

8  
Ruy

FALLA DE ORIGEN



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL  $WxRuySez$   
PARA LA REDUCCION ELECTROQUIMICA DE  
OXIGENO Y SU POSIBLE APLICACION COMO  
ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

SILVIA DONAJI RAMIREZ RAYA

ASESORES DE TESIS:

M. en C. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

Dr. OMAR SOLORZA FERIA

Dra. MARISELA FERNANDEZ VALVERDE



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# FALLA DE ORIGEN



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR U. N. A. M.  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de  
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo de tesis: Síntesis y caracterización del xRuysZ para la reducción electroquímica de oxígeno y su posible aplicación como electrodo en celdas de combustible.

que presenta la pasante: Silvia Donaji Ramírez Raya  
con número de cuenta: 8857297-6 para obtener el TITULO de:  
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlan Izcalli, Edo. de Mex., a 1 de marzo de 1995

PRESIDENTE R. M. Cecilia González Ibarra  
VOCAL M. en C. Guadalupe Pérez Caballero  
SECRETARIO M. en C. Adolfo Obaya Valdivia  
1er. SUPLENTE M. en C. Alberto Rojas Hernández  
2do. SUPLENTE G. Graciela Martínez Cruz

## **Dedicatorias.**

Dedico el presente trabajo con amor y respeto a mi Mamá y a mi Papá, gracias por su apoyo y por haberme alentado a terminar la tesis.

Con cariño a mis hermanos: Benito, Lin, Miguel, Xochitl y América por su amistad.

A mis compañeros de la Universidad de la 15<sup>AV</sup> generación.

## **Agradecimientos.**

Gracias a la Dra. Marisela Fernández y al Dr. Omar Solórzua por su ayuda y tiempo prestados en la dirección y corrección de esta tesis.

Gracias al maestro Alberto Rojas por sus comentarios y sugerencias en la revisión de la tesis.

Rubén gracias por tu colaboración en la parte experimental de esta tesis.

A mis compañeros del CINVESTAV del laboratorio 31: Sebastián, Marí, Ricardo, Juanita, Laura y Remedios.

## INDICE

<b>1.0</b>	<b>INTRODUCCION.</b>	<b>1</b>
<b>2.0</b>	<b>OBJETIVOS.</b>	<b>3</b>
<b>3.0</b>	<b>GENERALIDADES.</b>	<b>4</b>
<b>3.1</b>	<b>Calcogenuros y cúmulos.</b>	<b>4</b>
3.1.1	Calcogenuros de los metales de transición.	4
3.1.2	Cúmulos.	4
3.1.3	Calcogenuros de molibdeno.	6
3.1.4	Síntesis de calcogenuros a bajas temperaturas.	7
<b>3.2.</b>	<b>Análisis por activación.</b>	<b>8</b>
3.2.1	Reacciones nucleares.	8
3.2.2	Reacciones nucleares por neutrones.	10
3.2.3	El reactor nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México	10
3.3.	Análisis por activación neutrónica.	13
3.3.1	Características radiactivas del tungsteno, selenio y rutenio.	13
3.3.2	Ecuación general de activación neutrónica.	15
3.3.3	Método del patrón o comparador.	18
3.3.4	Equipos de medición.	19
<b>3.4.</b>	<b>Procesos no faradaicos y la naturaleza de la interfase electrodo solución.</b>	<b>21</b>
3.4.1	Capacitancia y carga de un electrodo.	21
3.4.2	La doble capa electroquímica.	22
3.4.3	Capacitancia de la doble capa y corriente de carga en mediciones electroquímicas.	23
<b>3.5.</b>	<b>Cinética electroquímica.</b>	<b>27</b>
3.5.1	Velocidad de reacción en el electrodo.	27
3.5.2	Ecuación de Butler-Volmer.	28
3.5.2.1	Velocidad de reacción de transferencia de carga bajo la acción de campo nulo: constante de velocidad química.	28
3.5.2.2	Velocidad de reacción bajo la influencia de un campo eléctrico.	30

3.5.2.3	Aproximación de la ecuación de Butler-Volmer.	33
3.5.3.	Reacciones en multietapas.	35
3.5.3.1	Aproximación de la ecuación generalizada de Butler-Volmer.	36
3.6.	<b>Transporte de materia.</b>	38
3.6.1	Procesos estacionarios.	39
3.6.2	Modelo de la capa de difusión.	40
3.6.3	Electrodo disco rotatorio.	42
3.7.	<b>Orden de reacción.</b>	47
3.8.	<b>Sobreposición de transferencia de carga y difusión.</b>	48
3.8.1	Aproximación de la ecuación de Butler-Volmer con sobreposición de transferencia de carga y difusión.	49
3.9.	<b>Variación de los parámetros cinéticos con la temperatura.</b>	50
3.9.1	Variación de la pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de electrones con la temperatura.	50
3.9.2	Energía de activación.	50
3.10.	<b>Reducción de oxígeno.</b>	51
3.10.1	Mecanismo de la reducción de oxígeno propuesto por Danjanovic.	52
3.11	<b>Celda de combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> en medio básico.</b>	53
4.0	<b>PARTE EXPERIMENTAL.</b>	55
4.1	<b>Síntesis del W<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>Se<sub>z</sub>.</b>	55
4.1.1	Síntesis de Ru <sub>x</sub> Se <sub>z</sub> , W <sub>x</sub> Se <sub>z</sub> .	56
4.2.	<b>Caracterización en composición por activación neutrónica.</b>	56
4.2.1	Preparación de las muestras para la irradiación.	56
4.2.2	Irradiación de W <sub>x</sub> Ru <sub>y</sub> Se <sub>z</sub> , Ru <sub>y</sub> Se <sub>z</sub> , y W <sub>x</sub> Se <sub>z</sub> .	56
4.2.3	Medición de la actividad de las muestras con el detector de Germanio Hiperpuro.	57
4.2.4	Estudio de la disolución de tungsteno del W <sub>x</sub> Ru <sub>y</sub> Se <sub>z</sub> en un medio ácido.	61
4.2.5	Cálculos en el análisis por activación neutrónica.	61
4.3.	<b>Caracterización electroquímica.</b>	62
4.3.1	Celda electroquímica.	62

4.3.2	Construcción del electrodo de trabajo de $W_xRu_ySe_z$ . $Ru_xSe_z$ , $W_xSe_z$ en pasta.	62
4.3.3	Electrodo de trabajo de $W_xRu_ySe_z$ , $Ru_xSe_z$ sobre carbón vítreo.	63
4.3.4	Electrodo de referencia $Hg/Hg_2SO_4$ en $H_2SO_4$ 0.5M.	64
4.3.5	Electrodo auxiliar.	64
4.3.6	Diagrama del montaje experimental.	65
4.3.7	Diagramas de polarización a diferentes velocidades de barrido.	66
4.3.8	Diagramas de polarización para la reducción de $O_2$ .	66
4.4	Reactivos y equipo utilizado.	67
<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIONES.</b>	<b>68</b>
<b>5.1.</b>	<b>Caracterización en composición química por: AAN Y RBS.</b>	<b>68</b>
5.1.1	Caracterización de los compuestos $W_xRu_ySe_z$ , $W_xSe_y$ , $Ru_xSe_y$ .	68
5.1.2	Disolución de tungsteno del $W_xRu_ySe_z$ en $HNO_3$ .	70
5.1.3	Disolución de tungsteno del $W_xRu_ySe_z$ en $H_2SO_4$	70
<b>5.2</b>	<b>Caracterización electroquímica.</b>	<b>71</b>
5.2.1	Diagramas de polarización a diferentes velocidades de barrido.	71
5.2.2	Capacitancia de la doble capa.	72
5.2.3	Reducción electroquímica de $O_2$ con $WSe_2$ .	72
5.2.4.	Reducción electroquímica de $O_2$ con $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ en $H_2SO_4$ 0.5M.	73
5.2.4.1	Determinación del orden de reacción para la reducción de $O_2$ .	76
5.2.4.2	Determinación de parámetros cinéticos para la reducción de $O_2$ .	77
5.2.4.3	Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos.	78
5.2.4.4	Variación del coeficiente de transferencia de electrones con la temperatura.	80
5.2.4.5	Efecto de la temperatura sobre la pendiente de Tafel.	80
5.2.4.6	Energía de activación para la reducción de oxígeno.	81
<b>6.0</b>	<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>83</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA.</b>	<b>84</b>

## 1.0 INTRODUCCION.

Es de vital importancia contar con varias fuentes de energía. Una de ellas son las celdas de combustible cuyo uso data de 1950. El primer sistema desarrollado que operó exitosamente (en misiones espaciales) fue la celda de combustible  $H_2/O_2$  usando un electrólito alcalino<sup>14</sup>. En la década de los 60 tuvieron su mayor aplicación como fuente auxiliar de potencia en los vuelos de las series Géminis y Apolo. El desarrollo de las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno se ha visto limitado por la cinética lenta de la reducción del oxígeno en la superficie del electrodo que actúa como cátodo.

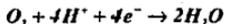
El compuesto ternario del tipo fase Chevrel<sup>4, 5</sup>:  $Mo_4Ru_2Se_8$  ha sido propuesto a ser utilizado en cátodos de celdas de combustible<sup>5</sup> utilizando un electrólito ácido. La obtención de este compuesto<sup>4</sup> se basa en el sinterizado de los elementos de alta pureza a 1470 K en tubos de cuarzo, seguida por la fusión a 1970 K en argón a una presión de 0.76 Gpa.

En la literatura se encuentra reportada también la síntesis del compuesto  $Mo_xRu_ySe_z$  a una temperatura de 413 K en un medio de Xileno partiendo de los carbonilos de los metales de transición y del calcogenuro donde los reactivos se utilizan en una estequiometría 4:2:8 para Mo: Ru: Se<sup>3</sup>. El  $Mo_xRu_ySe_z$  se usa como catalizador para la reducción de oxígeno molecular en medio ácido con una transferencia multielectrónica. En 1992 David A. Rice y otros reportan la síntesis de  $WS_5$ ,  $MoS_4$ , etc., a partir de los carbonilos de los metales de transición y del azufre en un medio de 1-2 diclorobenceno así como un estudio de caracterización química<sup>25</sup>.

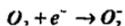
En el presente trabajo se propone la síntesis del  $W_xRu_ySe_z$  en m-Xileno a partir de los carbonilos de los metales de transición y del calcogenuro; su caracterización en composición química por la técnica de análisis por activación neutrónica utilizando el reactor Triga Mark III, del Centro Nuclear de México usando el método del comparador y por retrodispersión de Rutherford (RBS) para cuantificar el oxígeno presente; y también la síntesis del  $Ru_xSe_z$  y  $W_xSe_z$  y su caracterización por activación neutrónica. Así como el estudio electrocinético de la reacción de reducción de oxígeno con  $W_xRu_ySe_z$ ,

el compuesto fue soportado en carbón vítreo para su estudio electrocinético.

El equilibrio propuesto en la literatura para la reducción de oxígeno es<sup>4, 5, 20, 32</sup>:



Se utilizara el método electroquímico de electrodo disco rotatorio el cual permite determinar los parámetros cinéticos para la reacción de reducción de oxígeno trabajando a diferentes temperaturas, la pendiente de Tafel cuyo valor es característico para cada material y representa el paso determinante en el mecanismo de la reacción<sup>7, 13</sup>:



Los siguientes parámetros cinéticos a cuantificar serán: el coeficiente de transferencia de electrones y la corriente de intercambio, la cual se determinara a diferentes temperaturas con la finalidad de obtener la energía de activación para la reducción de oxígeno<sup>23</sup>.

## 2.0 OBJETIVOS.

Síntetizar los compuestos  $W_xRu_ySe_z$ ,  $Ru_xSe_y$ ,  $W_xSe_z$  a partir de los carbonilos de los metales de transición y del calcogenuro en m-Xileno a la temperatura de reflujo de  $140^\circ\text{C}$

Determinar la relación elemental de  $W_xRu_ySe_z$ ,  $Ru_xSe_z$  por análisis por activación neutrónica, y de la fórmula mínima para el  $W_xRu_ySe_z$ , por retrodispersión de Rutherford.

Estudiar la reducción de  $O_2$  en medio ácido ( $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ ) con el  $W_xRu_ySe_z$ , y determinar la energía de activación de la reacción electrocinética.

### 3.0 GENERALIDADES.

#### 3.1. Calcogenuros y cúmulos.

##### 3.1.1 Calcogenuros de los metales de transición.

Los calcogenuros de los metales de transición tienen diversas aplicaciones. El  $\text{MoS}_4$  y el  $\text{WS}_5$ , son usados como lubricantes, cátodos de baterías o catalizadores; el  $\text{FeS}_2$  sirve de cátodo en celdas primarias. Los sulfuros metálicos S-M (azufre-metal de transición) son normalmente preparados a altas temperaturas por una combinación directa de los elementos en atmósfera inerte. Las síntesis de (S-M) a bajas temperaturas son de interés para la obtención de nuevos sulfuros, que presenta materiales con cierta morfología y estructura de los cristales. Los calcogenuros presentan coloraciones muy intensas el  $\text{MnS}$  verde,  $\text{FeS}$  y  $\text{CrS}_3$  son negros,  $\text{MoS}_4$  café oscuro y el  $\text{WS}_5$  púrpura. Estos materiales obtenidos a bajas temperaturas son generalmente amorfos y han sido analizados por: microscopía electrónica de barrido para determinar la homogeneidad del producto; así como también por IR para determinar cantidades de sulfuro libre y cuando son cristalinos por rayos X para determinar su estructura<sup>25</sup>.

Calcogenuros con fórmulas:  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{PtS}_2$ , han sido caracterizados por la espectroscopía de fotoemisión de Rayos X; estos compuestos tienen aplicación en celdas fotoelectroquímicas. El tipo de enlace que presentan X-M-X (calcogenuro-metal-calcogenuro) es covalente así como interacciones de Van der Waals. De estos calcogenuros<sup>18</sup> el único que permite la evolución de  $\text{O}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  es el  $\text{PtS}_2$ .

##### 3.1.2 Cúmulos.

La química de los metales de transición forma parte de la Química Inorgánica y desde la segunda guerra mundial hasta la fecha continúa siendo un área rica para la investigación química tanto en teoría como en aplicaciones prácticas.

De los temas de investigación química de los metales de transición, uno de los más fascinantes es la de los cúmulos metálicos polinucleares; éstos contienen 2 ó más átomos metálicos enlazados entre sí y unidos a otros elementos no metálicos. Los cúmulos llamados de la fase Chevrel, han encontrado muchas aplicaciones: algunos de ellos son superconductores, otros sirven como catalizadores para reacciones químicas importantes. Como complejos fotosensibles tienen un papel potencial en la conversión de energía solar a una forma más viable.

En 1963 Bertrand, Cotton y Dollase descubrieron un compuesto con la fórmula  $CsReCl_4$ , el cual no es un complejo de Werner (complejo que tiene 2 ó más átomos metálicos) en lugar de ello contiene el anión del cúmulo trinuclear  $Re_3Cl_{12}^{3-}$ , iniciándose entonces el rápido y sistemático desarrollo de la nueva química de los metales de transición. El descubrimiento de estas estructuras condujo a Cotton directamente en los años 60's a reconocer la existencia de una clase entera de compuestos en los cuales los grupos de átomos metálicos se encuentran directamente enlazados uno al otro y los llamó: cúmulos de átomos metálicos, para enfatizar la diferencia de los complejos clásicos polinucleares, mencionando que no sólo enlaces simples sino también enlaces múltiples pueden existir entre átomos metálicos de los elementos de transición<sup>10</sup>.

En algunos casos puede asegurarse que un enlace metal-metal está presente, ya que la estructura muestra que hay algo que mantiene a los átomos metálicos juntos, esto se refleja en la longitud de enlace y en la fuerza del mismo, encontrándose enlaces dobles, triples, etc.

Como una regla general la capacidad de átomos metálicos para formar enlaces metal-metal disminuye cuando el número de oxidación del metal incrementa, esto es más común porque en el estado de oxidación superior los orbitales d de los metales se contraen considerablemente y eventualmente no pueden traslaparse lo suficiente con otros orbitales. Sin embargo para molibdeno y tungsteno los estados donde el número de oxidación es cuatro o superior presentan características extraordinariamente importantes e interesantes. En la literatura se reportan cúmulos que presentan una base cuya fórmula es:  $(W_6X_8)^{4+}$  en donde el átomo de W puede ser

reemplazado por Cr ó Mo. La tendencia para formar este tipo de cúmulos aumenta de la siguiente manera  $Cr^{III} < Mo^{III} < W^{III}$  15.

### 3.1.3 Calcogenuros de Molibdeno.

Los compuestos conocidos como de fase de Chevrel han interesado a químicos y físicos del estado sólido, la principal razón del sustentado interés en estos compuestos han sido indudablemente sus propiedades de conducción. Muchos de estos materiales pueden ser descritos por las fórmulas  $MMo_6X_8$  donde  $M = Pb, Sn, Ba, Au, Cu, Li$ , etc. y  $X$  es S, Se ó Te (compuestos que contienen halógenos también han sido preparados). De igual modo han sido sintetizados los compuestos en los cuales algunos átomos de Mo son reemplazados por Re, Ru y Rh.

Las unidades estructurales fundamentales encontradas en la fase Chevrel son los cúmulos  $Mo_6X_8$  desplegados en 3 diferentes formas. En la fig.3.1a un octaedro de molibdeno ( $Mo-Mo \approx 2.7 \text{ \AA}$ ) está rodeado por un cubo del calcogenuro ( $Mo-S = 2.45$  y  $Mo-Se \approx 2.6 \text{ \AA}$ ). La fig 3.1b exhibe el mismo cúmulo consistente de un octaedro con su cara triangular "encapsulada" por calcogenuros; esta vista enfatiza la unión dentro del cúmulo. En la fig.3.1c el cúmulo ha sido reorientado en 3 pliegues verticales<sup>17</sup>; aquí puede observarse claramente la unidad ( $Mo_3X_3$ ), la cual puede repetirse indefinidamente.

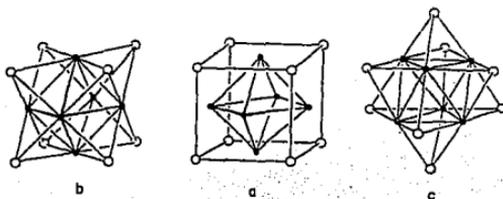


Fig 3.1 Unidades estructurales para un cúmulo  $Mo_6X_8$ .

En los últimos años, Chevrel, Potel, Sergent y colaboradores han reportado la síntesis de compuestos que contienen cúmulos con fórmula  $Mo_9X_{11}$  y  $Mo_{12}X_{14}$ . La relación entre estos cúmulos y  $Mo_6X_8$

puede ser vista pensando en términos de las unidades ilustradas para  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  en la fig 3.1,  $\text{Mo}_9\text{X}_{11}$  y  $\text{Mo}_{12}\text{X}_{14}$  pueden ser descritos respectivamente como el apilamiento de 3 o 4 unidades  $\text{Mo}_3\text{X}_3$  las cuales se encuentran encasilladas con calcogenuros. Las distancias metal-metal y metal-calcogenuro en estos cúmulos mayores son del mismo orden de magnitud ( $2.6 \text{ \AA} \leq \text{Mo-Mo} \leq 2.8 \text{ \AA}$ ) que los del cúmulo  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ . Los enlaces entre Mo-Mo entre las capas de  $\text{Mo}_3\text{X}_3$  tienden a ser algo mayores ( $\approx 0.1 \text{ \AA}$ ) que dentro de los mismos.

Una regla general parece aplicarse a todos los compuestos reportados; los cúmulos de  $\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$  ( $n=2,3,4$ ) se arreglan de alguna manera como un cuadrado plano de átomos de Mo encasillados como calcogenuros; por lo tanto, la similitud entre los átomos terminales en  $\text{Mo}_9\text{X}_{11}$  y  $\text{Mo}_{12}\text{X}_{14}$  y los átomos metálicos en  $\text{Mo}_6\text{X}_8$  se extienden a más que sólo el ambiente intracumular.

El  $\text{Mo}_6\text{X}_8$ ,  $\text{Mo}_9\text{X}_{11}$  y  $\text{Mo}_{12}\text{X}_{14}$  forman una progresión la cual tiene una cadena infinita con estequiometría  $(\text{Mo}_3\text{X}_3)_\infty$ .

Los compuestos de  $\text{Mo}_{6-x}\text{M}_x\text{X}_8$  muestran una actividad catalítica comparable al platino para llevar a cabo la reducción de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el comportamiento que muestran estos calcogenuros es una semiconducción. En los compuestos  $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{S}_8$  y  $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Se}_8$ , los intercalamientos de los sistemas  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  es tal que el conteo formal de electrones<sup>4</sup> en el cúmulo es menor que o igual a  $24e^-$ .

### 3.1.4 Síntesis de calcogenuros a bajas temperaturas.

La técnica reportada en la literatura para la obtención de  $\text{Mo}_{4.2}\text{Ru}_{1.8}\text{Se}_8$  y  $\text{Mo}_{3.7}\text{Ru}_{2.3}\text{Se}_8$ , se basa en el sinterizado de los elementos de alta pureza a 1470 K, seguida por la fusión a 1970 K en tubos de cuarzo en argón a alta presión (0.76 Gpa)<sup>4</sup>.

Las síntesis a bajas temperaturas de  $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z$  y de  $\text{WS}_2$  han sido reportados en la literatura. En la primera se obtiene el depósito sobre carbón vítreo, formando una capa fina con un espesor de  $1\mu\text{m}$ . El primer compuesto se sintetiza a una temperatura de 413 K en medio de Xileno<sup>3</sup>, mientras que el segundo compuesto se obtiene en 1,2-diclorobenceno<sup>25</sup> a 453 K partiendo en ambos casos de los carbonilos

de los metales de transición y del calcogenuro correspondiente y trabajando en ambos casos bajo atmósfera de nitrógeno.

El cúmulo  $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$  (soportado en carbón vítreo) sintetizado en m-Xileno ha sido reportado como un catalizador electroquímicamente estable utilizado en la reducción de oxígeno molecular en medio ácido<sup>3</sup>, y con aplicación en cátodos de celdas de combustible; el costo de este material es aproximadamente 4% del costo del platino<sup>5</sup>.

### 3.2. Análisis por activación.

El análisis por activación se basa en las reacciones nucleares. En un contexto general, una reacción nuclear podría definirse como las transformaciones inducidas en los núcleos por la interacción de partículas nucleares de todo tipo (neutrones, protones, deuterones, partículas alfa, fotones, núcleos pesados, etc.) con la producción de nuevos núclidos, generalmente inestables y por lo tanto radiactivos, y con la emisión de partículas nucleares iguales o distintas de las iniciadoras de la reacción.

Una reacción nuclear se representa en la forma:



donde:

A=núclido blanco.      n=partícula incidente.       $\gamma$ =partícula emitida  
B=núclido resultante.

La detección de la partícula emitida comparada a un patrón, permite establecer el análisis por activación.

#### 3.2.1 Reacciones nucleares.

A) Reacción de captura radiactiva: en este tipo de reacciones el núcleo blanco captura la partícula incidente y forma un núcleo compuesto excitado. Este a su vez, por emisión de radiación  $\gamma$  se transforma en otro núcleo en un estado menos excitado.

B). Reacción de captura con emisión de partícula cargada: en este tipo de reacciones el núcleo blanco captura la partícula incidente y

forma un núcleo compuesto excitado, pero en este caso el núcleo es excitado a un nivel suficientemente alto para perder su excitación por medio de la emisión de una nueva partícula. El núcleo residual puede quedar o no en un estado excitado dependiendo del balance de la masa y de la energía en la reacción.

C). Reacciones de fisión nuclear: en esta reacción, la partícula incidente penetra en los núcleos blancos pesados fisionables formando un núcleo excitado, de un nivel tan alto que puede deformarse hasta romperse en dos fragmentos. Este fenómeno se conoce con el nombre de fisión y se acompaña con la emisión de 2 ó 3 neutrones, liberando una gran cantidad de energía. En el caso de la fisión provocada por neutrones lentos, los fragmentos tienen masas desiguales; es decir, la fisión es asimétrica. La fisión inducida por partículas de gran energía conduce al rompimiento en dos fragmentos iguales, la fisión es entonces simétrica.

La probabilidad de las reacciones con los neutrones depende, esencialmente, de la energía del neutrón incidente y de las características del núcleo blanco. Con neutrones de baja energía (0.025 eV, también llamados térmicos) la reacción más probable es la  $(n,\gamma)$ . Generalmente, al ir aumentando la energía cinética del neutrón disminuye la probabilidad de producirse la captura y cuando la energía del neutrón llega a ser de 2 a 3 Mev se llevan a cabo las reacciones de transmutación tales como la  $(n,p)$ .

Los equipos experimentales productores de neutrones, varían enormemente en todos los aspectos (complejidad, costo, tamaño, flujo de neutrones obtenido, energía de los mismos), y van desde una fuente de neutrones para laboratorio hasta un reactor nuclear. Una fuente de neutrones es un dispositivo más o menos complicado donde se origina una reacción nuclear, la cual emite neutrones como producto de la reacción. El reactor nuclear es el equipo más utilizado para efectuar el análisis por activación, debido a los flujos neutrónicos que se pueden obtener y a las facilidades para la irradiación de muestras. En menor extensión se utilizan en análisis

por activación los aceleradores de partículas cargadas, como fuentes de neutrones.

### 3.2.2 Reacciones nucleares por neutrones

El neutrón es una partícula elemental de masa unitaria (en un sistema de unidades atómicas) y de carga cero, lo que le confiere algunas características diferentes a las de otras partículas que están provistas de carga. Así como el neutrón no es acelerado por campos eléctricos o magnéticos, tampoco puede causar directamente la ionización de átomos o moléculas y además, no es afectado por las fuerzas de Coulomb cuando se aproxima a los núcleos atómicos cargados positivamente, lo que favorece la activación de los mismos.

En el caso de la captura de un neutrón y emisión de la radiación  $\gamma$ , conocida como reacción  $(n,\gamma)$ , la representación es la siguiente:



### 3.2.3 El reactor nuclear Triga Mark III del centro nuclear de México.

Un reactor nuclear se basa en la fisión nuclear de ciertos átomos pesados (como el  $^{235}\text{U}$ ), llamados materiales fisionables, capaces de sufrir una reacción  $(n,f)$ , donde  $f$  es una reacción de fisión. En ésta reacción se produce un promedio de dos a tres neutrones por núcleo fisionado, los que a su vez producen nuevas fisiones y permiten establecer una reacción en cadena la cual debe ser controlada. Así, se obtiene un alto flujo de neutrones sobrantes que pueden ser utilizados para la irradiación de las muestras<sup>21</sup>.

La mayoría de los reactores nucleares contienen básicamente la misma clase de componentes:

- a) El combustible.
- b) La fuente de neutrones.
- c) El núcleo del reactor.
- d) El moderador para térmalizar los neutrones.

- e) El refrigerante del combustible, que se usa para extraer el calor generado por la fisión.
- f) El sistema de transporte del refrigerante.
- g) Las barras de seguridad y el sistema de control para regular la reacción en cadena.
- h) El edificio del reactor.

El reactor TRIGA MARK III del Centro Nuclear de México es un reactor para investigación, del tipo piscina, fabricado por la General Atomic Co., utiliza uranio enriquecido al 20 y al 70%, homogéneamente combinado con hidruro de zirconio como moderador.

Dentro del núcleo se cuenta con varias posiciones experimentales de irradiación:

- el sistema de irradiación fijo de cápsula (SIFCA), útil cuando se requiere irradiar un número grande de muestras simultáneamente;

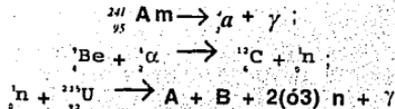
- el sistema de irradiación neumático de cápsula (SINCA), se utiliza por la rapidez con que las muestras pueden ser retiradas del flujo de neutrones, pudiéndose medir radionúclidos con tiempos de vida media de varios segundos;

- el dedal central, que tiene el mayor flujo de neutrones, es útil cuando se requiere aumentar la sensibilidad del análisis;

- el tubo seco, que permite irradiar muestras sin tomar demasiadas precauciones para asegurar su hermeticidad.

En la figura (3.2) se representa un corte transversal del núcleo del reactor y se señalan allí las posiciones descritas.

Los neutrones necesarios para iniciar la reacción en cadena se obtienen de una fuente de neutrones formada por  $^{241}\text{Am}$  y  $^9\text{Be}$ . Las reacciones que se llevan a cabo en dicha fuente y en el combustible del reactor son las siguientes:



Donde A y B corresponden a los productos de fisión del uranio.

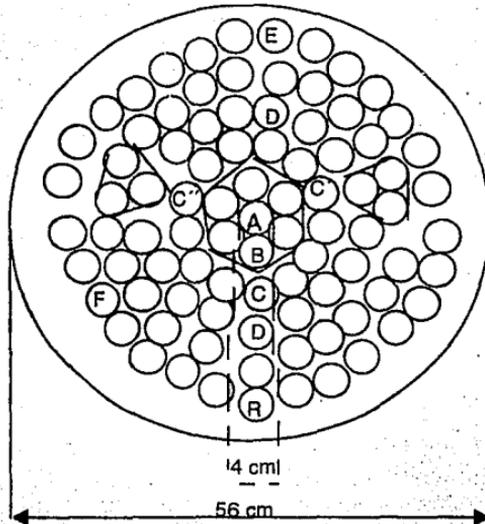


Fig. 3.2. Componentes del núcleo del reactor nuclear Triga Mark III. La posición SINCA va en F y SIFCA a fuera de la circunferencia mayor.

- A) Dedal central.
- B) Elemento combustible.
- C) Elemento combustible.
- C') Barra de control con seguidor de combustible.
- C'') Barra de control con seguidor de aire.
- D) Barra de control con seguidor de combustible.
- R) Barra de grafito.
- E) Tubo seco.
- F) Tubo neumático .

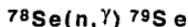
### 3.3. Análisis por activación neutrónica.

El análisis por activación neutrónica constituye una de los métodos más eficaces en el estudio multielemental de materiales. En algunos casos su alta sensibilidad la hace la técnica de mayor eficiencia en cuanto a la detección de elementos en el nivel de ppm e incluso ppb. Tal como lo indica el nombre, el análisis por activación neutrónica (NNA) se basa en hacer radiactivos a ciertos elementos constituyentes de una muestra por medio de su exposición a un flujo uniforme y constante de neutrones térmicos y posteriormente determinar su radiactividad.

#### 3.3.1 Características radiactivas del tungsteno, selenio y rutenio.

Los elementos: selenio, tungsteno, rutenio poseen isótopos naturales estables capaces de experimentar reacciones  $(n, \gamma)$ . En la tabla 3.1 se encuentran las características de los isótopos de estos elementos que se utilizaron en este trabajo.

Como ejemplo la reacción para el Se :



donde el isótopo del selenio, de masa atómica 78, captura un neutrón térmico formándose de esta manera un núcleo compuesto que instantáneamente produce al  $^{79}\text{Se}$ , emitiendo radiación gamma muy energética. A su vez, el selenio-79 es un isótopo radiactivo que emite también radiación gamma de energía característica, cuya detección resulta muy útil para identificar y determinar la concentración de ese elemento en la muestra.

**Tabla 3.1.** Isótopos y % de abundancia de selenio, rutenio y tungsteno e isótopos radiactivos producidos por la reacción ( $n, \gamma$ ) que se utilizan en este trabajo.

Isotopo natural	Abundancia %	Sección eficaz $\sigma$ (barns)	Isótopo formado	Período $t_{1/2}$	Radiación Producida $\gamma$ (%)
$^{74}\text{Se}$	0.87	30	$^{75}\text{Se}$	120d.	0.121(17) 0.136(57) 0.256(60) 0.280(25) 0.401(12)
$^{96}\text{Ru}$	5.46	0.2	$^{97}\text{Ru}$	2.88d 39.5 d.	0.215(91) 0.324 (8)
$^{102}\text{Ru}$	31.6	1.4	$^{103}\text{Ru}$		0.497(88) 0.610(6)
$^{186}\text{W}$	28.4	40	$^{187}\text{W}$	23.9h	0.072(11) 0.134 (9) 0.479(23) 0.552 (5) 0.618 (6) 0.686(27) 0.773 (4)

Nota: d=días , h=horas

### 3.3.2 Ecuación general de activación neutrónica.

Las expresiones matemáticas que se deducen a continuación son válidas para cualquier tipo de partícula nuclear y a continuación se refieren específicamente a neutrones<sup>29</sup>. Cuando un elemento monoisotópico se bombardea con un flujo de neutrones se produce una reacción nuclear característica, con una cierta probabilidad dada por su sección eficaz correspondiente.

La ecuación de la activación con neutrones de un elemento E de número atómico Z de peso atómico A, se puede escribir así:



La ecuación (3.1) se puede escribir simplificada de la forma:



El número de átomos del elemento L que se forma por unidad de tiempo,  $F_L$  es proporcional al flujo neutrónico  $\phi$  y al número de átomos existentes del isótopo estable K, que llamaremos N, siendo la constante de proporcionalidad la sección eficaz de activación del elemento  $\sigma$ . Por lo tanto podemos escribir

$$F_L = \sigma \phi N \quad (3.3)$$

El isótopo L que se forma es radiactivo y se desintegra como sabemos proporcionalmente al número de átomos del mismo, con una constante de semidesintegración característica  $\lambda$ , la cual es igual a:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (3.4)$$

donde  $t_{1/2}$  es el tiempo de vida media.

Entonces la velocidad de formación neta por unidad de tiempo de los átomos del isótopo radiactivo L, viene dada por la velocidad de formación menos la de desintegración y podemos escribir:

$$\frac{dN_L}{dt} = F_L - \lambda N \quad (3.5)$$

sustituyendo  $F_L$  en la ecuación (3.5) nos queda :

$$\frac{dN_L}{dt} = \sigma \phi N - \lambda N_L \quad (3.6)$$

Para conocer el número de átomos radiactivos existentes en el instante de tiempo t, a partir de la irradiación, hay que resolver la ecuación (3.5) e integrarla entre los límites de  $t=0$  y  $t=t$ . La constante de integración se calcula sustituyendo en la expresión de la integral las condiciones iniciales  $t=0$  y  $N_1=0$ , es decir, que en el origen de la irradiación no existía ningún átomo radiactivo.

El desarrollo del cálculo conduce a la ecuación:

$$N_L = \frac{\phi \sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.6 a)$$

pasando  $\lambda$  al primer miembro y considerando que  $N_L \lambda$  es la actividad del isótopo radiactivo en el tiempo t, nos queda:

$$At = N \phi \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3.7)$$

donde:

$At$  es la actividad producida del isótopo L expresada en desintegraciones por segundo (d.p.s) en el tiempo t de irradiación,  $N$  el número de átomos del núcleo bombardeado existentes en la muestra.

$\sigma$  la sección eficaz de activación para el isótopo considerado, expresada en barns ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

$\lambda$  es la constante de desintegración del núclido radiactivo formado.

$\phi$  es el flujo de neutrones expresada en neutrones por centímetros cuadrados por segundo ( $\text{ncm}^2\text{s}^{-1}$ ).

La expresión  $(1 - e^{-\lambda t})$  es llamada factor de saturación. Al aumentar el valor de  $t$  y tender hacia infinito, el valor de la exponencial  $e^{-\lambda t}$  tiende a cero y el valor del parentesis o factor de saturación puede alcanzar un valor máximo de la unidad.

Ahora bien el número de átomos  $N$  del elemento estable que existe en la muestra bombardeada, viene dada por:

$$N = \frac{6.023 \times 10^{23} W \%}{M} \quad (3.8)$$

$W$  es el peso del elemento existente en la muestra irradiada, se expresa en gramos.

$\%$  es la abundancia del isótopo que sufre la reacción nuclear, expresada en tanto por uno.

$M$  es el peso atómico del elemento considerado.

Sustituyendo el valor de 3.8 en la ecuación 3.7 y poniendo los valores de  $\lambda$  la constante de semidesintegración en función del tiempo de vida media  $t_{1/2}$  nos queda la ECUACION GENERAL DE ACTIVACION.

$$A_t = \frac{6.023 \times 10^{23} W \phi \% \sigma \left[ 1 - e^{-(\ln 2)t/(t_{1/2})} \right]}{M} \quad (3.9)$$

Para calcular la actividad del isótopo radiactivo, después de un tiempo de decaimiento ( $t_d$ ) posterior a la irradiación, se utiliza la siguiente expresión:

$$A = A_0 e^{-\lambda t_d} \quad (3.10)$$

$A$  actividad producida del isótopo radiactivo  $L$  después de un tiempo de decaimiento.

$A_0$  actividad producida del isótopo radiactivo L al finalizar la irradiación.

$t_d$  es el tiempo de decaimiento, expresado en unidades de tiempo.

Los factores que influyen en el valor de la actividad, y en consecuencia de la sensibilidad, pueden dividirse en 2 tipos: aquellos que son independientes del analista (sección eficaz de captura neutrónica, abundancia isotópica) y aquellos que pueden ser variados por el analista (flujo de neutrónes tiempo de irradiación, tiempo de decaimiento, tiempo de conteo y cantidad de muestra)<sup>21</sup>.

### 3.3.3 Método del patrón ó comparador.

El análisis por activación neutrónica consta fundamentalmente de 2 etapas principales: la producción de la actividad mediante la irradiación de la muestra y la medida o identificación de la misma mediante los detectores adecuados.

En el método absoluto<sup>21</sup>, de acuerdo a la ecuación 3.9, la masa del elemento de interés (W) puede calcularse si se conoce la actividad absoluta y todos los demás parámetros del segundo miembro, pero debido a las dificultades que esto representa, este método es poco usado. El método más usado es el del comparador debido a su simplicidad e independencia de los parámetros nucleares.

El método del comparador<sup>16</sup> o del patrón interno, consiste en irradiar simultáneamente con las muestras desconocidas un peso conocido del elemento o los elementos a determinar en una posición en donde reciban el mismo flujo neutrónico, y medir la actividad relativa de la muestra y del comparador, con el mismo detector y en las mismas condiciones geométricas para ambas.

En estas condiciones todos los parámetros nucleares y de irradiación que intervienen en la fórmula 3.9 son análogos para la muestra y el comparador y la ecuación queda como:

$$\frac{A(\text{muestra})}{A(\text{comparador})} = \frac{W(\text{muestra})}{W(\text{comparador})} \quad (3.11)$$

**A=actividad relativa**

**W=peso.**

### 3.3.4 Equipos de medición.

#### A) Detectores semiconductores.

Los espectrómetros nucleares que miden la radiactividad constan de un detector de radiaciones, de una fuente de voltaje, de amplificadores para las señales generadas en el detector, de un equipo analizador que clasifica esas señales en función de su energía, y de una unidad de lectura, ya sea un graficador o un impresor.

Los detectores semiconductores se basan en la interacción de la radiación con un material como: silicio y germanio puro. Los átomos de estos elementos poseen  $4e^-$  de valencia. En el silicio y en el Ge cristalinos, a muy baja temperatura, un átomo y sus vecinos comparten los  $e^-$  periféricos y se dice que están unidos por enlace covalente. A temperatura ambiente, los átomos vibran alrededor de su posición de equilibrio en el cristal y los enlaces pueden llegar a romperse, dejando electrones libres que se mueven en el interior del cristal; a este proceso se le llama disociación. En el lugar que deja un electrón queda un hueco; como esa parte del cristal era neutra antes y ahora le falta un electrón, el hueco equivale a una carga positiva. También debido a las vibraciones, un electrón puede pasar a llenar un hueco cercano; el paso de la carga negativa desde un enlace a otro es equivalente al movimiento de un hueco en sentido contrario, y por lo tanto, al desplazamiento de una carga positiva.

Si a un cristal de Si ó de Ge se le agrega una impureza como el As en proporción de uno a un millón, este elemento, que tiene cinco electrones de valencia, comparte 4 de éstos con el germanio y conservará uno sin compartir. Puesto que las vibraciones provocan la expulsión de  $e^-$  habrá huecos que queden en el cristal; sin embargo, la presencia del arsénico produce un gran número de  $e^-$  que se mueven fácilmente, estas redes cristalinas se denominan cristales tipo N<sup>19</sup>.

En cambio, si la impureza del cristal es un átomo que tiene sólo  $3e^-$  de valencia, como el aluminio, al ocupar un lugar en la red cristalina le faltará un electrón; es decir, habrá huecos que se muevan fácilmente como si fueran cargas positivas. A este tipo de redes se les denomina cristales tipo P. Cuando la radiación incide sobre un

cristal como los mencionados, la energía absorbida rompe algunos de los enlaces y crea huecos; si se aplica en los extremos del cristal una diferencia de potencial esos electrones forman una corriente que puede medirse. Cuando un cristal tipo P se pone en contacto con uno N, una nube de  $e^-$  libres se difunde a través de la superficie de contacto, del cristal N hacia el P. Entre ambos cristales se establece una diferencia de potencial llamada potencial de contacto. La incidencia de la radiación aumenta la conductividad, y la corriente producida es proporcional a la energía absorbida.

El detector de Ge hiperpuro utilizado en el presente trabajo es un cristal de Ge con una concentración de impurezas menores de  $3 \times 10^{10}$  átomos/cm<sup>3</sup>.

#### B) Electrónica asociada.

Las señales que salen de los detectores son muy pequeñas, por lo que se requiere de dispositivos para amplificarlas, de tal manera que más tarde puedan ser analizadas. Los preamplificadores se usan cuando las señales son muy pequeñas para un amplificador normal, o bien cuando el detector y el amplificador se encuentran muy separadas entre sí y se corre el riesgo de perder las señales en los cables. Las señales pasan del preamplificador al amplificador, que las amplifica y les da la forma necesaria para su análisis. Las señales que salen de éste van a un analizador.

Cuando la radiación incide en el detector se produce una señal o pulso eléctrico, y el tamaño de ese pulso estará determinado por la energía absorbida en el detector. En un analizador se clasifican los pulsos en función de su altura, es decir, de la energía de las partículas de la radiación incidente, mediante un dispositivo llamado ventana, que sólo acepta los pulsos que tienen una altura previamente determinada y los acumula cierto tiempo. A este dispositivo se le conoce como analizador monocanal. Existen también analizadores multicanales, que consisten en una serie de pequeñas ventanas denominadas canales; cada una de ellas acepta sólo los pulsos que poseen una altura determinada y los acumula. La información que se obtiene después de un cierto tiempo se traduce en espectro de

energías; que se construye haciendo una gráfica del número de cuentas acumulado en cada canal en función del número de éste, es decir de la energía. En la actualidad estos multicanales son tarjetas electrónicas que se encuentran acopladas a una computadora personal.

### 3.4. Procesos no faradaicos y la naturaleza de la interfase electrodo solución.

#### 3.4.1 Capacitancia y carga de un electrodo.

El comportamiento de la interfase electrodo solución se considera similar a la de un capacitor<sup>1</sup>, por lo que tal comportamiento es gobernado por la ecuación:

$$C = \frac{q}{E} \quad (3.12)$$

donde  $q$  es la carga en el capacitor (Coulombs)  $E$  es el potencial a través del capacitor (Volts) y  $C$  capacitancia (en Faraday). Cuando se aplica un potencial a través de un capacitor, la carga es acumulada en las placas del metal hasta que  $q$  satisface la ecuación 3.12. Durante el proceso de carga una corriente puede fluir, la carga consiste de un exceso de  $e^-$  en una de las placas y una deficiencia de  $e^-$  en la otra.

La carga en la solución  $q^S$  y la carga en el metal  $q^m$  (+ ó - en la solución ó el metal) depende del potencial en la interfase y de la composición de la solución. Sin embargo para cualquier tiempo  $q^m = -q^S$ . La corriente en un metal  $q^m$  representa un exceso ó deficiencia de  $e^-$  y reside en una capa delgada ( $< 0.1 \text{ \AA}$ ) sobre la superficie del metal. La carga en la solución  $q^S$  es provocada por un exceso de cationes ó aniones en la cercanía de la superficie del electrodo, frecuentemente ambas cargas se dividen por el área del electrodo y son expresadas como densidad de carga,  $\mu C/cm^2$ . La orientación completa de las especies y de los dipolos para la interfase metal solución es llamada doble capa eléctrica, la interfase electrodo solución es caracterizada por la capacitancia de la doble capa,  $C_d$  en un rango de 10 a 40  $\mu C/cm^2$ .

### 3.4.2 La doble capa electroquímica.

El modelo presente es, en lo fundamental, el modelo propuesto por Stern en 1924, con algunas modificaciones<sup>30</sup>.

Supóngase que el electrodo metálico tiene un exceso de cargas,  $q^m$ , ya sean de signo positivo o negativo. Para compensar electrónicamente dicho exceso, se forman 3 zonas iónicas en la solución (fig 3.3).

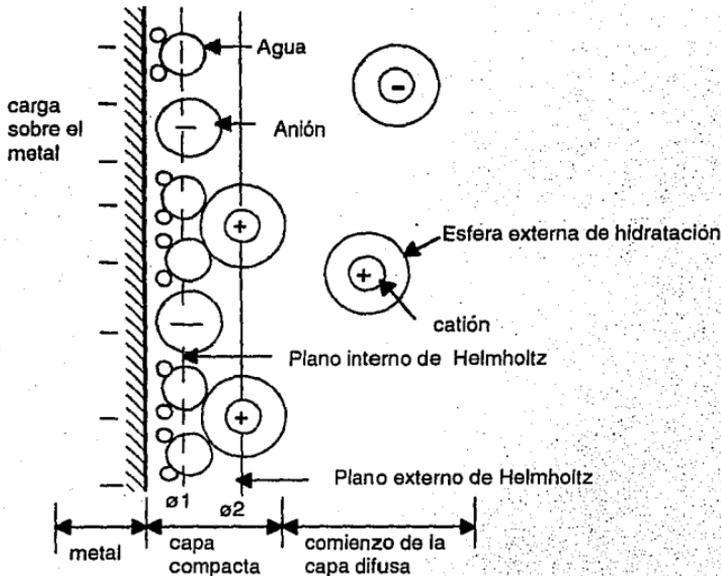


Fig 3.3. La doble capa eléctrica en las soluciones acuosas. Se supone que los espacios entre los iones están ocupados por moléculas de agua, algunas de las cuales se muestran en la figura. La configuración de las cargas varía con los potenciales del electrodo.

Una capa de iones, que en realidad tocan la superficie del electrodo, se define el plano de mayor aproximación, que pasa por el centro de dichos iones, llamado plano interior de Helmholtz, IHP.

La siguiente capa de iones es definida como el plano exterior de Helmholtz, OHP. Este es el plano donde se encuentra la mayoría de los cationes y algunos aniones. Finalmente, existe una capa difusa de cargas mixtas que se extiende dentro del seno de la solución. La suma de todas las cargas en las tres capas de la solución,  $q^S$ , debe ser igual y de signo opuesto a la carga en el metal,  $q^m$ . El IHP y el OHP juntos, constituyen la capa compacta de cargas. La misma está sujeta con fuerza por el electrodo y puede sobrevivir aun cuando se saque al electrodo de la solución.

La región IHP contiene en su mayoría moléculas de solvente. Algunos iones, especialmente si no se hallan fuertemente solvatados y bajo condiciones apropiadas de potencial, pueden desplazar moléculas de los solventes y penetrar el IHP como iones específicamente adsorbidos. En la mayoría de los casos, se trata de iones, pero a veces pueden ser cationes y hasta pares de iones. La fuerza que los retiene depende de la naturaleza del ion, así como del potencial. Por el contrario, los iones de la capa siguiente, el OHP, conservan sus esferas de solvatación y actúan recíproca y electrostáticamente con las demás especies cargadas, y dentro del plano del electrodo.

La capacitancia de la doble capa consiste en la combinación de la capacitancia de la capa compacta en serie con la de la capa difusa. De las dos, la capa difusa depende de la cantidad de soluto y cambia notablemente en su espesor con la concentración.

### 3.4.3 Capacitancia de la doble capa y corriente de carga en mediciones electroquímicas.

En sistemas electroquímicos aplicando una perturbación eléctrica y observando el cambio en las características del sistema. Se debe considerar el comportamiento del sistema del electrodo ideal polarizable (es un electrodo que no transfiere carga a través de la interfase metal solución, no le afecta el potencial exterior impuesto en un rango de voltaje) simbolizado por una celda  $Hg/K^+Cl^-/SCE$  (fig 3.4) puede representarse como un circuito eléctrico equivalente, donde  $R_s$  es la resistencia de la solución y  $C_d$  significa la capacitancia de la doble capa, para la interfase  $Hg/K^+, Cl^-$ .

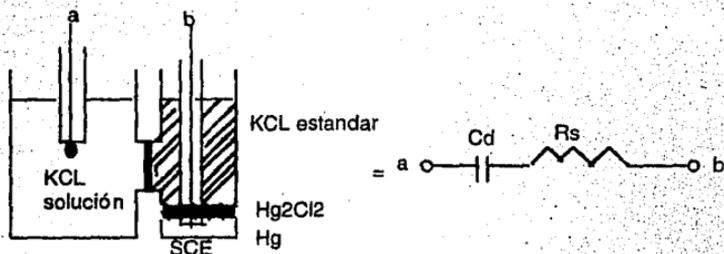


Fig 3.4. Celda con 2 electrodos: electrodo de gota de mercurio idealmente polarizable y SCE; así como su representación en términos de un circuito elemental.

Existen diferentes tipos de perturbaciones: voltaje, corriente y voltaje de rampa (barrido de potencial).

#### a) Paso de voltaje.

Los resultados del paso de voltaje en un electrodo idealmente polarizable son representados por un circuito RC (Fig 3.5)

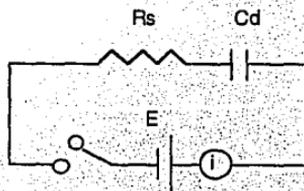


Fig 3.5 Paso de potencial para un circuito RC.

El comportamiento de la corriente  $i$ , a un tiempo  $t$ , cuando se aplica un potencial de magnitud  $E$ , es.

$$i = \frac{E}{R_s} e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \quad (3.13)$$

Esta ecuación se deriva de la ecuación general para una carga  $q$ , de un capacitor como una función de el voltaje a través de este,  $E_c$ :

$$q = C_d E_c \quad (3.14)$$

Para cualquier tiempo la suma de los voltajes a través del resistor y del capacitor debería ser igual al voltaje aplicado:

$$E = E_a + E_c = iR_s + \frac{q}{C_d} \quad (3.15)$$

Rearreglando la ecuación y considerando que  $i = dq/dt$ , se obtiene:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{q}{R_s C_d} + \frac{E}{R_s} \quad (3.16)$$

Si consideramos que el capacitor esta inicialmente descargado ( $q=0$  para  $t=0$ ).

$$q = EC_d \left[ \left( 1 - e^{-\frac{t}{R_s C_d}} \right) \right] \quad (3.17)$$

### b) Voltaje aplicado en rampa (o barrido de potencial)

Un voltaje en rampa (o barrido de potencial), es un potencial que se incrementa linealmente con el tiempo para un valor inicial de potencial  $E_i$ , a una velocidad de barrido  $v$  (Volts/seg); esta técnica se conoce como voltametría cíclica.

$$E = E_i + vt \quad (3.18)$$

Si el barrido de potencial es aplicado al circuito  $R_s C_d$ , la ecuación 3.15 se utiliza.

$$E_c + v t = R_s \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_d} \quad (3.19)$$

Para  $q=0$  a un tiempo  $t=0$

$$i = v C_d + \left[ \left( \frac{E_c}{R_s} - v C_d \right) \exp \left( \frac{-t}{R_s C_d} \right) \right] \quad (3.20)$$

La ecuación 3.20 contiene una parte transitoria (contenida dentro del paréntesis), la cual desaparece con una constante de tiempo,  $R_s C_d$ , y produce una corriente de estado constante,  $v C_d$ , (fig 3.6)

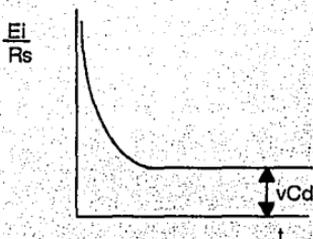


Fig 3.6. Comportamiento  $i-t$  para un barrido de potencial lineal aplicado a un circuito RC

Si  $R_s C_d$  es pequeña y la  $v$  es constante, la corriente instantánea puede ser usada para medir  $C_d$  como una función de potencial por lo tanto la ecuación 3.20 se simplifica:

$$i = v C_d \quad (3.20a)$$

Si se grafica corriente vs.  $v$  la pendiente obtenida será la capacitancia de la doble capa.

Si el barrido de potencial lineal cuya velocidad de barrido cambia de  $v$  a  $-v$  a cualquier potencial  $E$ , es aplicado a un circuito  $R_s C_d$ , entonces la corriente cambia de  $v C_d$  hacia adelante a  $-v C_d$  de

reversa. El resultado para un tiempo constante pequeño, y para  $C_d$  constante a un  $E$ , es mostrado en la fig 3.7.

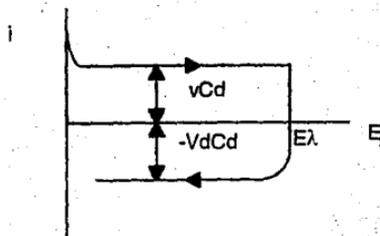


Fig 3.7. Grafica de  $i$ - $E$  para un barrido cíclico aplicado a un circuito RC.

A partir de esta figura es posible determinar el valor de  $C_d$ , de la pendiente obtenida al graficar las densidades de corriente capacitivas contra la velocidad de barrido (3.20 a).

### 3.5. Cinética electroquímica.

La esencia de una reacción electroquímica es la transferencia de electrones en la interfase ya sea del metal a la solución o viceversa.

La cinética electroquímica es el estudio de la velocidad de transferencia de electrones bajo la diferencia de potencial entre el metal y la solución<sup>9</sup>.

#### 3.5.1 Velocidad de reacción en el electrodo.

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

$$V = \frac{i}{nF} = \frac{dN}{dt} \quad (3.21)$$

### 3.5.2. Ecuación de Butler-Volmer.

Las reacciones en el electrodo son heterogéneas: la transferencia de carga toma lugar en la interfase electrodo solución; la especie electroactiva debe llegar a la interfase y el producto de reacción ser removido.

Para llevar a cabo la deducción de la ecuación de Butler-Volmer para la transferencia de un electrón consideraremos 2 aspectos: la velocidad de la reacción de transferencia de carga bajo la acción de campo nulo, y la velocidad de una reacción de transferencia de carga bajo la influencia de un campo eléctrico. Posteriormente se obtiene la ecuación de Butler-Volmer para reacciones en multietapas<sup>6</sup>.

#### 3.5.2.1 Velocidad de reacción de transferencia de carga bajo la acción de campo nulo: constante de velocidad química.

En el momento de la inmersión de un metal en una solución éste es eléctricamente neutro y la interfase también. Considerando que sea posible una reacción simple de reducción, es decir:



El criterio inicial para que exista un equilibrio a través de una interfase es la igualdad de los potenciales electroquímicos de las especies que puedan pasar a través de la misma.

El movimiento de carga debe producirse a través de la interfase, el avance de la carga que se desplaza se puede representar en un gráfico especificando los valores alcanzados por  $X_1$  y  $X_2$  en el momento (fig 3.8).

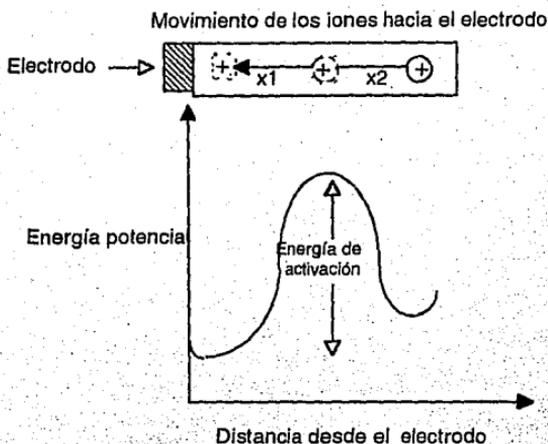


Fig 3.8 Construcción de un perfil energía potencial-distancia, teniendo en cuenta los cambios de energía potencial producidos variando  $X_1$  y  $X_2$ .

De acuerdo a la figura 3.8, el ion  $A^+$  debe recibir determinada energía de activación antes de que pueda realizarse la reacción de transferencia de carga.

La frecuencia con que el ion consigue salvar la barrera de energía que se opone a su difusión resulta ser<sup>6</sup>:

$$\vec{k} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{*}/RT} \quad (3.23)$$

Otra expresión análoga para establecer la frecuencia con que un ion puede superar la barrera de energía de activación en la transferencia de carga es al multiplicar esta frecuencia de saltos por la concentración  $C_{A^+}$ , de acuerdo a esto se obtiene la velocidad de la reacción de reducción ( $\vec{V}_c$ ) en condiciones de campo eléctrico nulo.

$$\vec{V}_c = \frac{kT}{h} c_{A^+} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \quad (3.24)$$

Siendo  $k$  la constante de Boltzman,  $h$  la constante de Planck,  $T$  es la temperatura en K,  $\Delta G_c^\ddagger$  la energía de activación de Gibbs estándar de la reacción y  $\vec{V}_c$  la velocidad de reacción de la reducción a campo cero.

La ecuación (3.24) se puede separar en una porción independiente de la concentración  $\vec{k}_c$  y en un término que contiene  $c_{A^+}$ .

$$\vec{V}_c = \vec{k}_c c_{A^+} \quad (3.25)$$

donde:

$$\vec{k}_c = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \quad (3.26)$$

Mientras que para la oxidación se tiene:

$$\overleftarrow{V}_c = \overleftarrow{k}_c c_{D^+} \quad (3.27)$$

$$\overleftarrow{k}_c = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_c^\ddagger / RT} \quad (3.28)$$

### 3.5.2.2 Velocidad de reacción bajo la influencia de un campo eléctrico.

Al ocurrir la transferencia de carga ambos lados de la interfase se cargan eléctricamente creando la separación de cargas en la interfase del campo eléctrico.

El ion positivo para vencer la barrera de energía potencial debe realizar un trabajo eléctrico el cual está dado por el producto de la carga, y la diferencia de potencial a través de la que pasa el ion,  $\Delta\phi$ .

Suponiendo que la diferencia de potencial a través de la que se mueve el ion por  $\frac{1}{2} \Delta\phi$  se expresa como  $\beta\Delta\phi$ , donde  $1 < \beta < 0$ , donde  $\beta$  es el factor de simetría.

La contribución eléctrica a la energía libre de activación es  $+\beta_e F \Delta\phi$ .

Por lo tanto, la energía libre total de activación para la reducción es:

$$\vec{\Delta G}^{\circ*} = \vec{\Delta G}_e^{\circ*} + \beta_e F \Delta\phi \quad (3.29)$$

La velocidad de la reacción de reducción bajo la acción de un campo eléctrico se puede expresar como  $\vec{V}_e$ , donde el subíndice e es la velocidad bajo la acción de un campo eléctrico.

$$\vec{V}_e = \vec{K}_{cC_{A^+}} + e^{-\beta_e F \Delta\phi / RT} \quad (3.30)$$

Si se multiplica la velocidad por la carga mol de cargas positivas, se obtiene la densidad de corriente de reducción.

$$\vec{i} = F \cdot \vec{V}_e \quad (3.31)$$

$V_e$  (moles  $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$  coulombs);  $F = (\text{coulomb mol}^{-1} \text{ampere seg})$  e  $i = \text{ampere} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La velocidad de reacción para la oxidación se expresa por:

$$\vec{V}_e = \vec{K}_c C_D e^{(1-\beta_a) F \Delta\phi / RT} \quad (3.32)$$

$$\vec{i} = F \vec{K}_c C_D e^{(1-\beta_a) F \Delta\phi / RT} \quad (3.33)$$

Ha de existir cierto valor del campo o diferencia de potencial  $\Delta\phi$ , para que la oxidación y la reducción sean iguales:

$$\left| \vec{i} \right| = \left| \overleftarrow{i} \right| = i_0 \quad (3.34)$$

$i_0$  es la intensidad de corriente de intercambio de  $e^-$  en el equilibrio (o corriente de intercambio).

Al alcanzar la interfase un equilibrio, existirá una diferencia de potencial característica  $\Delta\phi_e$ ; y la reacción de reducción y oxidación se producen a la misma velocidad.

Las corrientes de equilibrio para la reducción y la oxidación son una medida cuantitativa de la velocidad de la reacción que se produce en la interfase cuando se alcanza el equilibrio. Expresan en función de magnitudes numéricas, la velocidad del tránsito de electrones en ambos sentidos entre el electrodo y las partículas del electrolito.

La ecuación (3.34) se puede representar mediante un mismo término al cual se le denomina densidad de corriente de intercambio en el equilibrio,  $i_0$ , refleja las propiedades cinéticas de los sistemas.

$$i_0 = \vec{i} = F \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\beta F \Delta\phi_e / RT} = \overleftarrow{i} = F \overleftarrow{K}_c C_D e^{(1-\beta) F \Delta\phi_e / RT} \quad (3.35)$$

La densidad de corriente en condiciones que no son de equilibrio es:

$$i = \overleftarrow{i} - \vec{i} \quad (3.36)$$

Por lo tanto en condiciones que no son de equilibrio, se tiene la siguiente expresión.

$$i = \overleftarrow{i} - \vec{i} = F \overleftarrow{K}_c C_D e^{(1-\beta_a) \Delta\phi F / RT} - F \vec{K}_c C_{A^+} e^{-\beta_c \Delta\phi F / RT} \quad (3.37)$$

La diferencia de  $\Delta\phi$  y  $\Delta\phi_e$  es conocida como sobrepotencial  $\eta$  y

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e \quad (3.37 a)$$

Se puede escribir una densidad de corriente neta (ver ecuación 3.36) como:

$$i = \left\{ F K_c C_D e^{(1-\beta)F\Delta\phi_e/RT} \right\} e^{(1-\beta)F\eta/RT} - \left\{ F K_c C_{A^+} e^{-\beta F\Delta\phi_e/RT} \right\} e^{-\beta\eta F/RT} \quad (3.38)$$

Los términos entre corchetes son expresiones para la densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ . Una forma conveniente de escribir la ecuación (3.38) es:

$$i = i_0 \left[ e^{(1-\beta)\eta F/RT} - e^{-\beta\eta F/RT} \right] \quad (3.39)$$

La cual se denomina ecuación de Butler-Volmer. Esta ecuación representa el modo como varía la densidad de corriente a través de una interfaz metal-disolución, en función de  $\eta$ .

### 3.5.2.3 Aproximación de la ecuación de Butler-Volmer

La ecuación de Butler-Volmer tiene 2 casos límites, el primero es cuando el sobrepotencial es numéricamente grande o sea la aproximación de campo alto (fig 3.9) y el segundo caso cuando el sobrepotencial es pequeño o aproximación de campo bajo.

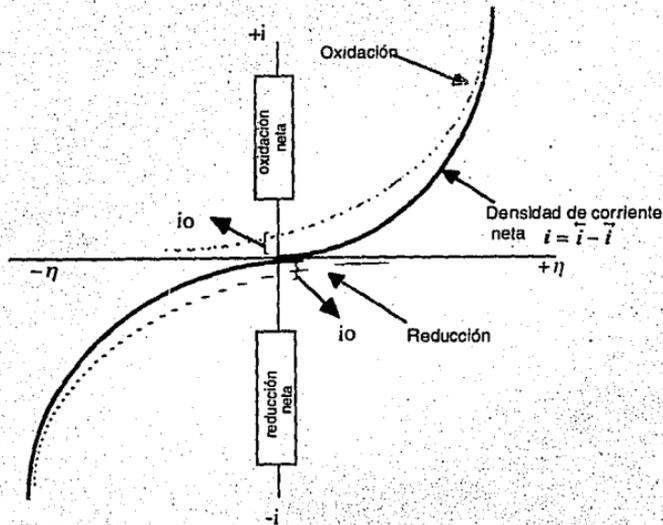


Fig 3.9 Representación de la densidad de corriente de reducción y de oxidación y aproximación a la ecuación de Butler-Volmer y a la aproximación de alto campo cuando  $\eta$  se hace pequeña.

Cuando  $\eta$  es bastante grande, mayor que 0.1 V, se puede despreciar uno de los términos exponenciales dependiendo del signo de  $\eta$ .

Si  $\eta$  es positivo, se desprecia el segundo término y la densidad de corriente neta corresponde a una corriente de oxidación (corriente anódica).

$$i = i_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT} \quad (3.40)$$

$$\log i_{ox} = \log i_0 + (1-\beta)F\eta/RT \quad (3.41)$$

Si  $\eta$  es negativo, se desprecia el primer término y tenemos una corriente neta catódica o de reducción.

$$i = i_0 e^{[-\beta F \eta / RT]} \quad (3.42)$$

$$\log i_{red} = \log i_0 - \beta F \eta / RT \quad (3.43)$$

Las ecuaciones (3.41) y (3.43) se conocen como ecuaciones de Tafel.

La aproximación a campo bajo. Cuando  $\eta < 0.1V$ , los términos en la ecuación de Butler-Volmer, se desarrollan en forma de series, obteniéndose:

$$i = i_0 [1 + (1 - \beta) F \eta / RT \dots - 1 + \beta F \eta / RT + \dots] \quad (3.44)$$

simplificando se tiene

$$i = i_0 F \eta / RT \quad (3.45)$$

esta ecuación se puede expresar en términos de una resistencia conocida como Resistencia de Transferencia de Carga  $R_{tc}$ .

### 3.5.3. Reacciones en multietapas.

El análisis de las reacciones electroquímicas se ha restringido a una etapa y a la transferencia de carga de un electrón. En la práctica, sin embargo, pocas reacciones consisten solamente de una etapa.

Considerando un caso más general de una reacción<sup>22</sup>:



La forma generalizada de la ecuación de Butler-Volmer se expresa:

$$i = i_0 \left\{ e^{(\alpha_{ox} n_{ox} F \eta / RT)} - e^{-\alpha_{red} n_{red} F \eta / RT} \right\} \quad (3.47)$$

Está ecuación es fundamental para el estudio de la cinética electroquímica en el que la transferencia de electrones o el proceso de activación es el que controla la reacción de interés

El término  $\alpha_{ox}$  se denomina coeficiente de transferencia de carga anódica,  $\alpha_{red}$  coeficiente de transferencia de carga catódica, el valor de alfa varía entre 0 y 1, normalmente tiene un valor cercano a 0.5. El coeficiente de transferencia de carga representa la fracción del campo eléctrico utilizado en el proceso de transferencia de carga para la etapa limitante.

### 3.5.3.1 Aproximación de la ecuación generalizada de Butler-Volmer.

En la aproximación de alto campo si  $\eta$  es positivo

$$i = i_0 e^{[\alpha_{ox} n_{ox} F \eta / RT]} \quad (3.48)$$

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha_{ox} n_{ox} \eta F}{2.3 RT} \quad (3.49)$$

y si  $\eta$  es negativo

$$i = i_0 e^{[-\alpha_{red} n_{red} F \eta / RT]} \quad (3.50)$$

$$\log i = \log i_0 - \frac{\alpha_{red} n_{red} F \eta}{2.3 RT} \quad (3.51)$$

Las ecuaciones (3.49) y (3.51) se conocen como ecuaciones de Tafel y permiten determinar de la pendiente de la gráfica  $\log i$  vs  $\eta$ , el valor del coeficiente de transferencia de carga y del intercepto la corriente de intercambio. Otra forma de representar la ecuación de Tafel es:

$$\eta = a \pm b \log i \quad (3.52)$$

donde  $a$  es la constante relacionada con  $i_0$  y  $b$  es la pendiente de Tafel, que es uno de los parámetros indicativos del mecanismo de reacción donde  $b$  y  $a$  catódico se calculan de la siguiente manera:

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha_{red} n_{red} F} \quad (3.53)$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha_{red} n_{red} F} \log i_0 \quad (3.54)$$

En la fig (3.10) se muestran las pendientes de Tafel de las curvas anódicas y catódicas del comportamiento corriente sobrepotencial de un sistema arbitrario.

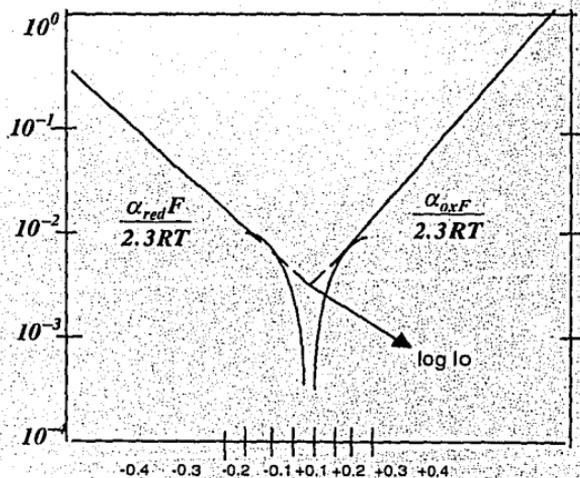


Fig 3.10. Pendiente de Tafel anódica y catódica.

### 3.6. Transporte de materia.

El transporte de materia en una reacción electroquímica consiste en el paso de especies reaccionantes hacia el electrodo y de productos de reacción hacia el seno de la disolución.

En general en sistemas electroquímicos se consideran 3 formas de transporte de materia.

#### a) Migración.

La migración es el movimiento de las especies cargadas debido a una diferencia de potencial eléctrico en la celda, y es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrólito.

Al ser las fuerzas conductoras de la migración de tipo puramente electrostáticas, las cargas se transportan por cualquier especie iónica en solución. Si el experimento electroquímico se realiza con un exceso de electrólito soporte (inerte), las cargas se transportan por estas especies iónicas y solamente una pequeña cantidad de las especies electroactivas se transportarán por migración, pues los números de transporte de los iones electroactivos son pequeños. Para reducir el fenómeno de migración de estas especies es conveniente utilizar una concentración de electrólito soporte entre diez y cien veces mayor al de las especies electroactivas para reducir el fenómeno de migración de estas especies<sup>27</sup>.

#### b) Difusión.

La difusión es el movimiento de las especies debido a la diferencia de concentración en la solución y ocurre siempre que exista un cambio electroquímico en la interfase electrodo-solución.

La difusión es la única forma de transporte de materia que es analizada en una solución no agitada y con un exceso de electrólito soporte. En este caso se toma en cuenta el modelo más sencillo que es la difusión lineal a una superficie plana de dimensiones infinitas y

donde la variación de la concentración se presenta perpendicular al electrodo.

La ecuación de flujo de cualquier especie  $i$  hacia el electrodo está expresada por la primera ley de Fick:

$$j(x,t) = -D_i \frac{\partial}{\partial x} C_i(x,t) \quad (3.55)$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión de la especie  $i$ -ésima, con un valor aproximado de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  para soluciones acuosas. Los cambios de concentración debido a la difusión, de la misma especie electroactiva con el tiempo y en un elemento de volumen, se encuentra descrita por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x,t) \quad (3.56)$$

### c) Convección

Cuando la temperatura, la presión o la densidad no es la misma en todos los puntos de la disolución o existe alguna fuerza mecánica, se origina un movimiento del líquido que se denomina convección. La convección se puede eliminar operando a temperatura constante, en disoluciones de densidad uniforme y no agitadas. A veces, sin embargo, es conveniente mantener un grado de convección constante que determina un estado estacionario.

En el transporte por difusión convectiva se debe tener en cuenta la convección de la disolución además de la difusión. Una de las técnicas en que el transporte al electrodo se produce por difusión convectiva es en el electrodo de disco rotatorio.

#### 3.6.1 Procesos estacionarios.

El paso de corriente en la interfase da lugar a variaciones de la concentración de las especies reaccionantes en la zona del electrodo, originando un gradiente de concentración, que se mantiene

dinámicamente entre el electrodo y el seno de la disolución. Este gradiente provoca la difusión de las especies que toman parte en la reacción de transferencia de carga. De esta forma, la reacción equivale a un flujo de materia hacia o desde el electrodo según se considere la especie reaccionante o el producto de reacción, respectivamente.

El transporte de especies y la transferencia de carga representan la reacción electroquímica global. Cuando las especies que alcanzan el electrodo se consumen en la etapa de transferencia de carga las especies formadas en dicha etapa abandonan la zona del electrodo a medida que se van produciendo, las concentraciones de estas especies junto al electrodo son constantes con el tiempo, y el sistema está en estado estacionario<sup>9</sup>.

### 3.6.2 Modelo de la capa de difusión.

La figura 3.11 muestra la interfase sólido/electrolito en la reacción electroquímica de una especie activa de concentración  $C^0$  en una solución sin agitación.

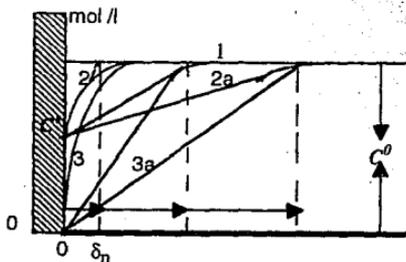


Fig 3.11 Distribución de la concentración en la superficie del electrodo en una reacción electroquímica de una especie activa de concentración  $C^0$ .

En la figura 3.11 se puede apreciar lo siguiente: Sin flujo de corriente (curva 1) la concentración en el seno de la solución es igual a la de la superficie del electrodo. La concentración en la superficie del

electrodo (curva 2) disminuye hasta un valor  $C^s$  (empobrecimiento de la especie en la superficie) cuando se aplica un sobrepotencial, y la aparición de una corriente faradaica. El perfil de concentración, se limita en la proximidad del electrodo sobre un espacio de espesor  $\delta_n$  (capa de difusión de Nernst). Este perfil crece con el tiempo en el seno de la solución hasta que una situación estacionaria se establece, (curva 3) y la capa de difusión llega a ser constante. Si uno aplica un sobrepotencial elevado, la concentración de la especie en la superficie del electrodo llega a un valor de cero en razón de una gran corriente faradaica (curva 3).

Si las especies redox se encuentran fuera de la capa de difusión, la transferencia de masa se realiza mediante convección, mientras que en la región de la película de difusión de Nernst el transporte está controlado por la difusión, ya que allí las partículas están bajo un gradiente de concentración.

La velocidad de reacción electroquímica depende del flujo de materia junto al electrodo, si en la reacción intervienen  $n$  electrones, de acuerdo a la ecuación (3.55), la densidad de corriente viene dada por

$$i = nFD(\delta C / \delta X) = nFD(C^o - C^s / \delta_n) \quad (3.57)$$

$C^o$  = concentración en el seno de la solución y  $C^s$  concentración junto al electrodo,  $\delta_n$  es el espesor de la capa de difusión de Nernst.

Cuando la concentración de especies electroactivas junto al electrodo toma el valor cero, la corriente alcanza su valor máximo, entonces:

$$i_d = nFDC^o / \delta_n \quad (3.58)$$

Siendo  $i_d$  la corriente límite de difusión; bajo estas condiciones los procesos de transferencia de carga son muy grandes, este es el valor máximo que puede tener la densidad de corriente límite, de modo que si se sigue aumentando el potencial la corriente permanece constante.

La combinación de la ecuación (3.57) y (3.58) expresa la relación de las concentraciones con las corrientes.

$$\frac{C^s}{C^o} = 1 - \frac{i}{i_d} \quad (3.59)$$

Al agitar la solución electrolítica, se establece una distribución de concentración estacionaria.

### 3.6.3 Electrodo disco rotatorio.

El electrodo de disco rotatorio es un método hidrodinámico y es uno de los dispositivos electroquímicos más útiles especialmente para el estudio de la cinética y los mecanismos de las reacciones de electrodo con un control total por transporte de masa.

Este electrodo es relativamente sencillo de construir y consiste en un disco del material a estudiar, encapsulado en un material aislante (por ejemplo Pt rodeado de teflón, resina epóxica u otro material plástico) como se muestra en la figura 3.12.

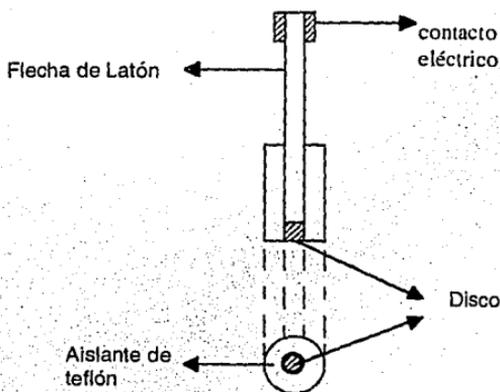


Fig 3.12 Electrodo disco rotatorio.

La técnica consiste en observar el comportamiento i-E a las diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. A nivel experimental se utilizan velocidades de rotación que van de 100 a

2000 rpm, los cuales se expresan en terminos de velocidad angular ( $\text{rad s}^{-1}$ ).

Al girar el disco, la disolución próxima al mismo adquiere su movimiento de rotación. Bajo esta acción el líquido es desplazado desde el centro del disco hacia afuera, lo que origina un flujo de disolución a lo largo del eje de rotación hacia la superficie del disco para remplazar el líquido expulsado.

La figura 3.13 representa gráficamente la forma de las líneas de flujo típicas para el electrodo disco rotatorio bajo condiciones de flujo laminar, en el cual el líquido se mueve por capas paralelas. En realidad, siempre habrá una cierta cantidad de turbulencia, causada por la rugosidad de la superficie, las burbujas de gas, etc, pero dichas perturbaciones locales duran poco y tienden a desaparecer, de manera que el flujo laminar se restablece rápidamente.

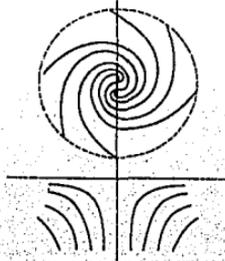


Fig 3.13 Representación de las líneas de flujo para un electrodo disco rotatorio.

El grado de turbulencia está descrito por el número de Reynolds,  $Re$ , dado para el disco rotatorio por  $Re=r^2(\omega/\nu)$  en donde  $r$  es la distancia desde el eje de rotación. Un valor pequeño indica flujo laminar. Para  $Re>10000$ , el flujo es parcialmente turbulento y a valores más allá de aproximadamente  $5 \times 10^5$  es completamente turbulento.

La velocidad de la difusión convectiva al disco, depende de la velocidad de rotación del disco y el espesor de la película de difusión decrece con el aumento de la velocidad de rotación.

La expresión matemática que describe este comportamiento es

$$\delta_n = 1.62 \nu^{1/6} D^{1/3} \omega^{-1/2} \quad (3.60)$$

donde  $\nu$  ( $0.01 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  para<sup>32</sup> el  $\text{O}_2$ ) es la viscosidad cinemática,  $\omega$  ( $\text{rad seg}^{-1}$ ) es la velocidad angular de rotación, y  $D$  es el coeficiente de difusión  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $1.4(10^{-5}) \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  para<sup>32</sup> el  $\text{O}_2$ ). Esta fórmula indica que el espesor de la capa de Nerst o capa de difusión varía con  $\omega^{-1/2}$  y se vuelve casi infinita en ausencia de la rotación ( $\omega=0$ ). El transporte a distancias menores de  $\delta_n$ , es principalmente sólo por difusión, mientras que más allá de  $\delta_n$  domina la convección. El espesor de la capa de difusión alcanza un valor de algunos micrones.

Al sustituir la ecuación (3.60) en la (3.58) se obtiene la ecuación de Levich ( $\text{CO}_2$  concentración de oxígeno  $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ).

$$i_d = 0.62 n F C^\circ \nu^{-1/6} A D^{2/3} \omega^{1/2} \quad (3.61)$$

A veces la corriente límite de difusión se expresa en la forma simplificada.

$$i_d = B \omega^{1/2} \quad (3.62)$$

donde

$$B = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/3} C^\circ \quad (3.63)$$

El comportamiento de  $i$ - $E$  para el electrodo disco rotatorio se muestra en la figura 3.14 a, la parte ascendente de la curva está controlada por la transferencia de carga y el transporte de materia.

La figura 3.14 b muestra gráficamente la ecuación de Levich. En la región de potencial de la corriente límite, se observa un incremento lineal  $i_d$  con la raíz cuadrada de la velocidad angular. El comportamiento lineal pasando por el origen, es una aseveración que la corriente está controlada por el transporte de masa.

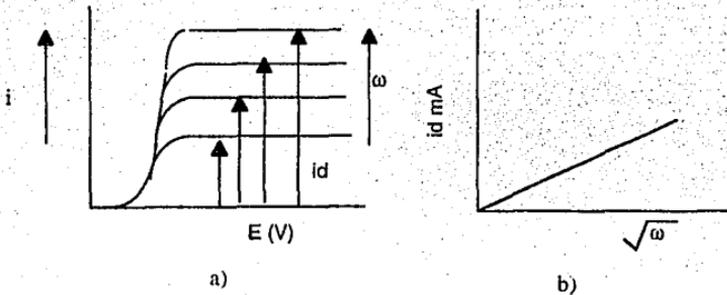


Figura 3.14. Corriente de difusión a) en función del potencial aplicado b) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular.

Los parámetros cinéticos se determinan a partir de las corrientes cinéticas, corrigiendo de la corriente total, la aportación debida al transporte de masa. La zona de corriente desde el potencial de equilibrio hasta antes de llegar a los valores límite se considera que esta bajo control mixto (fig 3.14 a), es decir, que existen aportaciones cinéticas y de transporte de masa. La corriente a cualquier potencial en esta región esta expresada como<sup>28</sup>:

$$-I = nF\vec{K}C^s \quad (3.64)$$

siendo  $C^s$  la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo. En la película de difusión.

$$-I = nFK_m(C^o - C^s) \quad (3.65)$$

siendo  $K_m$  el coeficiente de transporte de masa e igual a  $D/\delta$ .

Igualando las ecuaciones (3.64) y (3.65) se obtiene:

$$C^s = \frac{K_m C^o}{K + K_m} \quad (3.66)$$

Sustituyendo la ecuación (3.66) en (3.64) y sacandole inversa se llega a la ecuación

$$-\frac{I}{I} = \frac{\vec{K} + K_m}{nF\vec{K}K_mC} = \frac{\vec{K}}{nF\vec{K}K_m} + \frac{K_m}{nF\vec{K}K_mC} \quad (3.67)$$

$$-\frac{I}{I} = \frac{I}{nFK_mC} + \frac{I}{nFKC} \quad (3.68)$$

Sustituyendo  $K_m$  por su valor y  $\delta_n$  de la ecuación (3.60) se obtiene

$$-\frac{I}{I} = \frac{I}{nFKC} + \frac{I}{0.62nFcD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (3.69)$$

La expresión (3.69) describe el flujo para el electrodo disco rotatorio cuya superficie es el sitio de una reacción de primer orden<sup>24</sup>. La ecuación 3.69 también se puede representar:

$$-\frac{I}{I} = \frac{I}{i_K} + \frac{I}{I_d} \quad (3.70)$$

donde  $i_K$  representa la densidad de corriente de transferencia de carga catódica e  $i_d$  la corriente límite difusional cuya aportación es por transporte de masa.

En el caso de un electrodo disco rotatorio, sustituyendo la corriente límite por la ecuación (3.62) resulta

$$\frac{I}{I} = \frac{I}{i_K} + \frac{I}{B\omega^{1/2}} \quad (3.71)$$

Según esta ecuación por representación gráfica de los valores de  $I/I$  en función de  $I/\omega^{1/2}$  se obtiene una línea recta, que extrapolada a  $I/\omega^{1/2}=0$  permite calcular gráficamente la corriente de transferencia de carga, a un potencial determinado (fig 3.15).

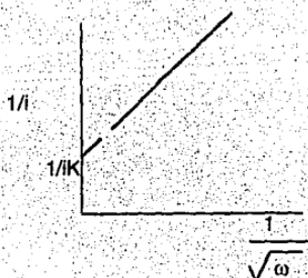


Fig 3.15  $1/i$  en función de  $\frac{1}{\sqrt{\omega}}$  a un potencial dado E.

### 3.7. Orden de reacción.

La cinética para una polarización (sobrepotencial constante) para un electrodo sigue la ecuación<sup>7</sup>:

$$i = -K[A]_s^m \quad (3.72)$$

donde  $i$  es la corriente de reducción,  $K$  es la constante de velocidad,  $m$  el orden de reacción,  $[A]_s$  es la concentración de la especie en la superficie del electrodo, en este caso  $[O_2]$ . Cuando la transferencia de masa controla el proceso de transferencia de carga, entonces la siguiente relación es válida.

$$\frac{[A]_s}{[A]} = \frac{i_d - i}{i_d} \quad (3.73)$$

sustituyendo el valor de  $[A]_s$  de la ecuación 3.73 en 3.72:

$$i = K[A]^m \left[ \frac{i_d - i}{i_d} \right]^m \quad (3.74)$$

De acuerdo a la ecuación (3.74) a las diferentes velocidades de rotación y para un potencial del electrodo de una grafica de  $\log i$  vs

$\log \left[ \frac{i_d - i}{i} \right]$ , es posible obtener el orden de reacción  $m$ , el cual es dado por el valor de la pendiente.

$$\log i = \log K[A]^m + m \log \left[ \frac{i_d - i}{i_d} \right] \quad (3.74a)$$

### 3.8. Sobreposición de transferencia de carga y difusión.

Considerando la transferencia de electrones y teniendo en cuenta que

$$C_{A^+} = C_{A^+}^0 \quad \text{y} \quad C_D = C_D^0 \quad (3.75)$$

al sustituir esta ecuación en la (3.35) y al dividir el resultado obtenido entre la ecuación (3.35) obtenemos la siguiente expresión

$$i = i_0 \frac{C_D}{C_D^0} \exp \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} - \frac{C_{A^+}^0}{C_{A^+}} \exp -\frac{\beta F\eta}{RT} \quad (3.76)$$

Cuando hay sobreposición de transferencia de carga y de difusión las concentraciones están determinadas por la ecuación (3.59) por lo tanto.

$$\frac{C_D}{C_D^0} = 1 - \frac{i}{id_{ox}} \quad (3.77)$$

$$\frac{C_{A^+}^0}{C_{A^+}} = 1 - \frac{i}{id_{red}} \quad (3.78)$$

sustituyendo las ecuaciones (3.77) y (3.78) en la ecuación (3.76) y con la definición de  $\alpha_{ox}$  y  $\alpha_{red}$  tenemos

$$i = i_0 \left( 1 - \frac{i}{id_{ox}} \right) \exp \alpha_{ox} n_{ox} \frac{F\eta}{RT} - \left( 1 - \frac{i}{id_{red}} \right) \exp \frac{\alpha_{red} n_{red} F\eta}{RT} \quad (3.79)$$

### 3.8.1 Aproximación de la ecuación de Butler-Volmer con sobreposición de transferencia de carga y difusión.

En la aproximación de alto campo, la ecuación (3.79) se transforma en<sup>22</sup>:

si  $\eta$  es grande y positivo

$$i = i_0 \left( 1 - \frac{i}{i_{dox}} \right) e^{\frac{\alpha_{ox} n_{ox} F \cdot \eta}{RT}} \quad (3.80)$$

si  $\eta$  es grande y negativo,

$$i = i_0 \left( 1 - \frac{i}{i_{dred}} \right) e^{\frac{-\alpha_{red} n_{red} F \eta}{RT}} \quad (3.81)$$

ecuación que corresponde a una reacción catódica neta. Reescribiendo la ecuación anterior,

$$\frac{i \cdot i_{dred}}{i_{dred} - i} = i_0 e^{\frac{-\alpha_{red} n_{red} F \eta}{RT}} \quad (3.82)$$

el primer miembro se llama densidad de corriente corregida,  $i\#$ ,

$$i\# = \frac{i \cdot i_{dred}}{i_{dred} - i} \quad (3.83)$$

o sea

$$i\# = i_0 e^{\frac{-\alpha_{red} n_{red} F \eta}{RT}} \quad (3.84)$$

ecuación que tiene la misma forma que la ecuación general de Butler-Volmer para una reacción catódica, ecuación (3.47), siempre y cuando

la densidad de corriente,  $i$ , se corrija por densidad de corriente límite de reducción,  $i_{dred}$ .

### 3.9. Variación de los parámetros cinéticos con la temperatura.

En la literatura se reporta que el estudio de los parámetros cinéticos  $b$ ,  $\alpha$  y corriente de intercambio en función de la temperatura es de vital importancia en el análisis del funcionamiento en una celda de combustible<sup>23</sup>.

#### 3.9.1 Variación de la pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de electrones con la temperatura.

De acuerdo a la ecuación (3.53) la pendiente  $b$  es directamente proporcional a la temperatura y según algunos autores  $\alpha$  debe permanecer constante. También puede ocurrir que  $\alpha$  varíe con la temperatura y  $b$  se mantenga constante<sup>23,8</sup>.

La energía de activación de Gibbs para una reacción electroquímica está representada en la ecuación (3.29) expresando dicha ecuación en términos de  $\alpha$ , el término  $\Delta G^*$  puede variar con la entalpía y la entropía, desde un punto de vista electroquímico esto puede significar que el coeficiente de transferencia  $\alpha$  debe contener los términos de entropía y entalpía<sup>2,11</sup>.

$$\alpha = \alpha_H + T\alpha_s \quad (3.85)$$

#### 3.9.2 Energía de activación.

Uno de los principales objetivos en el presente trabajo es la determinación del cambio de la densidad de corriente en función de la temperatura, para determinar dichas corrientes es necesario calcular el potencial del electrodo de oxígeno reversible (Er) para cada temperatura.

La dependencia del Er con la temperatura está dado por las ecuaciones 3.85 y 3.86<sup>23, 8, 2</sup>.

$$\Delta G^\circ = -70650 - 8.0T \ln T + 92.82T \quad (3.86)$$

$$E_r = -\Delta G^\circ / nF \quad (3.87)$$

$\Delta G^\circ$  es la energía libre para producir agua y  $n$  es el número de electrones transferidos para producir 1 mol de  $H_2O$ . La variación del potencial reversible es medible y en algunos casos se encuentra en tablas estandares.

La energía de activación para la reacción de un electrodo es dada por la ecuación de Arrhenius<sup>14, 23</sup>.

$$E_a^\ddagger = 2.3R \left( \frac{\partial \log i}{\partial (1/T)} \right) \quad (3.88)$$

### 3.10. Reducción de oxígeno.

El oxígeno toma parte de una serie de procesos electroquímicos de interés teórico y con una extensa aplicación técnica, la mayoría de convertidores o almacenadores de energía utilizan oxígeno o aire como oxidante.

La reducción catódica de oxígeno es uno de los estudios más extensos en reacciones electroquímicas. La cinética y el mecanismo de reducción de oxígeno han sido investigados ampliamente, utilizando un gran rango de cátodos: Pt, Rh, Ir, MoRuSe, etc.; el mejor cátodo reportado en la literatura es el platino<sup>20</sup>.

El interés para el estudio de la reducción de oxígeno puede ser atribuido a su aplicación en celdas de combustible a baja temperatura, el impedimento para la comercialización de estas es debido al alto sobrepotencial para la reducción de oxígeno.

La cinética y el mecanismo de reducción de oxígeno son función de varios factores experimentales: el electrodo y el electrólito. La reducción de  $O_2$  en un electrólito ácido procede por 2 caminos:

1) Formación de  $H_2O$



2) Formación de  $H_2O_2$ .

Además la reducción de  $H_2O_2$ .



El intermediario de  $H_2O_2$  puede adsorberse en la superficie del electrodo, quedar en solución o provocar la formación de  $O_2$ .

La reacción completa para la reducción de  $O_2$  ocurre vía  $4e^-$ .

### 3.10.1 Mecanismo de la reducción de oxígeno propuesto por Damjanović.

Han sido propuestos un gran número de mecanismos para la reducción de oxígeno con un electrolito acuoso; el cual envuelve un largo número de reacciones intermedias y pasos de velocidad determinante.

La reducción de oxígeno es una reacción multielectrónica que incluye un número de pasos elementales y relaciona a la vez varios caminos paralelamente. En la fig. 3.16 se presenta el modelo de Damjanovic et al. para la reducción de oxígeno, dicho mecanismo es propuesto en base a mediciones experimentales usando la técnica de el electrodo disco anillo rotatorio<sup>20</sup>.

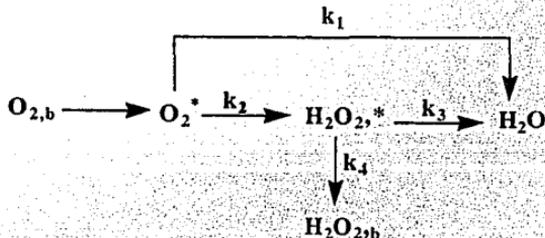


Figura. 3.16 Modelo propuesto por Damjanovic et al. para la reducción de oxígeno en un electrolito acuoso, \*: adsorbido en la superficie del electrodo; b: en el seno de la solución.

### 3.11. Celda de combustible $H_2/O_2$ en medio básico.

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico en el cual la energía de una reacción química se convierte directamente en energía eléctrica, desde un punto de vista físico consta de 2 electrodos separados por un electrólito, los electrodos actúan como catalizadores en la reacción de oxidación y reducción. El funcionamiento de la celda de combustible depende bastante de que se alcance el equilibrio en la superficie del electrodo, los electrodos empleados para una celda  $H_2/O_2$  son del tipo poroso, de esta forma se establece un buen contacto entre el gas, el electrodo y el electrólito 3 factores pueden controlar y limitar la reacción de un electrodo: la energía de activación para la reacción total, el transporte de combustible u oxidante y la caída ohmica (resistencia de la solución).

La figura 3.17 muestra el funcionamiento de una celda  $H_2/O_2$  <sup>31</sup>.

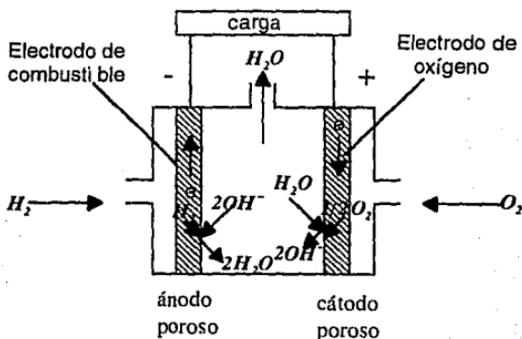
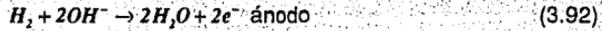


Fig 3.17 Celda de combustible  $H_2/O_2$  en un medio alcalino.

La reacción de oxidación y reducción ocurren espontáneamente como consecuencia de una diferencia de potencial entre los electrodos, cuando existe una carga externa entre los electrodos, la diferencia de potencial provoca la conducción de los  $e^-$  a través de la carga externa desarrollándose un trabajo útil<sup>26</sup>. El  $H_2$  suministrado desde el exterior se adsorbe sobre el electrodo poroso (ánodo) y reacciona con los  $OH^-$  y se liberan  $2e^-$ .



En el cátodo se reduce el oxígeno con incorporación de los  $e^-$  cedidos por el ánodo:



La reacción química global en una celda de combustible es:



## 4.0 PARTE EXPERIMENTAL.

### 4.1. Síntesis del $W_xRu_ySe_z$ .

El selenio (0.19 Mmol) metálico se hizo reaccionar con los carbonilos de tungsteno y rutenio:  $W(CO)_6$  y  $Ru_3(CO)_{12}$  utilizando cantidades estequiométricas para la obtención del compuesto  $W_xRu_ySe_z$  en Xileno<sup>3, 25</sup>. La reacción se efectuó de la siguiente forma: al xileno se le pasó un flujo de  $N_2$  con el fin de eliminar el oxígeno presente, posteriormente se le adicionó el selenio en polvo y se disolvió por calentamiento, agregando finalmente los carbonilos, la solución se mantuvo a reflujo durante 20 h siempre con corrientes de  $N_2$ . El precipitado se separó por filtración y se lavó con una solución concentrada de KOH en éter, para eliminar la materia orgánica.

En el medio de reacción se colocó un pequeño cilindro de carbón vítreo (fig 4.1) el cual se usó posteriormente como electrodo de trabajo, para determinar la energía de activación de la reducción de oxígeno<sup>4, 3</sup>.

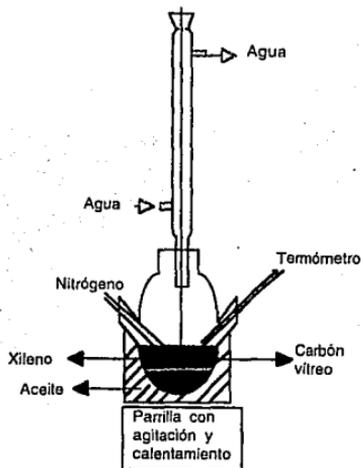


Fig. 4.1 Montaje experimental para la síntesis de  $W_xRu_ySe_z$

#### 4.1.1 Síntesis de $Ru_xSe_z, W_xSe_z$ .

Estos compuestos se sintetizaron en la forma descrita para  $W_xRu_ySe_z$ , pero utilizando en cada caso las cantidades estequiométricas para los compuestos:  $WSe_2$  y  $RuSe_2$ ; en estas síntesis también se colocó un carbón vítreo.

#### 4.2. Caracterización en composición por activación neutrónica.

El análisis por activación neutrónica, se realizó para los siguientes compuestos:  $W_xRu_ySe_z$ ,  $Ru_xSe_z$ , y  $W_xSe_z$ , utilizando el método del comparador<sup>16</sup>, mencionado en la sección 3.3.3 de generalidades.

##### 4.2.1 Preparación de las muestras para la irradiación.

Las muestras y el patrón se pesaron directamente en los contenedores de plástico, utilizando una balanza analítica, se sellaron, y se marcaron.

Posteriormente las muestras fueron empaquetadas, en bolsas de polietileno y dentro de un contenedor de polietileno (rabitt), para proteger a la muestra de la contaminación y de penetración de agua. Cuando se irradió en la posición SIFCA que se encuentra dentro del agua del reactor, utilizando un lastre de plomo para mantenerlas en el agua. En el tubo seco no fue necesario el sellado con plástico.

El patrón se preparó utilizando alambre de W de alta pureza, Ru metálico Fluke y  $SeO_2$  Merck.

##### 4.2.2 Irradiación de: $W_xRu_ySe_z$ , $Ru_xSe_z$ , y $W_xSe_z$ .

La irradiación de las muestras se llevó a cabo por dos horas, utilizando el Reactor Triga Marck III del centro Nuclear de México en la posición SIFCA o en tubo seco, con un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $10^{12}$  neutrones  $cm^2 seg^{-1}$ .

#### 4.2.3 Medición de la actividad de las muestras con el detector de Germanio Hiperpuro.

Para medir actividad de los isótopos radiactivos, se utilizó un detector de Germanio Hiperpuro acoplado a una computadora personal. El cristal tiene un FWHM de 1.81 KeV para la energía de 1.33 MeV de  $^{60}\text{Co}$ . El programa *nucleos* permitió cuantificar el área en los picos de interés. El detector se calibró utilizando patrones de  $^{204}\text{Tl}$  ( $E=70.84$  KeV),  $^{22}\text{Na}$  ( $E=511\text{KeV}$  y  $1274$  KeV) y  $^{137}\text{Cs}$  ( $662$  KeV), la curva de calibración se muestra en la figura 4.2.

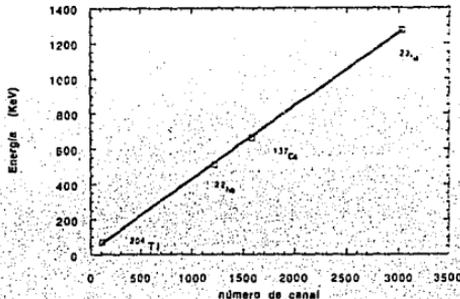


Fig 4.2. La curva de calibración es dada para los espectros de radiación  $\gamma$  de las figuras 4.4 y 4.5.

Para la identificación de los fotopicos detectados se recurrió a las tablas de energía reportadas en la literatura. El conteo de las muestras fue de 3 minutos para los isótopos de  $^{187}\text{W}$  ( $t_{1/2}=24$  h) y  $^{75}\text{Se}$  ( $t_{1/2}=120$  días) después de aproximadamente 12 h de decaimiento, el espectro típico se anexa en la fig 4.3 para el compuesto de  $\text{W}_x\text{Se}_z$ . Las muestras que contienen W Ru ó Se, se dejaron decaer 6 días y se utilizó un tiempo de conteo de 10 minutos para los isótopos de:  $^{75}\text{Se}$  ( $t_{1/2}=120$  días)  $^{103}\text{Ru}$  ( $t_{1/2}=39.24$  días) y  $^{187}\text{W}$  ( $t_{1/2}=24$  h) en la fig 4.4 se presenta el espectro típico de  $\text{Ru}_x\text{Se}_z$  y en la 4.5 el compuesto de  $\text{W}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z$ . Utilizando la fórmula (3.11) y los espectros, se calculó la cantidad de cada uno de los elementos presentes en la muestra, y de aquí la relación de los elementos de los compuestos obtenidos en cada una de las síntesis.

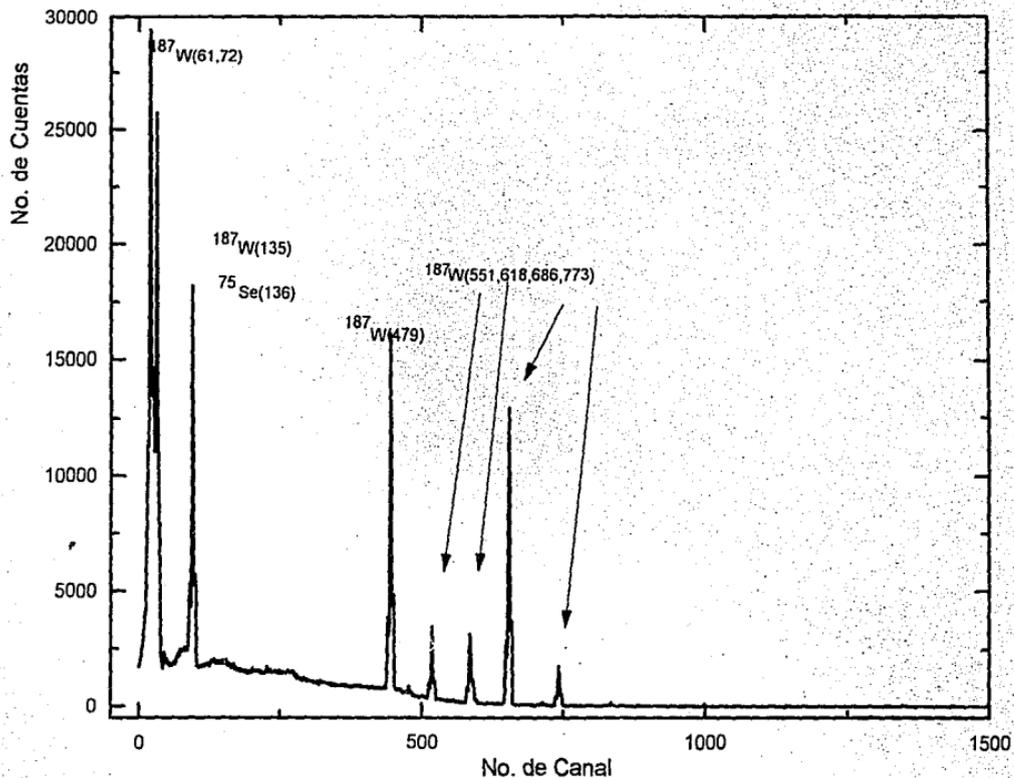


Fig 4.3 Espectro de radiación  $\gamma$  del compuesto obtenido con W y Se, las energías estan dadas en keV.

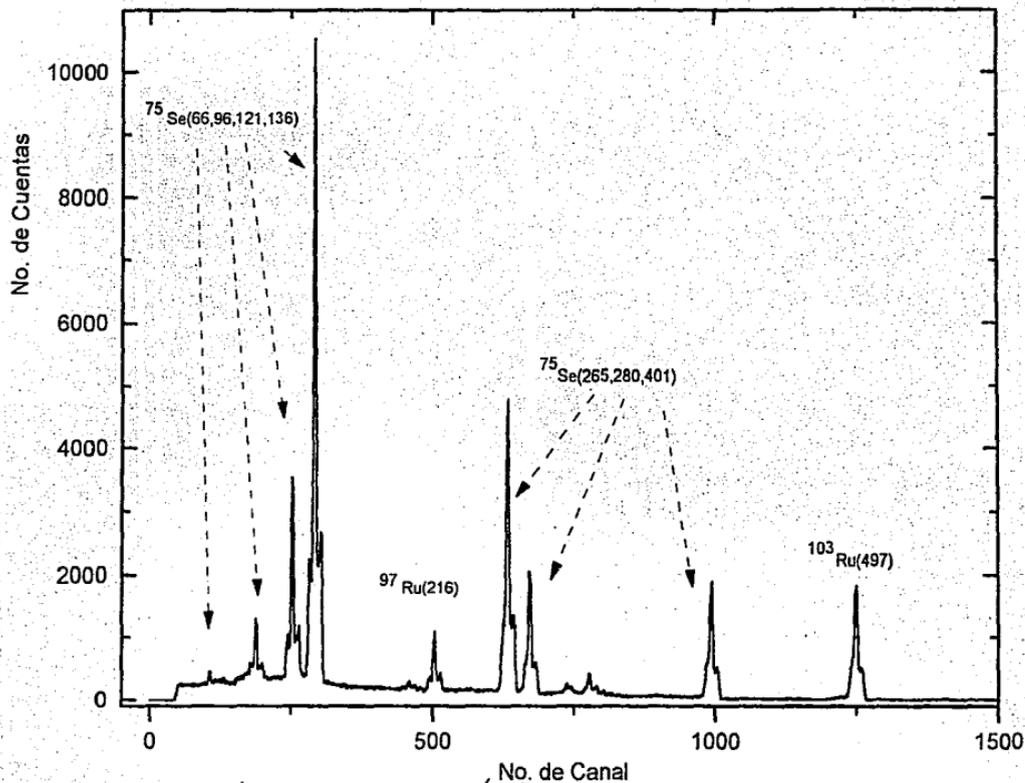


Fig. 4.4 Espectro de radiación  $\gamma$  del compuesto obtenido con Ru y Se, las energías estan dadas en keV

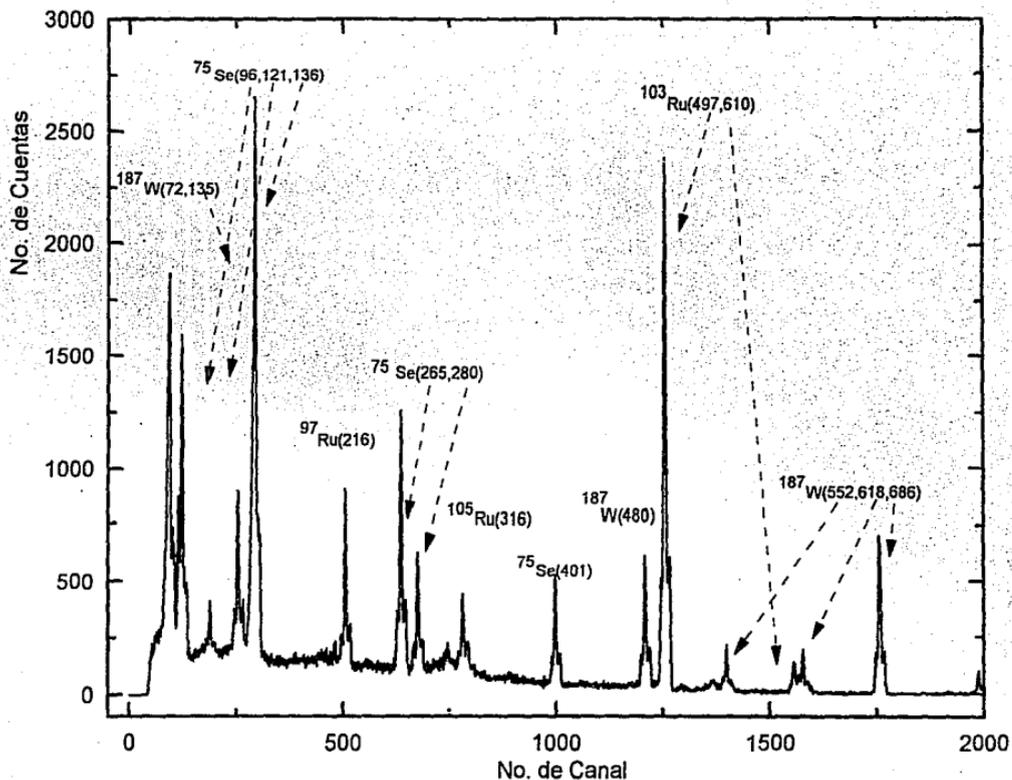


Fig 4.5 Espectro de radiación  $\gamma$  del compuesto obtenido con W, Ru y Se, después de 6 días de decaimiento. Entre parentesis, energías en KeV.

#### 4.2.4 Estudio de la disolución de tungsteno del $W_xRu_ySe_z$ en un medio ácido.

En primer lugar, y para verificar si el W presente en el compuesto, se encuentra en la red cristalina o ocupando espacios intersticiales. Se realizó la extracción de W en medio  $HNO_3$  a  $pH=4$ , donde se tuvo W soluble<sup>15</sup>. La muestra  $W_xRu_ySe_z$ , irradiada después de un día de decaimiento se lavó con 1ml de  $HNO_3$  4 veces, se centrifugó a 600 rpm 10 minutos y a cada extracción se le midió la actividad. Esto mismo se realizó para la extracción en medio  $H_2SO_4$  0.5 M.

En segundo lugar, el compuesto de  $W_xRu_ySe_z$  se lavó con  $H_2SO_4$  0.5M, para verificar si existe disolución del tungsteno o del compuesto sintetizado, en el medio que se utiliza para la reducción de oxígeno.

#### 4.2.5 Cálculos en el análisis por activación neutrónica

En el análisis cuantitativo se empleó el método del comparador descrito en la sección 3.3.3. En este caso, como se determinaran los elementos en forma relativa, el efecto geométrico no es determinante, ya que se hace la relación directa de las actividades y de los patrones, utilizando la relación 3.11.

Las áreas de los fotopicos se determinaron con el programa *nucleos*. Como el tiempo de conteo (10 minutos) es pequeño en relación a las vidas medias de los radioisótopos utilizados, no se efectuó corrección por vida media.

Se realizaron varias determinaciones y se obtuvo el valor promedio y la desviación estándar.

$$\bar{X} = \sum X / n \quad (4.1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (4.2)$$

donde: X son las determinaciones del elemento en las muestras, n es el número de muestras.



rellenó con una mezcla de polvos de  $W_xRu_ySe_z$  y pasta en una relación 1:1 en peso.

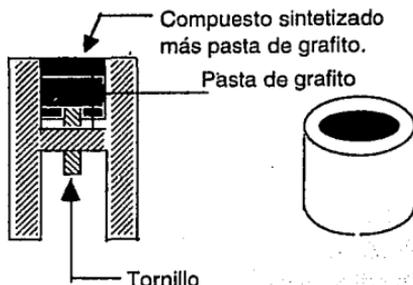


Fig. 4.7 Electrodo de trabajo en pasta.

La superficie del electrodo se pulió sobre papel encerado. El área geométrica de este electrodo fue de  $0.22 \text{ cm}^2$ . Un procedimiento semejante se sigue con los polvos de  $Ru_xSe_z$ ,  $W_xSe_z$ ,  $W_xRu_ySe_z$ .

#### 4.3.3 Electrodo de trabajo de $W_xRu_ySe_z$ , $Ru_xSe_z$ , sobre carbón vítreo.

Para construir el electrodo de trabajo, se utilizó el mismo electrodo mostrado en la fig. 4.7; y carbones vítreos sobre los cuales se adsorbieron los compuestos de  $W_xRu_ySe_z$ ,  $Ru_xSe_z$  (ver párrafo 4.1). El carbón vítreo cuya área geométrica es  $0.062 \text{ cm}^2$  aproximadamente, se fija sobre el tornillo del electrodo haciendo contacto con Ag/Ag-epóxica, y el área restante se rellena con una mezcla de resinas epóxicas preparadas en una relación 1:1. Quedando sólo la superficie expuesta a la solución.

#### 4.3.4 Electrodo de referencia $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M.

Este electrodo se construyó en el laboratorio utilizando un dispositivo de vidrio como se muestra en la Fig. 4.8.

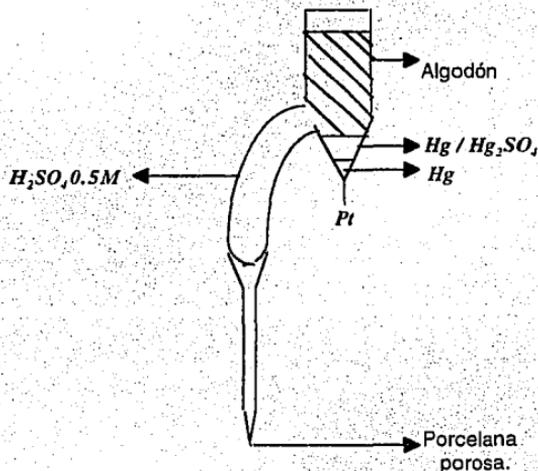


Fig. 4.8 Electrodo de referencia de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.5M).

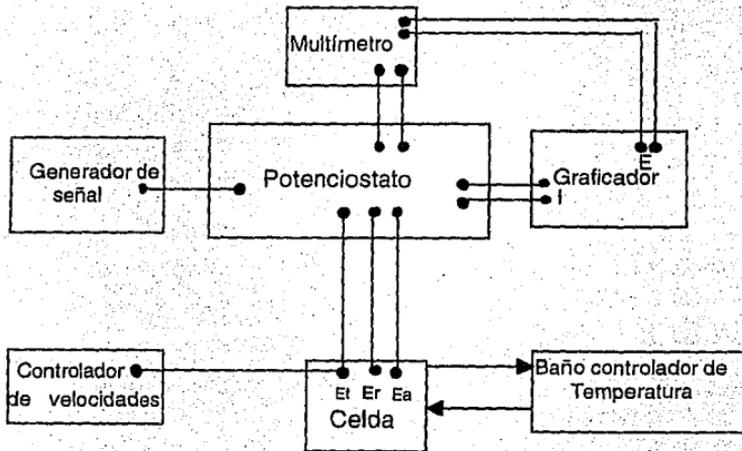
Se colocó una gota de  $\text{Hg}^0$  en la parte inferior del electrodo, posteriormente se adicionó la amalgama de  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , se presionó ligeramente con algodón y se adicionó una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M. El potencial con respecto al electrodo de sulfato saturado comercial es de 0.01 V, y con respecto al ENH es 0.668 V.

#### 4.3.5 Electrodo auxiliar.

Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino (99.99% de pureza) cuya área geométrica es de  $8.05 \text{ cm}^2$ .

#### 4.3.6 Diagrama del montaje experimental

Los experimentos electroquímicos de reducción de  $O_2$  se llevaron a cabo utilizando el montaje experimental indicado en la fig. 4.9.



Et : electrodo de trabajo  
 Er : electrodo de referencia  
 Ea : electrodo auxiliar

Fig 4.9. Montaje experimental para la reducción de  $O_2$ .

#### 4.3.7 Diagramas de polarización a diferentes velocidades de barrido.

La celda electroquímica se llena con 100 ml de  $H_2SO_4$  0.5 M la cual se preparó con agua desionizada; dicha solución se saturó con  $N_2$  seco por 20 minutos utilizando para ello las siguientes trampas:  $H_2SO_4$  (concentrado), pirogagol, agua, y malla molecular.

Los diagramas corriente-potencial de activación del electrodo y la determinación de la capacitancia de la doble capa, se realizaron para las siguientes velocidades de barrido: 2, 5, 10, 20, 50  $mVseg^{-1}$  con un flujo de  $N_2$ , para los electrodos de trabajo de  $W_xRu_ySe_z$ ,  $Ru_xSe_y$ .

#### 4.3.8. Diagramas de polarización para la reducción de $O_2$ .

Después de la activación de la superficie del electrodo, a diferentes velocidades de barrido, el electrólito de  $H_2SO_4$  0.5M se saturó con un burbujeo constante de  $O_2$  ( $P=1$  atm.) hasta obtener el potencial de equilibrio del electrodo, manteniendo una atmósfera de oxígeno por encima de la solución.

A partir del potencial de equilibrio, se inició el barrido de potencial vs. corriente a 2  $mVs^{-1}$  con valores de rotación del electrodo de: 100, 200, 400, 600, 900, 1600 rpm, se utilizó un electrodo disco rotatorio Tacussel controvit; un procedimiento similar se llevo a cabo a las temperaturas de: 30 °C a 55 °C en intervalos de 5 grados. Los barridos de potencial se llevaron a cabo con un potencióstato Galvanostato PARC modelo EG & G Princeton Applied Research modelo 363 y un programador universal EG & G parc Modelo 175 acoplado a una graficadora EG & G Princeton Applied Research modelo RE 0091 X-Y recorder. Los resultados obtenidos fueron analizados con una computadora Macintosh II Vx con los programas *KaleidaGraph*.

#### 4.4 Reactivos y equipo utilizado.

##### Reactivos.

Selenio (polvo), 99.64% pureza STREM CHEMICALS

Dodecarbonil de trirutenio (cristales naranja), 99.9%, STREM CHEMICALS.

Hexacarbonil de tungsteno (polvo blanco), 98% pureza STREM CHEMICALS.

m-Xileno, 98% pureza MERCK.

Tanque de nitrógeno, UN 1066 INFRA.

Tanque de oxígeno, UN 1072 INFRA

Acido sulfúrico 98% pureza  $d=1.84 \text{ gm}^{-1}$ , MERCK.

Agua desionizada, filtros de zeolitas, obteniendose agua con una resistencia menor de  $18M\Omega$

##### Equipo.

Multímetro digital modelo 169 KEITHLEY.

Electrodo disco rotatorio EDI 73471.

Controlador de velocidad de rotación, modelo F69100 TACUSSEL.

Celda electroquímica, construida en el laboratorio.

Baño termostataado, modelo 4391 HAAKE.

## 5.0 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

### 5.1. Caracterización en composición química por AAN y RBS.

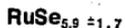
#### 5.1.1 Caracterización del los compuestos: $W_xRu_ySe_z$ , $W_xSe_y$ , $Ru_xSe_y$ .

Los compuestos fueron caracterizados por las técnicas de análisis por activación neutrónica (AAN) y por la técnica de Retrodispersión de Rutherford (RBS).

De acuerdo a lo establecido en las secciones 4.2.3 y 4.2.5 y considerando el área de los picos de  $^{187}W$  y  $^{75}Se$  obtenidas en la muestra de  $W_xSe_y$ , y con el patrón utilizado, se calculó la cantidad en microgramos de W y Se presentes en la muestra, los microgramos obtenidos en la muestra para Se y W, se dividieron entre el peso molecular de Se ó W respectivamente. Posteriormente, se obtuvo la relación de ambos elementos dividiendo cada número de moles entre la cantidad de moles más pequeña obtenida en el análisis. El espectro de radiación gamma del compuesto obtenido de tungsteno y selenio reportado en la sección 4.2.3 se muestra en la fig. 4.3, con lo cual se determinó el área de los picos por medio del programa *nucleus* para los isótopos radiactivos. Las energías consideradas son: 479 KeV y 686 KeV para  $^{187}W$  y para el  $^{75}Se$  136 KeV, tal y como se puede ver en el espectro de la figura 4.2. Se obtuvo una relación elemental :



La fig. 4.4 corresponde al espectro de radiación  $\gamma$  obtenido para la muestra de  $Ru_xSe_z$ , en esta muestra sólo se consideraron las actividades de los fotopicos después de 6 semanas de decaimiento para  $^{97}Ru$  (216 KeV)  $^{103}Ru$ (497KeV) y para los  $^{75}Se$ (121) y  $^{75}Se$ (265 KeV), los demás fotopicos no fueron considerados, ya que las señales se traslapan:  $^{75}Se$ (401 KeV) con  $^{105}Ru$ (400). En base a esto se determinó la relación elemental que corresponde a:



En la figura 4.5 se muestra el espectro de radiación  $\gamma$  para la muestra de  $W_xRu_ySe_z$  de la cual solo se tomaron las áreas de los picos para los isótopos de  $^{97}Ru$  (216 KeV),  $^{105}Ru$  (316 KeV)  $^{75}Se$  (121,265 KeV) y para  $^{187}W$  (686.480 KeV). Las demás energías para los diferentes isótopos no fueron consideradas ya que se traslapan:  $^{187}W$  (72) con  $^{83}Se$  (71), y  $^{187}W$  (135 KeV) con  $^{75}Se$  (136). Los siguientes isótopos se descartaron, ya que tienen una área bajo la curva muy pequeña lo que ocasiona un error grande:  $^{75}Se$  (280 KeV),  $^{187}W$  (618 KeV),  $^{103}Ru$  (610 KeV). La relación elemental obtenida para este compuesto utilizando la ecuación 3.11, para cada uno de los isótopos: por las técnicas de análisis por activación neutrónica; y por RBS\*1 están en la tabla 5.1.

Para el  $W_xRu_ySe_z$  la relación elemental determinada por medio de los espectros de radiación gamma tanto de la muestra como del patrón y procediendo en la misma forma que para  $WSe$  la relación mínima fue:

Tabla 5.2 Formulas obtenidas por AAN yRBS.

AAN	RBS
$W_{0,05}Ru_1Se_{0,47 \pm 0,14}O_2$	$W_{0,03}Ru_1Se_{0,4}O_{0,3}$

La relación obtenida de  $Ru/Se$  por RBS Y por AAN es de 1.17 los resultados son del mismo orden de magnitud.

\*1 Estos estudios fueron desarrollados en: Hahn-Maitner-Institut Berlin, Bereich Strahlenchemie, Berlin Alemania.

2 El oxígeno no pudo cuantificarse por AAN debido a que su vida media es de 29.1 seg.

### 5.1.2 Disolución de tungsteno del $W_xRu_ySe_z$ en $HNO_3$ .

En la Fig. 5.1 se muestra el porcentaje de tungsteno extraído por cada ml de la solución. La cantidad de W presente en el compuesto de  $W_xRu_ySe_z$  disminuye al llevar a cabo la extracción<sup>10</sup> en  $HNO_3$  a  $pH=4$  lo que no sucede con los demás elementos lo cual indica que el compuesto se encuentra dopando al material. Esto explica también las diferencias obtenidas en cuanto a la cantidad de tungsteno en el compuesto cuantificado por AAN y por RBS el compuesto  $W_xRu_ySe_z$  que se reporta en la tabla 5.1.

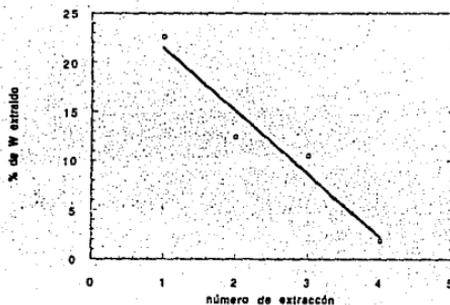


Fig 5.1 Extracción de W del  $W_xRu_ySe_z$  con  $HNO_3$   $10^{-4}$  M.

### 5.1.3 Disolución del $W_xRu_ySe_z$ en medio de $H_2SO_4$ 0.5 M.

Las alícuotas de  $H_2SO_4$  no presentan radiactividad de ninguno de los elementos, esto indica que el compuesto obtenido es estable químicamente en medio de  $H_2SO_4$  0.5M.

## 5.2. Caracterización electroquímica

### 5.2.1 Diagramas de polarización a diferentes velocidades de barrido.

En la fig 5.2 se presentan los diagramas típicos de polarización de corriente-potencial para la activación del electrodo previamente desoxigenado con  $N_2$ . Las velocidades de barrido son: 2, 5, 10, 20, 50 mV/seg para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ . Podemos observar una corriente catódica constante a 2 mV/seg mientras que para las demás velocidades de barrido se observa que, a medida que aumenta la velocidad de barrido aumentan las corrientes no Faradaicas catódica y anódica, debido a la carga y descarga de la doble capa 1, así como a una disolución anódica del producto oxidado que pudiera existir en la superficie y que pudiera corresponder a selenio que no está formando parte del producto catalítico<sup>7</sup>.

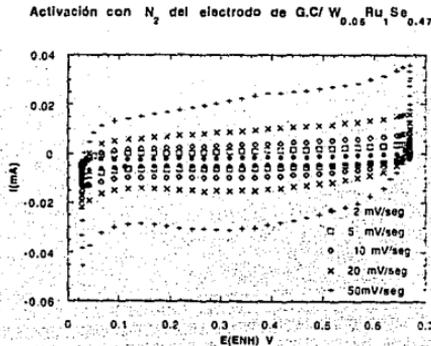


Fig 5.2 Diagramas de polarización con  $N_2$  a diferentes velocidades de barrido para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  soportado en carbón vítreo.

### 5.2.2 Capacitancia de la doble capa.

Los diagramas de polarización a las diferentes velocidades de barrido nos permitieron calcular la capacitancia que se muestra en la figura 5.3 para los electrodos de trabajo como son:  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ ,  $RuSe_{5.9}$  y pasta de carbón. Graficando la corriente catódica en función de la velocidad de barrido obtenemos un comportamiento lineal (3.20 a) y el valor de la pendiente corresponde a la capacitancia<sup>1</sup>. De acuerdo a estos valores, la capacidad de almacenar carga del compuesto ternario es mejor con respecto al compuesto binario, mientras que la contribución de los sustratos utilizados para soportar los materiales catalíticos son menores.

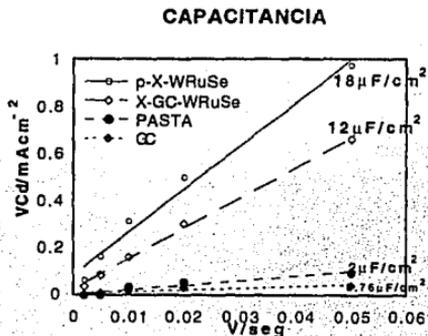


Fig 5.3 Capacitancia de la doble capa para los materiales catalíticos soportados en carbono vítreo y en pasta de carbono.

### 5.2.3 Reducción electroquímica de $O_2$ con $WSe_2$ .

El compuesto sintetizado no presentó ninguna actividad catalítica, ni el soportado en electrodo de grafito ni el de pasta.

### 5.2.4 Reducción electroquímica de $O_2$ con $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ en $H_2SO_4$ 0.5 M.

Se llevó a cabo la reducción del oxígeno en una solución  $H_2SO_4$  0.5M en el intervalo de 0.87V a 0.0 V/ENH, a una velocidad de barrido de 2 mV/seg, utilizando un electrodo rotatorio con  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  soportado sobre carbón vítreo. Al oxigenar la solución por 20 minutos el potencial de corriente nula se desplaza a 0.87 V/ENH. En la figura 5.4 se observa también que la corriente permanece constante cercano al potencial de corriente nula, cualquiera que sea la velocidad de rotación del electrodo lo cual corresponde a un control de transferencia de  $e^-$  del proceso. De acuerdo al primer término de la ecuación (3.69), en el intervalo de 0.4 a 0.0 V/ENH la corriente difusional aumenta debido a una aportación por transporte de masa, que corresponde al segundo término de la ecuación (3.69).

A medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo la magnitud de la corriente de reducción aumenta debido a que la capa de difusión disminuye y el oxígeno difunde más rápidamente hacia la superficie del electrodo y reacciona.

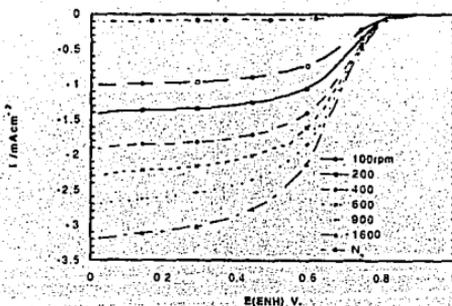


Fig. 5.4 Reducción de  $O_2$  con un EDR de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  soportado en carbón vítreo; como electrolito  $H_2SO_4$  0.5 M.

Para poder determinar los parámetros cinéticos como son el coeficiente de transferencia de electrones ( $\alpha_{red}$ ), pendiente de Tafel (b) y la corriente de intercambio ( $i_0$ ) se corrigió la corriente total por la aportación del transporte de masa.

La corrección por transporte de masa se llevó a cabo analizando las corrientes en el intervalo de 0.4 a 0.0 V/ENH.

La figura 5.5 muestra un comportamiento lineal de  $id^{-1}$  en función de  $\omega^{-1/2}$  obtenido de acuerdo a la ecuación de Levich (3.61). Al sustituir todos los parámetros teóricos en esta ecuación<sup>32</sup>, podemos determinar el comportamiento teórico para la transferencia de 4  $e^-$  y de 2  $e^-$ . En la figura 5.5 podemos observar que el comportamiento experimental de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  se aproxima más a la transferencia de 4 electrones y en base a esto, el equilibrio electroquímico para la reducción de oxígeno propuesto es el siguiente<sup>4, 5, 20, 32</sup>:

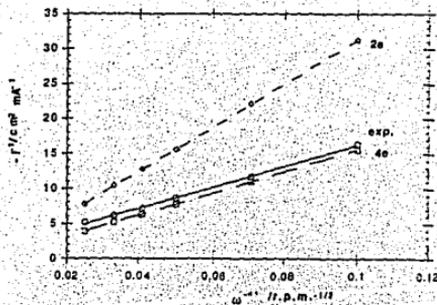
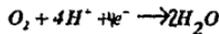


Fig 5.5 Comportamiento teórico y experimental de acuerdo a la ecuación (3.61) para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ .

En la figura 5.6 se muestra el comportamiento experimental de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ . Según la ecuación (3.61) para diferentes potenciales, al igualar el valor de la pendiente experimental con el primer término de la ecuación (3.61) se calculó el área reactiva del electrodo cuyo valor corresponde a  $0.06091 \text{ mA/cm}^2$  a  $25^\circ\text{C}$  siendo igual al área geométrica  $0.061\text{cm}^2$ . Con el valor de la pendiente promedio se calculó la corriente difusional considerando la ecuación (3.61). El paralelismo de las rectas indica una cinética de primer orden<sup>24</sup>.

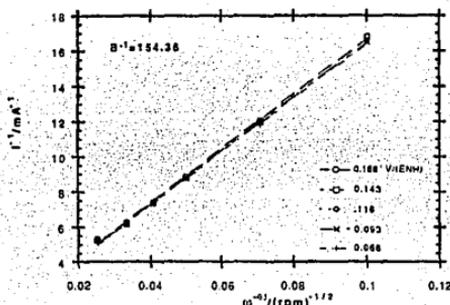


Fig 5.6 Comportamiento lineal de  $i^{-1}$  vs  $\omega^{-0.5}$  según la ecuación de Levich (3.61).

En la tabla 5.3 se presentan los valores de las corrientes difusionales a las diferentes velocidades de barrido correspondientes a un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  soportado en carbón vítreo a  $25^\circ\text{C}$

Tabla 5.3. Densidad de corriente límite experimental para el material catalítico a las diferentes velocidades de rotación.

$\omega$ (rpm.)	$i_d$ (mA)
100	0.064
200	0.0917
400	0.129
600	0.159
900	0.194
1600	0.259

### 5.2.4.1 Determinación del orden de reacción para la reducción de $O_2$ .

En la figura 5.7 se muestra el comportamiento lineal obtenido de graficar  $\log i$  vs.  $\log(i_d-i)/i_d$ , para determinar el orden de reacción, considerando la ecuación (3.74 a), a los potenciales de 0.11, 0.14, y 0.16, V/ENH.

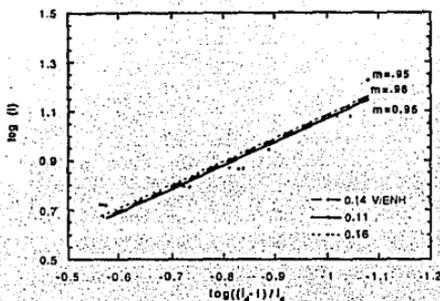


Fig 5.7 Orden de reacción para la reducción de  $O_2$  en  $H_2SO_4$  0.5M con  $W_{0.05}Ru_{1.5}Se_{0.47}O_{0.3}$ .

La pendiente obtenida corresponde al orden de reacción y para todos los potenciales resultó ser aproximadamente de 1, de acuerdo a esto, el oxígeno en la solución forma una especie intermediaria  $O_2$  adsorbida en la superficie del electrodo [7, 13, 23, 32].



Siendo esta reacción la etapa determinante en la velocidad de reacción.

### 5.2.4.2 Determinación de parámetros cinéticos para la reducción de $O_2$ .

La corriente cinética promedio se obtuvo a partir de cada una de las velocidades de rotación de la fig 5.4, de donde se llevó a cabo la corrección por transporte de masa, sustituyendo en la ecuación (3.83) el valor de la  $i_d$  de la tabla 5.3 y la corriente catódica de la figura 5.4. Posteriormente se obtuvo una corriente promedio y se le dividió entre el área reactiva promedio a 25 °C.

En la fig. 5.8 se observa que la corriente cinética de reducción varía exponencialmente con el potencial.

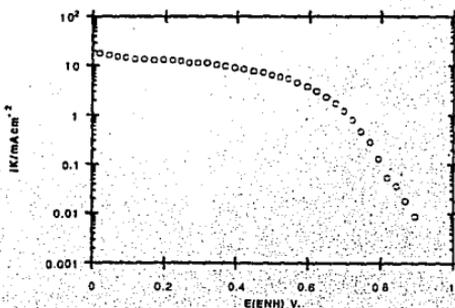


Fig 5.8 Variación de la corriente cinética catódica en función del potencial para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ .

Se pueden obtener 2 pendientes, una entre 0.6 y 0.9 V/ENH y la otra entre 0 y 0.6 V/ENH. Esto nos indica que existen dos mecanismos de reducción de oxígeno<sup>12, 13</sup>. Sin embargo todos los parámetros cinéticos se determinaron en la región exponencial cercana al potencial de corriente nula (0.87 V/ENH).

El ajuste del comportamiento exponencial experimental es:  $i = 8.665e^{+6}e^{(-23.355E)}$   $R=0.99$  a partir del cual se determinaron los parámetros cinéticos que se reportan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Valores cinéticos obtenidos de acuerdo a la ecuación exponencial experimental para el material catalítico:  $W_{0.05}RuSe_{0.47}O_{0.3}$

Material	$\alpha$	b(V/década)	$l_0(\text{mA}/\text{cm}^2)$
$W_{0.05}RuSe_{0.47}O_{0.3}$	0.602	0.098	$2.96e-6$

### 5.2.4.3 Efecto de la temperatura en los parámetros cinéticos.

Al aumentar la temperatura del sistema de reacción el potencial de equilibrio se incrementa y las corrientes de reducción también tienden a incrementarse. Realizando el mismo tratamiento que el reportado en la figura 5.8 se obtuvo el comportamiento cinético que se muestra en la figura 5.9

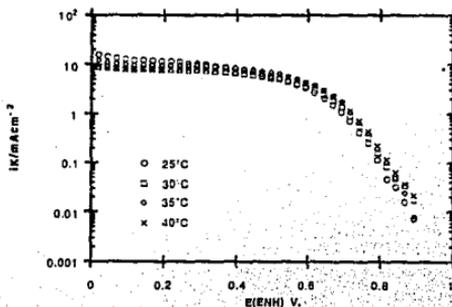


Fig 5.9 Corriente cinética promedio experimental vs. potencial a diferentes temperaturas para  $W_{0.05}RuSe_{0.47}O_{0.3}$ .

Los parámetros cinéticos en función de la temperatura fueron obtenidos en el intervalo de potencial de 0.65V a 0.9 V/ENH utilizando las ecuaciones exponenciales para el primer experimento que se muestran en la tabla 5.4 y los resultados obtenidos del tratamiento estadístico se reportan en la tabla 5.5 para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$ .

Tabla 5.4 Ecuación experimental exponencial para la reducción de O<sub>2</sub> y el valor de la pendiente a partir de esta ecuación.

TK	Ecuación experimental	b ( V/decada)
298	$i\# = 8.66e6^{*}(-23.355E) R=0.99$	0.098
303	$i\# = 1.903e7^{*}(-24.11E) R=0.99$	0.095
308	$i\# = 6.784e6^{*}(-22.23E) R=0.99$	0.103
313	$i\# = 2.396e7^{*}(-24.047E) R=0.98$	0.095
318	$i\# = 6.940e6^{*}(-22.18E) R=0.99$	0.103
323	$i\# = 2.616e6^{*}(-20.986E) R=0.99$	0.109
328	$i\# = 3.822e6^{*}(-21.519E) R=0.99$	0.107

Tabla 5.5. Datos estadísticos cinéticos para la reducción de O<sub>2</sub> con W<sub>0.05</sub>RuSe<sub>0.47</sub>O<sub>0.3</sub> soportado en carbón vítreo en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

T°C	TK	10 <sup>3</sup> / T	b (V/decada)	Desviación estandar	alfa	Desviación estandar	io mA/cm <sup>2</sup>	Desviación estandar
25	298	3.355	0.115	0.014	0.516	0.065	2.1e-5	1.9e-5
30	303	3.300	0.108	0.002	0.551	0.110	1.3e-5	2.9e-6
35	308	3.246	0.110	0.017	0.560	0.890	2.7e-5	2.9e-5
40	313	3.194	0.109	0.003	0.565	0.018	2.2e-5	1.4e-5
45	318	3.144	0.116		0.542		3.4e-5	
50	323	3.096	0.122		0.569		2.6e-5	
55	328	3.048	0.113		0.576		2.6e-5	

El tratamiento estadístico se llevó a cabo sólo en un intervalo de temperatura de 25 a 40 °C ya que por problemas experimentales, tales como el tipo de resina utilizado para la construcción del electrodo, fue complicada la reproducibilidad del experimento, ya que la resina es atacada por el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M a temperaturas mayores de 40°C, y por tal motivo no se continuó con el estudio.

#### 5.2.4.4 Variación del coeficiente de transferencia de electrones con la temperatura.

En la figura 5.10 se muestra de manera esquemática la variación de el coeficiente de transferencia de carga con la temperatura.

La variación de  $\alpha$  con la temperatura podría estar relacionada con una contribución entálpica y una entrópica que podría estar expresada como  $\alpha = \alpha_H + T\alpha_s$ , según lo reportado para algunos materiales<sup>2</sup>.

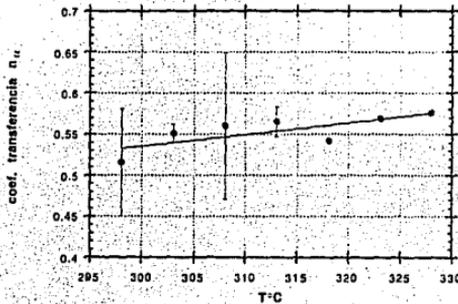


Fig 5.10 Variación del coeficiente de electrones con la temperatura para un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  soportado en carbón vítreo.

#### 5.2.4.5 Efecto de la temperatura sobre la pendiente de Tafel.

Los valores experimentales obtenidos para la pendiente de Tafel con un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  en el intervalo de 25-55°C se muestra en la figura 5.11.

El valor experimental de 112 mV/década indica que el mecanismo para la reducción de  $O_2$  no se ve modificado con la

temperatura. El valor reportado en la literatura para el platino es del orden de 120 mV/década<sup>20</sup>.

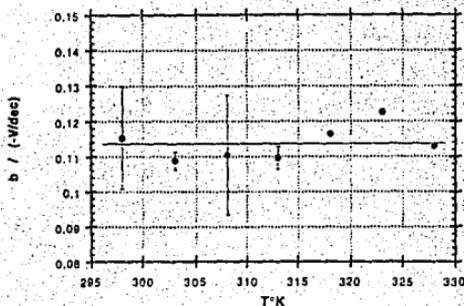


Fig. 5.11 La pendiente de Tafel vs. T para un electrodo de  $W_{0,05}RuSe_{0,47}$  soportado en carbón vítreo.

#### 5.2.4.6 Energía de activación para la reducción de oxígeno.

A partir de los valores de corriente de intercambio determinados a cada temperatura y las desviaciones estándares reportadas en la tabla 5.4, se determinó la energía de activación aplicando la ecuación de Arrhenius<sup>23, 14</sup> (3.88). En la figura 5.12 se representa la variación de  $\log i_0$  con respecto a  $1000/T$ . En el intervalo de temperatura de 25 a 40 °C se muestra una variación experimental con una energía de activación de 0.46 eV. A las temperaturas de 50°C a 55°C se concideró que la corriente de intercambio permanecía constante, por problemas experimentales no se pudo realizar más experimentos. El valor de la energía de activación es mayor al reportado para el platino ( $E^{\ddagger}=0.37$  eV)<sup>2, 20</sup>. Sin embargo este material podría ser estudiado en la síntesis y caracterización y también ser considerado como un candidato a ser utilizado como cátodo en las celdas de combustible.

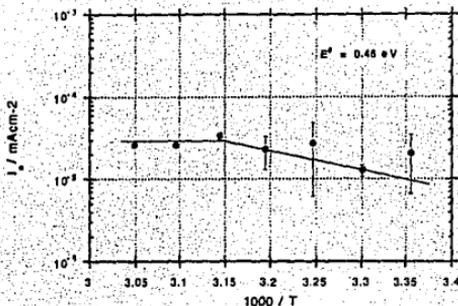


Fig5.12. Energía de activación para la reducción de  $O_2$  con un electrodo de  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}$ , temperatura en K.

La Reducción electroquímica de  $O_2$  en  $H_2SO_4$  0.5 M con  $RuSe_{5.9}$  siguiendo el mismo procedimiento que en la sección 5.2.4 y en la sección 5.2.4.6, se obtuvo una energía de activación de 0.95 eV para el  $RuSe_{5.9}$ .

La variación del coeficiente de transferencia de electrones y de la pendiente de Tafel con respecto a la temperatura para el  $RuSe_{5.9}$  varía en forma similar que para el  $W_{0.05}RuSe_{0.47}O_{0.3}$ .

## 6.0 CONCLUSIONES.

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}$ ,  $RuSe_{5.9}$ , y  $WSe_2$  obtenidos a partir de los carbonilos de los metales de transición y del calcogenuro en m-Xileno a la temperatura de reflujo ( $T=140^{\circ}C$ ).

Los materiales  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  y el  $RuSe_{5.9}$  presentan actividad catalítica para la reducción de  $O_2$  en  $H_2SO_4$  0.5M.

El  $WSe_2$  no presenta actividad catalítica para la reducción de  $O_2$  en el mismo medio.

Las fórmulas químicas de los compuestos se obtuvieron por AAN y RBS. Esta última técnica permitió determinar el oxígeno presente en el compuesto ternario.

La energía de activación para la reducción de oxígeno con  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  es de 0.46 eV mientras que con el  $RuSe_6$  es 0.95 eV; de acuerdo a estos valores al incorporar W al compuesto binario la energía de activación disminuye debido posiblemente a las interacciones bimetalicas que favorecen la transferencia multielectrónica.

El compuesto  $W_{0.05}Ru_1Se_{0.47}O_{0.3}$  podría ser aplicado como cátodo en celdas de combustible, un estudio posterior debería estudiar este material para compararlo con el platino.

**BIBLIOGRAFIA.**

1. ALLEN, Bard J. y Larry F. Faulkner. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York, John Wiley, 1980. 6-17p.
2. ALONSO, N. Vante y H Colell. "Anomalous low-temperature kinetic effects for oxygen evolution on RuO<sub>2</sub> Pt electrodes." *Journal of physical chemistry*. 97 (29); 1993, p. 7381-7384 .
3. ALONSO, Vante N., M. Giersig y H. Tributsch. "Thin layer semiconducting cluster electrocatalysts for oxygen reduction" *Journal of electrochemical society*. 138(2); 1991, p. 639-640.
4. ALONSO, Vante N., W. Jaegermann et al., "Electrocatalysis of oxygen reduction by chalcogenides containing mixed transition metal clusters". *Journal american chemical. society*. 109(11); 1987, p. 3251-3257.
5. ALONSO, Vante N. y H. Tributsch. "Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds". *Nature*. 323(2); 1986, p. 431-432.
6. BOCKRIS, O.M. Jonh y Amulya K.N. Reddy. *Electroquímica moderna* España, Reverté S.A, Vol.: 2 , 1980; 891-1070P.
7. BUNGS, M, N. Alonso Vante y H. Tributsch "Non-aqueous oxygen reduction electrochemistry of a transition metal chalcogenide cluster compound". *Physical chemistry*. 94 ; 1990, p. 521-528.
8. CLOUSER, S. J., J. C. Huang y E. Yeager. "Temperature dependence of the Tafel slope for oxygen reduction on platinum in concentrated phosphoric acid". *Journal of applied electrochemistry* 23; 1993, p. 597-605.

9. COSTA, J. M. **Fundamentos de electroquímica cinética electroquímica y sus aplicaciones.** México, Alhambra 1981. 100-110p.
10. COTTON, F. Albert Y Malcolm H. Chisholm. "Bond between metal atoms". **Special Report C & EN.** 28; June 1982 p. 40-54..
11. DAMJANOVIC, A. "Temperature dependence of symmetry factors and the significance of experimental activation energies". **Journal. electroanalytic. chemistry.** 355; 1993, p. 57-77.
12. DAMJANOVIC, A. y M.A. Genshan. "Dependence of the kinetics of O<sub>2</sub> dissolution at Pt on the conditions for adsorption of reaction intermediates". **Electrochem. Acta.** 15; 1970, p. 1281-1283.
13. DAMJANOVIC, A. y V. Brusic. "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes". **Electrochim. Acta** 12; 1967, 615-628.
14. GILEADI, E, E. Kirowa y Eisner J. Penciner. **Interfacial Electrochemistry An experimental Approach.** Massachusetts Advanced Book Program 1975. 74-75p.
15. GREEN, N. N. y Wood I.A Earnshaw. **Chemistry of the Elements** England, Pergamon 3 LTD. 1985. 1167-11209 p.
16. GUINN V.P y J. Hoste. "Neutron activation analysis" **Elemental Analysis of Biological Materiales.** IAEA 197; 1982, P. 105-140
17. HUGHBANKS, Timothy y Roald Hoffmann., "Molybdenum chalcogenides: clusters, chain, and extended solids. The approach to bonding in three dimensions" **Journal of the american. chemical. society** 105(5); 1983, p. 1150-1162 .

18. JEAGERMANN, W y D. Schmeisser. "Reactivity of layer type transition metal chalcogenides towards oxidation". **Surface Science** 165; 1980, p. 143-160.
19. JIMENEZ, Reyes M. "La medición de la radiación nuclear". **Ciencia y Desarrollo**. 23; 1987, p. 79-86 .
20. KIM, Kinoshita. **Electrochemical oxygen technology** USA, John & Wiley 1992. 19-113 p.
21. LOPEZ, Reyes. C. Análisis por activación curso Internacional de entrenamiento del OIEA sobre la aplicación de técnicas analíticas nucleares en cursos energéticos fósiles. Noviembre; 1990.
22. MARTINEZ, Nancy P de Gonzales. **Tesis de Maestría**. CINVESTAV-IPN. 1978, 17-29 p.
23. PARTHASARATHY, Arvind, Supramaniam Srinivasan, y A. John Appleby. "Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/nafion interface a microelectrode investigation". **J Electrochemistry Soc.** 139 (9); 1992 p. 2530-2537.
24. PLESKOV, Yuvi y V. Yu Filinovskii. **The rotating disc. Electrode**. New York, Consultants Bureau 1976. 81-90 p.
25. RICE, A David, S.J. Hibble et al. "Novel Low-temperature route to known MnS and FeS<sub>2</sub>, and new (CrS<sub>3</sub>, MoS<sub>4</sub> and WS<sub>5</sub>) transition-metal sulfides". **J. Mat. Chem.** 2(8); 1992, p. 895-896.
26. SOLORZA, Feria Omar. "Las celdas de combustible: una fuente alternativa de energía". **Avance y Perspectiva** 9; 1990; p.233-238

27. SOLORZA, Ferial Omar. "La voltimetría cíclica como una técnica electroquímica de análisis" **Informe técnico.** CINVESTAV; p. 3-5.
28. SOLORZA, Ferial Omar. **Introducción a la Electroquímica** CINVESTAV 1994. 21-26 p.
29. TRAVESI, Antonio **Análisis por activación teoría práctica y aplicaciones** Madrid, Servicio de publicaciones de la J.E.N. 1975. 95-104 p.
30. VASSOS, H. Basil, Galen W. Ewing. **Electroquímica Analítica** México, Limusa, 1987. 37-40p.
31. WEIDLICH, Erhard. **Constitución y funcionamiento de las pilas de combustible.** España, Marcombu S.A, 1987. 1-13 p.
32. ZAGAL, J. P Bindra y E Yeager. "A mechanistic study of O<sub>2</sub> reduction on water soluble pthalocyanines adsorbed on graphite electrodes". **J Electrochem. Soc.** 127(7); 1980. p. 1506-1517.