

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**TESIS**

Estudio voltamperométrico del efecto promotor del molibdeno en la oxidación anódica  
de metanol sobre platino

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

INGENIERO QUÍMICO

**PRESENTA**

Luis Humberto Balboa Blanco

MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Celestino Montiel Maldonado
Vocal	Prof. Francisco Javier Garfias Vásquez
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejeda
1er. Suplente	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
2º. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

El tema se desarrolló en el laboratorio 222 del conjunto E de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor:

**Pedro Roquero Tejeda**

Sustentante:

**Luis Humberto Balboa Blanco**

A mi Abuelo,  
mi Papá, mi Mamá, Caro  
y Erika.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primero a las personas que me ayudaron directamente a terminar mi tesis,

Gracias Pedro por ser mi asesor.

Gracias Omar por presentarme a Pedro y por siempre estar dispuesto a ayudarme.

Gracias Erika por “molestarme” tanto para que me pusiera a terminar la tesis.

Gracias Luis Carlos por responder alguna duda que haya tenido.

Gracias Caro por ayudarme con la edición de las figuras.

Gracias Rodrix por los favores de última hora.

Gracias al jurado de esta tesis.

Gracias Familia.

También quiero aprovechar la oportunidad para agradecerle a la gente que poco o nada tienen que ver con esta tesis pero que son importante para mi:

Gracias Rodrix, Mabeto, Adrián, Gudiño, Jorge, Xime, Job, Omar, Eric, Joanna, Güero, Brócoli, Roy, Punky, Isolda, Jacquelynne, Yon, Tato, Nicolás, Jorsh

Este trabajo fue realizado con el apoyo del macroproyecto de la UNAM *La Ciudad Universitaria y la Energía*, gracias.

<b>1. Resumen</b> .....	1
<b>2. Introducción</b> .....	7
<b>2.1 Objetivo</b> .....	7
<b>2.2 Motivación</b> .....	7
<b>3. Marco teórico</b> .....	8
<b>3.1 Electrocatálisis</b> .....	8
<b>3.2 Reacciones electroquímicas</b> .....	9
<b>3.3.1 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)</b> .....	14
<b>3.4 Diagramas de Pourbaix</b> .....	18
<b>4. Metodología</b> .....	23
<b>4.1 Difracción de rayos X</b> .....	23
<b>4.2 Pruebas electroquímicas</b> .....	23
<b>4.3 Voltamperometría cíclica (VC)</b> .....	24
<b>4.3.1 Reacciones Reversibles</b> .....	24
<b>4.3.2 Sistemas Irreversibles</b> .....	28
<b>5. Resultados y Discusión</b> .....	30
<b>5.1 Níquel</b> .....	30
<b>5.1.1 Difracción de Rayos X</b> .....	30
<b>5.1.2 Voltamperometría Cíclica</b> .....	31
<b>5.2 Platino</b> .....	39
<b>5.2.1 Difracción de Rayos X</b> .....	39
<b>5.2.3 Voltamperometría Cíclica</b> .....	39
<b>5.3 Oxidación de especies orgánicas en platino</b> .....	45
<b>6.1 Níquel</b> .....	51
<b>6.2 Platino</b> .....	52
<b>7. Referencias Bibliográficas</b> .....	54

## 1. Resumen

Se llevaron a cabo experimentos de voltamperometría cíclica (VC) en electrodos de platino para estudiar el efecto del molibdeno como modificador de la actividad electrocatalítica en las reacciones de oxidación de metanol, formaldehído y ácido fórmico.

Para impregnar el molibdeno en la superficie del platino se siguió un método descrito por Nakajima [1], utilizando dos diferentes sales como precursores :  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

El estudio fue también realizado en electrodos de níquel con y sin sales de molibdeno para comparar su comportamiento electroquímico con el del platino.

Se observó la mayor densidad de corriente de oxidación de las especies orgánicas en el electrodo de platino modificado con  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , que en los otros. Sin embargo, prácticamente no se observó una disminución en la polarización con respecto de un electrodo de platino puro.

## **2. Introducción**

### **2.1 Objetivo**

Hacer un estudio del comportamiento electroquímico del molibdeno depositado en níquel y platino para determinar si este elemento puede ser responsable del incremento aparente de los catalizadores Pt-Mo en la actividad de las celdas de combustible de metanol directo [1,2].

### **2.2 Motivación**

Los beneficios obtenidos al considerar la tecnología de Celdas de Combustible en las estrategias energéticas de un país como el nuestro pueden ser muy numerosos y van desde el hecho que esta tecnología ayude en la transición hacia economías independientes del petróleo, otorgando elementos para un mejor plan estratégico en materia de energía, hasta los enormes beneficios de salud relacionados con las reducciones en emisiones de contaminantes.

La tecnología de celdas de combustible es una alternativa importante en la planeación energética a corto, mediano y aun largo plazo de nuestro país, debido a características favorables que incluyen la posibilidad de emplear compuestos derivados del petróleo, de manera eficiente, alargando así la duración de estos energéticos y significando una transición realista hacia tecnologías que sustituyan las basadas en hidrocarburos. Esto significa el aprovechamiento de la infraestructura actual y creciente en nuestro país, para conformar un mercado energético que utilice hidrocarburos que sean mejor aprovechados en tecnologías eficientes y poco contaminantes como las celdas de combustible, tanto en generación de electricidad como en el sector transporte donde incluso estas celdas pueden hacer uso de combustibles como la gasolina, diesel, alcoholes (etanol o metanol) y gas natural.

El propósito de este trabajo es hacer una contribución en el desarrollo de estas nuevas tecnologías, mediante el estudio voltamperométrico del papel que juega el



molibdeno en la formulación de catalizadores para celdas de combustible de metanol directo.

## **2.3 Hipótesis**

El molibdeno depositado sobre ciertos metales incrementa la actividad catalítica de estos en la oxidación del metanol.

Se estudiará un comportamiento electroquímico de los electrodos de níquel y platino, al agregar una sal de molibdeno disuelta en el electrolito y comparar los resultados obtenidos con los que se obtengan en ausencia de la sal.

## **3. Marco teórico**

### **3.1 Electrocatálisis**

Muchas reacciones, aunque termodinámicamente favorables, no ocurren con una rapidez suficientemente alta. Un catalizador homogéneo o heterogéneo hace que aumente la rapidez de reacción, participando químicamente en las etapas intermediarias de la reacción sin ser consumido y sin afectar el equilibrio de la reacción. Los catalizadores heterogéneos son los que se encuentran en una fase diferente del medio y los homogéneos son los que se encuentran en una misma fase con el medio en el que ocurre la reacción.

De manera análoga, en una reacción electródica, hay reacciones que ocurren a sobrepotenciales eléctricos muy altos debido a la lenta cinética y, por lo tanto, estas reacciones tienen una baja densidad de corriente de intercambio. El fin de la investigación en electrocatálisis es proveer vías de reacción alternativas, de menor energía de activación, que produzcan una alta densidad de corriente cercana al potencial de equilibrio [3].

En el caso particular del platino, se ha demostrado que este es un metal que presenta una actividad catalítica importante además de que tiene una reactividad muy

baja, lo que hace que tenga una vida útil muy extensa. Aunque su escasez hace que sea muy caro, es uno de los metales más utilizados como electrodo hoy en día [3].

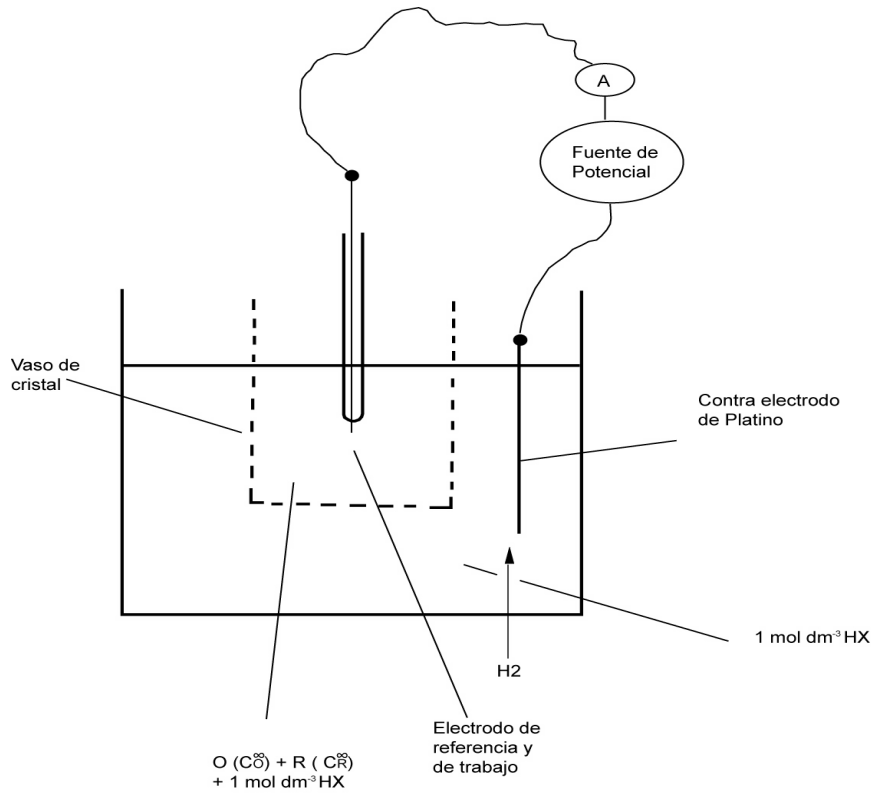
Por otro lado el níquel es un metal que es muy probable que se desgaste ya que se corroe fácilmente, sin embargo es empleado en algunas celdas de combustible de alta temperatura y es extremadamente barato al compararlo con el costo del platino. Ambos metales están en el mismo grupo de la tabla periódica, tienen electrones en orbitales d y podría esperarse de ellos un comportamiento electroquímico similar.

### 3.2 Reacciones electroquímicas

Una reacción electroquímica es una transformación química que consiste ya sea en una oxidación (una especie química pierde electrones) o en una reducción (una especie química gana electrones). Puede ser descrita de la siguiente manera:



En un proceso electroquímico se transforma una sustancia en otra. Esto ocurre debido a la transferencia de electrones a través de una interfase, oxidando o reduciendo a una especie química. Cuando se aplica energía en una celda para activar una reacción, se tiene una celda de electrólisis. También existe la posibilidad de generar una corriente eléctrica, por transformación de la energía contenida en enlaces químicos; en este caso el reactor electroquímico es una celda galvánica. En la figura 1 se presenta un esquema de una celda electroquímica de dos electrodos.



**Figura 1. Celda Electroquímica**

Para que ocurra una reacción electroquímica se necesita cerrar el circuito de oxidación y reducción y para esto se necesitan dos electrodos y por lo menos un medio por el cual se transfieran aniones y cationes, llamado electrolito. A este sistema se le conoce como cadena electroquímica, celda electroquímica, reactor electroquímico o sistema electroquímico. Bockris y Reddy [4] lo definen como un sistema que consiste en un conductor electrónico (usualmente un metal) que actúa como una fuente de electrones para especies en un conductor iónico (electrolito) y otro conductor electrónico que actúa como receptor de electrones provenientes del conductor iónico. Esto se puede apreciar de una mejor manera considerando las siguientes reacciones:



La corriente en una celda electroquímica es una medida de la rapidez de la reacción y es proporcional a la concentración de las especies electroactivas. Tomando la

reducción reversible de una especie oxidada (O) a una especie reducida (R), ambas en solución (ecuación 1).

con  $k_1$  y  $k_2$  representando las constantes cinéticas, tenemos que las rapidezces de reacción ( $v$ ) pueden ser expresadas como:

$$\bar{v} = k_1 c_O \quad (5)$$

$$\bar{v} = k_2 c_R \quad (6)$$

donde  $c_O$  y  $c_R$  representan las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente. Estas rapidezces pueden ser expresadas en términos de la densidad de corriente  $i$  (corriente total por unidad de área superficial de electrodo), multiplicando por la constante de Faraday  $F$  (96,485 Coulomb mol<sup>-1</sup>) y el número de electrones transferidos  $n$ , por lo que, las densidades de corriente pueden ser representadas de la siguiente manera:

$$\bar{i} = nFk_1 c_O \quad (7)$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son una función del potencial. La corriente neta es la diferencia entre las corrientes catódica y anódica.

En 1953 la **IUPAC** acordó que cualquier convenio se debe basar en procesos de semiceldas escritas de forma única. Para una reacción de oxidación la densidad de corriente es positiva. Para una reacción de reducción la densidad de corriente es negativa [3].

La corriente neta es la diferencia entre las corrientes catódica y anódica:

$$i = \overset{\rightarrow}{i} + \overset{\leftarrow}{i} \quad (8)$$

### 3.3 Celdas de combustible

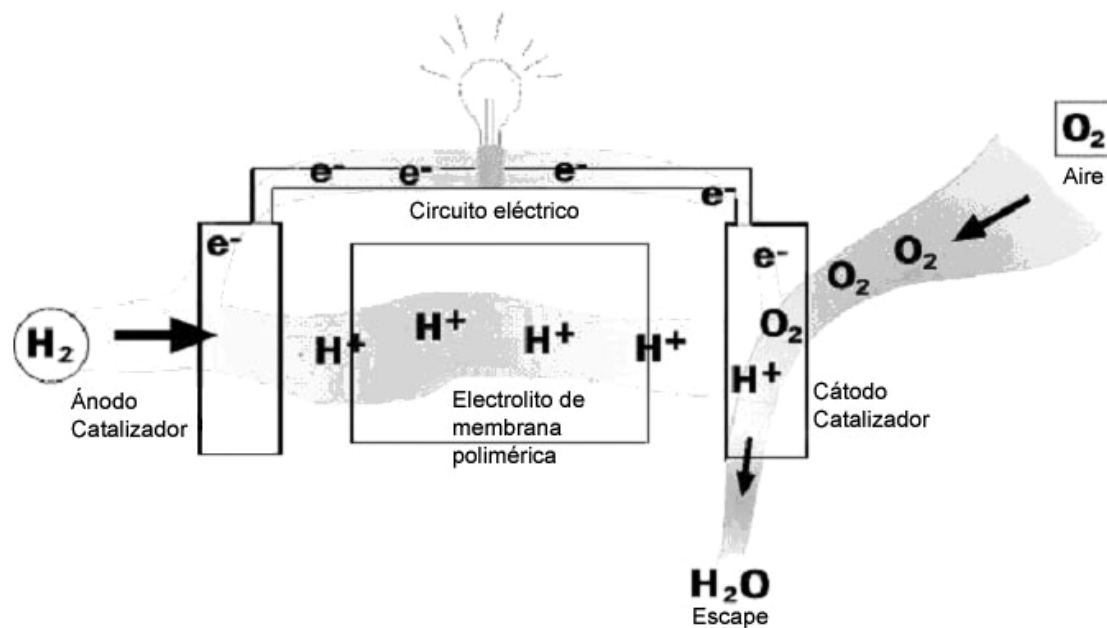
Una celda de combustible es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica durante el tiempo que se le administre combustible. Esto quiere decir que su fuerza electromotriz es positiva.

La fuerza electromotriz es el trabajo realizado por unidad de carga a lo largo del circuito, o lo que es lo mismo, el cociente entre la potencia que genera y la intensidad de corriente que circula por él. En una celda electroquímica, la FEM se define como la diferencia de potencial de equilibrio del cátodo y del ánodo:

$$\mathbf{FEM} = \mathbf{E}_{eq_C} - \mathbf{E}_{eq_A} \quad (9)$$

Se denomina campo eléctrico creado por una carga, al espacio donde se manifiesta la atracción o repulsión sobre otras cargas. La intensidad de campo eléctrico en un punto es la fuerza que actúa sobre la unidad de carga positiva colocada en el punto considerado. Si colocamos un cuerpo con carga eléctrica en el seno de un campo eléctrico este es atraído o repelido, dependiendo del tipo de carga, por una fuerza que es directamente proporcional a la carga del cuerpo y a la intensidad del campo.

Conociendo la definición de celda de combustible, podemos hablar de su funcionamiento y en lo que consiste. Una celda de combustible consiste de dos electrodos separados por al menos un electrolito. Entran ciertos reactivos: el combustible pasa por el ánodo y el oxidante (generalmente aire) por el cátodo, generando electricidad, calor y productos, que dependen del combustible utilizado. En la Figura 2 se muestra el principio de funcionamiento de una celda de combustible de hidrógeno.



**Figura 2. Celda de Combustible de Hidrógeno.**

Una de las ventajas que tienen las celdas de combustible es el gran rango de combustibles que se pueden utilizar. En el ánodo ocurre la oxidación del combustible, por efecto de un catalizador, la molécula de hidrógeno se rompe produciendo dos protones y dos electrones, los cuales toman diferentes caminos hacia el cátodo. El protón pasa a través del electrolito; mientras que los electrones crean una corriente eléctrica por el circuito externo a la celda hasta llegar al cátodo, como se muestra en la Figura 2. Celda de Combustible de Hidrógeno., para unirse con los protones y el oxígeno, en la reacción catódica.

Un sistema de celda de combustible que incluye un reformador de combustible puede utilizar el hidrógeno contenido en cualquier combustible hidrocarburo, desde gas natural hasta metano, incluyendo la gasolina. Las emisiones de un sistema como este serían mucho menores que las de otros procesos de transformación de la energía (máquinas térmicas o motores de combustión interna). La intención última es poder utilizar cualquier combustible hidrocarburo sin la necesidad de un reformador.

Hay diferentes tipos de celdas de combustible, como las de baja y mediana temperatura que incluyen a las celdas de ácido fosfórico, que han sido utilizadas en diferentes lugares como hospitales, casas de cuidado, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de tratamiento de agua, en general, dirigiéndose al mercado de una

mediana generación de potencia, a pesar de que ya existen celdas que generan 200 kW por muchas horas de operación. Las celdas de combustible alcalinas han sido utilizadas desde hace mucho tiempo para impulsar cohetes; tienen una eficiencia de hasta el 70%, pero son muy costosas. Las de membrana de intercambio de protones han sido muy estudiadas por diferentes industrias, ya que podrían generar una buena densidad de corriente, pero tienen el problema de que los catalizadores encontrados hasta ahora son muy caros y no tan eficientes como se desearía.

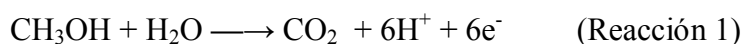
El segundo tipo de celdas de combustible son las de alta temperatura como las de óxido sólido y las de carbonato fundido. Se ha considerado su aplicación para producir potencia estacionaria en escalas de megawatts. En estos sistemas los electrolitos consisten de materiales que permiten el transporte de aniones como  $O^{2-}$  y  $CO_3^{2-}$  que son los portadores de carga. Estas dos celdas de combustible tienen dos mayores ventajas sobre las de baja temperatura: Primero, pueden alcanzar altas eficiencias eléctricas (60-85 %). Segundo, las altas temperaturas de operación permiten el uso de combustibles como el gas natural. Esto reduce la complejidad del sistema en comparación con las plantas de producción a base de celdas de combustible de baja temperatura.

### **3.3.1 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)**

Estas celdas son en las que está enfocado este trabajo. Las DMFC (por sus siglas en inglés) son celdas de combustible de membrana de intercambio de protones de baja temperatura y son consideradas por algunos autores como el sistema ideal de celdas de combustible, ya que el combustible puede estar en fase líquida (metanol) y que para fines de aplicaciones en transporte de combustible puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución del petróleo. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirectas convencionales, que dependen de reformadores catalíticos caros y pesados para convertir el metanol en hidrógeno. Desafortunadamente, la comercialización de estas celdas no se ha logrado porque todavía tienen un desempeño pobre en comparación con los sistemas de  $H_2/O_2$ , llegando, tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad de corriente que alcanzan las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que utilizan hidrógeno como combustible. Las

DMFC consisten en un ánodo en el cual metanol es electrooxidado a CO<sub>2</sub> y un cátodo en el cual oxígeno (proveniente del aire en general) es reducido para formar agua. Ambos electrodos son separados por un electrolito capaz de conducir protones.

La reacción global de oxidación del metanol que ocurre en el ánodo es [5]:



La reacción completa que da como producto CO<sub>2</sub> (Reacción 1) involucra la oxidación del átomo de carbono por seis electrones. El potencial termodinámico de equilibrio para la Reacción 1, calculada de los potenciales estándares químicos a 25°C tabulados por Pourbaix [6], es 0.03 V vs. ENH. En la práctica, los ánodos de celdas de combustible operan en potenciales considerablemente mayores, puesto que la oxidación anódica involucra un número de etapas en las que el combustible va perdiendo electrones gradualmente y se forman productos intermediarios. Algunos de estos intermediarios son compuestos relativamente estables, como las siguientes especies: formaldehído, ácido fórmico y monóxido de carbono. Las cuales debido a su estabilidad pueden impedir que la oxidación completa del metanol alcance una alta conversión [7].

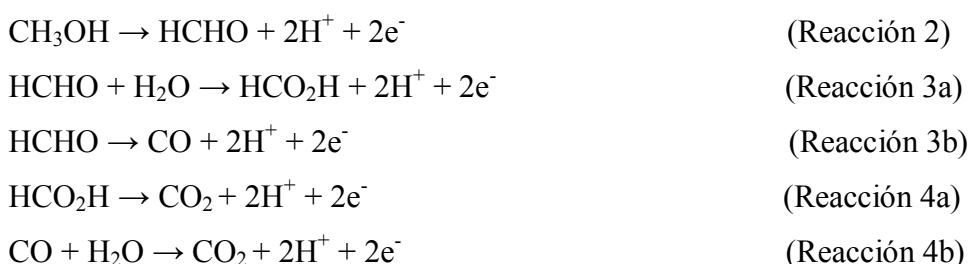
Es posible considerar el equilibrio entre el metanol y cualquier especie intermediaria estable, o inclusive entre ellas mismas como se muestra en la Tabla.1; esta muestra las energías libres estándar de reacción ( $\Delta G^\circ$ ) y los potenciales de equilibrio estándar ( $E^\circ$ ) para las reacciones involucradas.



**Tabla 1. Potenciales de equilibrio estándar de la oxidación anódica del metanol (25°C, 1atm y 1 mol dm<sup>-3</sup>) para especies estables (CH<sub>3</sub>OH, HCHO, HCO<sub>2</sub>H)**

Reacción	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$E^\circ$ (V vs. ENH)
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-44.8	+0.232
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-37.2	+0.096
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-55.6	+0.144
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-17.3	+0.030
$\text{HCHO} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+7.6	-0.039
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-10.8	+0.056
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	+27.5	-0.071
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+19.9	-0.103
$\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+38.3	-0.198

Una sucesión de reacciones anódicas que contenga a estas especies estables pueden ser propuestas como una vía para la oxidación completa del metanol en CO<sub>2</sub> [7]:



El más bajo potencial estándar de equilibrio de las reacciones en que participa el metanol es el de la transformación de CH<sub>3</sub>OH en CO<sub>2</sub> (Reacción 1). Otras reacciones involucran potenciales de equilibrio considerablemente más elevados, en especial la reacción de CH<sub>3</sub>OH en HCHO (Reacción 2). Es claro que, si el mecanismo de la oxidación anódica contuviera a todas estas reacciones de especies intermediarias relativamente estables, el primer paso, el cual involucra el formaldehído, sería termodinámicamente el más difícil.

Un sobrepotencial de alrededor de 0.2V (con respecto del potencial de equilibrio para la reacción CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub>) es necesario para que esta reacción se lleve a cabo. Debido a esto son necesarios grandes sobrepotenciales para que se efectúe la oxidación del metanol en el ánodo. Se han buscado muchos catalizadores que ayuden a

minimizar estos sobrepotenciales. Siendo aquellos a base de platino los que mejor resultado han presentado.

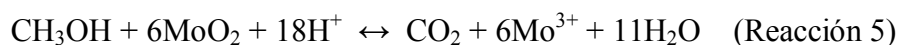
Un problema cuando se trabaja con platino es que se envenena con diversas especies como  $\text{CH}_x\text{OH}$ ,  $-\text{COH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  [7-10], que se adsorben fuertemente en la superficie del platino en un amplio rango de potencial, lo que ocasiona que se obstruya la acción catalítica del platino hacia la electrooxidación del metanol. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia utilizando uno o más elementos que logren estos objetivos. Se han obtenido buenos resultados al combinar platino con elementos oxifílicos tales como el Ru, Sn, W, y Mo [11-15]. En el caso del rutenio, la electrodisociación del agua, la cual produce grupos superficiales  $\text{OH}^-$ , ocurre a potenciales más bajos que cuando sólo se encuentra Pt presente. Estos grupos  $\text{OH}^-$  contribuyen a oxidar, hasta  $\text{CO}_2$ , a las especies orgánicas intermediarias, que se adsorben en sitios de platino adyacentes. Este fenómeno fue denominado por Watanabe como el doble efecto catalítico [13,14].

El molibdeno despierta nuestro interés por tener un efecto significativo en la reducción de la polarización, como fue reportado Shropshire [2]. La presencia de molibdatos disminuye la polarización en alrededor de 0.3 V a 82 °C. Shropshire atribuye esta disminución en la polarización a un ciclo que involucra una reacción química del  $\text{CH}_3\text{OH}$  con el molibdato, seguida de una electrooxidación del molibdato reducido. Este proceso requiere de la adsorción del molibdato en la superficie del electrodo durante el ciclo completo. Este mecanismo es conocido como un mecanismo de superficie redox.

Janssen et al. [16] estudiaron un gran número de catalizadores binarios a base de platino. En el caso del molibdeno reportaron un incremento de dos a tres veces en la actividad, manifestado como un aumento de la densidad de corriente, en un potencial de 0.5V.

Nakajima [1] reportó que la corriente de oxidación en un electrodo de platino con molibdeno adsorbido es mucho más alta que la corriente observada en un electrodo de platino puro, además de reducir la polarización en la región de histéresis alrededor de

120mV a 25°C. También propone un mecanismo de superficie redox que involucra al CH<sub>3</sub>OH con Mo (III)/Mo(IV) :



Oliveira et al. [17] encontraron una disminución insignificante en el potencial de oxidación, en presencia de molibdeno, para la oxidación del metanol, sin embargo la densidad de corriente fue mayor.

También ha sido reportado por Mukerjee et al. [18] que el molibdeno no presenta afinidad hacia el CO, por lo que más sitios de Mo en la superficie pueden estar disponibles a un amplio rango de potencial para disociar el agua. Esto contribuiría a la generación de especies OH, las cuales oxidan a las especies intermediarias adsorbidas en sitios de platino adyacentes.

### 3.4 Diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son representaciones que muestran las especies predominantes en el equilibrio, en sistemas de un elemento con agua. El pH es cuantificado en el eje de las abscisas y el potencial E (V) en el de las ordenadas. En las figuras 3 a 6 se muestran los diagramas de Pourbaix para los sistemas agua-carbón, agua-níquel, agua-platino y agua-molibdeno, respectivamente.

En los equilibrios químicos entre especies separadas por una línea horizontal sólo participan electrones. En los equilibrios entre especies químicas separadas por líneas verticales sólo participan protones. Las líneas inclinadas representan equilibrios en que participan electrones y protones.

Por ejemplo, en el caso del níquel (figura 4), la oxidación anódica del metal sería representada por una trayectoria vertical, de abajo hacia arriba del diagrama. En una disolución con pH < 6, la reacción conducirá al catión Ni<sup>2+</sup>, mientras que en pH básico el producto principal de la oxidación sería la fase sólida Ni(OH)<sub>2</sub> o el anión HNiO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

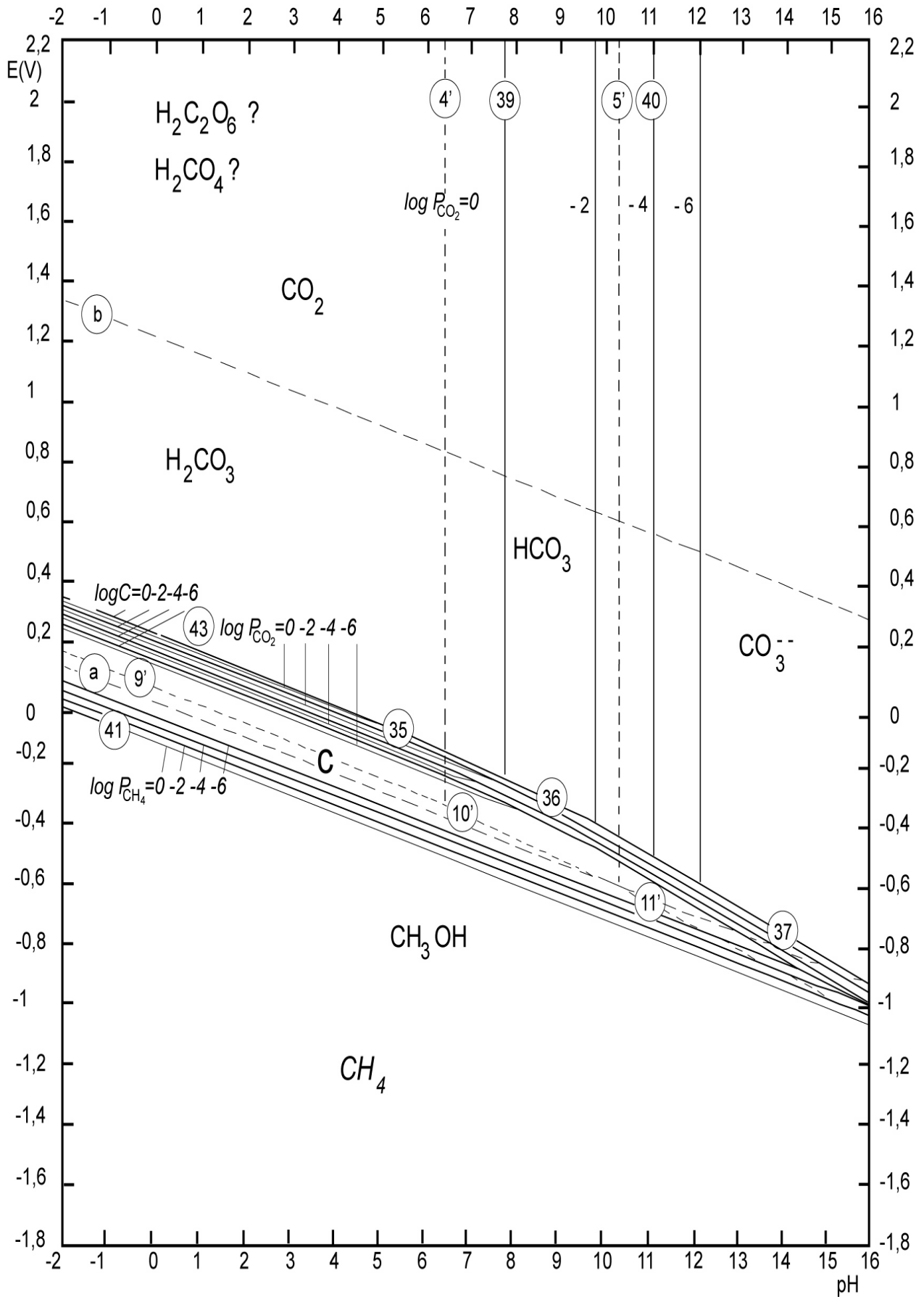


Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el sistema agua-carbón a 25°C

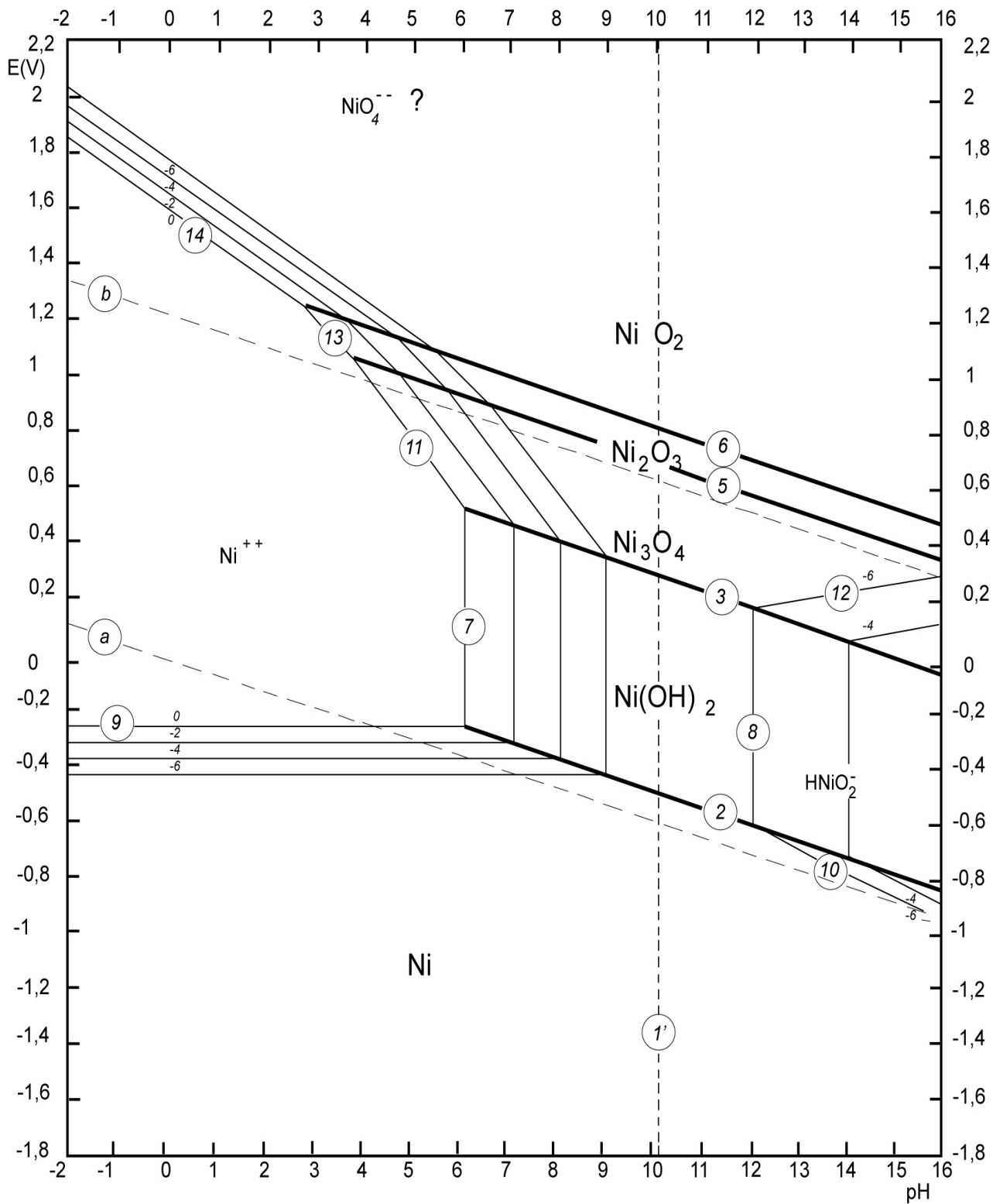


Figura 4. Diagrama de Pourbaix para el sistema agua-níquel a 25°C



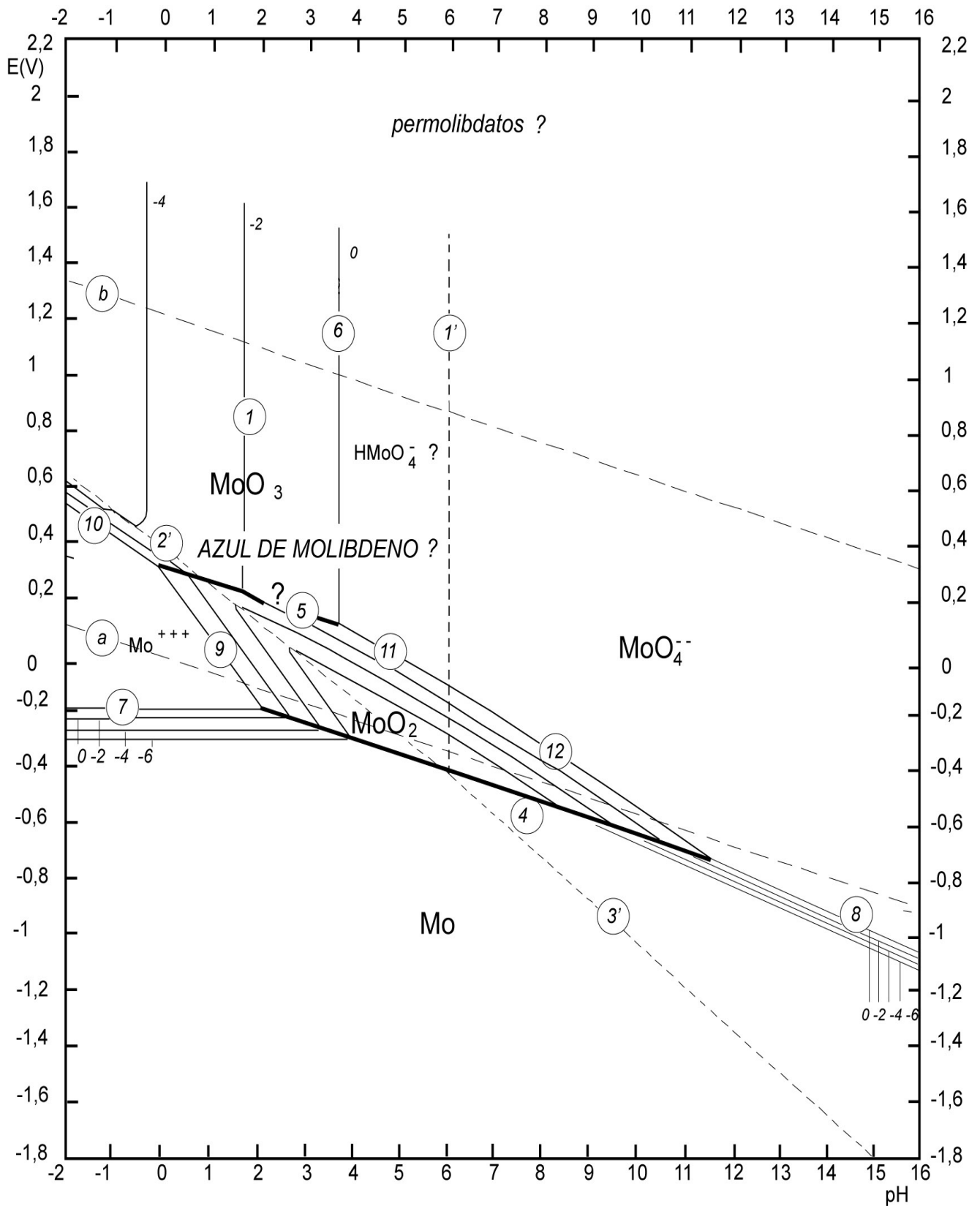


Figura 6. Diagrama de Pourbaix para el sistema agua-molibdeno a 25°C

## **4. Metodología**

### **4.1 Difracción de rayos X**

Electrodos de níquel y platino fueron analizados en un difractómetro de rayos-X Siemens, en el Laboratorio de Materiales del Instituto de Física - UNAM, con el fin de verificar que los materiales empleados tienen la pureza y cristalinidad adecuadas.

### **4.2 Pruebas electroquímicas**

En el laboratorio se cubrieron los alambres de níquel y platino con cinta de teflón y sólo se dejó 1 cm. al descubierto para mantener constante el área superficial de contacto de los electrodos.

Se preparó el electrolito que se iba a utilizar en el momento, siempre con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M y disolviendo la cantidad necesaria de cada sal para cada caso.

Se armó la celda electroquímica con un recipiente de vidrio. Se emplearon tres electrodos. El electrodo de referencia fue de Calomel saturado ( $\text{HgCl}/\text{KCl}/\text{Cl}^-$ ) y el contraelectrodo un alambre de platino. Los tres electrodos fueron colocados en el electrolito y conectados a un potencióstato – galvanostato voltalab 50. En este trabajo los potenciales son reportados con respecto del electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El potencióstato permite manipular el voltaje en la celda de manera fina y también capturar los datos requeridos mediante la utilización de un software especializado. Uno de los tantos tipos de medición que se pueden hacer con el potencióstato es la voltamperometría cíclica, que permite caracterizar de manera rápida las reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie del electrodo, otros fenómenos como la adsorción de especies pueden ser identificados en algunas ocasiones.



### 4.3 Voltamperometría cíclica (VC)

La VC es, en la mayoría de los casos, la técnica a escoger cuando estudiamos un sistema electroquímico por primera vez, ya que al observar la forma en que los diversos picos aparecen y desaparecen podemos conocer los potenciales en los que diversos procesos ocurren, ya sean reacciones de oxidación o reducción, fenómenos irreversibles, adsorciones y desorciones, así como efectos de transferencia de masa, como la difusión. De un estudio cuidadoso de VC se pueden obtener parámetros cinéticos.

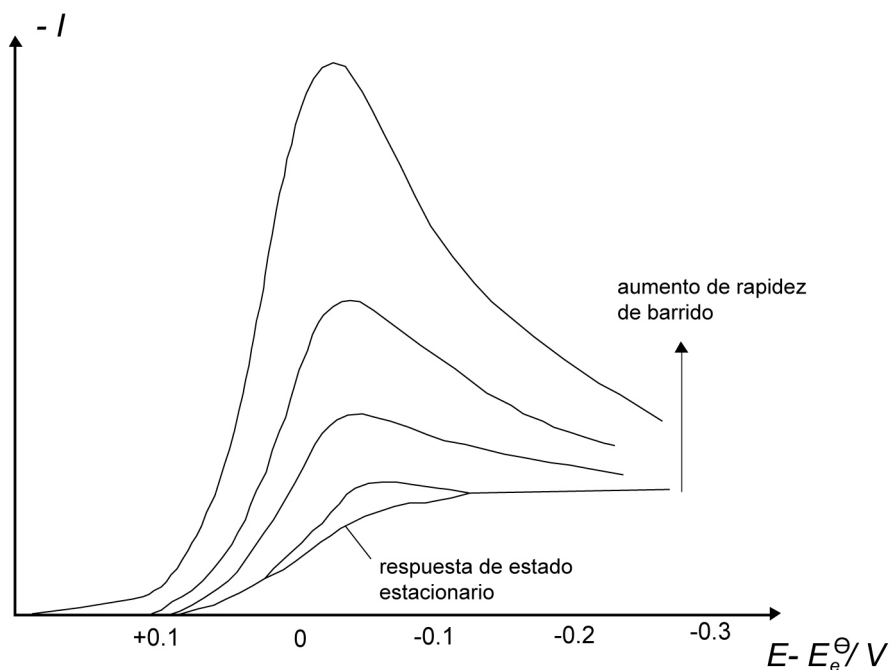
La VC consiste en la variación del potencial (E) de manera constante, desde un valor inicial hasta uno final para luego invertir el sentido del barrido (es por eso que se le conoce como voltamperometría cíclica). Se mide la densidad de corriente (i) en función del potencial, a diferentes rapidezces de barrido (mV/s). El potencial es una medida de la energía aplicada para activar una reacción. La densidad de corriente es una medida directa de la rapidez de reacción, como se explicó en la sección 3.2.

#### 4.3.1 Reacciones Reversibles

Para ver qué forma adquiere un voltamperograma sencillo, se considera una reacción reversible como la descrita por la ecuación 10 y se asume que al inicio de la reacción sólo hay O presente en la solución.



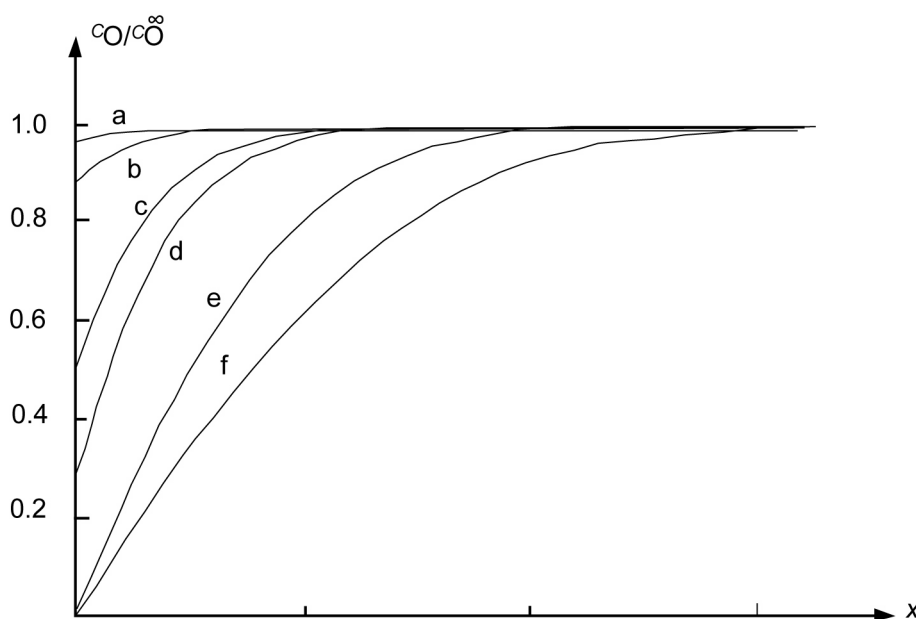
Si se hace un barrido de potencial con una baja rapidez, el voltamperograma registrado será una curva I vs. E en estado estacionario. Sin embargo en la medida en que se incremente la rapidez de barrido se forma un pico que crece de manera proporcional a esta, como se observa en la Figura 7.



**Figura 7. Voltamperogramas de barrido lineal para la reacción  $O + e \rightarrow R$ , a distintas rapidezces de barrido**

Para determinar por qué ocurre esto debemos considerar la forma del perfil de concentraciones de O como función del potencial. Para hacer esto se asume que en condiciones de estado estacionario la concentración de las especies a cierta distancia del electrodo se mantiene constante. Por otra parte, en la superficie del electrodo se consume O por reacción y se establece un gradiente de concentración entre la superficie y el bulto del electrolito. La relación  $C_O / C_R$  en la superficie del electrodo, para una reacción reversible, está dada por la ecuación de Nernst y, por lo tanto, en la medida en que el potencial se vuelve más negativo la concentración del reactivo O también disminuye. Debido a esto, el gradiente de concentración aumenta, con lo que aumenta también la corriente eléctrica. Finalmente la concentración en la superficie del electrodo deja de variar y la corriente alcanza un valor máximo. Cuando se incrementa la rapidez de barrido, la capa de difusión no tiene tiempo suficiente para llegar a un estado estacionario por lo que no presenta un perfil de concentraciones lineal, como se ve en la (Figura 8). Cuando se alcanza el potencial en que O se reduce, la concentración de esta especie decrece de su valor en el seno de la solución para satisfacer la ecuación de Nernst y se forma un gradiente de concentración como se ve en la (Figura 8(a)). Debido a este gradiente, en la superficie del electrodo se genera una corriente proporcional a este, que fluye en el circuito externo. El gradiente no permanece constante y comienza a

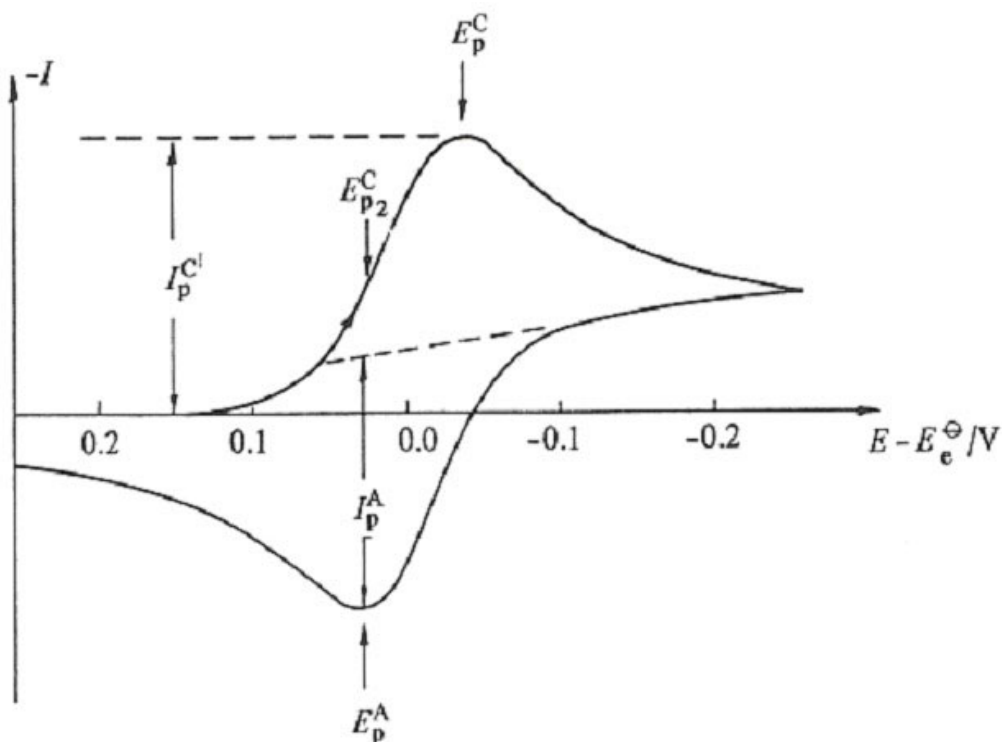
decrecer debido a la relajación del perfil concentración – distancia. Sin embargo, mientras ocurre esto el potencial del electrodo continúa cambiando y, por lo tanto, la concentración de O en la superficie disminuye aún más (Figura 8(b) Figura 8(c)) hasta alcanzar un valor de cero (Figura 8(d)). Se puede ver que para cada potencial dado, el gradiente de concentración en la superficie es mayor que para el caso del estado estacionario, y por lo tanto la corriente es mayor. Una vez que  $C_O$  llega a cero, la concentración del gradiente comienza a decrecer debido al efecto de relajación y por esto la corriente registrada también decrece (Figura 8(e) Figura 8(f)). En general este comportamiento lleva a observar una respuesta de corriente-potencial en forma de pico como se ve en la (Figura 10). Además se pueden ver los gradientes de concentración en la superficie y por lo tanto las corrientes se incrementarán con la rapidez de barrido como resultado de una escala de tiempo más corta del experimento.



**Figura 8. Perfiles de concentración – distancia para especies electroquímicamente activas O, en la reacción  $O + e \rightarrow R$  Durante un barrido de potencial. Las curvas corresponden a los potenciales (a)  $E_e^0 + 90\text{mV}$ , (b)  $E_e^0 + 50\text{mV}$ , (c)  $E_e^0$ , (d)  $E_e^0 - 28\text{mV}$ , (e)  $E_e^0 - 128\text{mV}$ , (f)  $E_e^0 - 280\text{mV}$**

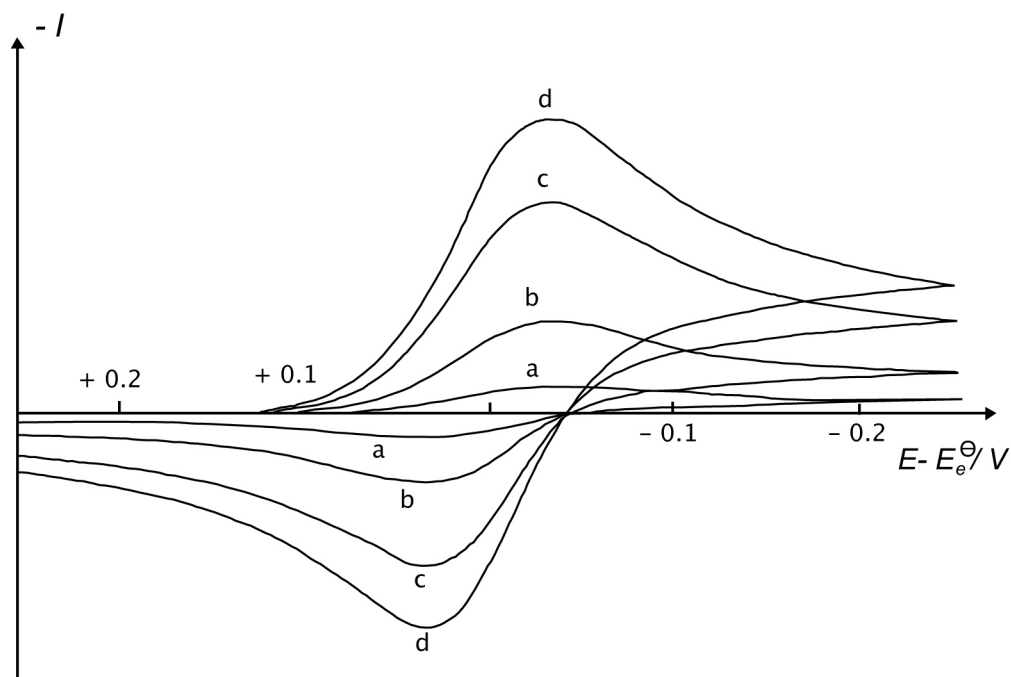
Cuando se revierte el barrido de potencial de  $E_2$  a  $E_1$  con una rapidez baja (estado pseudo-estacionario) la corriente debe seguir el mismo camino que cuando variamos el potencial de  $E_1$  a  $E_2$ , sin embargo esto no sucede a mayor rapidez de barrido. En este caso, cuando se revierte el barrido hay una concentración significativa de R cerca del electrodo y esta continúa formándose hasta que en el barrido de regreso alcanzamos de nueva cuenta  $E_e$  (potencial de equilibrio). Sin embargo, conforme el

potencial se acerca a  $E_e$  la especie R que se encuentra cerca del electrodo empieza a ser reoxidada para formar O con lo que fluye una nueva corriente pero en sentido opuesto. Hasta que la concentración de R en la superficie del electrodo llega a cero. De manera similar que en el barrido anterior (de  $E_1$  a  $E_2$ ) se registra una respuesta de corriente en forma de pico, pero de signo opuesto, como se muestra en la Figura 9.



**Figura 9. Voltamperograma cíclico para un proceso reversible  $O + e \leftrightarrow R$**

Un voltamperograma cíclico típico de una reacción reversible a distintas rapidezces de barrido se muestra en la Figura 10. Es debido mencionar que la carga asociada con al proceso anódico es baja comparada con el proceso de reducción. Esto se debe a que, en la mayor parte del experimento, hay una diferencia de concentración que conduce a R lejos del electrodo, con lo que casi todo el producto, R, se difunde en el seno de la solución por lo que no puede ser totalmente reoxidado en la escala de tiempo de un experimento cíclico voltamperometrico.



**Figura 10.** VC para un proceso reversible,  $O + e^- \leftrightarrow R$ , donde sólo O está inicialmente presente en la solución. Las rapidezces de barrido son: (a) 1 v, (b) 10v, (c) 50v, (d) 100v.

Un voltamperograma cíclico como el presentado en la Figura 10 sólo puede ser observado si O y R son estables y la cinética de la transferencia electrónica es rápida, de tal forma que a todo potencial y rapidez de barrido la transferencia electrónica en la superficie esté en equilibrio y así las concentraciones en la superficie sigan la ecuación de Nernst.

### 4.3.2 Sistemas Irreversibles

En el caso de un sistema reversible la rapidez de transferencia electrónica en potenciales cercanos al de equilibrio es significativamente mayor que la rapidez del transporte de masa, por lo que el equilibrio Nernstiano siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la rapidez de la transferencia electrónica es insuficiente para mantener este equilibrio en la superficie, la forma del voltamperograma cíclico cambia, como se muestra en la figura 11. A una rapidez de barrido lenta, la rapidez de la transferencia electrónica suele ser mayor que la de la transferencia de masa, por lo que se registra un voltamperograma cíclico reversible. Sin embargo, conforme se aumenta la rapidez de barrido se incrementa también la rapidez de transporte de masa y se vuelve

similar a la rapidez de la transferencia electrónica. Un efecto notorio de esto es el incremento en la separación de los picos.

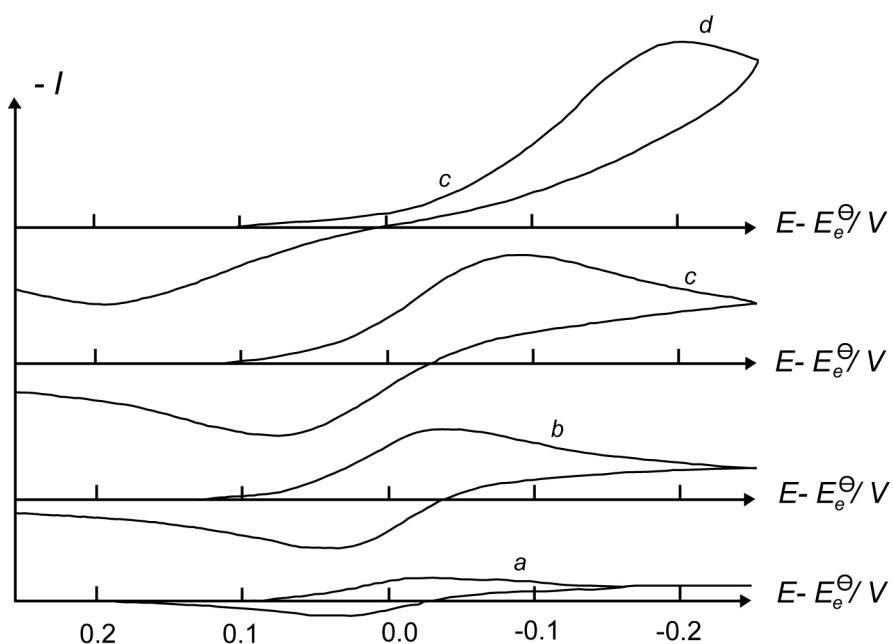


Figura 11. VC para la reacción  $O + e^- \leftrightarrow R$ , donde sólo  $O$  está inicialmente presente en la solución. Las rapidezces de barrido son: (a)  $0.13 \text{ Vs}^{-1}$ , (b)  $1.3 \text{ Vs}^{-1}$ , (c)  $4 \text{ Vs}^{-1}$ , (d)  $13 \text{ Vs}^{-1}$

Probablemente la característica más notoria en un voltamperograma cíclico de un sistema irreversible es la total ausencia de un pico, cuando se realiza el barrido de regreso, es decir de  $E_2$  a  $E_1$  [3]. Cuando esto ocurre el sistema es irreversible, pero también puede ser irreversible aun cuando se observen picos en el barrido de regreso.

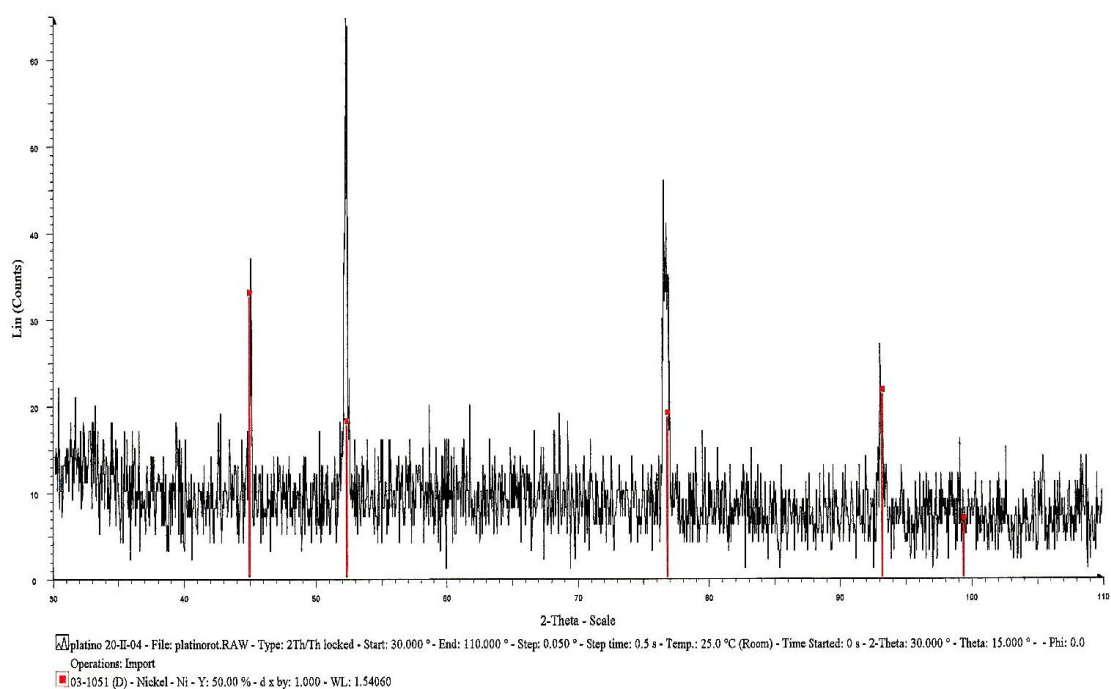
## 5. Resultados y Discusión

Se realizaron más de 300 voltamperogramas en total, sin embargo sólo son presentados aquí los más relevantes de cada grupo.

### 5.1 Níquel

#### 5.1.1 Difracción de Rayos X

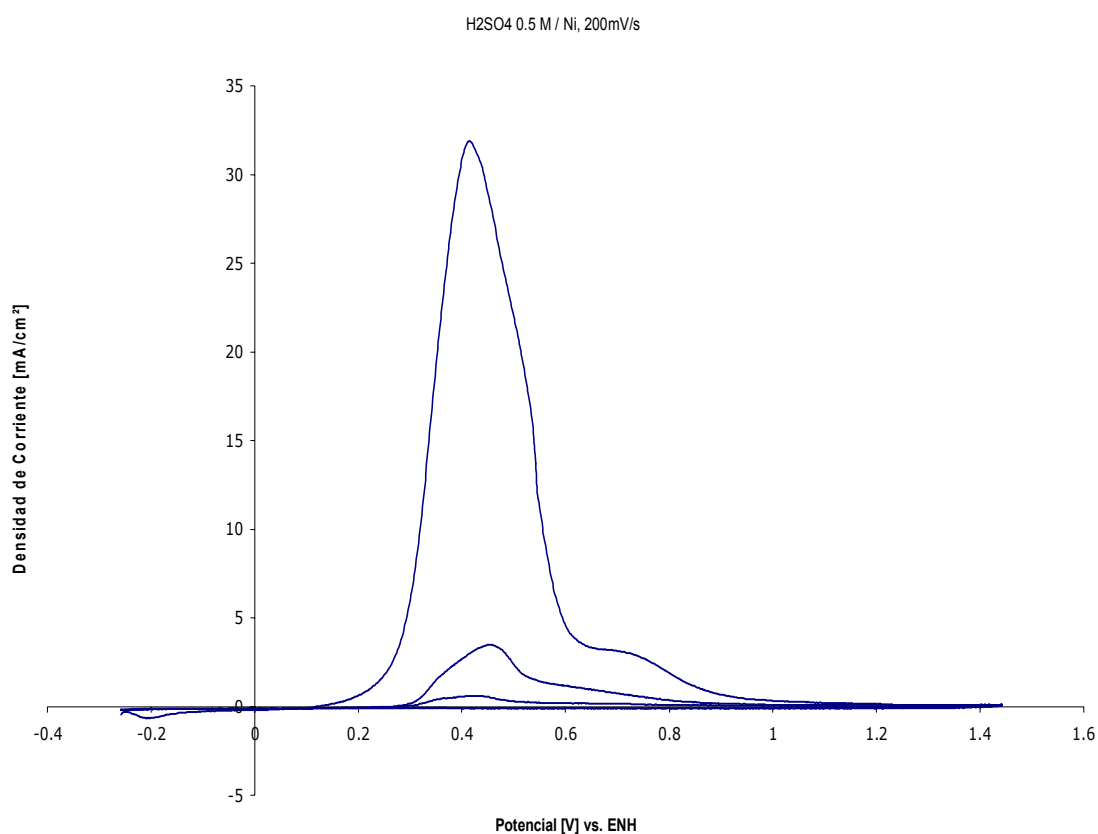
La Figura 12 muestra el difractograma obtenido para el níquel. Las líneas de difracción coinciden con las reportadas en los bancos de datos, con esto podemos estar seguros que el electrodo de níquel es adecuado para realizar las pruebas electroquímicas.



**Figura 12. Difractograma del electrodo de níquel.**

### 5.1.2 Voltamperometría Cíclica

En la Figura 13 se muestra la primera medición con un electrodo de trabajo de níquel en un electrolito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. El barrido comienza en -0.22 V, llega hasta 1.45 V y de regreso a -0.22 V para completar el ciclo. En el primer ciclo se observa un pico en 0.45 V y un hombro entre 0.6 y 0.8 V. La corriente eléctrica disminuye con cada ciclo hasta que desaparece por completo. Esta pérdida de actividad está relacionada con la pasivación del electrodo por la formación de óxidos o hidróxidos superficiales, como se puede esperar del análisis del diagrama de Pourbaix (figura 4) que permite suponer la formación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y de  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ .

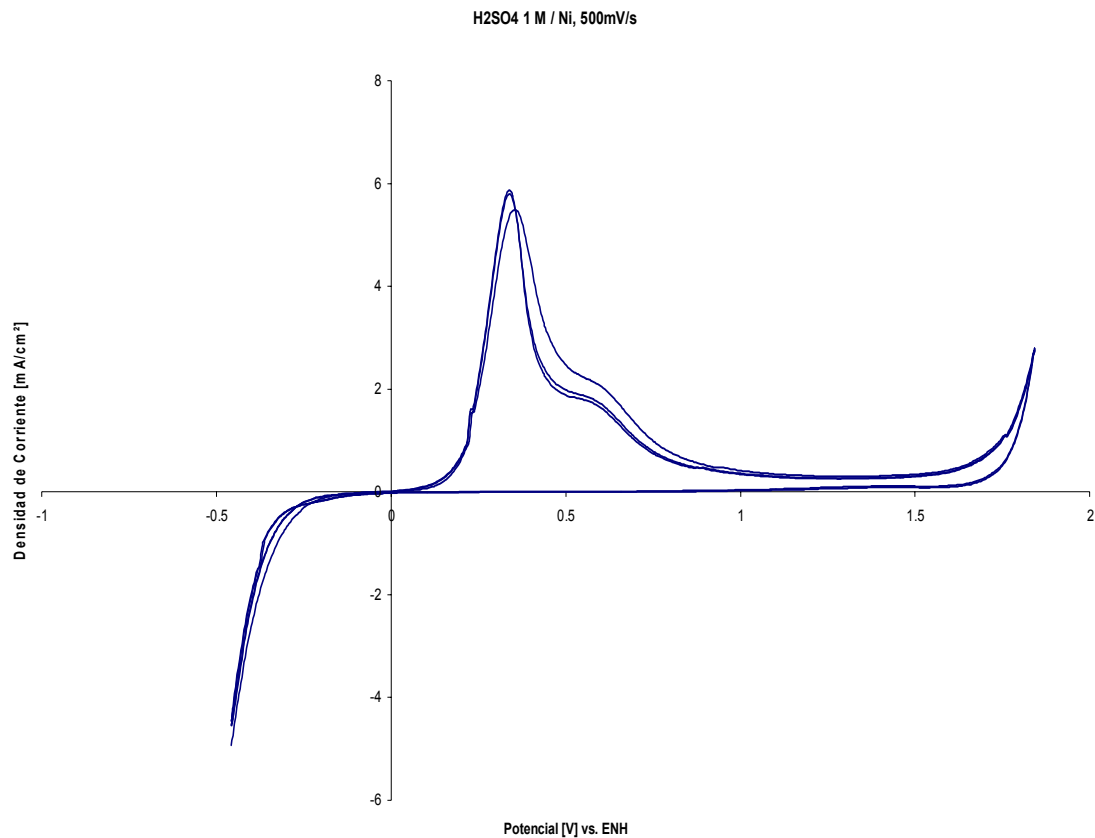


**Figura 13. VC Níquel en  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

En la Figura 14 se observa que si los barridos hacia potenciales negativos se realizan hasta un potencial en que ocurra la reducción de protones, la densidad de corriente no disminuye con el paso del tiempo y permanece alrededor de los mismos valores. Esto se debe a que la formación de hidrógeno molecular está acompañada por la reducción de los óxidos de níquel y la de destrucción de la capa pasivante. El barrido

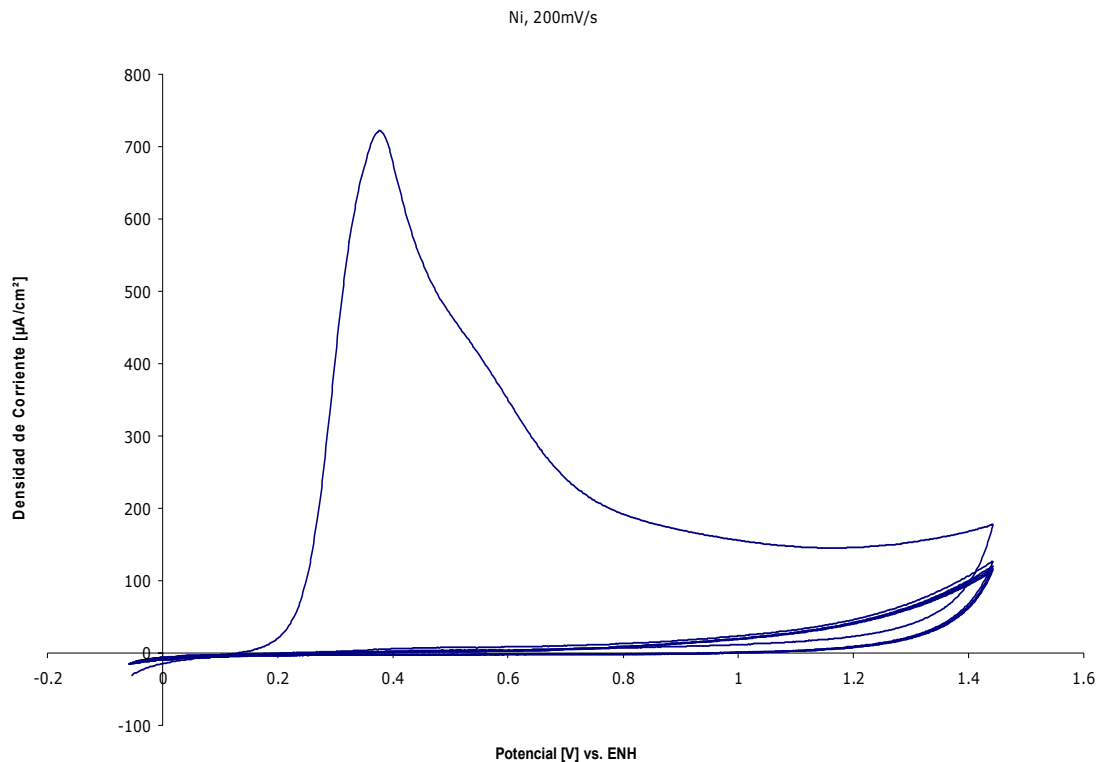


se realizó desde -0.50 V hasta 1.80 V y de regreso. En este caso se observan dos picos, el más alto en 0.40 V y un hombro pequeño en 0.60 V.



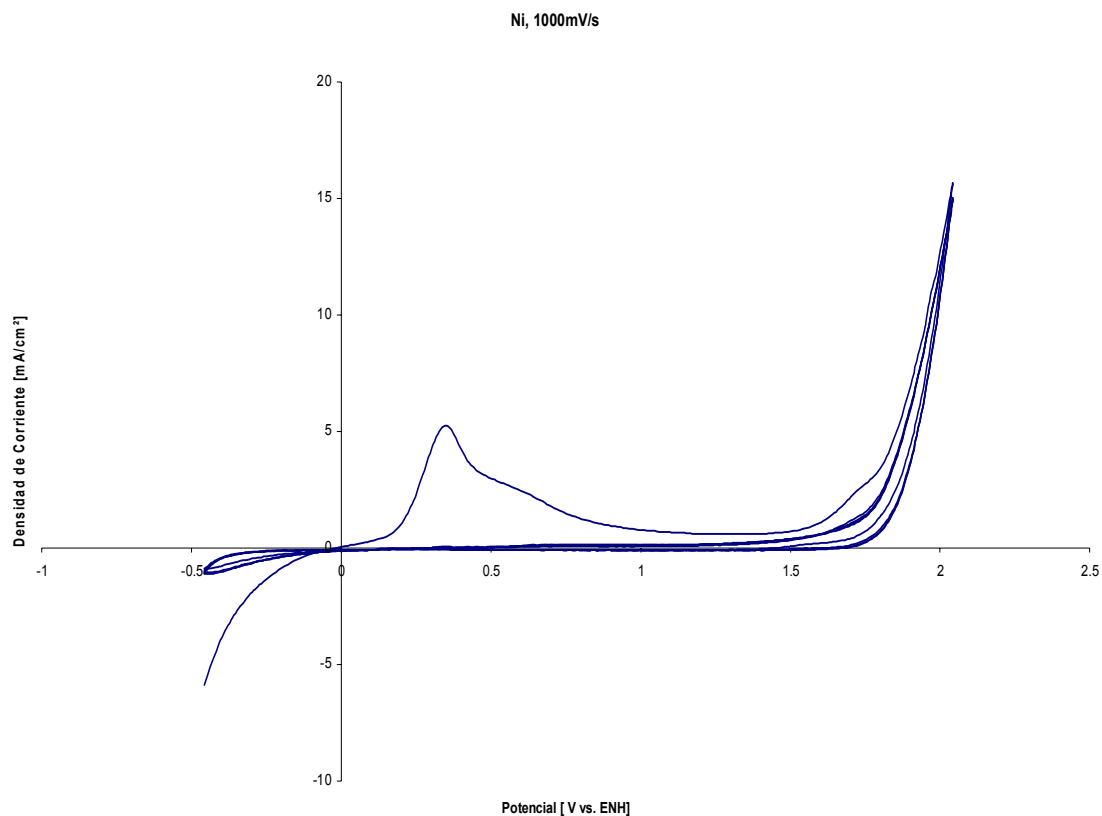
**Figura 14. VC Níquel en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En la Figura 15 se observa que cuando no se efectúa la formación de H<sub>2</sub>, sólo en el primer ciclo del barrido de potencial se observa una alta densidad de corriente, a partir del segundo, el níquel se pasiva por completo. El barrido se realizó de -0.05 V a 1.40 V y de regreso. De nueva cuenta se observa principalmente un pico en 0.40 V.



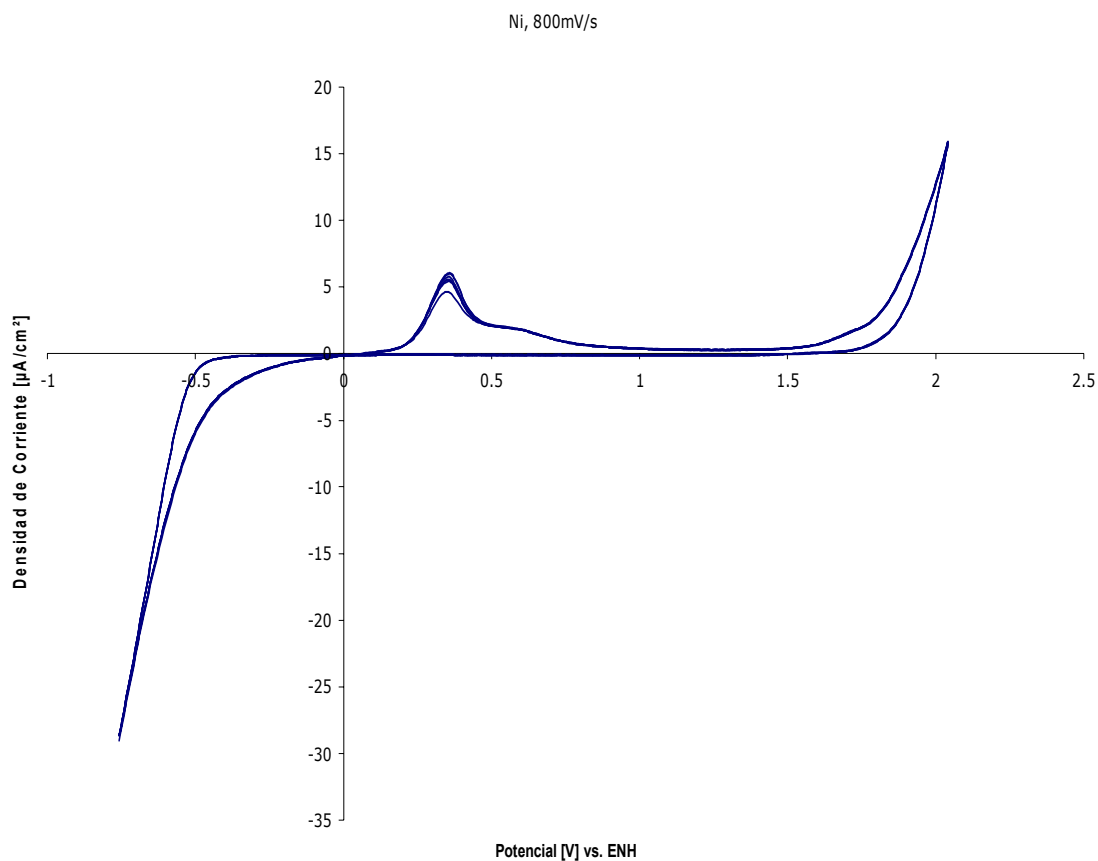
**Figura 15. VC Níquel en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En el caso presentado en la Figura 16 se agregó Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (0.05M) al electrolito y se observa el mismo comportamiento que en la Figura 15. Sólo en el primer barrido de potencial se observa que se forman dos picos, después se pasiva el electrodo. Sin embargo, también se puede observar la aparición de un pequeño pico en 1.80 V vs. ENH, que sólo puede ser atribuido a la presencia de molibdeno. Puede tratarse de una oxidación de cationes de Mo, o a una interacción entre los dos metales. En el atlas de Pourbaix se plantea la posibilidad de que existan permolibdatos en estos valores de potencial eléctrico (figura 6) [6]



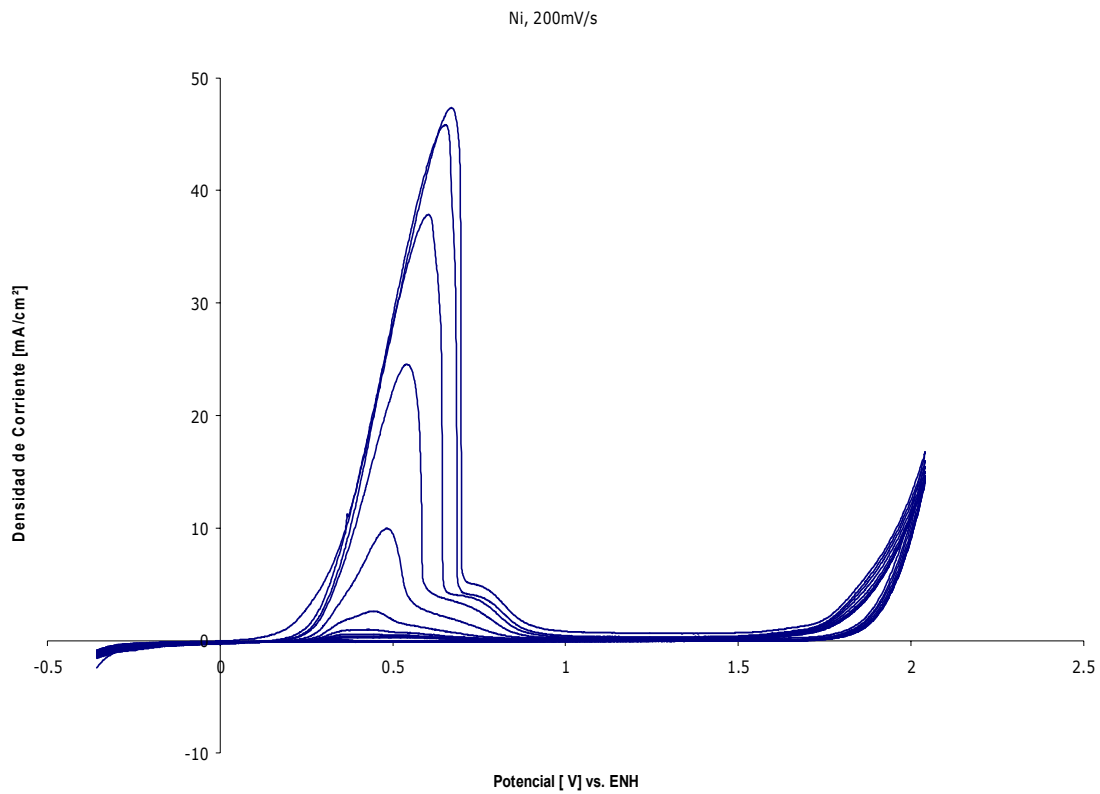
**Figura 16. VC Níquel en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

En el mismo electrolito con  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (0.05M), el electrodo recupera su actividad al alcanzar el potencial de reducción del agua. Se sigue observando el pico en 1.8 V (Figura 17) y el pico principal en 0.40 V. El barrido se realizó desde -0.70 V hasta 2.00 V y de regreso.



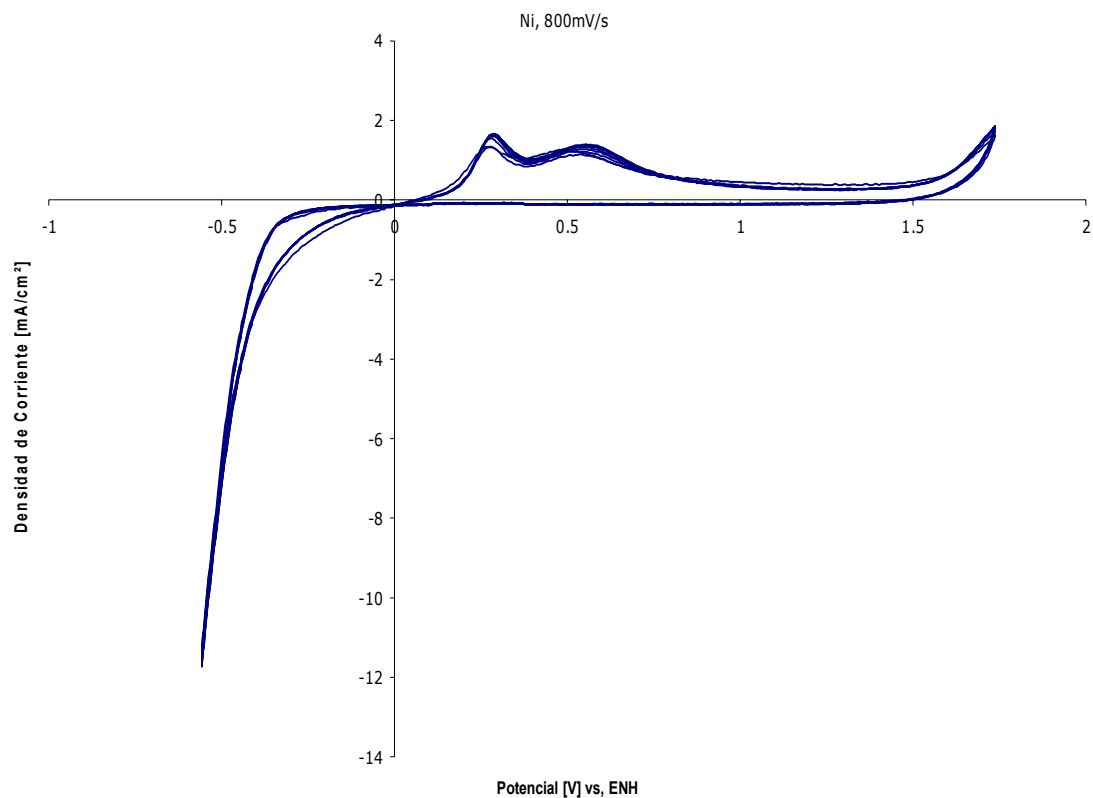
**Figura 17. VC Níquel en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

La Figura 18 muestra el voltamperograma obtenido con un electrodo de níquel nuevo, pero ahora con heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  0.05 M disuelto en el electrolito. Se vuelve a observar cómo el electrodo se pasiva rápidamente después de cada ciclo. En este caso el pico principal se observa en 0.5 V. El potencial inicial del barrido es -0.35 V y el final es 2.00 V.



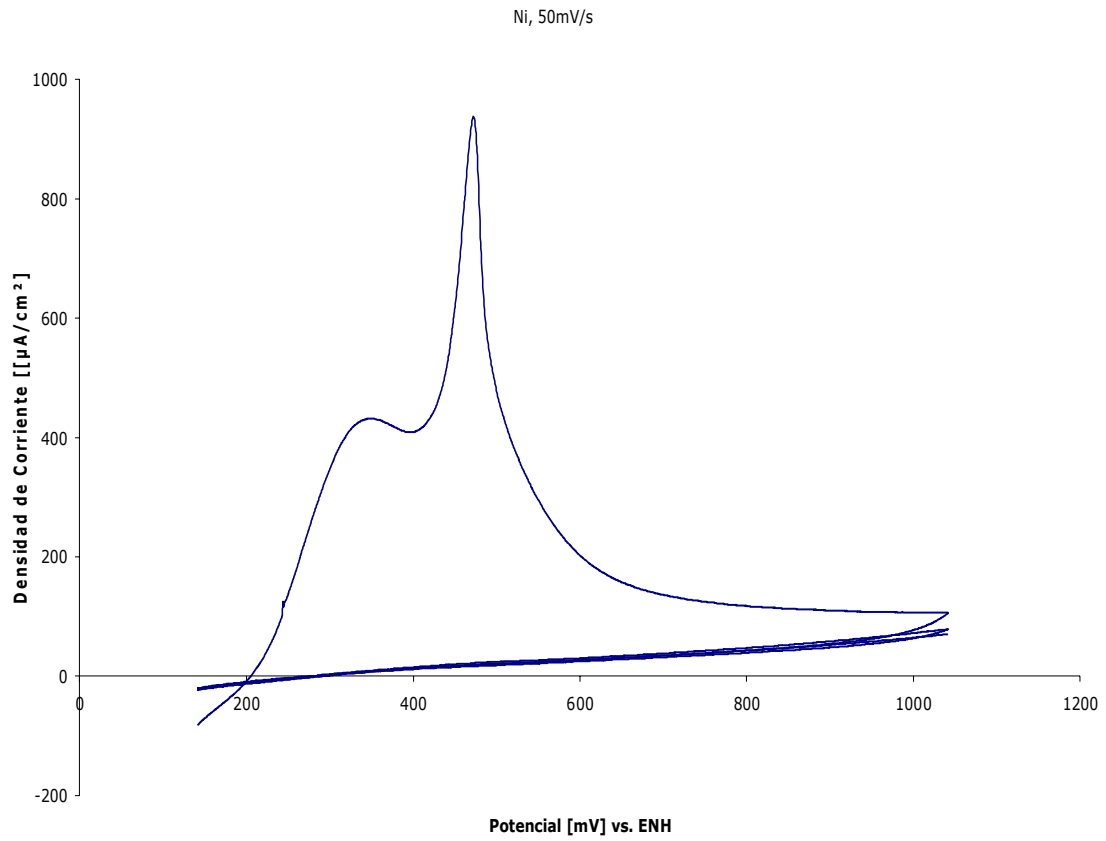
**Figura 18. VC Níquel en  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

De igual manera, se observa en la figura 19 que al llevar este sistema hasta un potencial en que ocurre la reducción de protones, el electrodo se activa nuevamente y se observan los picos en casi los mismos valores de potencial que con  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  o sin sal alguna. Sin embargo ahora los dos picos tienen casi la misma densidad de corriente. Se sigue observando el pico en 1.8 V.



**Figura 19. VC Níquel en  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

En la figura 20 se muestra otro voltamperograma de este sistema, donde se comprueba que es reproducible el comportamiento observado en los otros electrolitos: si no se aplican potenciales en que ocurran reacciones de reducción con corrientes significativas, las densidades de corriente en el primer ciclo corresponden a la formación de películas pasivantes y en los ciclos subsecuentes se observa una pérdida drástica de la actividad. Sin embargo, en esta ocasión el segundo pico (0.50 V) tiene una altura mucho mayor al primero (0.35 V).



**Figura 20. VC Níquel en  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

## 5.2 Platino

### 5.2.1 Difracción de Rayos X

La Figura 21 muestra las líneas de difracción de rayos X del electrodo de platino. Se observa un platino policristalino con alto grado de pureza, adecuado para este trabajo.

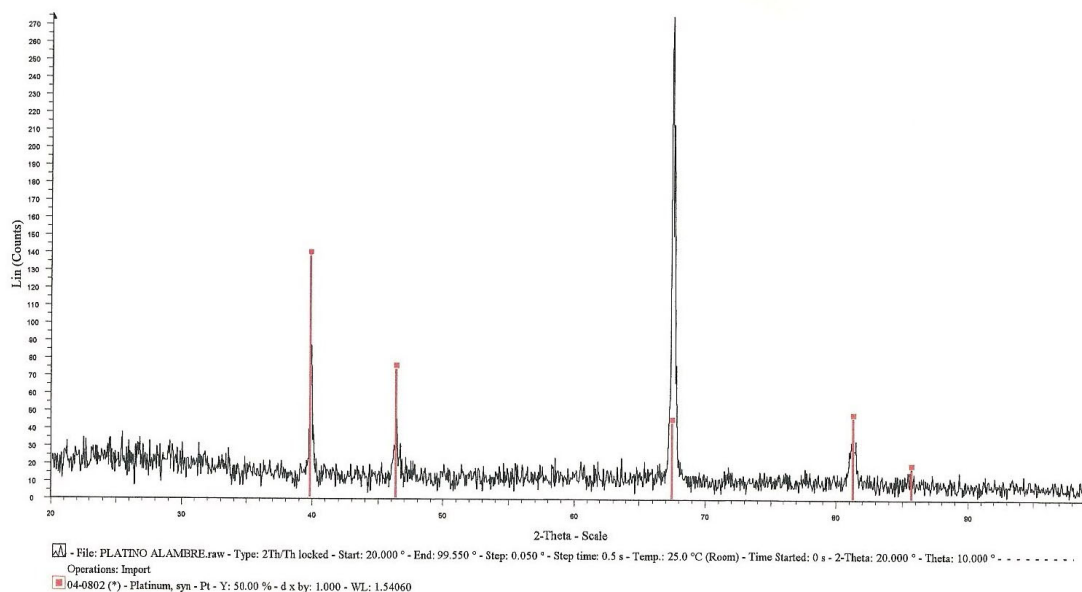
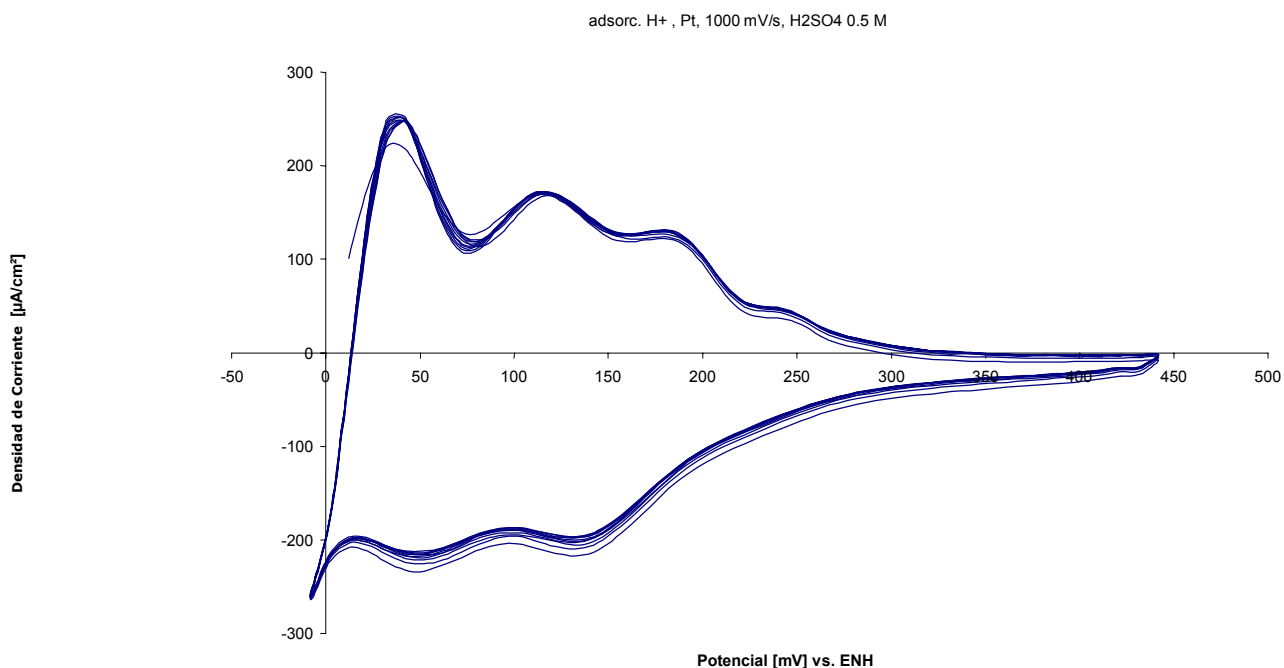


Figura 21. Difractograma del Platino

### 5.2.3 Voltamperometría Cíclica

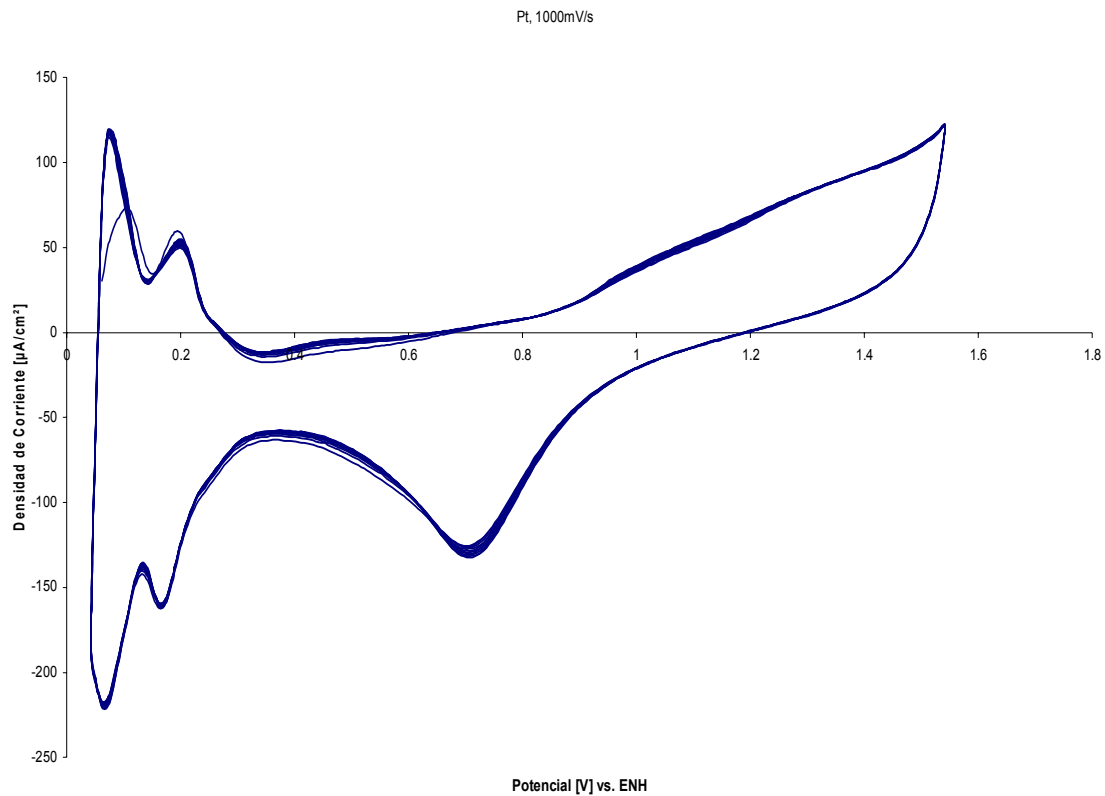
La figura 22 muestra los picos de adsorción y desorción (0.04, 0.12 y 0.18 V) de  $H^+$  en los diferentes planos cristalinos del platino. Normalmente sólo se pueden percibir dos, pero cuando el platino utilizado es altamente puro y su superficie se encuentra limpia, se pueden apreciar tres picos. Esto se debe a los distintos tipos de enlace que forma el hidrógeno con el platino. En este caso se observan tres picos de desorción de protones (corrientes positivas) y dos de adsorción de protones (corrientes negativas). Los barridos presentados corresponden a 15 ciclos entre -10 y 440 mV





**Figura 22. Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

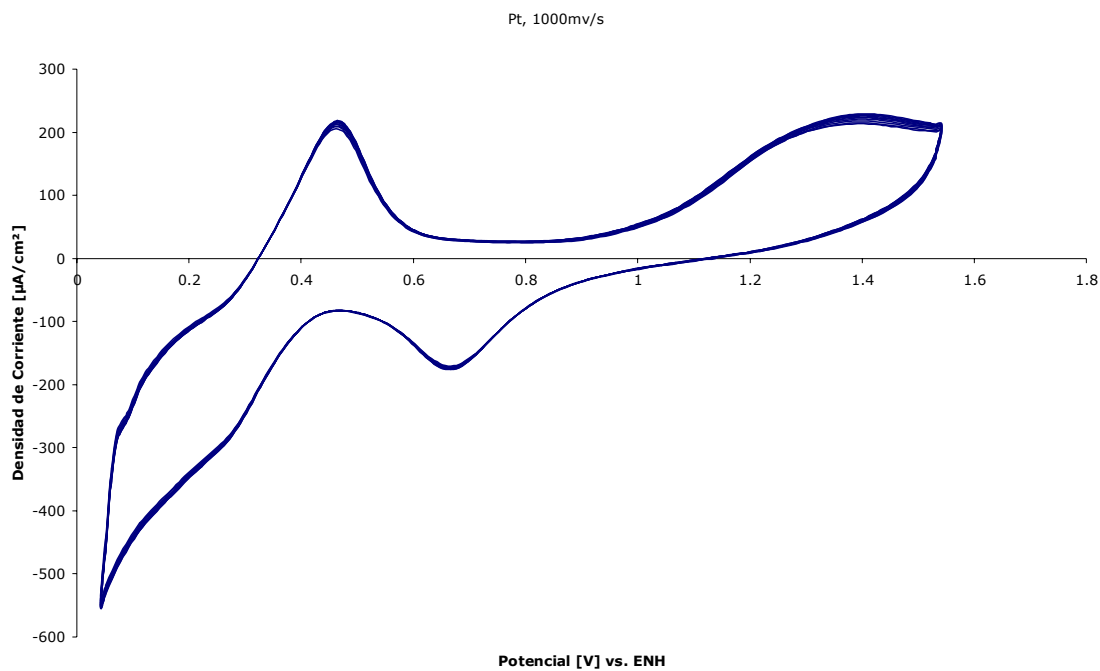
La Figura 23 muestra un voltamperograma de Pt, donde el barrido se realizó de  $E_1 = 0.70$  V a  $E_2 = 1.55$  V y de regreso. Se observan corrientes positivas de desorción de protones en la superficie del electrodo, en la región de potencial entre 0.05V y 0.3V. A partir de 0.9 V, en el barrido de ida hacia potenciales positivos, se observa una corriente de oxidación del platino metálico en  $Pt(OH)_2$ , este potencial coincide con el observado en el correspondiente diagrama de Pourbaix (Figura 5). El pico que aparece durante el barrido de regreso, con un máximo en un potencial de 0.7 V, se debe a la reducción de  $Pt(OH)_2$  a Pt (0) [6], seguido de dos picos de reducción que se deben a la adsorción de protones que precede a la descarga de hidrógeno (formación de  $H_2$ )



**Figura 23. Pt en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

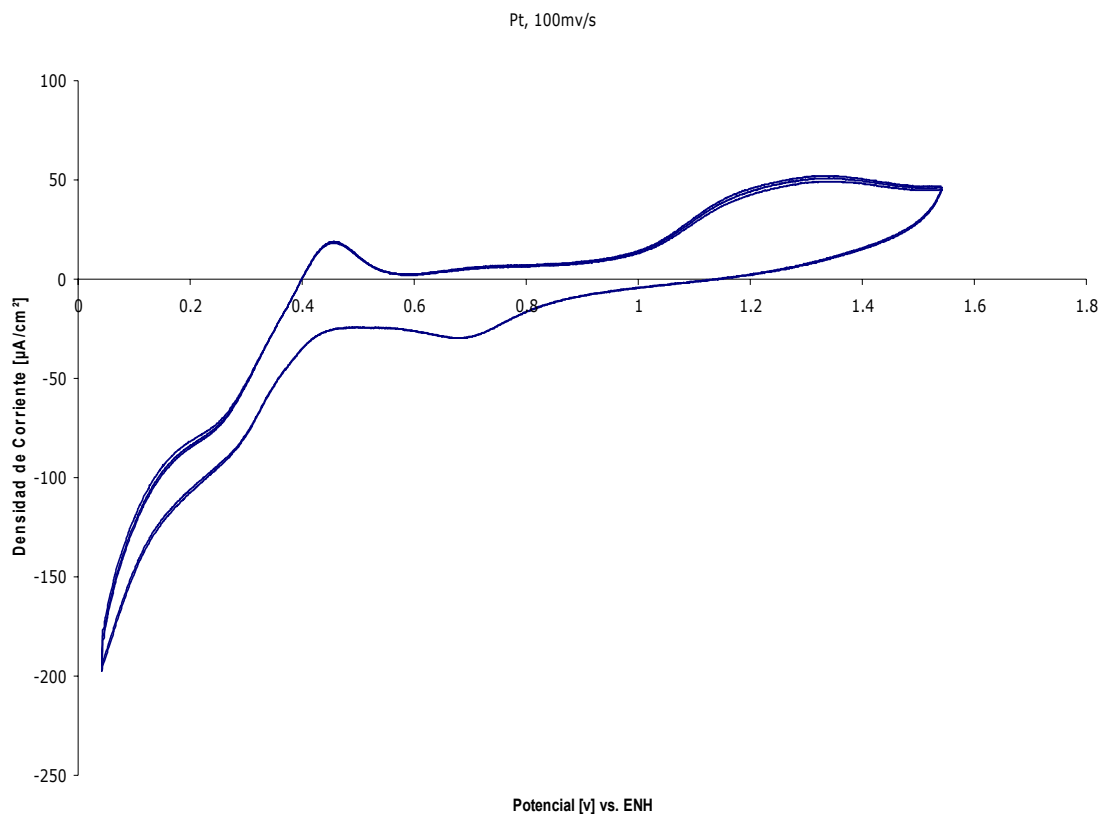
En la figura 23 son presentados los resultados obtenidos con este electrodo en un electrolito Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 0.05 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M. Al comparar las Figura 24 y 23, se puede apreciar que los picos debidos a la adsorción de hidrógeno se ven prácticamente eliminados por la presencia del molibdeno. También se puede apreciar un nuevo pico en 0.46 V, el cual está reportado por Pourbaix [6] como un óxido soluble relacionado con el azul de molibdeno, que puede deberse a una oxidación de Mo (III) en Mo (VI). Sin embargo, de acuerdo con Pourbaix, el tipo de óxido no está totalmente identificado.

Se observa también un pico ancho en 1.3 V. Éste tiene forma distinta al observado en el platino y también es un poco más intenso, ya que su máximo tiene una densidad de corriente de 200 mA/cm<sup>2</sup> mientras que en platino solo, el máximo es de menos de 100 mA/cm<sup>2</sup> con la misma rapidez de barrido. En estos valores de potencial puede estar ocurriendo la formación de Pt(OH)<sub>2</sub> acompañada de una oxidación del molibdeno disuelto. El barrido se realizó de E<sub>1</sub> = 0.70V a E<sub>2</sub> = 1.55 V y de regreso.



**Figura 24. Pt en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

La Figura 25 presenta resultados obtenidos en presencia de molibdeno ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.05 M disuelto en el electrolito). La diferencia entre este experimento y el resultado reportado en la Figura 24 fue únicamente la rapidez de barrido, la cual hace que los picos se vean más intensos a medida que su valor aumenta. En ambos casos es de notar que la corriente eléctrica no cambia al realizar ciclos sucesivos. No se observan fenómenos de pasivación como en el caso del níquel.



**Figura 25. Pt en  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Las Figura 26 y Figura 27 muestran voltamperogramas con la sal  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (0.05M). En este caso las curvas tienen una forma completamente distinta de la observada con  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . En -0.1V se observa un pico que puede ser la reducción de Mo (VI) a Mo (III). De igual forma se observa el pico que va de 0.4 a 0.6 V que forma el azul de molibdeno y otro de 1 a 1.5 sin embargo toda esta región no se encuentra especificada en la bibliografía. El barrido se realizó desde -0.02 V hasta 1.65 V.

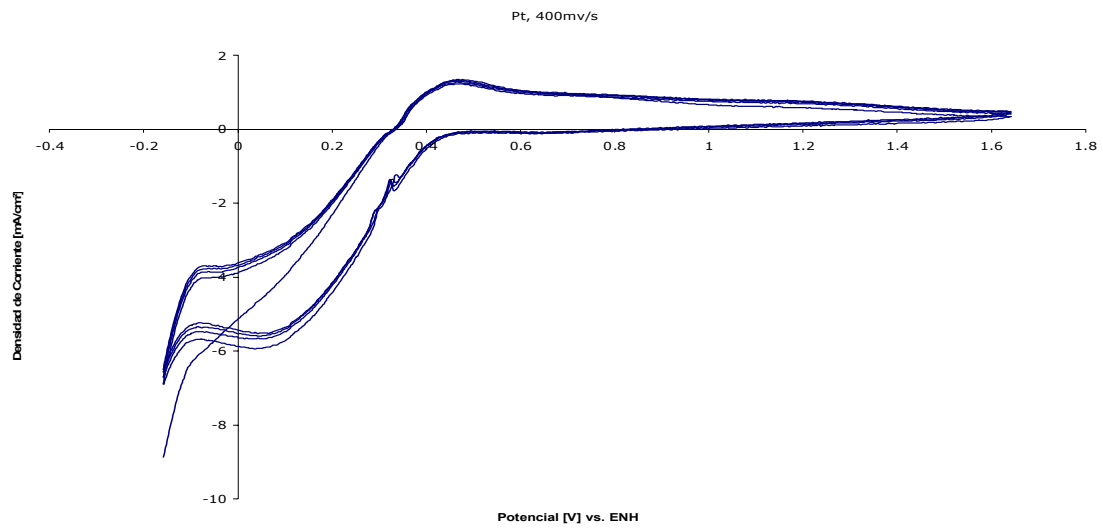


Figura 26. Pt en  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

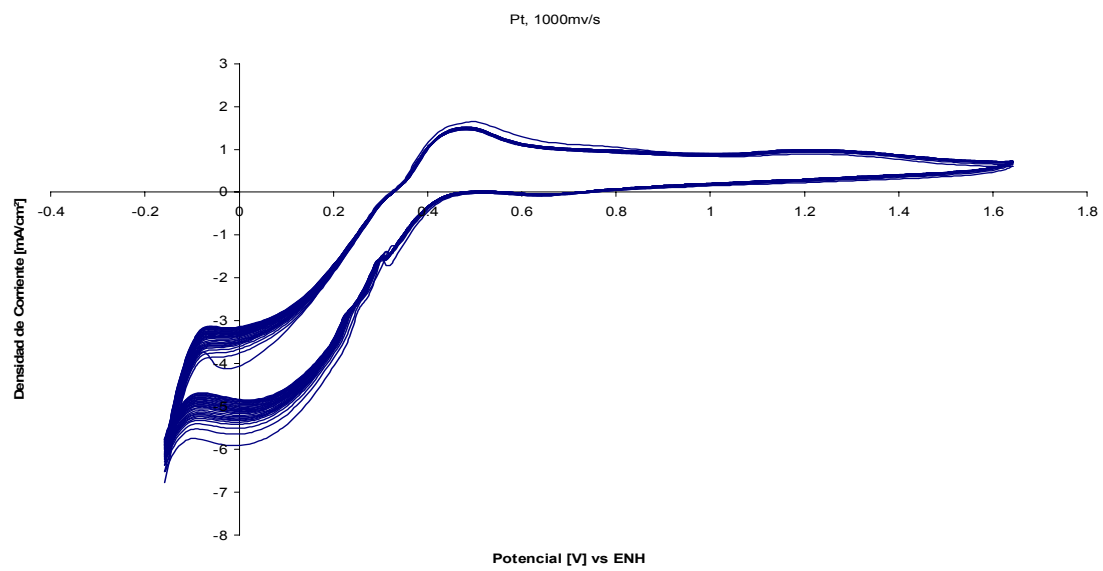


Figura 27. Pt en  $(\text{NH}_3)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

### 5.3 Oxidación de especies orgánicas en platino

Se utilizó un electrodo de platino en una solución de metanol 1M y ácido sulfúrico 0.5M. El barrido se realizó desde 0.24 V hasta 1.3V y de regreso, con distintas rapideces. En el barrido hacia potenciales positivos se observa un pico ancho entre 0.80V y 1.00V que corresponde a la oxidación inicial del metanol. También se puede observar otro pico de oxidación entre 0.80V y 0.55V en el barrido de regreso, el cual es sólo evidente a altas rapideces de barrido. Este pico (0.80-0.55V) es característico de la oxidación de especies orgánicas intermediarias adsorbidas y ocurre a un potencial muy cercano al de la reducción de  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  en Pt metálico, por lo que el oxígeno liberado puede participar en la oxidación de dichos intermediarios orgánicos (Figura 28). El barrido se realizó de 0.25V a 1.35V.

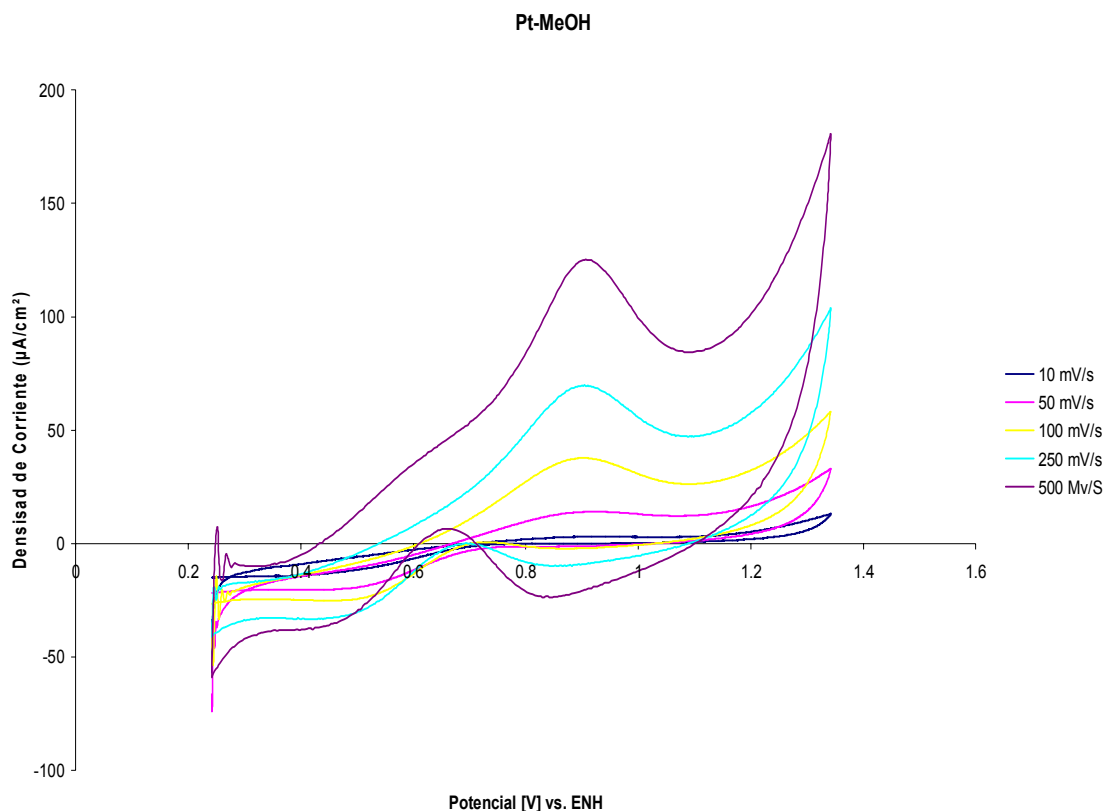
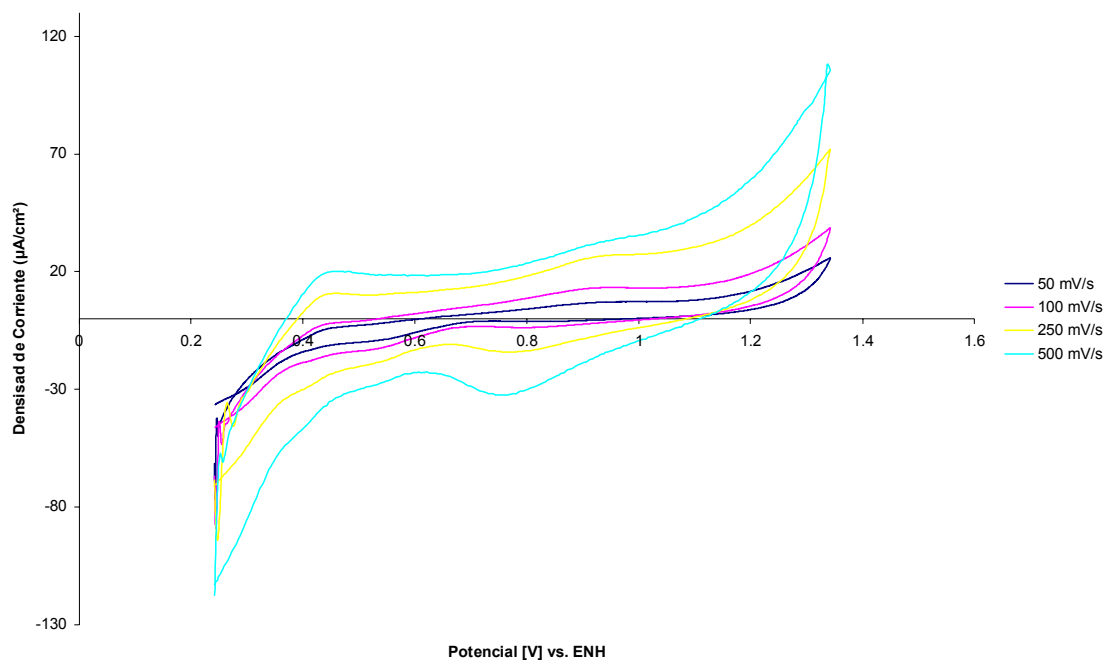


Figura 28. Pt en  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$

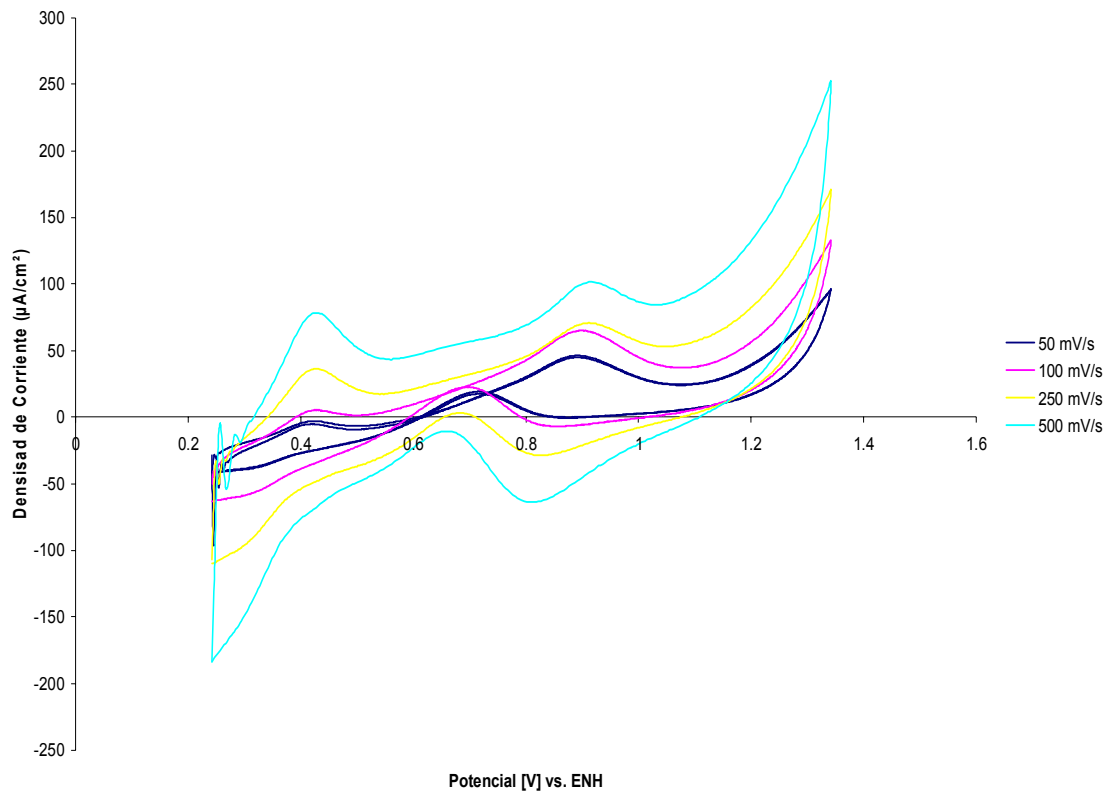
En la Figura 29 se observa un comportamiento similar al de la Figura 28. Aquí se agregó  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.05M en la solución junto con el  $\text{MeOH}$  1M y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La principal diferencia observada radica en la aparición del pico atribuido a la formación

de azul de molibdeno a 0.45 V y la disminución en la intensidad de corriente en los picos atribuidos a la oxidación del metanol (0.90V) y a la oxidación de especies orgánicas (0.60V).



**Figura 29. Pt en  $\text{CH}_3\text{OH}$  y  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

Para realizar la medición presentada en la Figura 30, primero se agregó  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.05 M al electrolito y se fijó un potencial constante de 0.30V durante 10 minutos para que se adsorbiera Mo en la superficie del electrodo. Posteriormente se removió el electrodo de la solución y se introdujo a una nueva solución que contenía MeOH 1 M y ácido sulfúrico 0.5 M para llevar a cabo la VC.

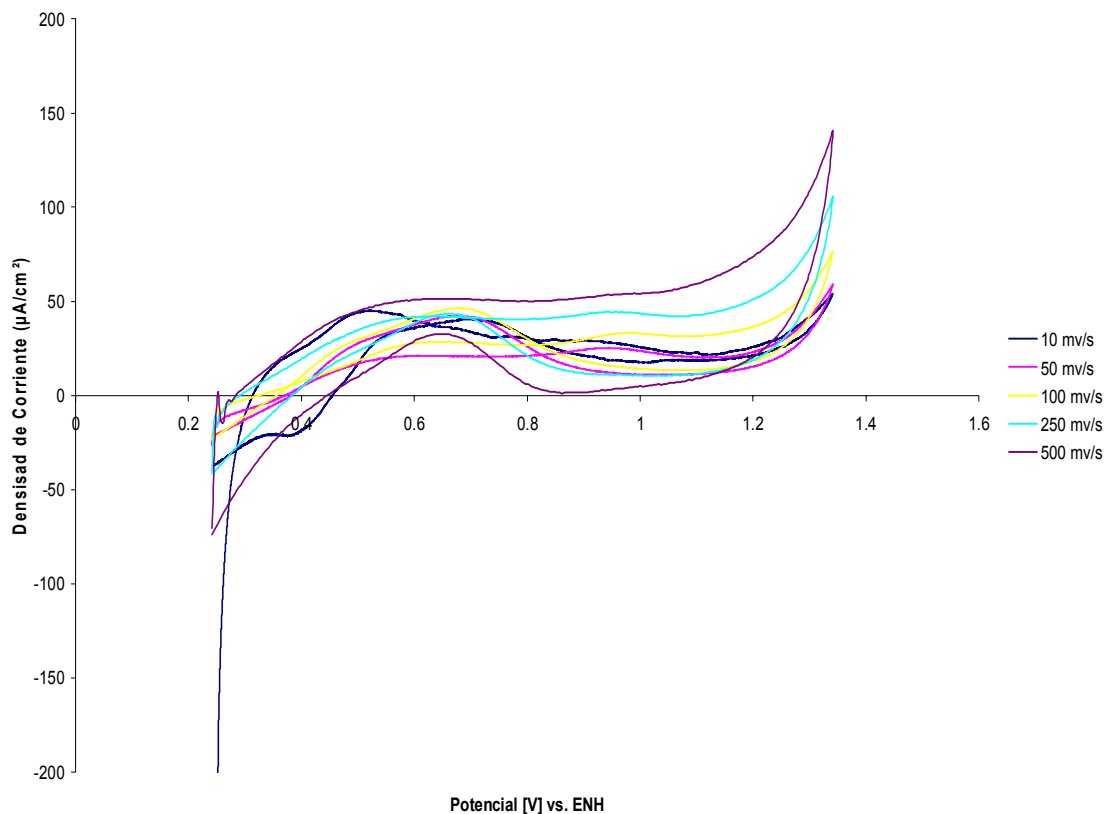


**Figura 30. Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sobre Pt en MeOH , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Se observa en este caso un pico entre 0.3V y 0.5V atribuido a la formación de azul de molibdeno, posteriormente otro entre 0.8 y 1.0 atribuido a la oxidación inicial del metanol y por último la formación de un tercer pico de oxidación, durante el barrido de regreso, el cual es atribuido a la oxidación de intermediarios orgánicos (0.8-0.6V). El barrido se realizó desde 0.25V hasta 1.30V y de regreso.

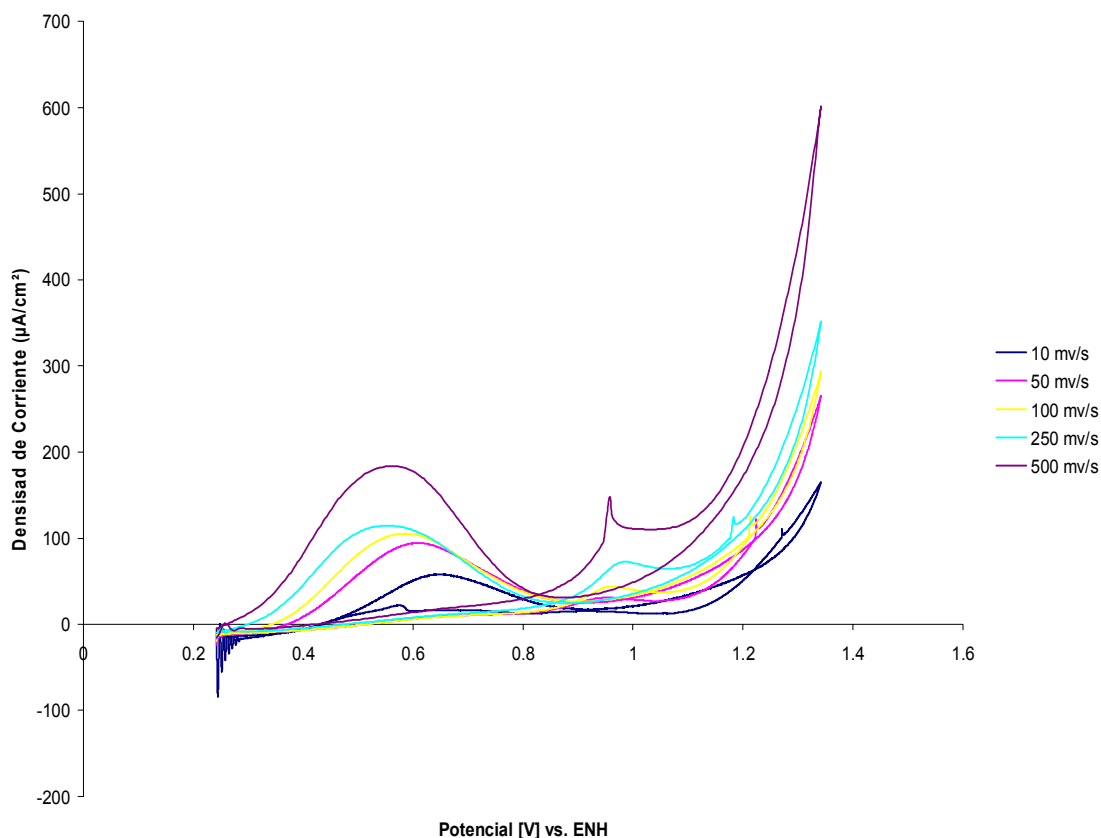
Para el siguiente experimento se adsorbió molibdeno (Al igual que en la medición anterior (Figura 30)) y posteriormente se sumergió el electrodo en un electrolito de ácido fórmico y ácido sulfúrico. El barrido se realizó desde 0.25V (E<sub>1</sub>) hasta 1.35V (E<sub>2</sub>) y de regreso. En el resultado, presentado en la figura 31, sólo aparece un pico entre 0.8 y 0.55 V cuando el barrido va de E<sub>2</sub> a E<sub>1</sub>. Este pico es el que representa la oxidación de especies orgánicas adsorbidas en la superficie del electrodo.





**Figura 31.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  sobre Pt en  $\text{HCOOH}$  ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$**

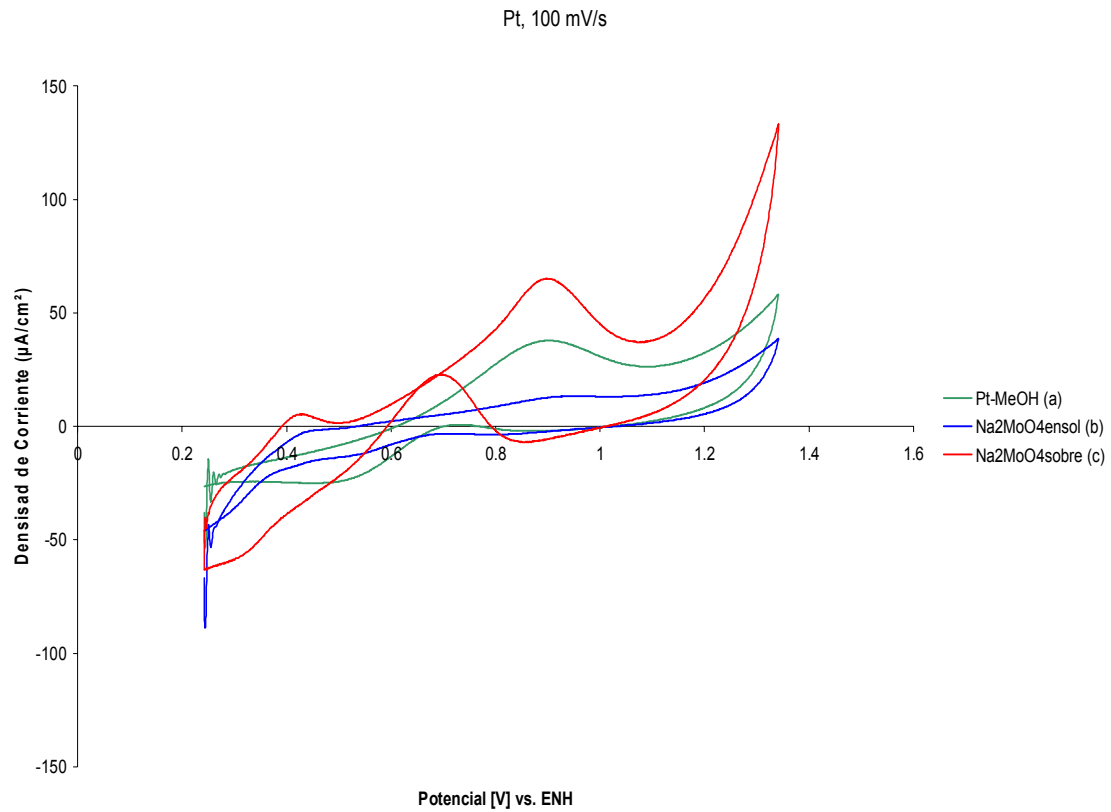
La Figura 32 muestra la voltamperometría cíclica efectuada con el electrodo de platino con molibdeno adsorbido en la superficie y utilizando formaldehído con ácido sulfúrico como electrolito. El barrido se realizó desde 0.25V hasta 1.35V y de regreso. Cuando se efectúa el barrido de  $E_1$  a  $E_2$  se observa un pico entre 0.9V y 1.1 V que sólo es evidente a rapidezces mayores de 250 mV/s y que se desplaza a la izquierda conforme aumentamos la rapidez. Cuando se varía el potencial de  $E_2$  a  $E_1$  se forma un pico muy pronunciado y ancho entre 0.8V y 0.2V, el cual también se va desplazando a la izquierda conforme aumenta la rapidez de barrido.



**Figura 32 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sobre Pt en HCHO , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

En la figura 33 se comparan los tres casos de platino-metanol estudiados anteriormente, a una misma rapidez de barrido (100 mV/s). Estos tres sistemas son: platino en CH<sub>3</sub>OH (a), platino en CH<sub>3</sub>OH y Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (b), y Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> adsorbido sobre el electrodo de platino el cual se sumerge posteriormente en el electrolito de CH<sub>3</sub>OH (c). Al comparar los tres casos se puede ver que únicamente en el caso (c) se puede ver claramente el pico atribuido a la formación de azul de molibdeno en 0.45 V, ya que en el caso (b) se puede llegar a diferenciar la formación de un pico a este mismo potencial (0.45V) pero este es poco claro. En el caso (a) no se presenta ninguna actividad en este valor de potencial, ya que no hay molibdeno presente en el medio. El pico atribuido a la oxidación del metanol entre 0.8V y 1.1V es prácticamente inexistente en el caso (b), mientras que en el caso (c) se puede observar un pico mayor al del caso (a), con densidades de corriente de 65 y 38(µA/cm<sup>2</sup>) respectivamente. El pico atribuido a la oxidación de distintas especies orgánicas (0.8-0.6V) es de nueva cuenta casi inexistente para el caso (b) y muy tenue para el caso (a), mientras que es muy pronunciado para el

caso (c). En general se puede apreciar una mayor intensidad en la corriente en el caso (c) y la menor densidad la presenta el caso (b).



**Figura 33.** Pt en CH<sub>3</sub>OH, Pt en solución de CH<sub>3</sub>OH y Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> sobre Pt en CH<sub>3</sub>OH , H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## 6. Conclusiones

### 6.1 Níquel

Cuando los ciclos del barrido de potencial abarcan los potenciales de reducción del electrolito, la intensidad de corriente entre ciclos permanece casi constante, de otro modo el electrodo se pasiva por la formación de  $\text{Ni(OH)}_2$ . El electrodo de níquel no mostró actividad hacia la electrooxidación de especies orgánicas. Esto se debe seguramente a que los combustibles estudiados no se adsorben en la superficie de este metal.

Cuando los ciclos de barrido de potencial abarcan potenciales de oxidación del agua, se observa la formación del óxido durante el primer ciclo y hay pasivación a partir del segundo ciclo

Esto indica que el óxido formado pasiva por completo al electrodo del níquel, sin embargo este se reduce fácilmente si el barrido abarca el potencial de reducción del agua y el electrodo recupera su actividad.

El molibdeno no presenta propiedades catalíticas en combinación con el níquel, ya que las graficas obtenidas son prácticamente iguales en presencia o ausencia de éste, a excepción del pico pequeño observado en altos potenciales, que seguramente indica la formación de algún óxido de molibdeno (además se observó la aparición de un color azul intenso en la solución electrolítica). Sin embargo, se tiene que hacer otro tipo de determinaciones para poder asegurar esto.

Las corrientes observadas en el níquel son muy pequeñas, en comparación con el platino, por lo que descartamos la utilización de este en celdas de combustibles de baja temperatura.

## 6.2 Platino

Al agregar el molibdeno, la respuesta en la VC cambia sustancialmente, lo que indica que sí hay una interacción entre el molibdeno y el platino.

La primera región de adsorción y desorción de hidrógeno desaparece por completo, esto se debe a la interacción del molibdeno con el platino. En esta región, al parecer se forma el azul de molibdeno al comparar los valores de potencial y pH con el diagrama de Pourbaix. La segunda región (donde ocurre la oxidación de Pt a Pt(OH)<sub>2</sub>) permanece con las mismas características que cuando no hay sal de molibdeno presente. Sin embargo, el pico observado es más intenso, esto puede ser simplemente resultado de las variaciones iónicas debidas a la adición de una sal o que el molibdeno pueda llegar a interactuar ligeramente con el platino. Lo más probable parece ser lo primero.

Al utilizar la sal que contiene iones amonio la respuesta es distinta que cuando utilizamos Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Sin embargo, las corrientes observadas son casi 100 veces menores, lo que lleva a pensar que el amonio pasiva o envenena de alguna forma al electrodo de platino o interfiere en la medición.

Las gráficas obtenidas para formaldehído o ácido fórmico muestran que su oxidación se lleva a cabo en la misma región que se atribuye a la formación de especies orgánicas, cuando se tiene metanol como electrolito, con lo que se puede concluir que estas sí se adsorben como intermediarios estables en la superficie del electrodo.

Al comparar los estudios realizados del electrodo de platino en metanol, se observa que cuando es adsorbido primero el molibdeno en el electrodo se obtiene la mayor intensidad de corriente, lo cual indica un aumento en la actividad eléctrica de la celda.

El potencial de activación de la oxidación del metanol prácticamente no se ve alterado por el molibdeno adsorbido en la superficie del electrodo, lo que lleva a pensar que este modificador no tiene un efecto promotor en la oxidación del metanol, pero sí otorga al material una mayor tolerancia al envenenamiento por intermediarios

orgánicos. Esto confirmaría los resultados de Oliveira [17] pero está en oposición a lo reportado por Shropshire [2].

## 7. Referencias Bibliográficas

1. NAKAJIMA H, KITA H The Role of Surface Molybdenum Species in Methanol Oxidation in the Platinum Electrode (1989)
2. SHOPSHIRE J. The Catalysis of the Electrochemical Oxidation of Formaldehyde and Methanol by Molybdates. *J. Electrochemical Soc.* 112 (1965)
3. SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood Ltd. 1990. West Sussex, Inglaterra.
4. BOCKRIS JOHN y REDDY Amulya K.N. *Modern Electrochemistry 1. Ionics* 2<sup>nd</sup> Edition Plenum Press. New York, 1998.
5. ORDÓÑEZ L.C., ROQUERO P. SEBASTIAN P.J, RAMÍREZ J. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. *Catalysis Today* 107-108 (2005) 47-52.
6. POURBAIX Marcel, et al. *Atlas D'Équilibres Électrochimiques*. Gauthier-Villars & Cie, Editor París Francia, 1963.
7. BURSTEIN GT, BARNETT CJ, KUCERNAK AR, WILLIAMS KR. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today* 1997;38: 425-437
8. Y. ZHU, H. UCHIDA, T. YAJIMA, M. WATANABE, *Langmuir* 17 (2001) 146.
9. H. XIA, T. IWASITA, F. GE, W. VIELSTICH, *Electrochim. Acta* 41 (1996)711.
10. Y.C. LIU, X.P. QIU, Y.P. HUNAG, W.T. ZHU, *Carbon* 40 (2002)2375.
11. M. GOTZ, H. WENDT, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3637.
12. T. FRELIK, W. VISSCHER, J. Van VEEN, *Surf. Sci.* 335 (1995) 353.
13. M. WATANABE, S.J. MOTOO, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975)267.
14. M. WATANABE, S.J. MOTOO, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 275.
15. H. NAKAJIMA, H. KITA, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 849.
16. JANSEN M, MOOLHUYSEN J. *Electrochim. Acta*, 21 (1967) 1323.
17. OLIVEIRA A, FRANCO E, ARICO E, LINARDI H, GONZALEZ J. *Eur. Ceramic Soc.* 23 (2003) 2987.
18. MUSKERJEE S, URIAN R. *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3219.
19. LARMINIE James et al. *Fuel Cells Systems Explained*. John Wiley & sons Co. New York, 2001

20. HOFFMANN P. Tomorrow's Energy. Hydrogen, Fuel Cells and the Prospects for a Cleaner Planet. The MIT Press. Boston, Massachusetts, EUA, 2002.