más pequeñas para el primero. Lo anterior es consistente con los resultados del estudio por XRD.

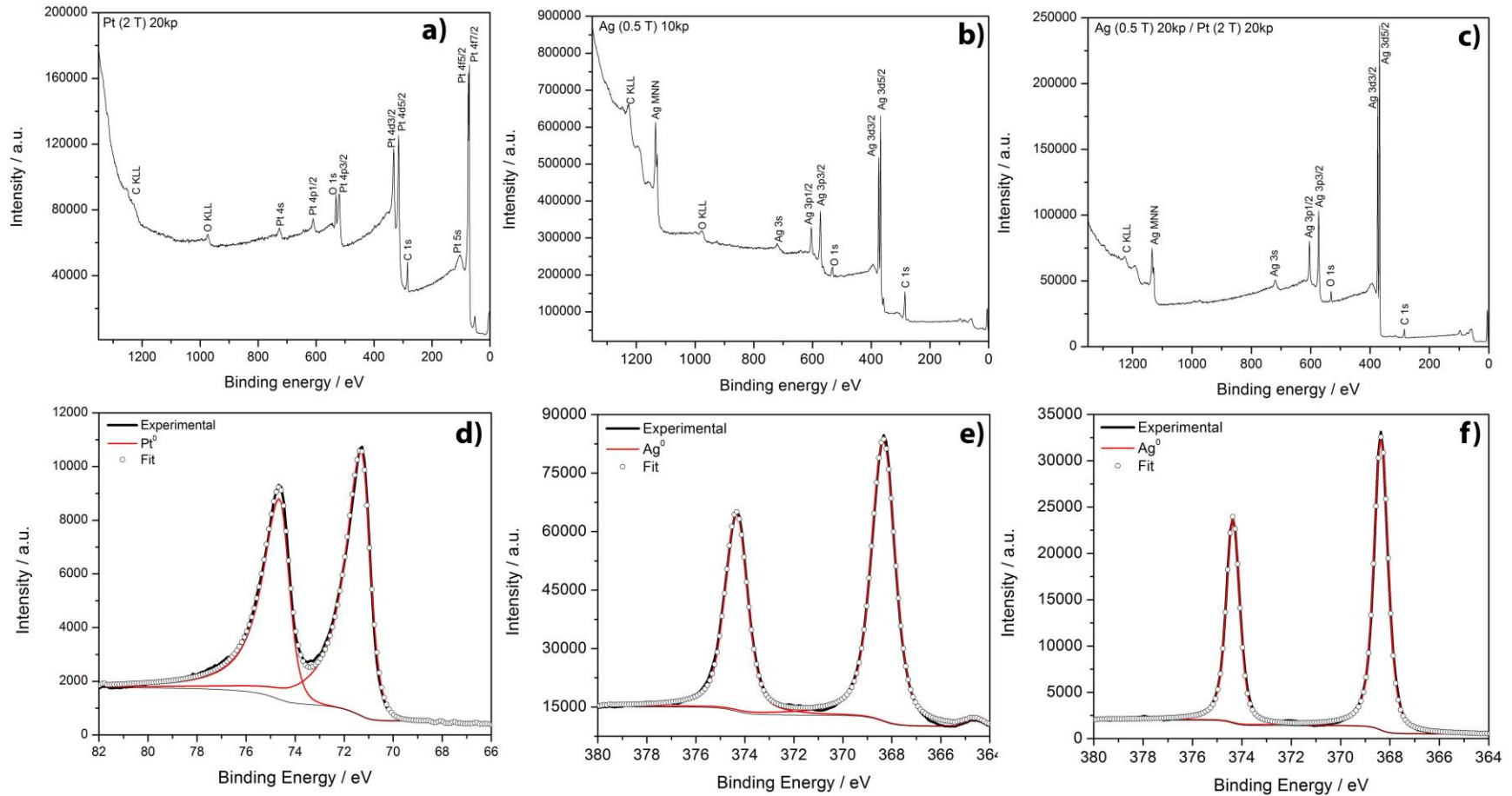


Figura 4.10 Espectros XPS de exploración de a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP. Espectros XPS de alta resolución de la región d) Pt 4f de Pt/CP, e) Ag 3d de Ag/CP y f) Ag 3d de Ag/Pt/CP.

4.2.2 Caracterización electroquímica

En la figura 4.11a, 4.11b y 4.11c se muestran los perfiles electroquímicos de los catalizadores Pt/CP, Ag/CP y Ag/Pt/CP respectivamente, obtenidos en una solución 0.3 KOH libre de oxígeno. El voltamperograma cíclico de Pt/CP (Fig. 4.11a) muestra características bien definidas típicas de Pt, es decir, la región de adsorción/desorción de hidrógeno a potenciales menores a -0.4 V y la formación/reducción de óxido de platino a potenciales mayores a -0.1 V. La región de la doble capa se encuentra entre -0.4 y -0.2 V [3,4].

El voltamperograma cíclico de Ag/CP (Fig. 4.11b) muestra 2 picos anódicos principales (AII y AIII) y un hombro anódico (AI). En el barrido en sentido catódico se observan un hombro (CI) y un pico de reducción (CII). De acuerdo con la literatura [5], el hombro anódico AI está asociado a la electroformación del complejo soluble $[Ag(OH)_2]^-$. El pico AII está asociado a la electroformación de Ag_2O y el pico AIII a la nucleación y el crecimiento tridimensional de la capa de Ag_2O . Por otra parte, los picos de reducción CI y CII están asociados a la reducción las especies oxidadas de Ag.

El voltamperograma cíclico del catalizador Ag/Pt/CP (Fig. 4.11c) exhibe características similares a las observadas en Ag/CP. El ancho y posición de los picos es prácticamente idéntico pero la densidad de corriente es significativamente mayor en el caso del catalizador bimetálico. Adicionalmente, el perfil típico de Pt ya no se observa, indicando que este se encuentra debajo de la capa de Ag.

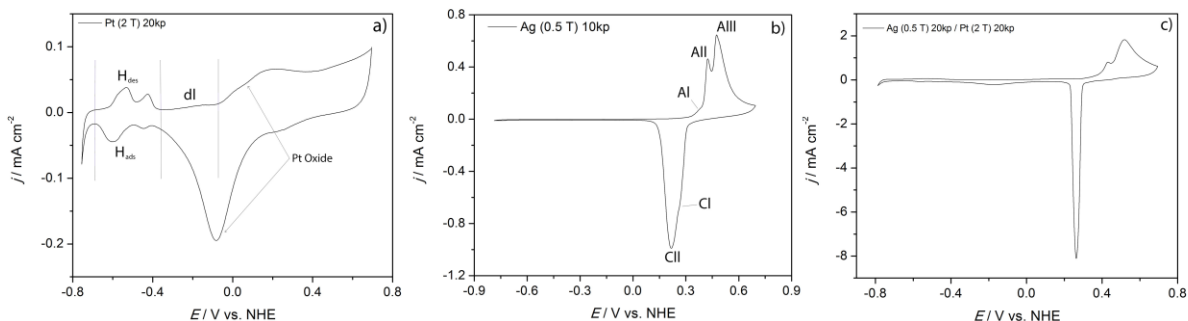


Figura 4.11 Perfiles electroquímicos de los catalizadores a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP obtenidos en 0.3 M KOH libre de oxígeno ($v = 20\text{ mV s}^{-1}$).

4.2.3 Determinación de área electroactiva

Al igual que en el capítulo anterior, el área electroactiva de este catalizador se determinó por voltamperometría cíclica mediante el cálculo de la carga involucrada en la reducción de óxido de plata generado durante el barrido anódico a diferentes potenciales de inversión.

La figura 4.12 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes potenciales de inversión a partir del electrodo Ag/Pt/CP en 0.3 M KOH a 20 mV s^{-1} . Se puede observar la aparición de un pico catódico en aproximadamente 0.30 V, el cual se incrementa a medida que el potencial de inversión se hace más positivo.

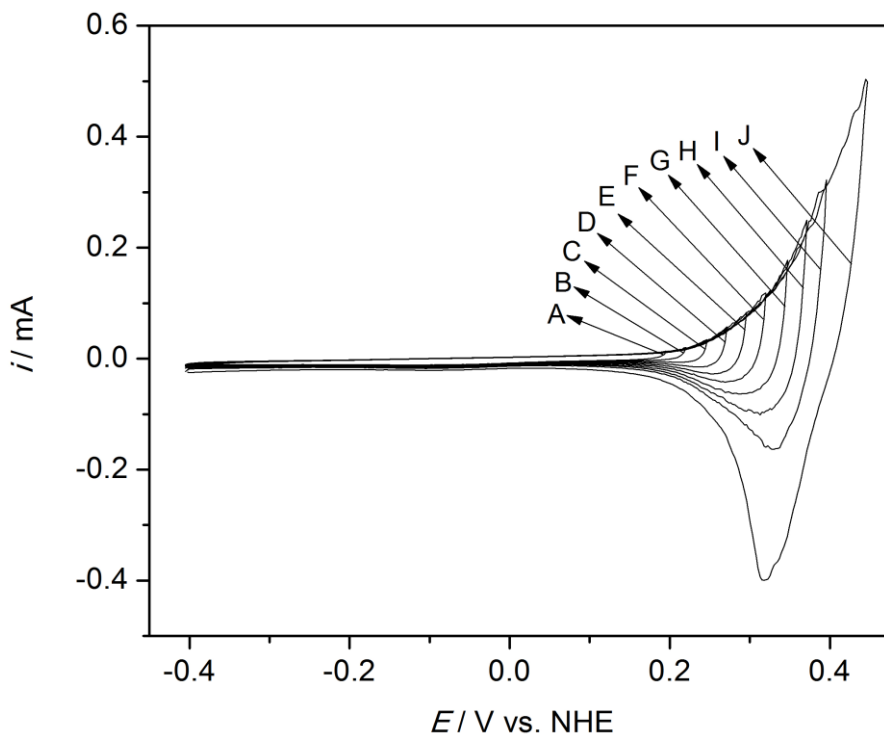


Figura 4.12 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en 0.3 M KOH para el electrodo Ag/Pt/CP a diferentes potenciales de inversión: a) 0.195, b) 0.220, c) 0.245, d) 0.270, e) 0.295, f) 0.320, g) 0.345, h) 0.370, i) 0.395 y j) 0.445 ($v = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

En la figura 4.13 se muestra el gráfico de la carga calculada a partir del área bajo la curva (de cada barrido catódico) en función del potencial de inversión. Se observa que existe una dependencia lineal de la carga con el potencial de inversión hasta aproximadamente 0.32 V. Este incremento lineal corresponde a la formación de una monocapa de Ag_2O , mientras que la región de potencial donde ocurre el incremento exponencial de la carga corresponde a la disolución de plata. El punto donde la curva experimental pierde linealidad (0.32 V) tiene una carga asociada de $520 \mu\text{C}$. Dado que la reacción de oxidación de plata involucra un electrón por átomo de Ag, una monocapa completa, ya sea de AgOH o Ag_2O consume aproximadamente 2.10 C m^{-2} [6]. Por la tanto, el área electroactiva del catalizador Ag/Pt/CP es 3.4 cm^2 .

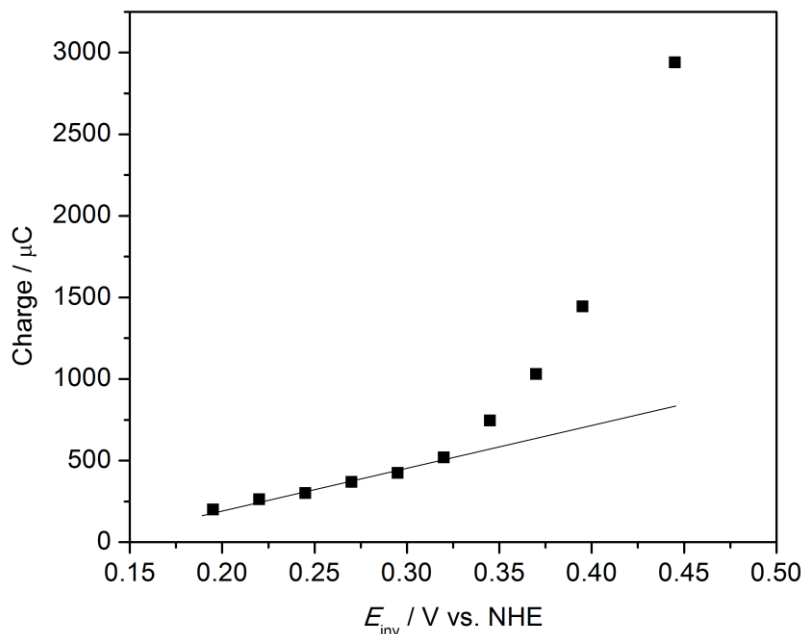


Figura 4.13 Cargas de reducción del óxido de plata en función del potencial de inversión.

4.2.4 Evaluación de la actividad catalítica para la Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

Se estudió la actividad de los 3 catalizadores hacia la reacción de reducción de oxígeno. La figura 4.14 muestra los voltamperogramas lineales obtenidos a 5 mV s^{-1} a partir de los electrodos Pt/CP, Ag/CP y Ag/Pt/CP en una solución 0.3 M KOH saturada de oxígeno. Las curvas correspondientes a Ag/CP y Ag/Pt/CP muestran regiones bien definidas de transferencia de masa, similar a la curva Pt/CP. El potencial de inicio de la ORR es 0.94 , 0.82 y 0.92 V vs. RHE para Pt/CP, Ag/CP y Ag/Pt/CP respectivamente. La cinética de reacción de reducción es ligeramente más lenta para Ag/CP que para Ag/Pt/CP. Esta última es muy parecida a Pt/CP.

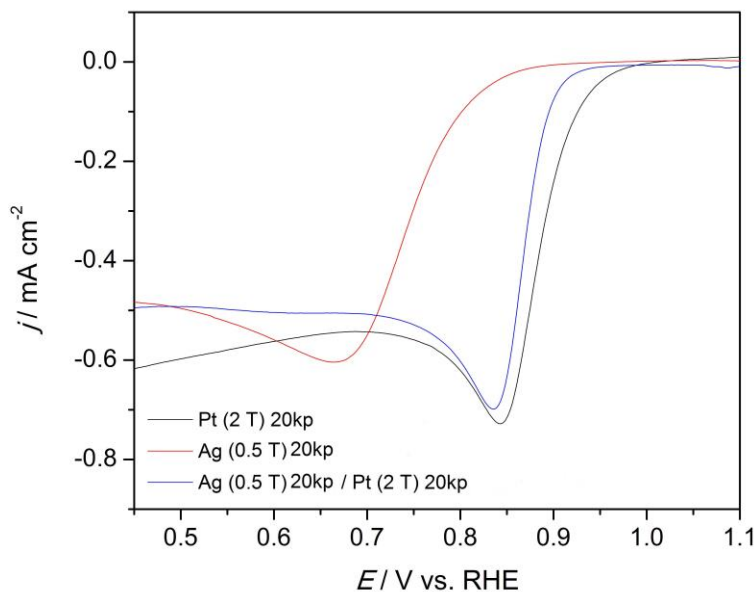


Figura 4.14 Electroactividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en 0.3 M KOH + O₂ ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

4.2.5 Evaluación de la actividad hacia la ORR en presencia de Metanol

Al igual que en el capítulo anterior y por las mismas razones, se estudió el comportamiento de los catalizadores sintetizados por PLD en presencia de metanol. En la figura 4.15 se muestran los voltamperogramas cíclicos para Pt/CP, Ag/CP y Ag/Pt/CP obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH a 20 mV s^{-1} . En el caso de Pt/CP (curva a) se observa un pico prominente de oxidación de metanol. Por otro lado, los catalizadores Ag/CP (curva b) y Ag/Pt/CP (curva c) exhiben muy baja actividad hacia la MOR. La corriente de pico de oxidación de metanol para Ag/CP y Ag/Pt/CP es de aproximadamente $1/512$ y $1/474$ respectivamente, en comparación con la corriente obtenida con Pt/CP.

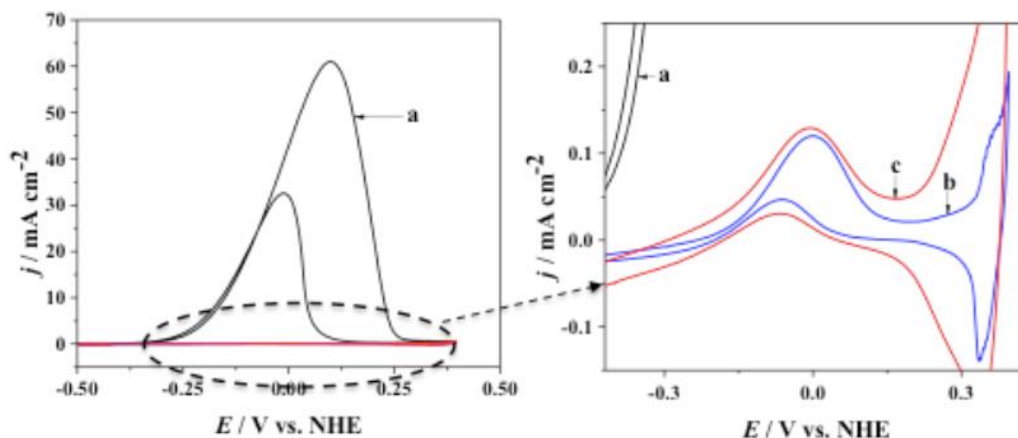


Figura 4.15 Electroactividad hacia la MOR estudiada en 0.3 M KOH + 1 M MeOH para a) Pt/CP, b) Ag/CP y c) Ag/Pt/CP ($\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$).

Subsecuente, la actividad de los catalizadores hacia la ORR en presencia de MeOH fue evaluada. En la figura 4.15 se muestra la comparación de los voltamperogramas lineales obtenidos en 0.3 M KOH + 1 M MeOH. En el caso de Pt/CP, es claro que la ORR es completamente inhibida por la presencia de metanol, dado que la MOR es más favorable. En cambio, con los catalizadores Ag/CP y Ag/Pt/CP la ORR es preferida sobre la MOR, es decir, no se promueve la oxidación de metanol, sin embargo, la reducción de oxígeno ocurre a un potencial más positivo con el catalizador bimetálico.

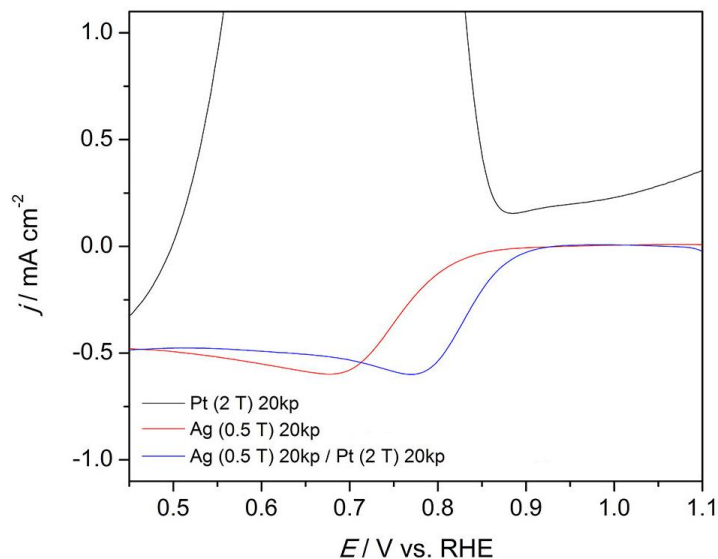


Figura 4.16 Electroactividad hacia la ORR en presencia de MeOH estudiada en 0.3 M KOH + 1 M MeOH + O₂ ($\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$).

4.2.6 Estudio de la tolerancia a metanol

El catalizador Ag/Pt/CP exhibió gran tolerancia a la oxidación de metanol (Fig. 4.17). En presencia de 5 M MeOH, este material sigue promoviendo la reducción de oxígeno. Únicamente se observó una disminución de 8% en la densidad de corriente y un desplazamiento negativo de 30 mV en el potencial de la ORR en comparación con el sistema sin metanol. Este resultado es muy remarcable, ya que implica que mayor cantidad de combustible pueda ser inyectado al ánodo sin experimentar el efecto crossover en una celda de combustible de metanol.

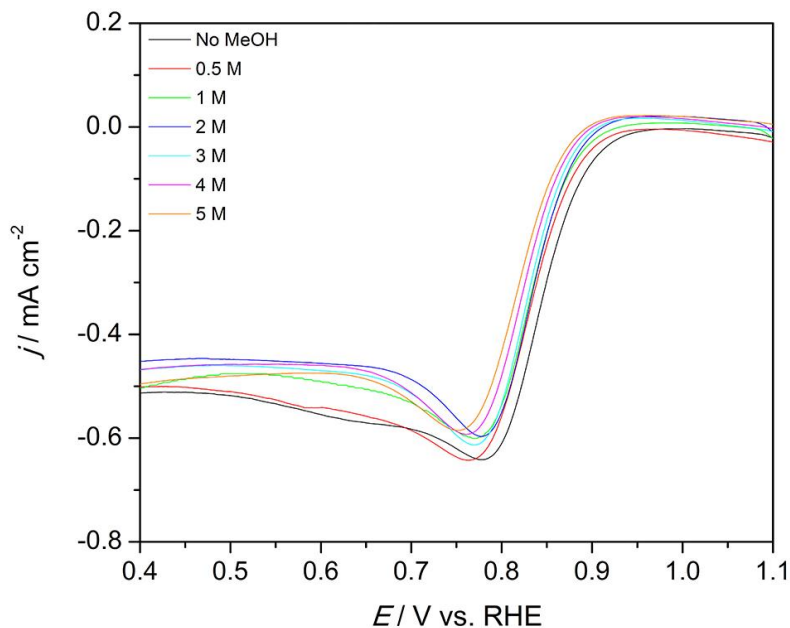


Figura 4.17 Estudio de la reducción de oxígeno y tolerancia a metanol realizado en 0.3 M KOH + O₂ + diferentes concentraciones de MeOH.

Estos resultados fueron contrastados con aquellos obtenidos con el catalizador sintetizado por electrodeposición. Los parámetros que se evaluaron fueron el potencial al que ocurre la ORR en ausencia y presencia de MeOH, así como la tolerancia a este alcohol.

La comparación reveló que la tolerancia de ambos materiales es prácticamente igual, sin embargo el catalizador sintetizado por PLD presenta mayor actividad catalítica hacia la ORR, promoviendo la reacción en un potencial más positivo que el catalizador electrodepositado.

Conclusiones del capítulo 4

En este capítulo, se encontró que es posible sintetizar películas de Pt y Ag sobre papel carbón Toray por medio de la técnica de PLD.

La caracterización fisicoquímica confirmó la arquitectura tipo capa sobre capa sobre papel Toray. (Ag/Pt/CP).

Mediante la manipulación de las condiciones de síntesis, tales como presión y cantidad de pulsos de láser, fue posible obtener depósitos con diferentes morfologías y películas de distintos espesores.

Todos los materiales (tipo Ag/Pt/CP) sintetizados por PLD presentaron actividad catalítica hacia la ORR y tolerancia a MeOH, sin embargo, el que exhibió las mejores propiedades (actividad y tolerancia) fue el catalizador Ag (0.5 T) 20,000 pulsos / Pt (2 T) 20,000 pulsos.

El catalizador Ag (0.5 T) 20kp / Pt (2 T) 20kp mostró un desplazamiento negativo de 20 mV respecto a Pt (2 T) 20kp en el potencial de reducción de oxígeno en ausencia de metanol.

En presencia de 5 M MeOH + O₂, el catalizador Ag (0.5 T) 20kp / Pt (2 T) 20kp presenta selectividad hacia la reacción de reducción de oxígeno a un potencial de 0.89 V, a diferencia de Pt (2 T) 20kp, donde la ORR es totalmente inhibida por MeOH.

Ambas técnicas (electrodeposición y PLD) permitieron sintetizar un cátodo tolerante a metanol, sin embargo, por sus propiedades físicas y electroquímicas, el material sintetizado por láser demostró ser más apto para ser utilizado en una celda de combustible de metanol de un solo flujo.

Referencias

- [1] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectronic Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, (1979).
- [2] K. Asami, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **9** (1976) 469.
- [3] N. Markovic, H. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 1591.
- [4] R. Gisbert, G. Garcia, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 7961.
- [5] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A.M. Ibrahim, M.A. Amin, *Monatshefte für Chemie* **129** (1998) 1103.
- [6] A. J. Motheo, S. A. S. Machado, M. H. Van Kampen, J. R. Santos Jr., *J. Braz. Chem. Soc.* **4** (1993) 122.

CAPÍTULO 5. ARREGLO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL DE UN FLUJO

5.1 Experimental

Con base en los resultados de los capítulos 3 y 4, se concluyó que el catalizador sintetizado por PLD era el más apto para ser utilizado como cátodo tolerante en un arreglo de celdas de combustible microfluídica de metanol de un flujo.

Previo al diseño y fabricación del arreglo de celdas, fue necesario partir de una celda individual, cuyo desempeño ya hubiera sido evaluado y su diseño ya estuviera caracterizado.

Se consideraron dos tipos de dispositivos microfluídicos denominados *air-breathing* (el oxígeno se suministra del aire del ambiente), los cuales difieren en el arreglo de los electrodos. En el primero, el flujo de reactivos corre entre los electrodos, los cuales están colocados de manera paralela al flujo [1]. En el segundo, los reactivos fluyen a través de los electrodos porosos. Este diseño maximiza la utilización del combustible [2].

En el presente trabajo se reporta únicamente el diseño que involucra el flujo a través de los electrodos porosos, con el cual se obtuvieron los mejores resultados.

5.1.1 Celda de combustible tipo air-breathing con flujo a través de los electrodos.

Con la intención de evaluar el cátodo Ag/Pt/CP en una celda de combustible, se empleó un dispositivo diseñado y fabricado por Moreno-Zuria *et al.* [en proceso de publicación], el cual se muestra en la figura 5.1. Este dispositivo de tipo air-breathing consta de dos placas fabricadas en PMMA por micro-maquinado CNC.

Entre dichas placas se encuentran los electrodos y una capa delgada de Silastic que constituye el canal microfluídico. Los colectores de corriente constan de cinta conductora y el contacto eléctrico se hace por medio de pines de oro. El dispositivo ensamblado es sellado por presión.

Como ánodo se utilizó **Pt (2 T) 20kp / CP** y como cátodo se usó el catalizador presentado en el capítulo 4, es decir, **Ag (0.5 T) 20kp / Pt (2 T) 20kp / CP**.

Las dimensiones de ambos electrodos son **10 mm × 2 mm × 0.15 mm**. Dado que los reactivos fluyen a través de los electrodos, se considera como área de contacto el área transversal del papel que contiene el catalizador, es decir, el área utilizada para determinar la densidad de corriente y densidad de potencia es **0.015 cm²**.

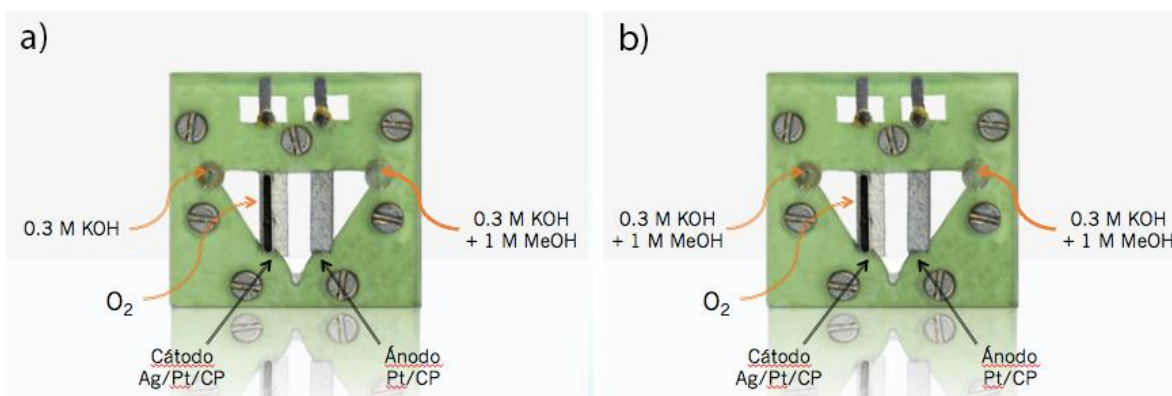


Figura 5.1 Dispositivo empleado para evaluar el cátodo tolerante Ag/Pt/CP sintetizado por PLD en a) dos flujos y b) un flujo mixto.

5.2 Resultados y Discusión

5.2.1 Evaluación en celda de combustible de dos flujos

En la figura 5.2 se muestra el desempeño del dispositivo microfluídico evaluado en una configuración típica de 2 flujos. El ánodo se alimentó con una solución 1 M MeOH en 0.3 M KOH y una solución 0.3 M KOH + O₂(aire) se inyectó al cátodo a un

flujo de 9 mL h⁻¹ por medio de 2 bombas sencillas de infusión (Cole-Palmer 7553-70)

Bajo estas condiciones, el dispositivo generó un voltaje de 0.37 V y 13.81 mA cm⁻² de corriente, alcanzando un densidad de potencia máxima de 0.67 mW cm⁻². En comparación con algunos reportes de celdas de metanol sin membrana en medio alcalino [3,4], el voltaje total obtenido es ligeramente menor, sin embargo se generó mayor densidad de corriente.

5.2.2 Evaluación en celda de combustible de un flujo

Considerando la propiedad de tolerancia del cátodo Ag/Pt/CP hacia metanol, el mismo dispositivo microfluídico fue probado usando un flujo combinado de combustible y oxidante. Es decir, una mezcla de 1 M MeOH en 0.3 M KOH + O₂(aire) se inyecta tanto al ánodo como al cátodo. La curva de polarización obtenida bajo estas condiciones se muestra también en la figura 5.2.

En esta configuración de flujo mixto, el dispositivo generó un voltaje de 0.34 V y una densidad de corriente de 8.33 mA cm⁻², alcanzando un densidad de potencia máxima de 0.40 mW cm⁻². Este valor corresponde al 60% de la potencia generada por el mismo dispositivo en la configuración de 2 flujos (Tabla 5.1). A pesar de que hay una pérdida debida a la densidad de corriente, el voltaje de celda se mantuvo prácticamente igual, lo cual demuestra que las reacciones de oxidación y reducción están ocurriendo en sus respectivos electrodos.

Tabla 5.1 Valores de desempeño de la celda de combustible extraídos de la figura 5.2.

	2 flujos	1 flujo
Voltaje	0.37 V	0.34 V
Densidad de Corriente	13.81 mA cm ⁻²	8.33 mA cm ⁻²
Densidad de Potencia	0.67 mW cm ⁻²	0.40 mW cm ⁻²

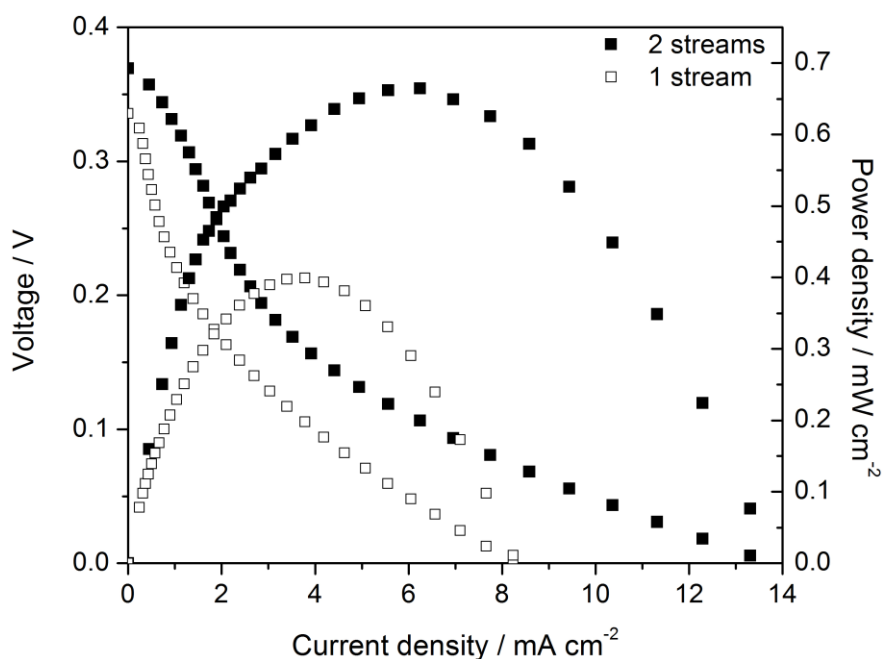


Figura 5.2 Curvas de polarización obtenidas de la celda de combustible de uno y dos flujos.

5.2.2.1 Estudio a diferentes flujos

Es interesante notar que la curva de polarización para la configuración de flujo mixto se obtuvo en condiciones de flujo cero. Esto es debido a que se observó que ocurría una disminución en el OCP del sistema al hacer fluir la corriente de combustible y oxidante. Dado lo anterior, se realizó un estudio a diferentes velocidades de flujo. En la figura 5.3 se presentan las curvas de polarización obtenidas a velocidades de 0 a 6 mL h⁻¹. Se observa que a medida que se incrementa el flujo, hay un decrecimiento del OCP del sistema y por lo tanto, menor potencia de celda. Este comportamiento es causado por la interacción entre los reactivos y la superficie de los electrodos, y está relacionado con el tiempo de residencia, el cual aumenta cuando la velocidad de flujo decrece. Es por esto que la mayor densidad de potencia se obtuvo a flujo cero.

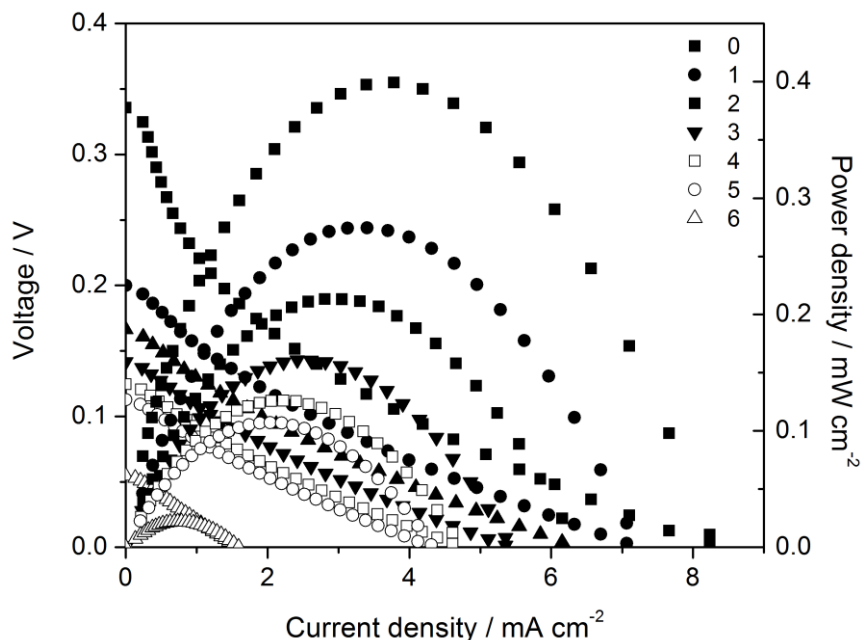


Figura 5.3 Curvas de polarización para la celda de combustible de un flujo a diferentes velocidades de flujo.

5.2.2.2 Estabilidad de la celda de combustible a flujo cero

Se empleó la técnica de cronoamperometría para evaluar la estabilidad de la celda de combustible. Se aplicó un pulso de potencial de 0.18 V durante 30 minutos. El transitorio se muestra en la figura 5.4. Durante este periodo de tiempo, la celda demostró buena estabilidad, ya que la densidad de corriente se mantuvo prácticamente constante. Después de 30 minutos, la densidad de corriente entregada fue 0.7 mA cm^{-2} y la carga colectada fue de 1290 C cm^{-2} .

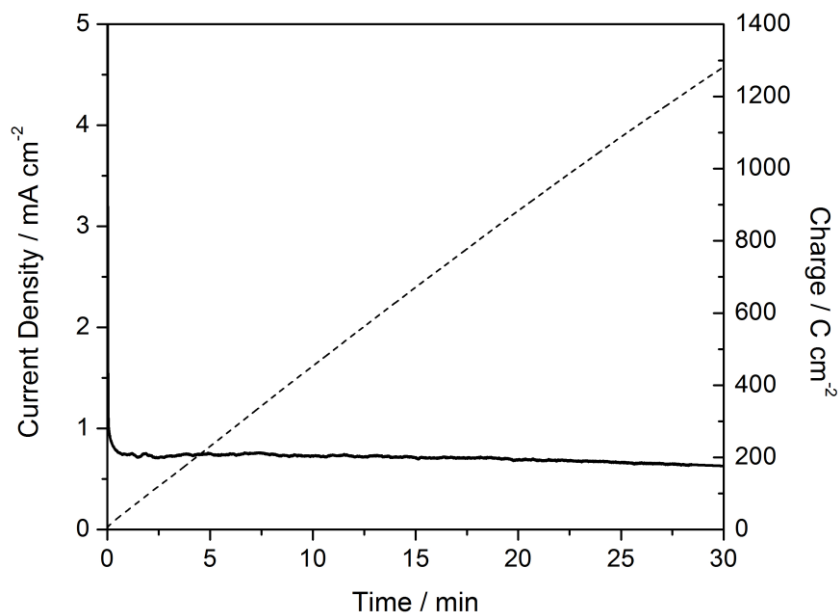


Figura 5.4 Transitorio para evaluar la estabilidad de la celda de combustible a flujo cero. La línea continua corresponde a la densidad de corriente y la línea punteada corresponde a la carga.

5.2.3 Arreglo de celdas de combustible de un flujo

A partir de los resultados obtenidos en la celda individual, se planteó un arreglo de 2 celdas de combustible, el cual se muestra en la figura 5.5. Algunos elementos del diseño original, tales como los materiales, la posición y dimensiones de los electrodos y los colectores de corriente permanecieron sin cambios. Sin embargo, para lograr un dispositivo totalmente de un flujo, fue necesario modificar algunos elementos esenciales como la entrada y salida del fluido. También se modificó ligeramente la forma del canal con la intención de maximizar el área de contacto entre los reactivos y los electrodos y conectar internamente las 2 celdas de combustible. El diseño del arreglo consta de una sola entrada para el flujo combinado de combustible y oxidante. Además, los electrodos se han colocado en posición perpendicular al flujo. Con la intención de evitar cortocircuito entre las 2 celdas en el dispositivo, estas se encuentran interconectadas por un canal de 12

mm × 2 mm × 0.15 mm. Las dimensiones totales del dispositivo son 42 mm × 28 mm × 5 mm.

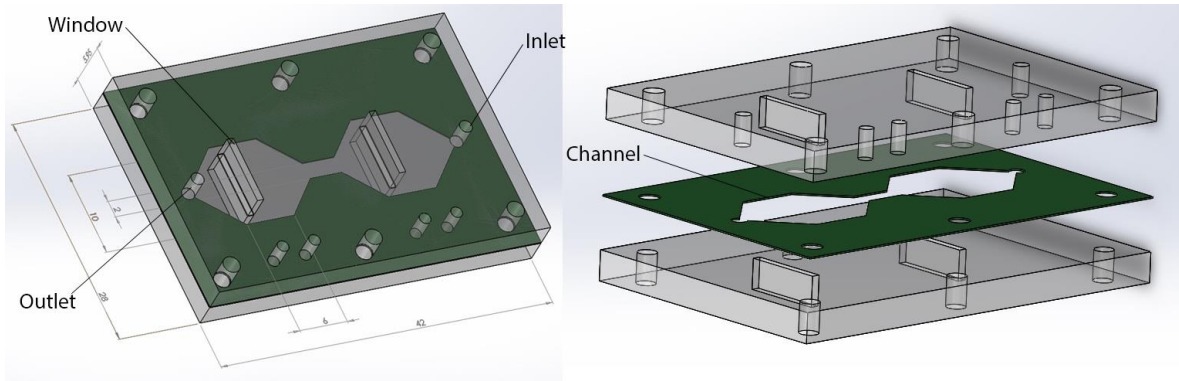


Figura 5.5 Diseño del arreglo de 2 celdas de combustible de un flujo.

5.2.3.1 Simulación de flujo dentro del arreglo de celdas de combustible

Previo a la fabricación del dispositivo, se realizó una simulación de flujo utilizando el software Solid Works para comprobar que el diseño del arreglo fuera apropiado para una configuración de flujo único. Es decir, que se aprovechara todo el volumen del canal a través de las dos celdas y se maximizara el área de contacto entre los electrodos y los reactivos. La simulación se muestra en la figura 5.6. A partir de este estudio, se determinó que el canal puede ser completamente llenado por un único flujo de reactivos y este puede fluir sin turbulencia a lo largo del canal de las dos celdas.

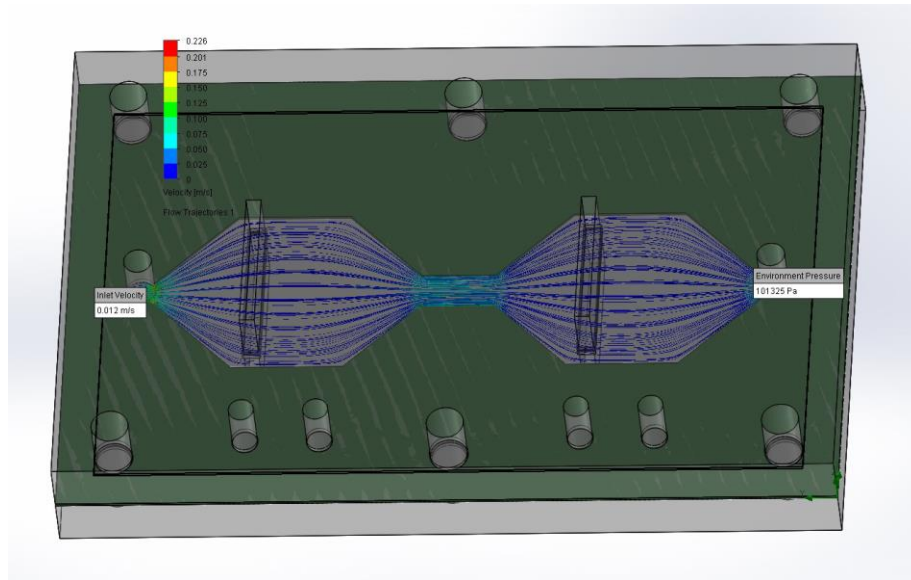


Figura 5.6 Simulación del flujo dentro de la celda.

5.2.3.2 Fabricación del arreglo de celdas de combustible de un flujo

En la figura 5.7 se muestra el dispositivo final, fabricado en PMMA por micromaquinado CNC. El canal está hecho en una película delgada de Silastic. Como colectores de corriente se utilizó cinta conductora y el contacto eléctrico consiste en pines de oro. La disposición en la que fueron colocados los pines permite al dispositivo ser conectado en serie o en paralelo. Finalmente, el dispositivo ensamblado fue sellado mediante presión por tornillos de 1.8 mm de diámetro.

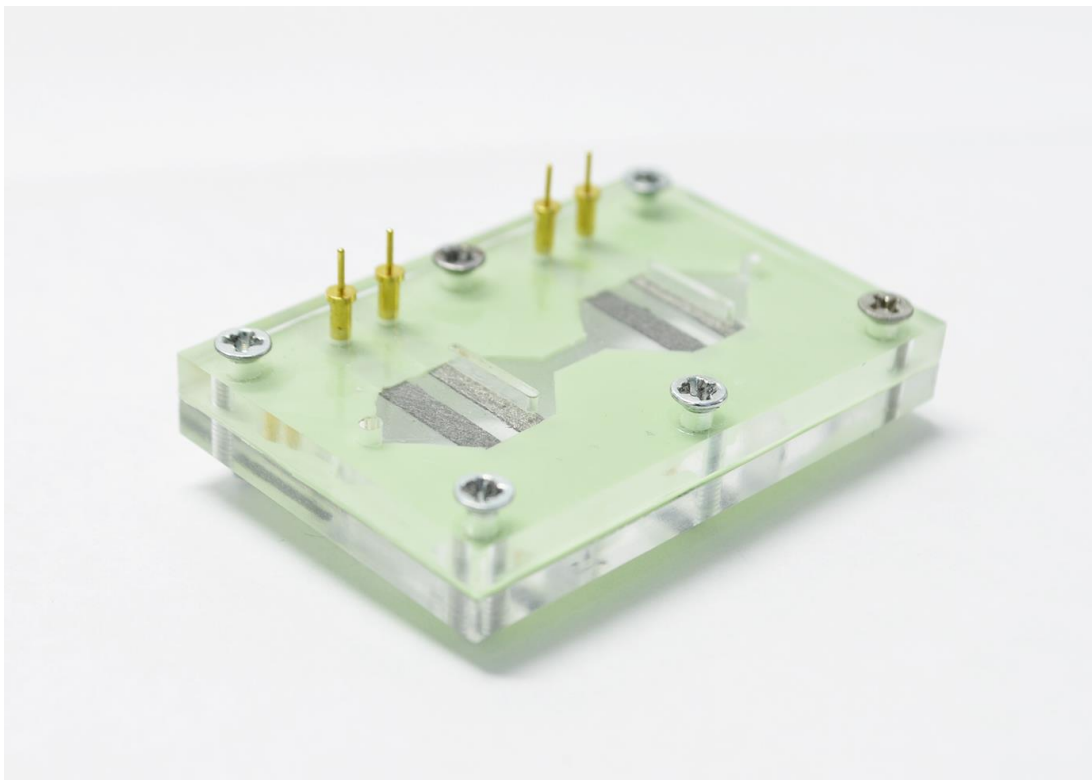


Figura 5.7 Dispositivo final del arreglo de 2 celdas de combustible de un flujo.

5.2.3.3 Evaluación del stack de un flujo

En la figura 5.8 se muestran las curvas de descarga y potencia de cada una de las celdas del arreglo de un flujo evaluadas individualmente. El dispositivo se alimentó con una solución 1 M MeOH en 0.3 M KOH. Con base en el estudio de flujos realizado en la celda individual, el arreglo se evaluó en condiciones de flujo cero. Es decir que una vez que se llenó el canal, los reactivos se mantuvieron confinados en el dispositivo durante las mediciones.

Se puede observar que ambas celdas presentan prácticamente el mismo desempeño. En ambos casos el voltaje máximo obtenido es aproximadamente de 0.36 V y la densidad de corriente máxima es de 7 mA cm^{-2} . Posteriormente las dos celdas se conectaron entre sí para que el dispositivo completo pudiera ser evaluado.

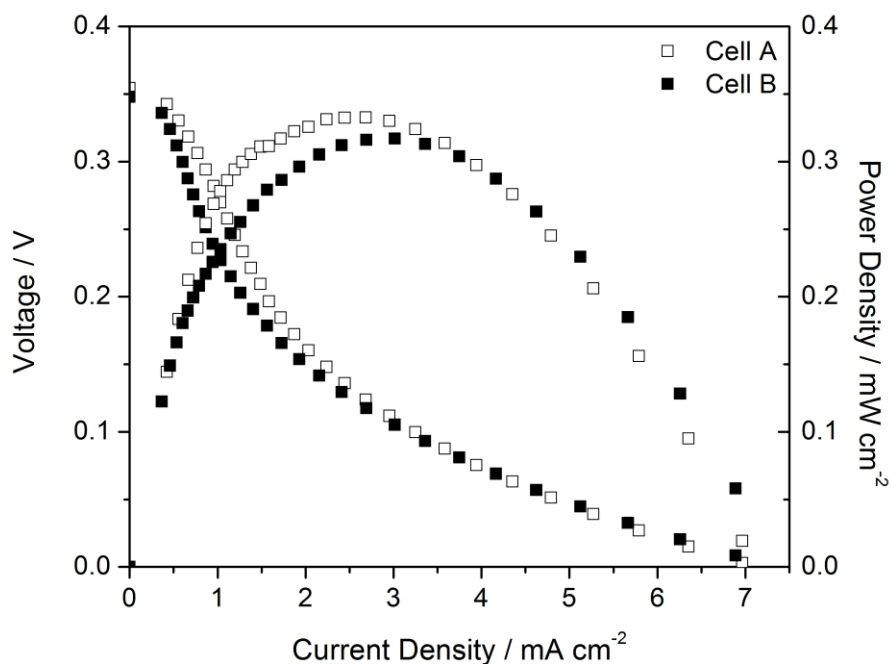


Figura 5.8 Curvas de polarización de las 2 celdas separadas en el arreglo.

En la figura 5.9 se presentan las curvas de polarización obtenidas a partir del arreglo de 2 celdas conectadas en serie y en paralelo (Tabla 5.2). Es bien sabido que al conectar 2 pilas en serie, el voltaje resultante será la suma de los voltajes generados por cada una de las pilas. Por otro lado, al conectar las pilas en paralelo, será la corriente la que se sume.

Para el caso de la conexión en serie, el voltaje máximo generado por el dispositivo corresponde a la suma de los voltajes generados por las dos celdas individuales. Es decir que se obtuvo un voltaje total de aproximadamente 0.70 V y la corriente obtenida fue de aproximadamente 7.9 mA cm⁻², generando una densidad de potencia máxima de 0.8 mW cm⁻².

En cambio, al conectar las celdas en paralelo, la corriente aumentó al doble. La densidad de corriente total generada por el arreglo fue de 15.9 mA cm⁻². El voltaje obtenido fue de 0.4 V. La densidad de potencia máxima resultante fue de 0.84 mW cm⁻².

A partir de este estudio, se encontró que la potencia entregada por el arreglo de celdas no es significativamente diferente si estas se conectan en serie o en paralelo. La diferencia radica en el voltaje y la corriente entregada, por lo tanto, el uso del arreglo en serie o paralelo para una aplicación práctica estará determinado por el tipo de dispositivo que se requiera alimentar. Es decir que dependerá principalmente de si la aplicación requiere mayor voltaje o mayor corriente para encender y operar. Por ejemplo, Gurrola *et al.* [5] acoplaron un circuito que incrementa el voltaje máximo de una celda de combustible de ácido fórmico y lograron encender un LED que requiere de 3 V. De acuerdo a los autores, este circuito necesita al menos 0.8 V para operar. Esto significa que con un stack de 3 celdas de metanol de un flujo conectadas en serie, sería posible acoplar el mismo circuito y utilizarlo para aplicaciones que requieran baja potencia.

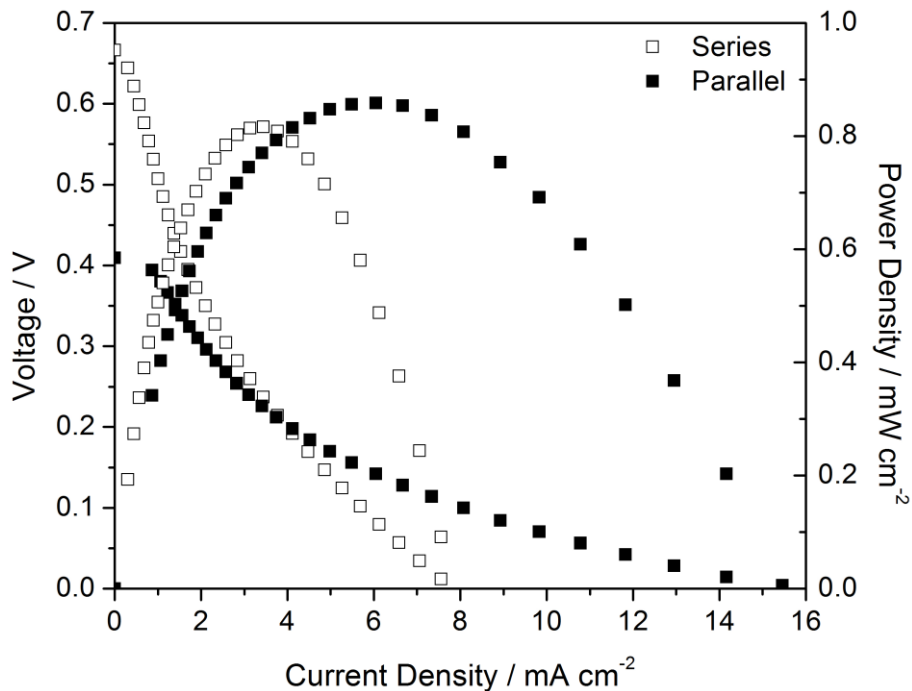


Figura 5.9 Curvas de polarización obtenidas para el arreglo de celdas en serie y en paralelo.

Tabla 5.2 Valores de desempeño del arreglo de celdas de combustible en serie y paralelo, extraídos de la figura 5.9

	Serie	Paralelo
Voltaje	0.70 V	0.41 V
Densidad de Corriente	7.9 mA cm ⁻²	15.9 mA cm ⁻²
Densidad de Potencia	0.8 mW cm ⁻²	0.84 mW cm ⁻²

Se empleó la técnica de cronoamperometría para evaluar la estabilidad del arreglo de celdas en configuración de serie y paralelo.

Para la conexión en serie, se aplicó un pulso de potencial de 0.35 V durante 30 minutos, mientras que para la conexión en paralelo, el potencial aplicado fue de 0.20 V durante 30 minutos. Los transitorios obtenidos se muestran en la figura 5.10. Durante este periodo de tiempo, el dispositivo demostró tener mayor estabilidad en conexión en serie, ya que la densidad de corriente se mantuvo prácticamente constante. Después de 30 minutos, la densidad de corriente entregada fue 1.3 mA cm⁻² y la carga colectada fue de 2450 C cm⁻².

Por otro lado, en conexión en paralelo se obtuvo mayor corriente (3 mA) al inicio del experimento, sin embargo se observó una caída pronunciada de corriente durante los primeros 10 minutos. A partir de este punto, la densidad de corriente se mantuvo estable durante el resto de la prueba. Después de 30 minutos, la densidad de corriente entregada fue 1.5 mA cm⁻² y la carga colectada fue de 3140 C cm⁻².

Si bien las pruebas no se realizaron a tiempos muy largos, los transitorios muestran una tendencia a mantenerse a corriente constante, lo cual demuestra que el stack es estable en serie y paralelo, entregando densidades de potencia muy similares.

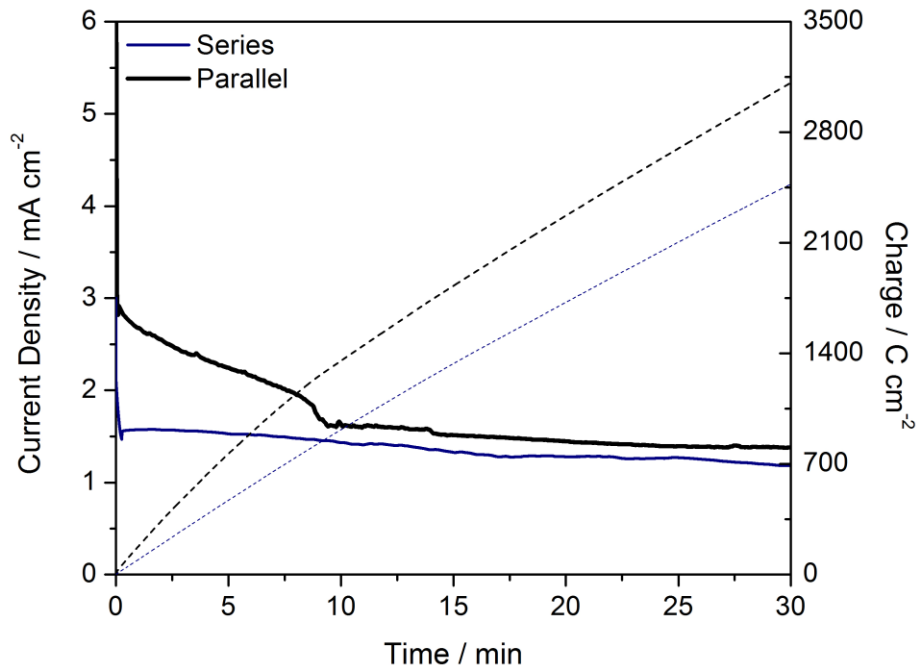


Figura 5.10 Transitorios para evaluar la estabilidad del arreglo de celdas de combustible conectadas en serie (0.35 V) y en paralelo (0.2 V). La línea continua corresponde a la densidad de corriente y la línea punteada corresponde a la carga.

Conclusiones del capítulo 5

En este capítulo se demostró que el material Ag/Pt/CP sintetizado por PLD puede ser utilizado como catalizador catódico en una celda de combustible microfluídica de metanol tipo air-breathing. El voltaje de celda resultante es comparable a los reportes en la literatura.

Debido a sus propiedades tolerantes a metanol, este catalizador permitió operar la misma celda de combustible en una configuración de flujo mixto de combustible y oxidante, manteniendo el voltaje de celda pero con una disminución en la potencia total.

Se encontró que en configuración de flujo mixto, la celda entrega mayor potencia al disminuir la velocidad del flujo, llegando a ser máxima cuando el flujo es cero.

Se fabricó un arreglo de dos celdas de combustible tipo air-breathing con una única entrada para el combustible y oxidante. El dispositivo fue alimentado con una mezcla de MeOH + O₂ en KOH a flujo cero. Los resultados de la evaluación del dispositivo conectando las celdas en serie y en paralelo fueron consistentes con los resultados esperados.

Además de incrementar el voltaje y potencia con respecto a la celda individual, el arreglo de celdas de un flujo elimina la necesidad de una bomba externa para alimentar el dispositivo.

Por lo tanto, se demostró que mediante el uso de este cátodo tolerante a metanol, es posible simplificar el diseño, fabricación y operación de un arreglo de celdas de combustible.

Referencias

- [1] A. Moreno-Zuria, A. Dector, N. Arjona, M. Guerra-Balcázar, J Ledesma-García, J. P. Esquivel, N. Sabaté, L. G. Arriaga, A. U. Chávez-Ramírez, *J. Phys. Conf Ser.* **476** (2013) 012033.
- [2] E. Ortiz-Ortega, Marc-Antoni Goulet, Jin Wook Lee, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, Erik Kjeang, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Lab Chip* **14** (2014) 4596.
- [3] S. Tominaka, S. Ohta, H. Obata, T. Momma, T. Osaka, *J. Am. Che. Soc.* **130** (2008) 10456
- [4] E. R. Choban, J. S. Spendelow, L. Gancs, A. Wieckowski, P. J. A. Kenis, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 5390.
- [5] M.P. Gurrola, E. Ortiz-Ortega, C. Farias-Zuñiga, A. U. Chávez-Ramírez, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *J. Power Sources* **307** (2016) 244.

Conclusiones Generales

En el presente trabajo se encontró que las técnicas de electrodeposición y PLD son efectivas para la síntesis de un catalizador bimetálico basado en Pt y Ag.

Los materiales preparados por las dos técnicas tienen una arquitectura tipo capa sobre capa. En ambos casos fue posible depositar Pt sobre un sustrato de carbono y posteriormente recubrir este metal con una capa de Ag.

Los catalizadores basados en Ag/Pt/C presentan actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno similar a Pt/C. Sin embargo, la capa de Ag confiere al Pt propiedades de tolerancia a alta concentración de metanol (5 M).

En la evaluación de los catalizadores en media celda, el material sintetizado por PLD exhibió los mejores resultados respecto a potencial de reducción de oxígeno, densidad de corriente y tolerancia a metanol. Por lo tanto, fue elegido para ser probado como cátodo en una celda de combustible microfluídica sin membrana utilizando metanol como combustible y oxígeno como oxidante.

El cátodo Ag/Pt/CP sintetizado por PLD demostró ser selectivo a la reducción de oxígeno en una celda de combustible utilizando un flujo combinado de combustible y oxidante.

Considerando las propiedades tolerantes del cátodo, se diseñó y fabricó un stack de 2 celdas de combustible de un flujo, el cual fue evaluado en serie y en paralelo obteniendo buenos resultados. Adicionalmente se encontró que utilizando un flujo combinado de reactivos, el dispositivo presenta mejor desempeño cuando se reduce el flujo, llegando al máximo cuando el flujo es cero, lo cual elimina la necesidad de una bomba externa para alimentar continuamente la celda.

El empleo del cátodo tolerante de Ag/Pt/CP permitió simplificar el diseño, fabricación y operación de un arreglo de celdas de combustible, lo cual no hubiera sido posible con un material convencional como Pt/C. Dado lo anterior, se concluye que la hipótesis propuesta al inicio de este proyecto fue demostrada.

Publicaciones

- J. C. Abrego-Martínez, Youling Wang, L. H. Mendoza-Huizar, J. Ledesma-Garcia, F. M. Cuevas-Muñiz, M. Mohamedi, L. G. Arriaga. “Electrochemically deposited Ag@Pt as alcohol-tolerant cathode for oxygen reduction reaction”, submitted.
- J. C. Abrego-Martínez, Youling Wang, J. Ledesma-Garcia, F. M. Cuevas-Muñiz, L. G. Arriaga, M. Mohamedi. “A laser synthesized nanostructured platinum-silver catalyst for methanol-tolerant oxygen reduction reaction”, submitted.
- J. C. Abrego-Martínez, L. H. Mendoza-Huizar, J. Ledesma-Garcia, L. G. Arriaga, F. M. Cuevas-Muñiz. “Highly Methanol Tolerant Cathode Based on PtAg for use in Microfluidic Fuel Cell”, Journal of Physics: Conference Series 660 (2015) 12079.

Presentaciones

- June 2016: 9th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS). Oral.
- March 2016: XXII Meeting of the Iberoamerican Society of Electrochemistry. Oral.
- December 2015: 15th International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications (PowerMEMS). Poster.
- August 2015: 1st Mexican Meeting of Space Medicine. Oral.
- August 2015: XXIV International Materials Research Congress. Oral
- June 2015: 8th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS). Oral.