



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGIA

*ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO EN
CARBÓN NANOESTRUCTURADO: OPTIMIZACIÓN Y
ACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS DISPOSITIVOS*

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

ENERGIA – SOLAR FOTOVOLTAICA

P R E S E N T A:

ING. DIANE NAYELLI ESCOBAR MUÑOZ

TUTOR:

Dra. Margarita Miranda Hernández.



Centro de Investigación
en Energía

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría.

A la Universidad Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado en Ingeniería por brindarme la posibilidad de seguir preparándome y avanzando en mi formación profesional.

Al Centro de Investigación en Energía, por permitirme utilizar sus instalaciones e infraestructura.

A la Universidad Nacional Autónoma de México a través del proyecto de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA No. IN110506-3 por el apoyo económico.

Al CONACYT nuevamente por el proyecto 50370-Y

Proyecto Universitario de Nanotecnología –UNAM (PUNTA)

A María Luisa Ramón García por su apoyo en los estudios de difracción de rayos X.

Al Dr. Raúl Suarez Parra por su asesoría en la reducción química de Paladio.

Al Dr. Carlos Ángeles Chávez por el estudio de Microscopia de Transmisión.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicada – UAEM por los análisis de caracterización SEM y AFM.

Agradezco profundamente a mi jurado, por las todas las contribuciones realizadas a este trabajo.

Dra. Marina Rincón González

Dra. Margarita Miranda Hernández

Dra. Elsa Miriam Arce Estrada

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Dra. Carmina Menchaca Campos

Índice

Índice	i
Resumen	iv
Simbología	vi
Capitulo 1 Introducción	1
Capitulo 2 Fundamentos Teóricos	4
2.1 Adsorción	4
2.2 Reacción de adsorción de hidrógeno	6
2.3 Adsorción de hidrógeno para su almacenamiento en materiales de carbono	8
2.3.1 Carbono activado	8
2.3.2 Grafito	9
2.3.3 Carbono nanoestructurado	11
2.3.3.1 Fullerenos	11
2.3.3.2 Nanofibras de carbono	14
2.4 Almacenamiento electroquímico de hidrógeno	15
2.4.1 Materiales de carbono	15
2.4.2 Paladio	18
2.4.3 Electrodo de pasta y película	19
Capitulo 3 Desarrollo Experimental	21
3.1 Reactivos y especificaciones comerciales.	21
3.2 Preparación de electrodos	21
3.3 Activación de electrodos	23
3.3.1 Incorporación de partículas metálicas de paladio mediante reducción	23
3.3.2 Incorporación de partículas metálicas de paladio mediante electrodeposición	24

Estudio de electrocristalización del Paladio	26
3.4 Estudio del proceso de adsorción/desorción de hidrógeno formado electroquímicamente, en el sistema KOH 6M.	26
Capitulo 4 Caracterización del material de electrodo	28
4.1 Caracterización del paladio reducido químicamente sobre negro de carbón	28
4.2 Caracterización del electrodepósito de paladio sobre electrodos de negro de carbón	32
4.2.1 Caracterización de los electrodos de pasta con paladio electrodepositado.	33
4.2.1.1 Estudio Voltamperométrico.	33
4.2.1.2 Estudio Cronoamperométrico	39
4.2.2 Caracterización de los electrodos en película con paladio electrodepositado	50
4.2.2.1 Estudio Voltamperométrico.	50
4.2.2.2 Estudio Cronoamperométrico	52
Capitulo 5 Estudio de almacenamiento electroquímico de hidrógeno	56
5.1 Almacenamiento en electrodos de pastas de negro de carbón nanoestructurado (CPEs)	56
5.1.1 Almacenamiento en electrodos de pasta con paladio soportada químicamente (CPE ₁). / Cuantificación de hidrógeno.	57
5.1.2. Almacenamiento en electrodos de pasta con paladio electrodepositado (CPE ₂) / Cuantificación de hidrógeno.	63
5.1.3 Almacenamiento en electrodos de pasta con nafión y paladio electrodepositado (NCPE ₂) / Cuantificación de hidrógeno.	69
5.2. Almacenamiento en electrodos de película de negro de carbón nanoestructurado (Fs)	74
5.2.1 Almacenamiento en electrodos en película con paladio soportada químicamente (F ₁).	74
5.2.2. Almacenamiento en electrodos en película con paladio electrodepositado (F ₂). / Cuantificación de hidrógeno	76

5.3 Comparación del proceso de adsorción / desorción de hidrógeno sobre los electrodos.	81
Capitulo 6 Conclusiones	85
Anexo 1	88
Anexo 2	92
Referencias	95
Publicaciones	100

Resumen

Con el propósito de proponer nuevos materiales que impacten en el almacenamiento de hidrógeno y en el desarrollo de tecnologías de Energías Renovables, en este trabajo se optimizaron y activaron dispositivos (electrodos) de nanocarbono en forma de película permeable (electrodo 3D) y pasta impermeable (electrodo 2D) para determinar la adsorción electroquímica de hidrógeno en el bulto y superficie de los electrodos. La activación de los electrodos de nanocarbono con partículas de paladio se realizó por métodos químicos y electroquímicos, realizando los análisis pertinentes (DRX, TEM, SEM, AFM) para corroborar la presencia de paladio metálico. Se realizó el estudio de electrocristalización en el sistema electrolítico PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1M y $\text{pH} = 2.4$, donde se determinó el tipo de nucleación y crecimiento del electrodeposito mediante la aplicación de modelos electroquímicos adecuados. Se encontró una clara relación entre el tiempo de electrodeposito y el tamaño de las partículas de paladio, así como una influencia determinante de la geometría (pasta o película) y composición del electrodo (nafión o aceite de silicon) en el modelo de nucleación/crecimiento del Pd. El almacenamiento de hidrógeno se evaluó en un sistema de KOH 6M, encontrándose que el electrodo de pasta constituido por nanocarbono, nafión, aceite de silicón y Pd electrodepositado, reporta la relación más alta entre los valores de carga/descarga de hidrógeno (46.5%) a los 60 s, pero a los 300 s, es el electrodo de pasta elaborado de la misma manera pero sin nafión el que reporta el mayor almacenamiento de hidrógeno (0.1807 μg de hidrógeno almacenado). Los electrodos en película, con abundante presencia de nafión, presentaron comportamientos capacitivos y no fue posible cuantificar el hidrógeno adsorbido. Se determinó que el paladio electrodepositado ayuda más a la desorción de hidrógeno que el obtenido químicamente, quizás por encontrarse a nivel superficial y/o por su mayor tamaño de partícula, mientras que el aceite de silicón parece más efectivo que el nafión en el almacenamiento de hidrógeno generado electroquímicamente. De este

trabajo se observa entonces la importancia que tiene la geometría y composición de los electrodos, así como la dispersión, tamaño y disponibilidad del material catalítico, en el proceso de almacenamiento electroquímico de hidrógeno, siendo la metodología electroquímica una buena alternativa para optimizar electrodos novedosos para esta aplicación.

Lista de símbolos

A	Velocidad de Nucleación
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
BET	Área superficial obtenida por la aplicación del modelo BET en la adsorción de Nitrógeno (m^2/g)
CPE	Electrodos de pasta elaborado con: negro de carbono nanoestructurado y aceite silicón con densidad de 0.963g/mL
CPE ₁	Electrodos de pasta elaborado con: negro de carbono nanoestructurado y aceite silicón con densidad de 0.963g/mL con la incorporación química de partículas de paladio
CPE ₂	Electrodos de pasta elaborado con: negro de carbono nanoestructurado y aceite silicón con densidad de 0.963g/mL con la incorporación electroquímica de partículas de paladio
C ₀ [*]	Concentración Molar en el seno de la solución (mol/cm^3 .)
D	Coefficiente de difusión de la especie electroactiva (cm/s)
DRX	Difracción de Rayos X
E	Potencial (Volts)
E _p	Potencial de pico (Volts)
E _{pa}	Potenciales de pico anódico (Volts)
E _{pc}	Potenciales de pico catódico (Volts)
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
E _λ	Potencial de inversión (Volts)
F	Constante de Faraday (96485 coulomb/mol)
F	Película de negro de carbono nanoestructurado, nafión y alcohol isopropílico

F ₁	Película de negro de carbono nanoestructurado, nafión y alcohol isopropílico con la incorporación química de paladio.
F ₂	Película de negro de carbono nanoestructurado, nafión y alcohol isopropílico con la incorporación electroquímica de paladio.
HER	Reacción de evolución de hidrógeno
Hg/HgO/1M KOH	Electrodo de mercurio/óxido de mercurio/ 1M hidróxido de potasio
I _a	Corriente anódica (A)
I _c	Corriente catódica (A)
I _p	Corriente de pico (A)
I _{pa}	Corriente de pico anódico (A)
I _{pc}	Corriente de pico catódico (A)
K	constante del equipo en que se realizaron las pruebas de DRX (0.9)
M	Masa atómica de la superficie electroactiva.
No	Densidad numérica de saturación de núcleos formados
NCPE	Electrodos de pasta elaborado con: negro de carbono nanoestructurado, nafión y aceite silicón con densidad de 0.963 g/mL
NCPE ₂	Electrodos de pasta elaborado con: negro de carbono nanoestructurado, nafión y aceite silicón con densidad de 0.963 g/mL con un electrodepósito de paladio.
n	Número de electrones transferidos
NHE	Electrodo Normal de Hidrógeno
Q, q	Carga (Coulombs)
Q _{ads}	Carga de adsorción (Coulombs)
Q _{des}	Descarga (Coulombs)
R	Constante de los gases (J/mol °K)
SCE	Electrodo saturado de Calomel

SEM	Microscopía electrónica de barrido.
T	Temperatura absoluta (°K)
t	Tiempo (segundos)
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
v	Velocidad de barrido (V/s o mV/s)
z	Número de equivalentes.
ΔE_p	Diferencia entre los potenciales de pico catódico y anódico (Volts)
Δi	Diferencia entre intensidad de corriente anódica y catódica (Amper/cm ²)
ΔE	Diferencia de potencial (Volts)
ρ	Densidad específica (g/mL)
%wt	almacenamiento de hidrógeno en porcentaje en peso
θ	Angulo de difracción
λ	Longitud de onda

capítulo 1

Introducción

La disminución de los recursos naturales no renovables aunada a la contaminación mundial ocasionada por el consumo incontrolable de combustibles fósiles, provoca la necesidad cada vez mayor de la búsqueda de alternativas energéticas. Una de las más importantes es el hidrógeno como combustible. Sin embargo, esta propuesta abre más retos específicos que deben atenderse, uno de ellos es la producción, almacenamiento y transportación, hecho que ha restringido su uso práctico. En la actualidad hay varias propuestas para el almacenamiento de hidrógeno, principalmente por métodos físicos como son tanques a presiones altas, tanques criogénicos y la adsorción en materiales porosos o metálicos. Estos métodos tienen la desventaja principal de su elevado costo. Se han propuesto otras alternativas como el almacenamiento en materiales porosos como el carbono en sus diferentes formas. En estos materiales microporosos, las moléculas de hidrógeno se adsorben mediante fuerzas Van der Waals, debido a que dichas fuerzas son débiles, el proceso de fisisorción está dificultado a temperatura ambiente [1].

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) en 1991 [2], el material atrajo la atención por su capacidad de almacenar el hidrógeno. En 1997, Dillon et al. [3-5] propone los nanotubos de carbono unipared (SWNT) para el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente, la densidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno estimado en SWNT con baja pureza se encuentra en rango de 5-10 % de peso. Mas tarde el estudio de la capacidad de almacenamiento de hidrógeno fue en aumento con mas estudios en SWNT [4-19], también se incleron otras estructuras de carbonos nanoestructurados como nanotubos de carbono

multipared (MWNT) [20-24], nanofibras de grafito (GNF) [25-28] y otras materiales con nanocarbonos [29], en donde su investigación fue tanto experimental como teórica.

La mayor parte de los resultados mostraron que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en SWNT y MWNT era menos de 1 % de peso a temperatura ambiente y 10MPa [3,4,30-36], pero aumentó significativamente 4.5-8 % de peso con bajar la temperatura de adsorción a 77 K [4,30,33,37]. Por otro lado, varios investigadores han reportado alta capacidad de almacenamiento de hidrógeno: Liu et al. [38] mostró que SWNT podría almacenar una cantidad considerable de hidrógeno alrededor de 2.4-4.2 % de peso a temperatura ambiente y 10MPa, dependiendo el pretratamiento del material. Li et al. [5] encontró que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en MWNT es afectada su estructura y cristalinidad, y ha logrado aumentar de 1.29 a 3.98 % de peso con tratamiento térmico a 2473 K. Hou et al. [25] ha investigado la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en MWNT variando los diámetros externos alrededor 13-53 nm, y ha reportado hasta 4.6% de almacenamiento de hidrógeno en MWNT a 293 K y 13.5MPa. Estos investigadores almacenan el hidrógeno físicamente en sus materiales en polvo.

Se ha estudiado también las aplicaciones electroquímicas de materiales de carbono para el almacenamiento de hidrógeno, donde se ha propuesto su uso en dispositivos de generación y almacenamiento de hidrógeno, mediante la hidrólisis del agua y la adsorción in situ del hidrógeno en el material de carbono [29,39,40-60]. Se ha reportado la activación de los materiales con Ni [29, 55, 56, 58-60, 62], Pd[53, 59], Cu[39, 57], Li[39, 51], Fe[61] y aleaciones de estos, principalmente en materiales como nanofibras de grafito (GNF), nanotubos multipared (MWNT) y nanotubos unipared (SWNT), reportando almacenamiento de hidrógeno de 3.4% en

peso en GNF [43,58, 62], 6.2% en peso en MWNT[42, 44, 46, 49-53, 55, 58], y 4.75% en peso en SWNT [39, 44,45,47-50].

En los trabajos citados el electrodo de trabajo fue en forma de película, utilizando diversos agentes poliméricos como teflón, polietileno, politetraflouretileno y otros surfactantes no polares.

Trabajos previos en el CIE-UNAM, estudiaron el almacenamiento electroquímico de hidrógeno en electrodos de pasta de carbono, y documentaron la influencia del agente aglomerante en el desempeño de estos electrodos. Se concluyó que el efecto hidrofóbico propio de estos aglomerantes influye en los sitios de almacenamiento de una forma compleja, siendo factible que la reacción de adsorción/desorción no esté confinada a la superficie del electrodo.

En este trabajo se presenta un estudio comparativo del almacenamiento electroquímico de hidrógeno en electrodos de negro de carbón, con el propósito de conocer la influencia que tienen la geometría y composición del electrodo (en forma de pastas y películas), así como su activación con partículas de paladio depositadas química y electroquímicamente, en la eficiencia de carga/descarga de hidrógeno y en la cantidad total acumulada. Dicho estudio fue realizado en un sistema de 6M KOH.

capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Adsorción

La adsorción es la retención de moléculas contenidas en un líquido o gas en la superficie de un sólido. El material que lleva a cabo la adsorción se denomina adsorbente, el que se encuentra absorbido se conoce como adsorbato. El adsorbente más usado es el carbón activado (Nicholas y Paul Cheremisinoff, 1993).

La adsorción física o fisisorción se debe a fuerzas de atracción secundarias (Van der Waals), la energía involucrada es baja ($E < 40 \text{ kJ/mol}$) [63]. Las moléculas adsorbidas se eliminan fácilmente o son adsorbidas por un cambio en la concentración de la solución, por esta razón se dice que el proceso es reversible. La adsorción física tiene un gran interés en la catálisis por sólidos, porque proporciona un método para medir áreas superficiales en catalizadores y determina el tamaño de poros, así como la distribución de los mismos.

La quimisorción o adsorción química implica la formación de enlaces químicos. Se asemeja a una reacción química y requiere una transferencia de electrones entre el adsorbente y adsorbato, es un proceso que puede ser irreversible y la energía involucrada es elevada ($E > 40 \text{ kJ/mol}$) [63].

En la tabla 2.1 se muestra un resumen de las diferencias fundamentales entre adsorción física y quimisorción.

Tabla 2.1 Propiedades de la adsorción física y la quimisorción [2]

	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos los sólidos	Algunos sólidos
Adsorbato	Todos los gases por debajo de temperatura crítica	Algunos gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Ilimitado (depende de cada molécula)	Próximo al punto de condensación del gas
Entalpia de adsorción	Es comparable con la entalpia de condensación Bajas, entre 5-40 kJmol ⁻¹	Es comparable con la entalpia de reacción Amplio rango (40-800 kJmol ⁻¹)
Recubrimiento	Puede darse en multicapa	Monocapa
Reversibilidad	Extremadamente reversible	A menudo irreversible
Cinética de adsorción	Rápida, no es un proceso activado	Variable, suele ser un proceso activado.

Cuando se logra el equilibrio en el proceso de adsorción, se ha alcanzado la capacidad de adsorción del adsorbente, lo cual puede representarse por medio de diferentes expresiones matemáticas.

La expresión matemática mas comúnmente utilizada para describir el equilibrio de la adsorción es conocida como isoterma de adsorción. Una isoterma de adsorción es una función que describe la relación existente en el equilibrio entre la concentración del soluto presente en la fase líquida o gaseosa y aquella fijada al adsorbente o fase sólida, bajos condiciones de temperatura constante [64-66].

Las isotermas de adsorción permiten definir el volumen del líquido o gas adsorbido por una cantidad de adsorbente, o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato. Se han desarrollado varios modelos para describir el equilibrio de adsorción de compuestos, entre los más importantes se encuentran los modelos de Freundlich y el de Langmuir. [64]

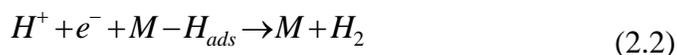
2.2 Reacción de adsorción de hidrógeno

La reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la adsorción de H son algunos de los procesos electroquímicos más estudiados. La investigación sobre HER y su adsorción sobre superficies metálicas así como en aleaciones metálicas es de gran importancia para la ciencia contemporánea de la electroquímica de superficie, la tecnología electroquímica de los materiales y ciencias de la corrosión [38].

La reacción de adsorción de hidrógeno en medio alcalino se describe por el mecanismo de Volmer [37, 38, 67, 68], definida por la siguiente reacción:



posteriormente se realiza la recombinación de los átomos de hidrógeno en la superficie del metal, descrita por el mecanismo de de Heyrovsky [37, 38, 67, 68], definida por la siguiente reacción:



ó la recombinación química, descrita por mecanismo de Tafel [37, 38, 67, 68], definida por la siguiente reacción



Donde el mecanismo es establecido por la fuerza del enlace hidrógeno-superficie metálica. Por lo tanto, la naturaleza del sustrato determina el balance energético global y el mecanismo de la reacción del equilibrio energético así como el mecanismo total de la reacción.

Para conocer el tipo de mecanismo que siguen los electrodos para HER, la técnica electroquímica más utilizada es la impedancia (EIS). Esta técnica consiste en la aplicación de una señal alterna al sistema y se analiza la respuesta del mismo frente a esta perturbación. Dado que se aplica una señal alterna, la respuesta correspondiente está caracterizada por una magnitud (amplitud) y por una determinada fase (orientación) de la señal. Existen varias maneras de representar esta perturbación, una de ellas es conocida como diagramas de Nyquist. Esta respuesta puede ser analizada considerando un circuito eléctrico equivalente que produzca la misma señal. [69]

La EIS está siendo empleada para la investigación de la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno. Estos estudios se han realizado empleando varios metales o aleaciones, tanto amorfas como cristalinas, utilizando para ello diferentes tipos de electrolitos. Cuando se emplea la técnica de EIS se obtienen espectros de impedancia con uno o dos frecuencias de relajación. En la mayoría de estos estudios, para la realización del análisis de los datos se emplean algunos modelos que utilizan el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel. [69].

2.3 Adsorción de hidrógeno para su almacenamiento en materiales de carbono

2.3.1 Carbón activado

El carbón activado es económico y se encuentra disponible a nivel industrial, su interacción con el hidrógeno lo hace ser una opción viable para el almacenamiento de este último, convirtiéndose en un material ampliamente estudiado. La capacidad de almacenamiento del hidrógeno en carbón activado depende de la microestructura del material [38].

El mecanismo con el que se lleva a cabo el almacenamiento del hidrógeno para este material es por fisisorción, que normalmente sigue la isoterma de adsorción de Langmuir, en la figura 2.1 se muestra la linealización de la isoterma de Langmuir, en donde se observa que a presiones bajas, la fracción de recubrimiento es baja. A una presión de hidrógeno de 15MPa no se alcanza la saturación en la superficie [66].

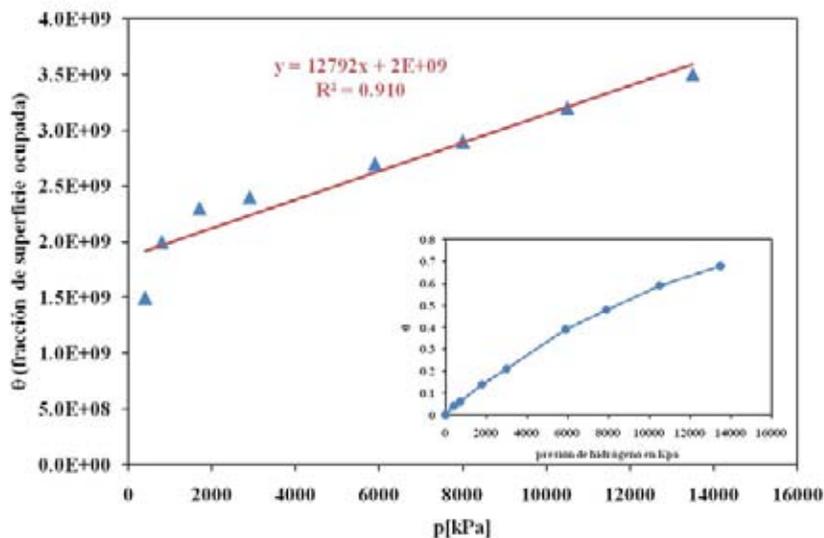


Figura 2.1 Isoterma de adsorción de Langmuir lineal de carbón activado (área BET= 2479 m² g⁻¹) a 298 K.

En el carbón activado a temperatura ambiente y presión moderada sólo se puede almacenar pequeñas cantidades de hidrógeno.

A pesar de que el hidrógeno es adsorbido principalmente por fisisorción, se ha propuesto la quimisorción con la ayuda de otros grupos incorporados superficialmente en sitios activos del carbón activado con el fin de promover la adsorción de hidrógeno. Sin embargo esta estrategia no ha funcionado muy bien, dada la irreversibilidad del proceso en estos materiales.[64,65]

2.3.2 Grafito

El Grafito es un material económico que se encuentra disponible a escala industrial. Éste contiene relativamente una alta polarizabilidad, sin embargo su capacidad de almacenamiento de hidrógeno es bastante baja, debido a sus pequeñas distancias interplanares y su baja área superficial específica [66].

Se ha reporta que se logra aumentar la superficie especifica mediante el tiempo de molienda. Después de 4h de molienda, la superficie específica puede ser tan alta como $700\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ como se muestra en la figura 2.2.

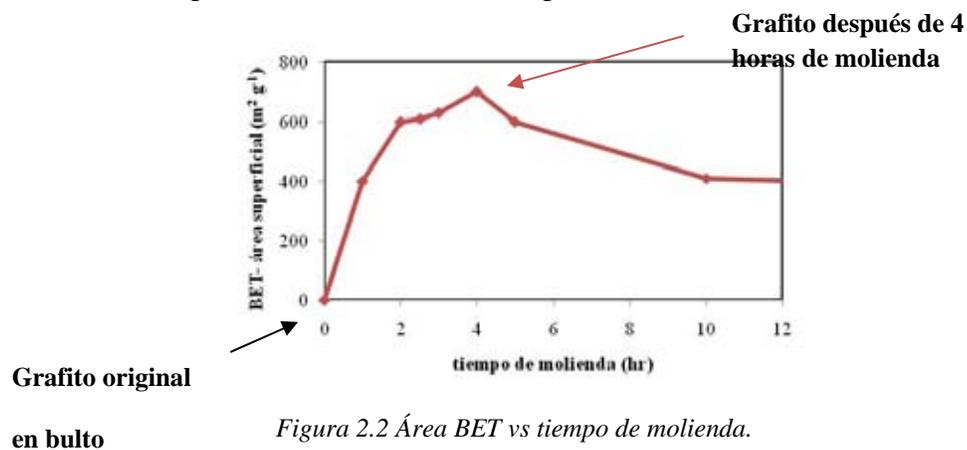


Figura 2.2 Área BET vs tiempo de molienda.

Después de 80 h de molienda en una atmósfera de hidrógeno a 1MPa el grafito nanoestructurado contiene hasta 0.95 átomos H por átomo de carbono, o el 7.4% en peso, de las cuales el 80% puede ser desorbido a temperaturas $> 600\text{K}$ [30].

La intercalación del hidrógeno en el grafito a temperatura ambiente y presiones moderadas debería ser posible ampliando ligeramente el espacio interplanar.

Muchos modelados se han llevado a cabo para comprender el proceso de adsorción de hidrógeno y para predecir estructuras óptimas parecidas a un grafito para la adsorción de hidrógeno. Este modelado se ha basado en cálculos empíricos [30- 32, 70-72] y cálculos mecano-cuánticos [33, 34, 73-77]. Lamentablemente ninguno de estos estudios proporciona una indicación fiable de almacenamiento de hidrógeno mayor a 6.0% en peso en los materiales de grafito puro.

Se ha reportado la optimización de grafito para el almacenamiento de hidrógeno a temperatura ambiente y una presión de 10 MPa, modificando la estructura del grafito con una distancia entre capas de 6 y 7 Å. También se proponen compuestos que se puedan intercalar entre capas del grafito para aumentar el espacio, por ejemplo metales alcalinos ligados a componentes orgánicos pueden incrementar el espacio entre capas de 3.4 Å a 8.7- 12.4 Å [66]. Algunas intercalaciones de iones metálicos son capaces de aumentar la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en sitios de quimisorción. Es importante señalar, sin embargo, que la ampliación de la separación de los espacio interplanares podría dar lugar a problemas, como una degradación del material a altas temperaturas.

2.3.3 Carbono nanoestructurado

Dentro de la familia de carbones nanoestructurados podemos encontrar diferentes formas, como las nanofibras de carbono y los fullerenos, dentro de este último se encuentran una gran diversidad.

2.3.3.1 Fullerenos

Buckyballs .-Son fullerenos cerrados, los cuales toman formas caprichosas, principalmente esferas o diferentes formas esferoidales.

El **C60**, es un fullereno compuesto por 60 átomos de C y su estructura es parecida a un balón de soccer, pero esta estructura no muestra ninguna capacidad para el almacenamiento de hidrógeno. De acuerdo con cálculos teóricos, existe una estrecha ventana de energías de colisión para la formación de complejos endohedral H_nC_{60} . También se han reportado modificaciones en C60 y de otros buckyball con metales de transición, en donde el almacenamiento de hidrógeno es extenso [35].

En la tabla 2.2 se presentan algunos valores de almacenamiento de hidrógeno con diferente clasificación del material carbono.

Tabla 2.2 Valores de almacenamiento de hidrógeno en materiales de carbono

Material	Almacenamiento de hidrógeno gravimétrico (%en peso)	Temperatura de almacenamiento (K)	Presión de almacenamiento (Mpa)	Referencias
C60 - Sc	~9	-	-	Dillon y Heben et al [3]
C60- Sc, Ti	8	-	-	Yildirim et al [36]
SWNTs (baja pureza)	5-10	273	0.04	Dillon et al. [4]
SWNTs (alta pureza)	3.5~4.5	298	0.04	Dillon et al. [5]
GNFs tubular	11.26	298	11.35	Chambers et al. [25]
SWNTs purificados	1-15	77-300	8	Chen et al. [6]

Li - MWNTs	20	~473-673	0.1	Chen et al. [20]
K - MWNTs	14	<313	0.1	Chen et al. [20]
SWNTs alta pureza	8.25	80	7.18	Ye et al. [7]
SWNTs 50% pureza	4.2	300	10.1	Liu et al. [8]
SWNTs	4	300	12	Liu et al. [9]
CNFs	~10	300	10.1	Fan YY et al. [78]
CNFs	~5	300	10.1	Cheng et al. [79]
Li - MWNTs (húm H ₂)	12	~473-673	0.1	Yang et al. [21]
Li - MWNTs (seco H ₂)	~2.5	~473-673	0.1	Yang et al. [21]
K- MWNTs (húm H ₂)	21	<313	0.1	Yang et al. [21]
K- MWNTs (seco H ₂)	~1.8	<313	0.1	Yang et al. [21]
Li/K -GNTs (SWNT)	~10	300	8~12	Gupta et al. [26]
GNFs	~10	300	8~12	Gupta et al. [26]
GNFs	6.5	~300	~12	Browning et al. [24]
MWNTs	~5	~300	~10	Zhu et al. [22]
SWNTs	~0.1	300~520	0.1	Hirscher et al. [10]
SWNTs	11	80	10	Darkrim et al. [11]
SWNTs	2	80	10	Wang et al. [12]
SWNTs	6.5	300	16	Yin et al. [13]
SWNTs	1.2	298	4.8	Smith et al. [14]
MWNTs	0.25	300	0.1	Wu et al. [80]
GNFs	65	300	12	Chambers et al. [27]
Pd - CNTs	0.65	300	1.8	R. Zacharia et al. [81]
V - CNTs	0.7	300	1.8	R. Zacharia et al. [81]
CNTs- Pd	4.5	300	10.728	Shi-Chun Mu et al. [82]
SWNTs	4	300	11	Liu et al. [15]
SWNTs	1	253	6	D. Luxembourg [16]
Pt- fibras de carbono activado	0.32	473	0.1	H. Takagi et al. [28]
Pd- fibras de carbono activado	0.67	473	0.1	H. Takagi et al. [28]
SWNT- TiAl _{0.1} V _{0.04}	6	298	0.067	Dillon et al [17]
SWNT- Ti-6Al-4V	1.7	298	0.08	Hischer et al. [18]
SWNT-Fe	<0.005	289	0.08	Hischer et al. [18]
Li- CNT 10% pureza	0.7	473	0.1	Pinkerton et al [83]
Li- CNT 40% pureza	4.2	663	0.1	Pinkerton et al [83]
MWNT	0.63	298	-	Ritschel et al. [23]
MWNT impurificado	0.5	298	-	Ritschel et al. [23]
MWNT impurificado	2	293	6.5	Ding et al. [24]
SWNT purificado	6	77	0.2	Pradhan et al. [19]
GNF	0.08	77-300	0.8-1.8	Ahn et al. [84]
GNF	0.7	300	10.5	Poirier et al. [85]
CNF	1	293	10	De la Casa-Lillo et al. [86]
CNF	1.4	298	12	Hwang et al. [87]
CNF	1.6	300	12.5	Ströbel [66]

Nanotubos de carbono

Tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNT) en 1993, se realizaron varios intentos para utilizarlos como materiales para el almacenamiento de hidrógeno [39, 88-97]. Estos estudios han mostrado algunas posibilidades y Chen et al. han afirmado que un 20% en peso de hidrógeno puede ser obtenido en nanotubos multipared dopados con metales alcalino. Sin embargo, este hallazgo fue pronto refutado por Pinkerton quién demostró que la mayor parte del almacenamiento es de agua y no de hidrógeno [39].

Actualmente los estudios de almacenamiento se han enfocaron principalmente en nanotubos tanto los de una pared como los multi-pared (MWNT). Sin embargo, se observó que los nanotubos unipared (SWNT) presentan mejores resultados en el almacenamiento de hidrógeno dado que toda su masa está constituida por átomos de carbono en la superficie. Las distancias interplanares de los nanotubo multipared son demasiado pequeñas para una buena adsorción de hidrógeno. Además la mayor parte de las capas son inactivas para la adsorción de hidrógeno y sólo sirven para aumentar la masa de carbono, disminuyendo la capacidad de almacenaje de hidrógeno [96].

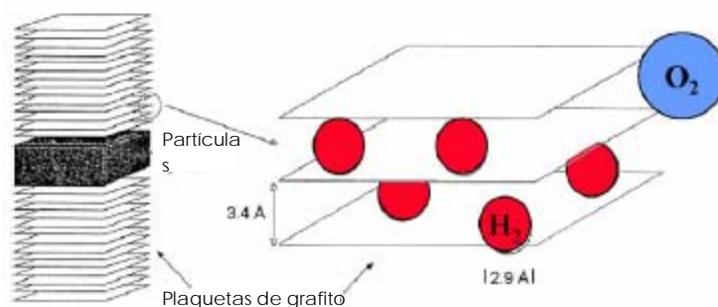
Los diferentes valores de almacenamiento dependen de muchos parámetros como su estructura, defectos, pretratamiento, purificación, geometría (área superficial, diámetro de tubo, y longitud), el arreglo de tubos en bultos y/o “cuerdas”, la presión de almacenaje, la temperatura, etc. [94].

La respuesta de hidrógeno varía directamente con el diámetro de tubo, es decir variando el radio del nanotubo. Esto es porque la respuesta es proporcional a la superficie (monocapa) y el número de átomos de carbono aumenta directamente con el incremento del diámetro de tubo. El diámetro de tubo puede ser controlado variando las condiciones de síntesis.

2.3.3.2 Nanofibras de grafito

Las nanofibras de grafito (GNF) son estructuras formadas a altas temperaturas de mezclas de gases que contienen carbono e hidrógeno o de hidrocarburos. Son parecidos a los nanotubos de carbono pero se diferencian en el tamaño y en el hecho de que no son estructuras huecas.

La tabla 2.2 muestra los valores de almacenamiento de hidrógeno, en donde se observa que su almacenamiento en nanofibras de carbono oscila entre 0.1 y 12% en peso., Es importante mencionar que varios grupos de investigación han querido reproducir los experimentos con mayor almacenamiento sin tener éxito, y hacen notar la relación de adsorción/desorción de GNF y una respuesta fuerte de histéresis, la cual es consecuencia de un cambio estructural reversible causado por la presión del hidrógeno [66].



2.3 Esquema de adsorción de hidrógeno en plaquetas de nanofibras de grafito

La capacidad de almacenamiento del hidrógeno depende de muchos factores, no sólo por la síntesis y condiciones de purificación, sino también por el tratamiento previo de las nanofibras de grafito. El pretratamiento de dislocaciones de borde, provoca una formación de capas adyacentes en la estructura cristalina y pueden convertirse en regiones preferenciales para la adsorción de hidrógeno.

Los intentos de aumentar la absorción de hidrógeno en nanofibras de grafito han seguido líneas similares a los utilizados en el caso de los nanotubos de carbono. Se han utilizado compuestos como LaNi_5 , $\text{TiAl}_{0.12}\text{V}_{0.04}$, con nanofibras de grafito, o incluso se ha utilizado Pd [66].

2.4 Almacenamiento electroquímico de hidrógeno

Normalmente, el hidrógeno se almacena en materiales de carbono en forma de gas a alta presión y a temperatura ambiente baja. Con un método electroquímico es posible almacenar hidrógeno a presión y temperatura ambiente, con la ayuda de una celda electroquímica y un electrodo.

El método electroquímico consiste en la formación in situ del hidrógeno, es decir directamente en el sitio en donde se almacenará, evitando procesos de transporte.

2.4.1 Materiales de carbono

La tabla 2.3 muestra los diferentes valores de almacenamiento electroquímico de hidrógeno encontrados en la literatura, los cuales se encuentran entre 0.27% en peso y alrededor de 2.9% en peso. En otras palabras, el almacenamiento

electroquímico de hidrógeno es comparado con la capacidad de hidrógeno almacenado en forma de gas.

Tabla 2.3 Valores de almacenamiento electroquímico de hidrógeno.

Material	Almacena. de hidrógeno (% en peso)	Almacena. de hidrógeno (H/Material)	Capacidad de carga (mAh/g)	Capacidad de desorción (mAh/g)	Referencia
Palladium LVE (limited volumen electrode)	-	0.87 a 0.77	-	-	A. Czerwinsky et al. [40]
Pd-Rh	-	0.8	-	-	A. Zurowski et al. [41]
MWNTs	-	-	-	380	H Zhang et al. [42]
CNTs	-	-	-	270	X. Chen et al. [43]
CNFs	-	-	-	70	X. Chen et al. [43]
SWNTs con impurezas	0.4	-	110	-	Nutzanadel et al. [44]
MWNTs 10-40% de pureza	0.37	-	100	-	Nutzanadel et al. [44]
SWNTs con impurezas	2	-	550	-	Zuttel et al. [45]
SWNTs	0.57	-	160	-	Lee et al. [45]
MWNTs	0.74	-	200	-	Qin et al. [46]
SWNTs 80% pureza	2.9	-	800	-	Rajalakshmi et al. [47]
SWNTs	0.9	-	360	-	Zuttel et al. [39]
SWNTs 90% pureza	1.6	-	440	-	Kibria et al. [39]
Li- CNTs	0.59	-	160	-	Kibria et al. [39]
Li- SWNTs	2.4	-	640	-	Kibria et al. [39]
SWNTs rope	1.84	-	503	-	Dai et al. [48]
SWNTs 95% pureza	1.2	-	316	-	Dai et al. [49]
MWNTs 95% pureza	4.1	-	1167	-	Dai et al. [49]
SWNT	4.35	-	1200	-	Claye et al. [50]
Li- SWNTs	3.9	-	1080	-	Frackowiak et al. [51]
MWNTs	<1	-	-	-	Beguin et al. [52]
MWNT 50-70% pureza	~2	-	-	-	Nützenadel et al. [53]
SWNT-polvo Pd (1:4)*	0.39	-	-	-	Nützenadel et al. [53]
Carbono activado*	1.5	-	-	-	Jurewics et al. [54]
MWNT/Ni (1:10)*	0.7	-	-	-	Qin et al. [55]
CNT/Ni *	0.34	-	-	-	Lee et al. [56]
SWNT/Cu	2.9	-	-	-	Rajalakshmi [57]
CNF/Ni tratado con HNO ₃ *	0.27	-	-	-	Youn et al. [58]
CNT/Ni-partículas de Pd polvo de Ni *	1.1	-	-	-	Gao et al. [59]
CNF/Ni partículas de P (<76) *	0.3	-	-	-	Yan et al. [60]

MWNT	1.61	-	-	-	Skowronski et al. [99]
CNT/polvos de Ni (1:20), CNF/polvos de Ni (1:20)*	1.0, 0.25	-	-	-	Chen et al. [62]
MWNT/partículas Cu*	6.1	-	-	-	Liu et al. [39]
CNF	3.54		1000		Bolivar et al. [100]
CNF	1.4				Yeon et al. [101]
Carbon activado			80		Qu et al. [102]
CNF			47		Zhang et al. [103]
CNT			95		Zhang et al. [103]
GNF-Fe	3.4				Lueking et al. [61]
CNF-Ni-P aleaciones			149		Yan et al. [29]

* medio de 6M KOH a temperatura ambiente.

La adición de dopantes o materiales conductores en los electrodos elaborados con nanocarbono hacen al material más importante, ya que el enlace C- M cambia las propiedades electrónicas de los nanotubos de carbono, de metálico a semiconductor. Los materiales comúnmente usados son metales como el oro, el níquel, el cobre, paladio ó todos los polvos metálicos de tamaño micrométrico o nanopartículas en la superficie de carbono [66].

Los electrodos son preparados por la mezcla de partículas de carbono con metales (para aumentar la conductividad) y aglomerantes orgánicos. El electrodo es catódicamente cargado con hidrógeno. La liberación de hidrógeno ocurre anódicamente [66].

En la literatura no se especifica si el hidrógeno es almacenado como moléculas o como átomos, debido a que la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en materiales de carbono es relativamente fuerte en presencia de metales, se asume que el metal actúa también como un catalizador [66].

La capacidad de almacenamiento está influenciada no sólo por el catalizador, sino también por el electrolito, el material de carbono, las condiciones de carga y descarga.

Mucho se ha hablado de las características de almacenamiento de hidrógeno que posee el carbono principalmente en estructuras nanométricas, lo cual ha generado múltiples estudios para mejorar su capacidad de almacenaje, pero el limitante de esta tecnología es el alto costo de producción de estos materiales nanoestructurados, lo cual origina propuestas con materiales nanoestructurados amorfos.

2.4.2 Paladio

La historia del estudio del hidruro de paladio se remonta al trabajo de Graham en 1866. Graham encontró que el hidrógeno es altamente soluble en el paladio metálico: él puede almacenar el hidrógeno 643 veces su propio volumen a temperatura ambiente [35]

El paladio es sin duda el metal más estudiado en cuanto a su interacción con el hidrógeno. Este metal es un formador de hidruro de estabilidad intermedia (presión de equilibrio del orden de 1000 *Pa* a temperatura ambiente) y a la vez es un medio en el cual el hidrógeno se difunde con relativa facilidad; de ahí su uso en membranas para la purificación de este gas [96]

En la actualidad, se conoce que el hidrógeno puede almacenarse en una gran variedad de metales y aleaciones, en forma de gas y a temperatura ambiente. En el interior del metal, el hidrógeno puede ser vinculado a hidruros o puede ser atrapado en los diversos defectos estructurales. Cuando el hidrógeno está presente en el interior

del metal puede deteriorar las propiedades mecánicas de la matriz de metal. Además, la presencia del hidrógeno atrapado puede tener una influencia esencial en el transporte de hidrógeno en el interior del metal [97].

La interacción metal-hidrógeno es de gran importancia tecnológica en los procesos de hidrogenación, la corrosión, el daño de los materiales de construcción (sobre todo, la fragilización de las aleaciones ferrosas), el almacenamiento y la purificación de hidrógeno, entre otras [97]. Diferentes estudios han demostrado que la red del Pd es de tipo fcc, y que el ingreso de H atómico genera una expansión de la red, la cual puede aumentar su constante de red hasta un 3% en cada dirección espacial [97].

El estudio de electrodepositos o recubrimientos metálicos es uno de los procesos más utilizados para adquirir propiedades metálicas a diferentes estructuras. Para el caso del paladio, se han reportado estudios electroquímicos donde se observa que los potenciales de electrocristalización son muy cercanos a los de reducción de hidrógeno.

2.4.3 Electrodo de pasta y película

En nuestro grupo de trabajo se ha estudiado el almacenamiento de hidrógeno sobre pasta de carbón nanoestructurado el cual ha tenido respuestas favorables. Sin embargo, su respuesta es limitada por la resistencia generada por los componentes del mismo electrodo. Este componente es el aceite silicón, ya que por su propiedad hidrofóbica limita la reacción de electrólisis a la superficie del electrodo. Para lograr una penetración en todo el volumen del electrodo, se han propuesto otros agentes aglomerantes como el nafión/aceite silicón el cual puede mejorar la respuesta de almacenamiento dado el carácter hidrofílico del nafión.

Por otra parte, se han reportado varias técnicas de formación de película de materiales de nanotubos de carbono para el almacenamiento físico o sensado de hidrógeno con la ayuda de polímeros como el nafi3n [43-45]. Estas técnicas de formación de película se proponen para el almacenamiento electroquímico de hidrógeno sin la influencia de agentes hidrofóbicos en un material nanoestructurado amorfo como el negro de carbono.

capítulo 3

Desarrollo experimental

Las principales actividades experimentales realizadas fueron las siguientes: a) la incorporación de partículas de paladio sobre los electrodos de negro de carbón en forma a química y electroquímica; b) Un estudio de cuantificación de adsorción y desorción de hidrógeno sobre los electrodos previamente modificados superficialmente. Se proponen cinco electrodos: tres electrodos de pasta y dos de película.

3.1 Reactivos y especificaciones comerciales.

El material utilizado para elaborar todos los electrodos de trabajo fue negro de carbón en polvo nanoestructurado (Columbian Chemicals) con área superficial de 246 m²/g, con tamaño de partícula de 16 nm y contenido de azufre 0.01 %. Se utilizaron como agentes aglomerantes: Aceite Silicón (DC 200 Aldrich) con densidad de 0.963 g/ml y viscosidad de 5 cP a 25°, grado de difracción 1.40 n20 /D. Nafión (perfluosinated resin Aldrich) solución 15 a 20 % agua, 0.874 g/ml de densidad, 1100 de peso equivalente, 1.379 n20/D y punto de fusión 19.6 °C.

3.2 Preparación de electrodos

En este trabajo se utilizaron electrodos de pasta con y sin Nafión. A continuación se describe su método de preparación:

a) *Electrodos de Pasta con Aceite Silicón (CPE)*

Se mezcló en un mortero de ágata cantidades definidas del material negro de carbono en polvo con aceite Silicón hasta obtener una pasta de consistencia moldeable. Este tipo de electrodo se denomina CPE y se referirá a él con estas siglas en este trabajo y su composición se especifica en la tabla 3.1 (sección 3.4)

b) Electrodo de Pasta con Nafión /Aceite silicón (NCPE)

Los electrodos que contienen Nafión se prepararon con 0.5 g de negro de carbón en polvo, 5ml de alcohol isopropílico y 0.3 ml Nafión mezclando por 5 min. en ultrasonido. Posteriormente se agregan 20 ml de una solución de H₂SO₄ 1M y se calienta a 80° C por 1 hora para la activación del Nafión. Se filtra y se lava el sólido con agua desionizada y se seca en la estufa. Finalmente para elaborar la pasta se mezclan en cantidades definidas éste material con aceite silicón. El nafión proporciona características conductoras en el amaterial del electrodos, generando una mejor disponibilidad de almacenamiento. Los electrodos preparados con esta pasta serán referidos en este trabajo como NCPE₂ y su composición se especifica en la tabla 3.1 (sección 3.4).

Es importante mencionar que para las pruebas electroquímicas los electrodos de pasta fueron soportados en un dispositivo como el que se muestra en la figura 3.1a, el cual tiene una profundidad de 1 mm y un disco de acero inoxidable (0.62 cm²) como medio conductor, el cual se encuentra aislado a través de un revestimiento de teflón. La masa de la pasta soportada fue siempre constante de 0.1g.

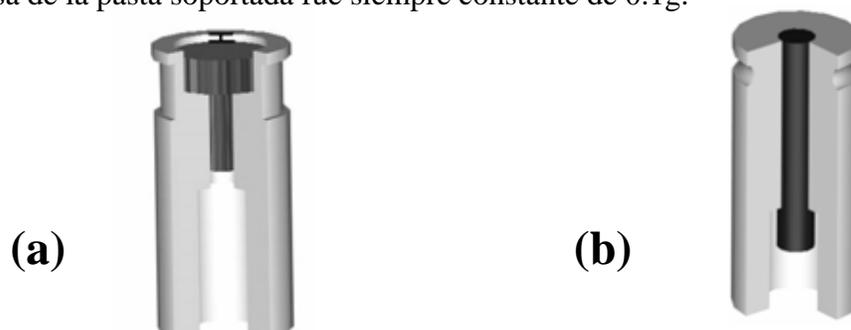


Figura 3.1. Dispositivos soporte para las pastas de Carbón (a) y películas de carbón (b)

c) Electrodo en película

Los electrodos en película de negro de carbón se elaboraron a partir de una tinta, la cual está compuesta de 16 mg del negro de carbón nanoestructurado en polvo, 0.16 ml de Nafión y 0.64 ml de alcohol isopropílico mezclados por 30 min en ultrasonido [40-43, 98, 104-108]. 80 μ l de esta tinta, forman una película de 2 μ m aproximadamente de espesor cuando se soporta sobre un disco de carbón vítreo (0.07 cm^2) aislado con una cubierta de teflón (figura 3.1 b). Los electrodos en película son referidos en este trabajo como Fn, donde n = 1 indica que el negro de carbón en polvo fue previamente activado con partículas metálicas de paladio formadas químicamente y n= 2 al negro de carbón con paladio incorporado electroquímicamente (ver sección 3.4 y tabla 3.1).

Debido a que los materiales de negro de carbón contienen impurezas que pueden interferir en la respuesta electroquímica del sistema en estudio [109], se realizó una evaluación del comportamiento resistivo y reproducibilidad de la respuesta electroquímica de los electrodos de pasta y de película en un electrolito de referencia (Ferro/Ferricianuro de potasio) de respuesta electroquímica conocida (ver anexo 1). Finalmente, después de cada ensayo electroquímico (Sección 3.5) tanto los electrodos de pasta como los de película fueron reemplazados por uno nuevo, con el fin de obtener siempre las mismas condiciones interfaciales.

3.3 Activación de Electrodo

3.3.1 Incorporación de partículas metálicas de paladio mediante reducción química

La incorporación de partículas metálicas de paladio sobre negro de carbón nanoestructurado se realizó a partir de la siguiente mezcla de reacción: de PdCl_2 2.5 x

10^{-4} M en HCl 1M pH=2 con 0.6 g de negro de carbón, el cual fue previamente disperso en agua mediante ultrasonido, se agregó 0.385ml del agente reductor hidracina (H_2NNH_2) en exceso bajo agitación constante durante 10 minutos. Después de 10 minutos de reposo se filtra el sólido, se lava con agua desionizada y se seca en la estufa. La presencia de paladio sobre el material de carbón se determinó por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El polvo de negro de carbón activado tiene una relación en peso de 0.023 Pd /Carbono. La preparación de electrodos tanto de pasta (CPE_1) como de película (F_1) se hizo de acuerdo a lo mostrado en la tabla 3.1. La relación en peso del nafión y aceite silicón con el carbón fue Nafión/C=0.93 y Ace.Silicón/C=1.4243.

Tabla 3.1 Composición de los diferentes electrodos activados con Pd obtenidos por el método químico y electroquímico.

Tipo de electrodo	Pd/C	Negro de Carbón con paladio (porcentaje en peso)	Negro de carbón (%)	Aceite silicón (%)	Nafión (%)
CPE_1	0.023	41.8		58.2	
F_1	0.023	62			38
CPE_2	0.00039		45	55	
$NCPE_2$	0.00031		44.5	54.5	1
F_2	0.0044		62		38

3.3.2 Incorporación de partículas metálicas de paladio mediante electrodeposición

La incorporación electroquímica de paladio sobre los electrodos (de pasta y película) se llevó a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos (figura 3.2). El electrodo auxiliar fue una barra de grafito, de área geométrica mayor que el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia utilizado fue un electrodo saturado de Calomel (SCE). Los electrodos auxiliar y de referencia se mantuvieron en compartimientos separados dentro de la celda electroquímica. Como electrodo de trabajo se utilizó ya sea electrodos de pasta o películas elaboradas con

negro de carbón. El sistema electrolítico fue PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1M y pH= 2.4. Es importante mencionar que todos los medios electrolitos se prepararon a partir de sales de grado reactivo, disueltos en agua desionizada (ultrapure Milli-Q), burbujeada previamente por 30 min. con N_2 y se mantuvo esta atmósfera durante todos los ensayos en la celda electroquímica.

Los equipos utilizados para aplicar la perturbación y adquisición de la respuesta electroquímica fueron SI 1287 Electrochemical Interface/ Solartron acoplado a una PC mediante CORWARE y un potenciostato GAMRY PC14/300 potentiostat/ galvanostat/ 2RA750. La técnica de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión E_λ se utilizó para definir el intervalo de potencial del depósito electroquímico del paladio y poder seleccionar los potenciales donde ocurre el depósito sin la influencia de otro proceso de

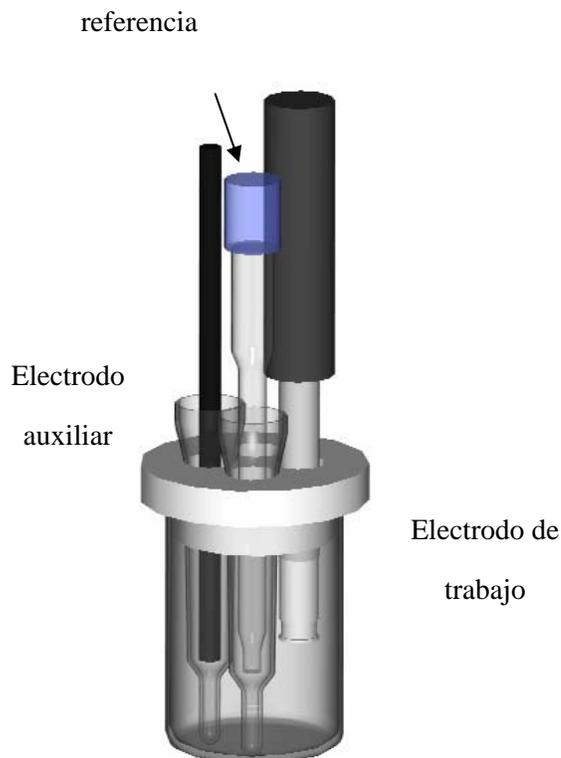


Figura 3.2. Celda electroquímica de tres electrodos

Estudio de electrocristalización del Paladio

En los estudio de electrodepósito de metales es importante caracterizar el tipo de crecimiento y nucleación que presentan las primeras partículas formadas sobre el sustrato, ya que el crecimiento inicial determina en muchos casos las propiedades fisicoquímicas del depósito. En este trabajo, considerando los estudios de voltamperometría cíclica, se seleccionó un intervalo de potencial donde ocurre el electrodepósito de paladio. Aplicando pulsos de potencial de diferente magnitud durante 30 s, sobre los electrodos de trabajo correspondientes (pasta o película) se llevó a cabo el estudio de electrocristalización en el sistema electrolítico PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1M y $\text{pH} = 2.4$. El análisis para determinar la nucleación y crecimiento a partir de los transitorios de corriente obtenidos, se realizó utilizando los diferentes modelos de electrocristalización reportados en la literatura a partir de un ajuste no-lineal de los datos obtenidos con el modelo correspondiente.

Se estableció un tiempo de 30 segundos y un potencial de -0.115 V vs SCE constante de depósito de partículas de paladio sobre cada uno de los electrodos estudiados. A los electrodos preparados de esta manera se denominan como CPEn o Fn donde $n = 2$ indica electrodepósito. La composición de estos electrodos de trabajo se muestra en la tabla 3.1 y serán identificados en el texto con la nomenclatura que en ella se define. La presencia de partículas de paladio sobre la superficie de los electrodos se determinó por DRX de haz rasante, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

3.4 Estudio del proceso de adsorción/desorción de hidrógeno formado electroquímicamente, en el sistema 6M KOH.

Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en el sistema de KOH 6M a temperatura ambiente en la celda electroquímica ya descrita (Figura 3.2), excepto que el electrodo de referencia fue un electrodo de mercurio/óxido de mercurio/KOH 1M (Hg/HgO/ KOH 1M $E^\circ = 0.098$ V vs. NHE). La técnica de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión E_λ se utilizó para definir el intervalo de potencial donde ocurre el proceso de adsorción/ desorción y evolución del hidrógeno sobre los electrodos de trabajo.

Se seleccionó un potencial (cuya magnitud es característica de cada electrodo de trabajo) para inducir la adsorción de hidrógeno aplicando un pulso de valor constante en función del tiempo (tiempo de carga): 60, 180, 240 y 300s. Posteriormente el proceso de descarga se realiza aplicando un barrido de potencial a una velocidad de barrido (v) de 10 mV/s, inmediatamente después que finaliza el pulso de potencial de Carga. Para cuantificar la cantidad de hidrógeno adsorbido se evalúa la cantidad de carga ($Q_{ads} = corriente \times tiempo$) correspondiente al tiempo de adsorción. Del área bajo la curva de la respuesta obtenida en la desorción de hidrógeno se estima la cantidad de carga Q_{des} y mediante la ley de Faraday se cuantifica la cantidad en masa de hidrógeno en cada etapa del proceso.

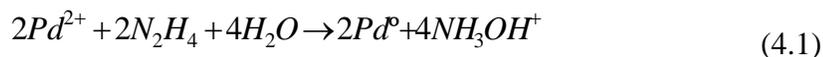
capítulo 4

Caracterización del material de electrodo

La incorporación de partículas de paladio sobre el negro de carbón se realizó con dos metodologías diferentes, una electroquímica y otra química, de las cuales se describe su caracterización a continuación.

4.1 Caracterización del paladio reducido químicamente sobre negro de carbón

La reducción química del paladio se llevó a cabo por medio del agente reductor de hidracina hidratada ($H_2NNH_2 \times H_2O$) sobre una matriz de negro de carbón nanoestructurado (metodología descrita en la sección 3.4). En la literatura se ha reportado este agente como material reductor de paladio con diferentes matrices, incluyendo nanotubos de carbón [89,110-117] en donde la formación de partículas paladio es de tamaño nanoestructurado, regido por la siguiente reacción (ec. 4.1):



Con el fin de comprobar que se obtuvo paladio metálico sobre negro de carbón, se realizó un análisis de difracción de rayos X. La figura 4.1a corresponde a un difractograma de negro de carbón sin paladio. Los picos anchos a $2\theta = 25^\circ$ y 45° son típicos de carbonos turbostráticos (desordenados). En la figura 4.1b se muestra el difractograma del material de negro de carbón nanoestructurado con partículas de paladio soportadas donde hemos añadido las líneas de los patrones estándares del paladio (46-1043, líneas azules).

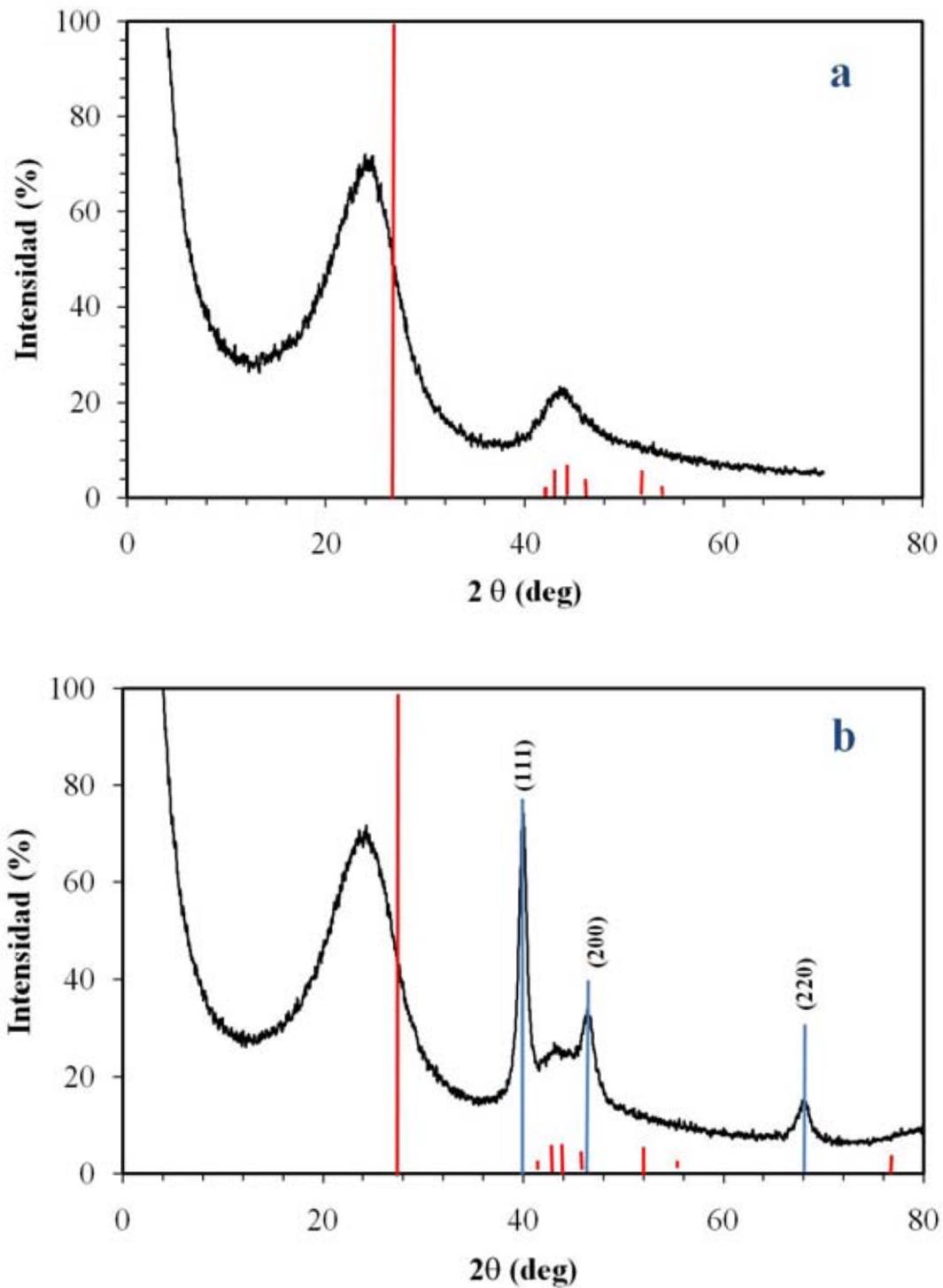


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X a) Material de negro de carbón nanoestructurado. b) Negro de carbón nanoestructurado con la reducción de química de paladio.

Además de las respuestas de planos del negro de carbón se observan respuestas de planos bien definidos correspondientes a la presencia de paladio, confirmando su total conversión química, sin presentar planos de otros compuestos que pudieran formarse en la reducción.

El análisis de DRX permite determinar la dimensión promedio del cristal en dirección perpendicular al plano de reflexión [118]. El análisis se basa en la ecuación de Debye-Scherrer (Ec. 4.2) que correlaciona el espesor medio del cristal L , en dirección perpendicular al plano de reflexión, con el ancho de la respuesta de difracción; θ_{max} es el ángulo de difracción del pico más intenso, $\Delta(2\theta)$ es el ancho de pico a la mitad de la altura máxima expresado en radianes, K (0.9) es una constante que depende de los diversos factores con los que fue realizada la medición, y λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5405 Å).

$$L = \frac{K\lambda_{ka}}{\Delta(2\theta)\cos\theta_{mx}} \quad (4.2)$$

El tamaño del cristal del paladio en el material se evaluó a partir de la respuesta de plano con mayor intensidad (111) dando un valor de 14.4 nm.

La figura 4.2 presentan las micrografías con diferentes acercamientos del microscopio electrónico de transmisión (TEM) de las partículas de paladio metálico sin soporte de carbón, en donde se obtuvieron partículas con tamaño de alrededor de 15 nm, este tamaño de partícula coincide con el tamaño de cristal calculada con el análisis de DRX.

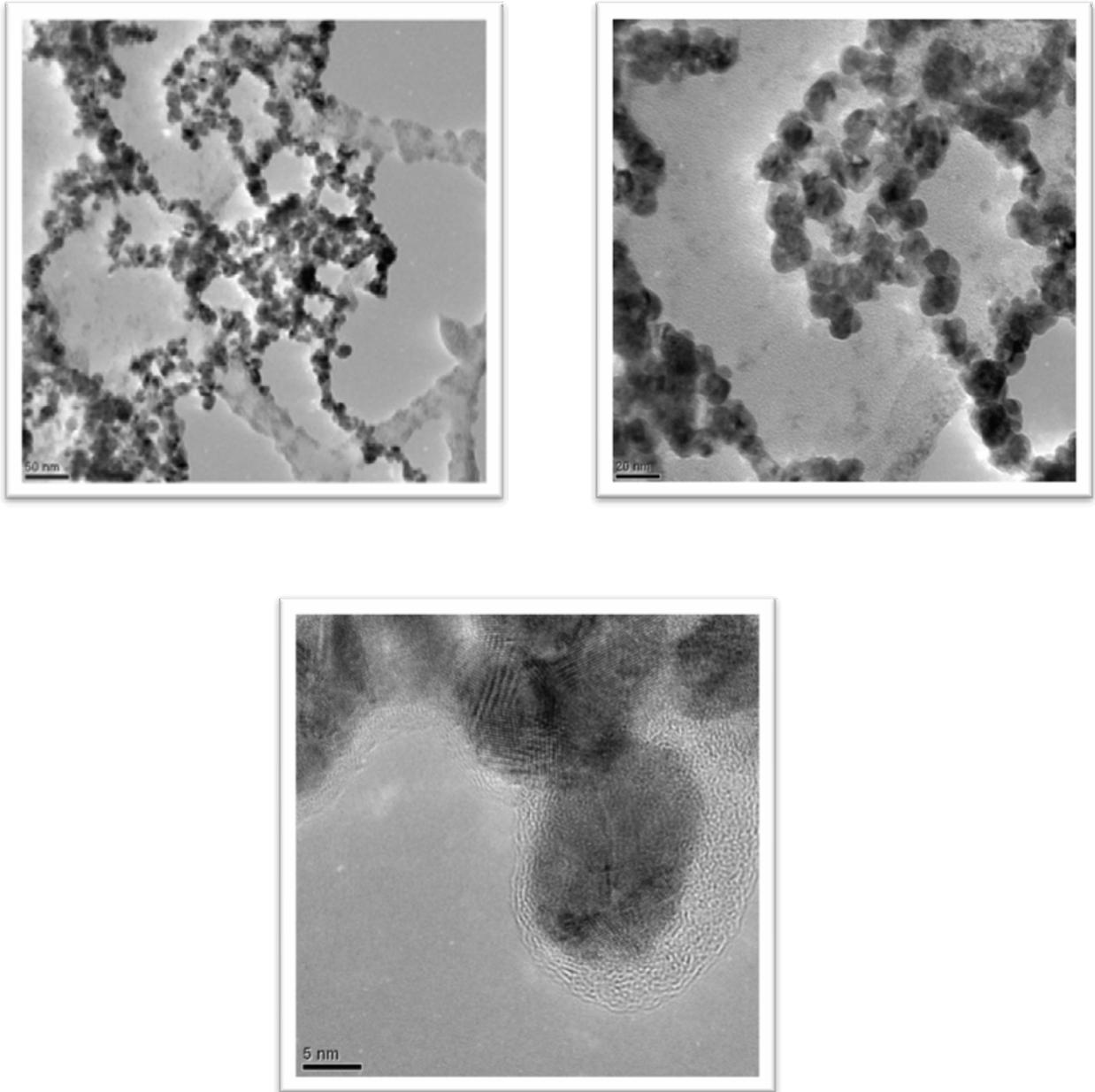
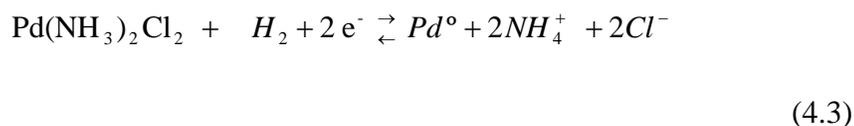


Figura 4.2 Micrografías TEM del paladio reducido químicamente mediante el agente reductor de hidracina con diferentes acercamientos.

Es importante recordar que este material modificado se utilizó para elaborar los electrodos de pasta y de película que posteriormente serán evaluados para la adsorción y desorción de hidrógeno en el capítulo siguiente.

4.2 Caracterización del electrodepósito de paladio sobre electrodos de negro de carbón

En esta sección se realiza un estudio de la incorporación superficial del metal, con la finalidad de caracterizar la nucleación y crecimiento del paladio, respecto a sustrato (pasta o película de negro de carbón nanoestructurado). La incorporación electroquímica de partículas de paladio se realizó en un sistema de PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M a un pH de 2.4. En este sistema es posible encontrar el paladio en diferentes formas de compuestos químicos en función de su pH, por lo cual es importante conocer la especie electroactiva en el sistema. Se realizó un estudio de especiación tipo Pourbiax (figura 4.3) para el sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1M, en coordenadas de Potencial vs. pH, el cual fue elaborado en condiciones de $\text{pNH}_3 = 0$ y $\text{pCl}^- = 0$. Considerando los datos termodinámicos reportados en la literatura correspondiente a las especies electroquímicas en el equilibrio [119]. Así mismo se aplicó la metodología reportada por Rojas-Hernández et al [120-123]. Se observa que a pH 2.4 la especie electroactiva es el complejo neutro $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ en equilibrio redox con Pd^0 . La reacción de reducción del sistema esta descrita por:



y su expresión de potencial condicional es :

$$E = E^\circ + 0.03 \log \frac{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{H}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2[\text{Cl}^-]^2[\text{Pd}]} \quad (4.4)$$

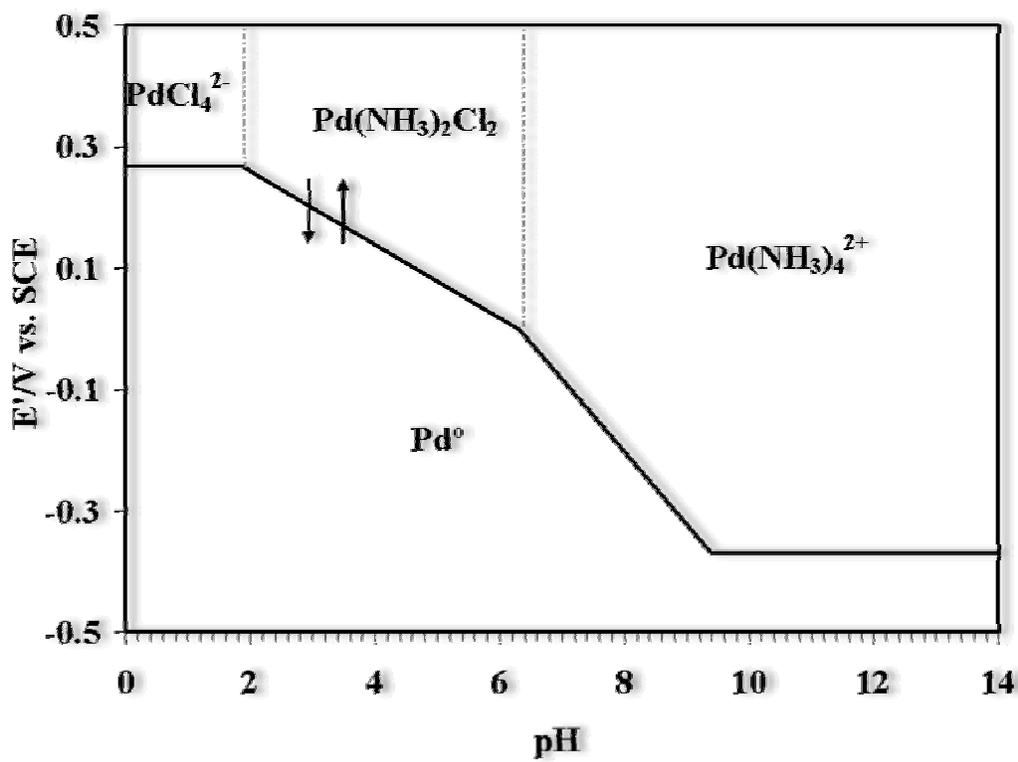


Figura 4.3. Diagrama de predominio de especies para el sistema, PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M, en coordenadas de Potencial vs. pH, elaborado en condiciones de $p\text{NH}_3' = 0$ y $p\text{Cl} = 0$.

4.2.1 Caracterización de los electrodos de pasta con paladio electrodepositado.

4.2.1.1 Estudio Voltamperométrico.

Un estudio voltamperométrico permitió determinar el intervalo de potencial para el electrodeposición de paladio, al aplicar diferentes potenciales límite de inversión (E_λ), es decir, variando el potencial límite negativo de barrido de potencial y manteniendo fijo el valor del potencial límite positivo, ambos con respecto al potencial de corriente nula del sistema, obtenido en PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M y pH = 2.4.

La figura 4.4 muestra las respuestas voltamperométricas obtenidas del sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M, pH = 2.4 a una velocidad de barrido de 20mV/s, donde el barrido de potencial se inicia en dirección negativa con respecto al potencial de reposo. Las figuras 4.4 a y b correspondientes al electrodo de pasta de carbón con el aceite silicón (CPE_2) con $E_{i=0} = 0.28$ V vs SCE, se observa que al imponer un potencial $E_\lambda = 0.05$ V se inicia la formación del proceso de reducción C_1 (figura 4.4a), el cual corresponde posiblemente a la formación de paladio en el sustrato, al invertir la dirección de barrido presentan dos sobrecruces, los cuales son una característica típica de electrodepositos metálicos en sustratos de naturaleza diferente [90, 124-128], en potenciales positivos aparece un proceso de oxidación A_1 el cual confirma la oxidación de paladio recién depositado. Para $-0.3 < E_\lambda < -0.05$ V el proceso C_1 esta bien formado, al invertir la dirección de barrido presenta el proceso de oxidación de paladio (A_1), el cual se ve afectado cuando se aplican potenciales límite más negativos que favorecen la reacción de reducción de hidrógeno. Es importante observar los cambios en la forma de esta respuesta de corriente (A_1), cuando E_λ adquiere valores menos negativos el crecimiento de corriente es lento, mientras que a E_λ con valores de potenciales mayores la corriente crece muy rápido, forma un máximo y la corriente cae súbitamente, esto se puede asociar a la formación de óxidos de paladio o bien a una reacción simultanea. Cuando $-0.75 < E_\lambda < -0.4$ V (Figura 4.4a-b) se presentan además de los procesos antes mencionados una pequeña inflexión de corriente negativa (C_2) en un potencial de -0.3V , asociada posiblemente a la adsorción de hidrógeno sobre el paladio recién depositado [129-131]. Al invertir la dirección de barrido del potencial, se presentan dos sobrecruces ya descritos anteriormente, y presentan un proceso A_2 , dicho proceso se asocia a la desorción de hidrógeno. Las figuras 4.4c y d corresponde al electrodo de pasta que contiene nafión (NCPE_2) con un $E_{i=0} = 0.25$ V vs SCE, se electrodo presentan procesos similares a los descritos para el electrodo CPE_2 , pero a diferentes magnitudes de potencial y corriente.

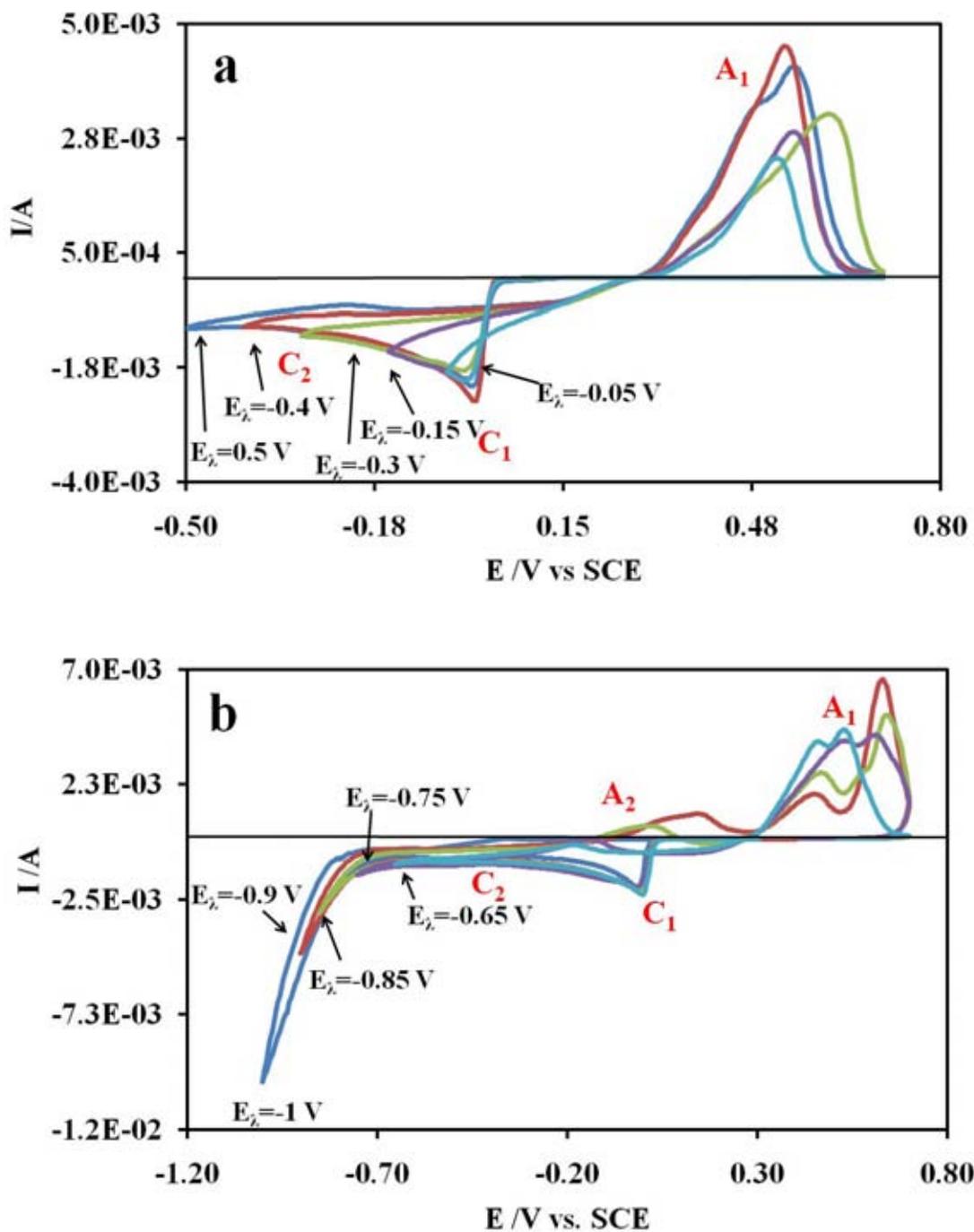


Figura 4.4. Respuestas voltamperométricas obtenidas del sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M, pH = 2.4 a una velocidad de barrido de 20 mV/s al aplicar diferentes potenciales límite de inversión E_s negativos (mostrados en la figura). a y b) CPE_2 , c y d) NCPE_2 .

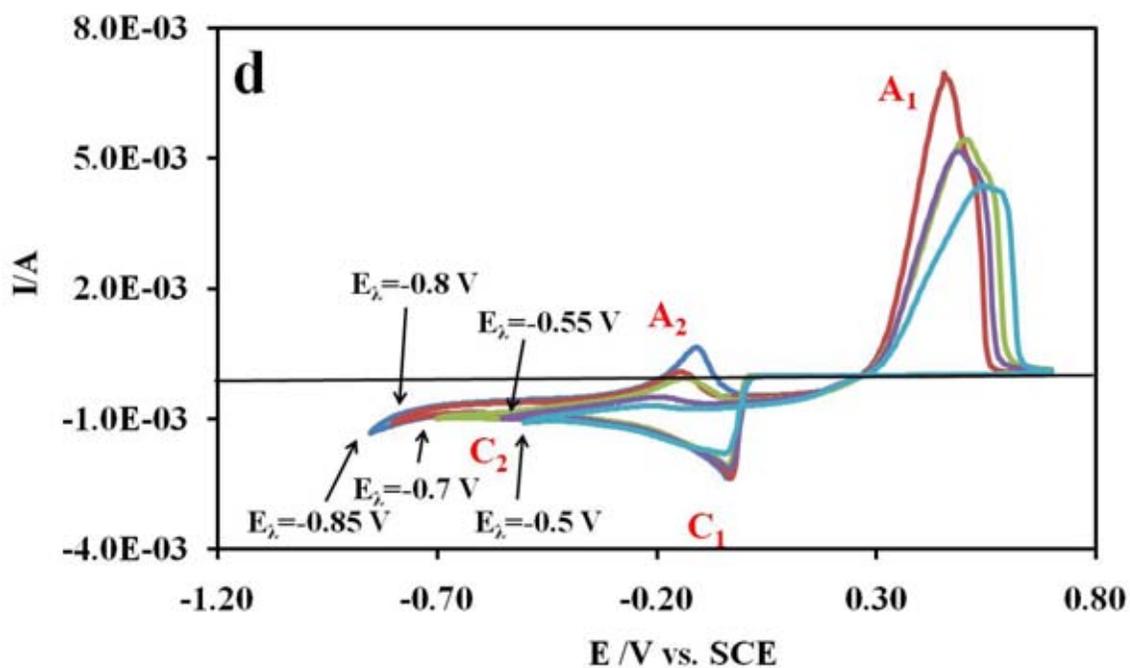
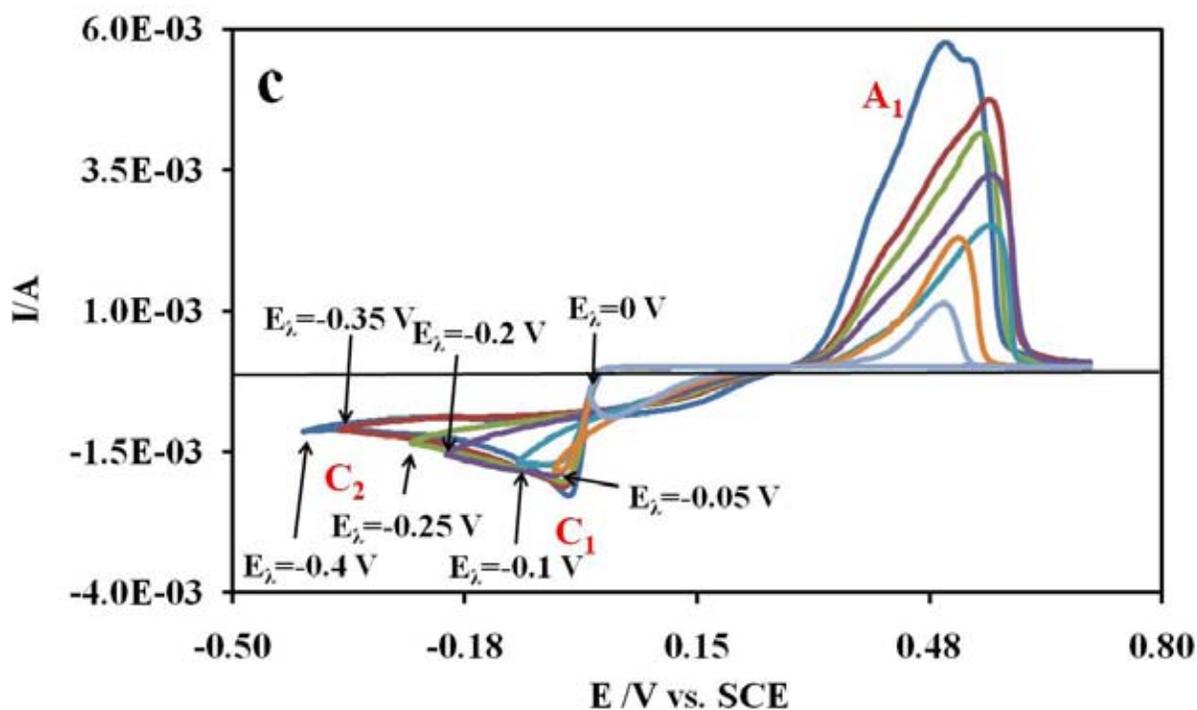


Figura 4.4 Continuación. Respuestas voltamperométricas obtenidas del sistema $\text{PdCl}_2 10^{-2} \text{ M} / \text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.4$ a una velocidad de barrido de 20 mV/s al aplicar diferentes potenciales límite de inversión E_{λ} negativos (mostrados en la figura). a y b) CPE_2 , c y d) NCPE_2 .

Los resultados presentados en la figura 4.4 definen el intervalo de potencial de electrocristalización de paladio sin la contribución del proceso de adsorción de hidrógeno ($-0.05 < E < -0.25$). Con la finalidad de comprobar el control difusivo de la especie electroactiva al electrodo se realizó un estudio de barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido mostradas en la figura 4.5.

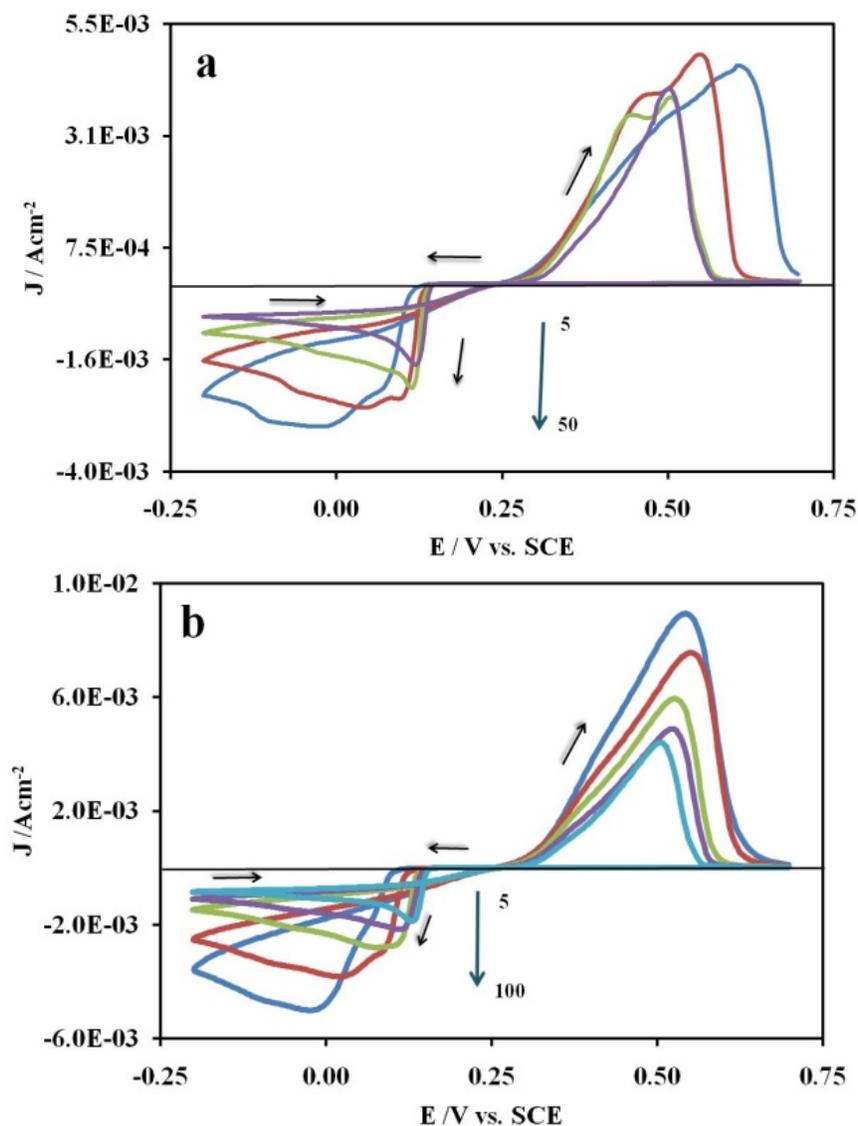


Figura 4.5 Respuestas voltamperométricas obtenidas en el sistema $\text{PdCl}_2 10^{-2} \text{ M} / \text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.4$ a diferentes velocidades de barrido, correspondiente a los electrodos a) CPE_2 , b) NCPE_2 en un intervalo de potencial de -0.2 a 0.7 .

Se observa para estos electrodos que conforme aumenta la velocidad de barrido la corriente de pico tanto anódica (I_{pa}) como catódica (I_{pc}) aumentan, mientras que los potenciales correspondientes se desplazan, esta respuesta se observa para ambos intervalos de potencial, dicho comportamiento esta descrito por la ecuación de Randles y Sevcik (Ec 4.5) [132]

$$I_p = -(2.69 \times 10^{-5}) n^{3/2} C_o^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.5)$$

En donde I_p es la corriente de pico, n es el número de electrones intercambiados, C^* es la concentración de la especie electroactiva ($10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$), D es el coeficiente de difusión de las especie electroactiva ($1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 /s$), v es la velocidad de barrido (V/s). Esta ecuación indica una relación lineal entre la corriente de pico y la raíz cuadrada velocidad de barrido ($v^{1/2}$), en la figura 4.6 se observa a manera de ejemplo dicha relación para el electrodo CPE₂, para las corrientes de pico anódicas y catódicas.

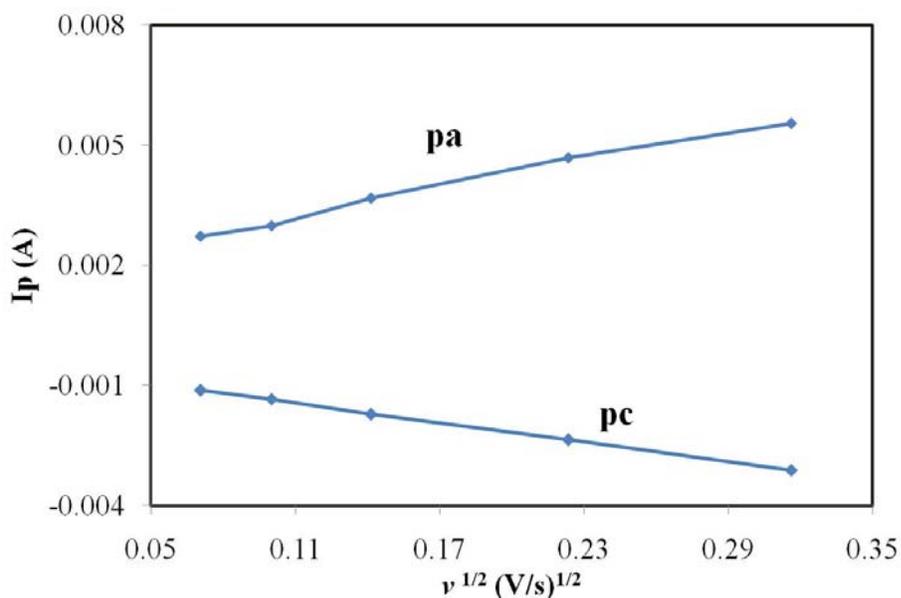


Figura 4.6 Funciones voltamperométricas correspondiente a) al corriente de pico (I_p) vs. $v^{1/2}$ del CPE. ánodo (pa), cátodo (pc),

En la figura se observa que presentan una relación lineal como lo describe la ecuación 4.5, en todo el intervalo de velocidades de barrido aplicadas, lo que indica procesos controlados por difusión, es importante mencionar que en el electrodo NCPE₂ se obtuvo el mismo comportamiento.

4.2.1.2 Estudio Cronoamperométrico

Considerando los resultados de voltamperometría, se utilizó la técnica electroquímica transitoria de pulsos de potencial (cronoamperometría), para el estudio cuantitativo del proceso de electrocristalización, esta técnica permitirá determinar los parámetros cinéticos: velocidad de nucleación, número de sitios activos, coeficientes de difusión; así mismo permite conocer la dimensionalidad de crecimiento tanto bidimensional como tridimensional (2D o 3D).

La figura 4.7 muestra la respuesta transitoria de corriente obtenida al aplicar un pulso de potencial de diferente magnitud por 30 segundos en el sistema PdCl₂ 10⁻² M / NH₄Cl 1 M y pH = 2.4, donde la especie electroactiva predominante es Pd (NH₃)₂Cl₂. Se observa, para los electrodos CPE₂ y NCPE₂ (figuras 4.7a y 4.7b respectivamente) que las respuestas de corriente aumentan hasta llegar a un máximo, posteriormente se presenta una caída asintótica de corriente hasta llegar a un valor de corriente constante.

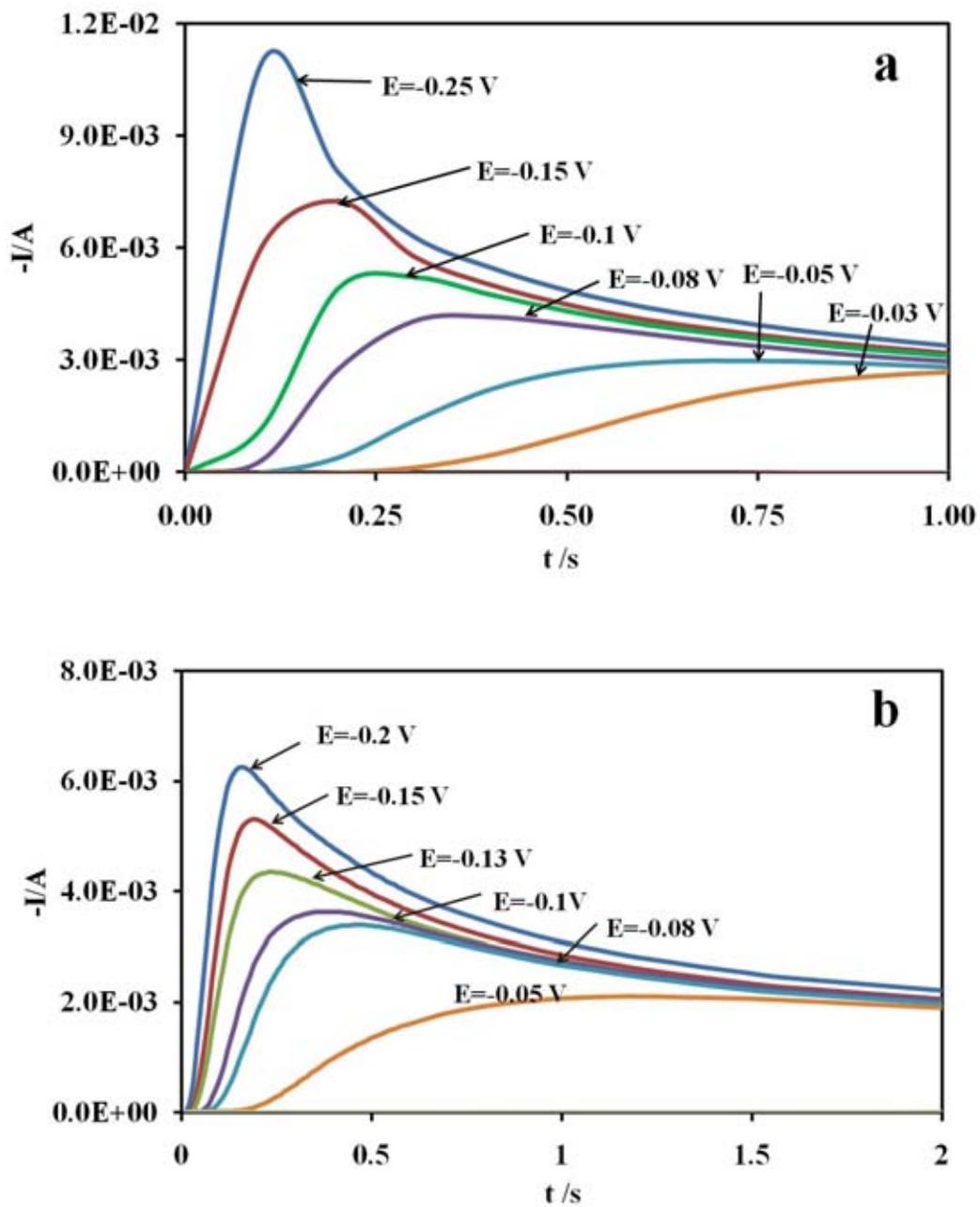


Figura 4.7 Transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidas en el sistema $PdCl_2$ 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M sobre un los electrodos a) CPE₂, b) NCPE₂, aplicando diferentes pulsos de potencial (marcados en la figura)

Respuestas como las mostradas se han reportado en la literatura [129- 131, 133-140], para un crecimiento tridimensional (3D) limitado por difusión de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hasta la interface del electrodo descrito por el modelo propuesto por Scharifker et-al [141,142]. Con el fin de comprobar que las respuestas mostradas en la figura 4.7a y 4.7b describen un crecimiento 3D, se realiza un análisis diagnóstico en coordenadas adimensionales aplicando los criterios sugeridos en la teoría de Scharifker y Hills [142]. El análisis consiste en comparar en coordenadas adimensionales $((I/I_{max})^2$ vs. t/t_{max}), las respuestas teóricas para los casos límite de nucleación progresiva e instantánea, descritas por las ecuaciones 4.6 y 4.7, correspondientes a un crecimiento 3D, donde I_{max} es la corriente máxima de los transitorios y t_{max} es el tiempo asociado a ese máximo; con las respuestas experimentales en las misma coordenadas. La figura 4.8 muestra la comparación correspondiente a la respuesta transitoria del electrodo de la pasta NCPE₂ (Negro de carbón/Nafión/Aceite Silicón), se observa que a pequeños valores de t/t_m se presenta una tendencia al crecimiento progresivo sin embargo la respuesta experimental está fuera del límite de nucleación. Comportamientos similares se han reportado y se atribuyen a tiempos de inducción (t_0) para la nucleación [137,142, 143]. Por lo que es necesario realizar la corrección del tiempo, para realizar un análisis diagnóstico satisfactorio en coordenadas adimensionales aplicando los criterios establecidos por el modelo del crecimiento 3D. La corrección del tiempo se realizó siguiendo la metodología descrita por Riojano et-al [144] mediante un método gráfico de $I^{2/3}$ vs t (ver figura 4.9 y tabla 4.1). Es importante mencionar que el electrodo de pasta CPE₂, muestra un comportamiento similar de crecimiento al descrito para el electrodo NCPE₂ y los valores de t_0 correspondientes se muestran en la tabla 4.1.

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)_{progresiva}^2 = 1.225 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (4.6)$$

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)_{instantánea}^2 = 1.92542 \left(\frac{t}{t_{max}}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{max}}\right) \right] \right\}^2 \quad (4.7)$$

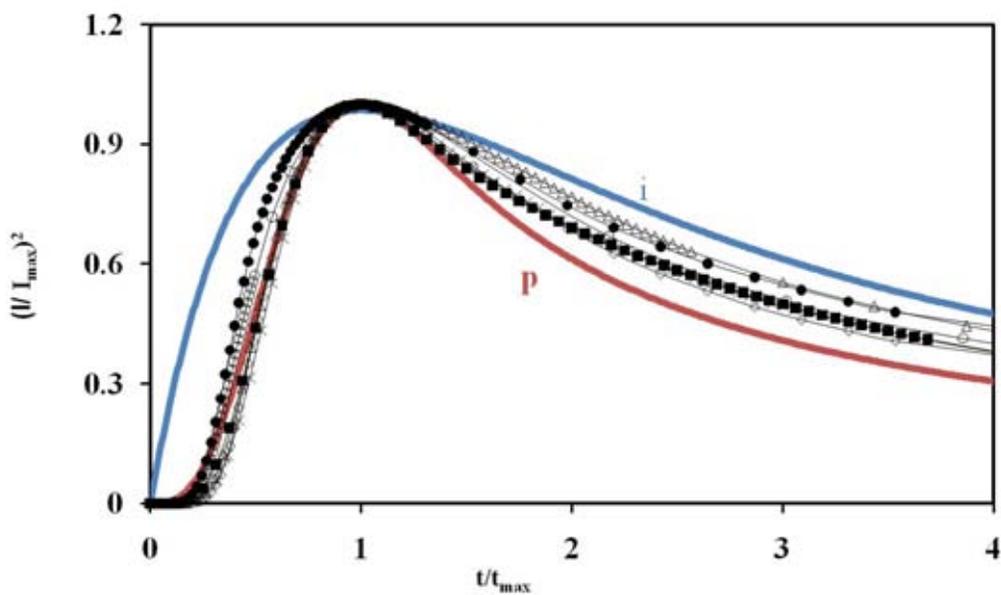


Figura 4.8. Comparación en coordenadas adimensionales de las respuestas teóricas para los casos límite de nucleación progresiva (p) e instantánea (i) para un crecimiento 3D (Ecs. 4.4 y 4.5), con los datos experimentales correspondientes al electrodo NCPE₂ obtenidos en el sistema PdCl₂ 10⁻² M / NH₄Cl 1 M

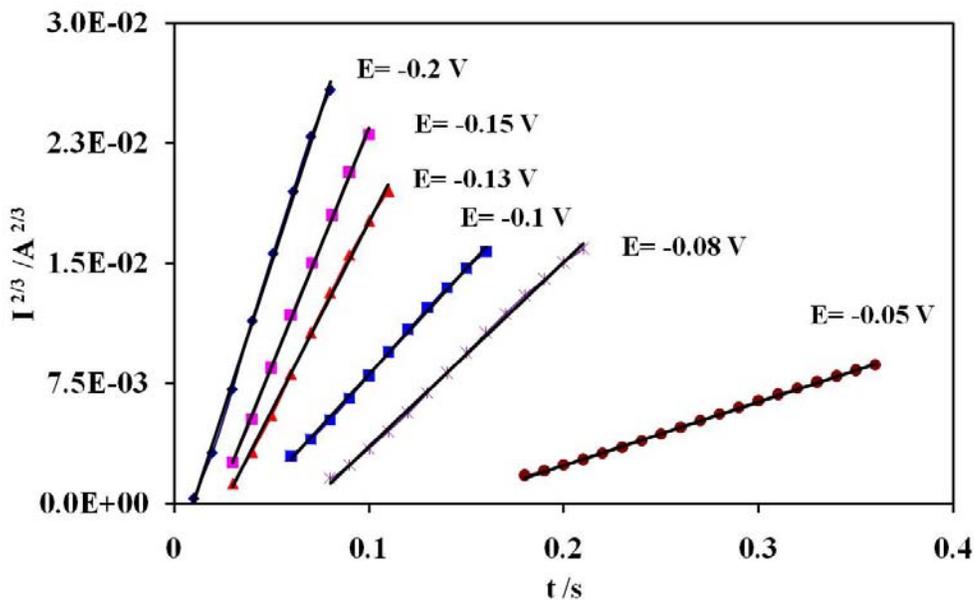


Figura 4.9. Datos en coordenadas de $I^{2/3}$ vs. t , correspondientes a la parte creciente de los transitorios mostrados en la figura 4.7b para evaluar los tiempos de inducción (t_0).

Tabla 4.1. Valores del tiempo de inducción evaluados para los electrodos NCPE₂ y CPE₂.

Potencial aplicado E /V vs. SCE	Tiempo de inducción del electrodo NCPE ₂ (t ₀) /s	Tiempo de inducción del electrodo CPE ₂ (t ₀) /s
-0.05	0.14	0.30
-0.08	0.07	0.13
-0.10	0.040	0.10
-0.13	0.035	0.07
-0.15	0.030	0.06
-0.20	0.020	0.045

Considerando los tiempos t₀ reportados en la tabla 4.1, se realiza la corrección de la escala de tiempo de las respuestas transitorias de corriente presentadas en la figura 4.7a-b. En la figura 4.10, se comparan nuevamente en coordenadas adimensionales los transitorios experimentales corregidos con las respuestas teóricas de nucleación (como ejemplo para el electrodo NCPE₂). Se observa que las respuestas adimensionales experimentales tienden a una nucleación progresiva, pero después del máximo caen dentro de los casos límites de nucleación instantánea y progresiva para un crecimiento tridimensional limitado por difusión [131, 142].

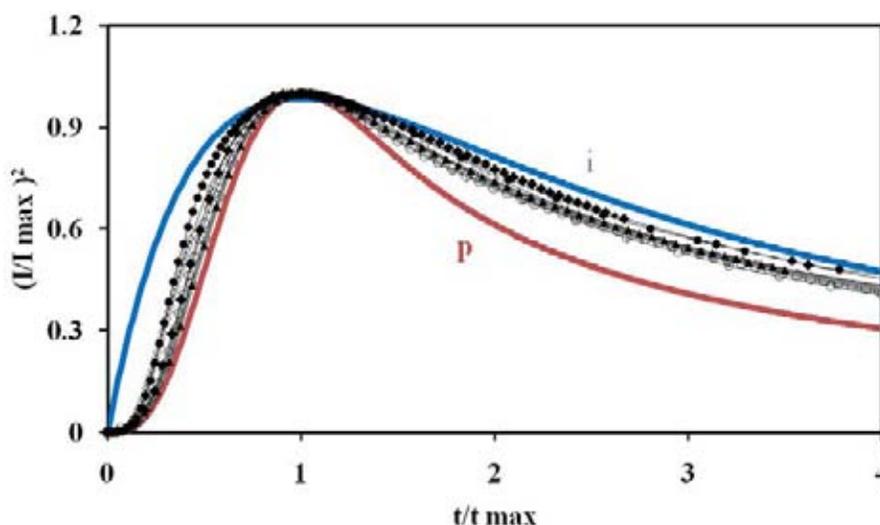


Figura 4.10 Comparación en coordenadas adimensionales de las respuestas teóricas para los casos límite de nucleación instantánea (i) y progresiva (p) con los datos experimentales correspondientes al electrodo NCPE₂, corregidos en la escala del tiempo (t₀)

Los parámetros cinéticos de electrocristalización tales como: la velocidad de nucleación (A), densidad numérica de sitios activos (N_0), y la densidad numérica de saturación de núcleos formados (N_s) se evalúan mediante un ajuste no lineal de la ecuación general (4.8) que describe este tipo de crecimiento.

$$I = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left[1 - \exp \left\{ - N_0 \pi k D \left[t - \left(\frac{1 - \exp(-At)}{A} \right) \right] \right\} \right] \quad (4.8)$$

donde z es el número de equivalentes, F es la constante de Faraday, C es la concentración de la especie electroactiva, D el coeficiente de difusión y k se define por la ecuación 4.9:

$$k = \left[\frac{8\pi CM}{\rho} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

M es la masa atómica de la especie electroactiva y la densidad del material depositado ($\rho = 12.02 \text{ g cm}^{-3}$), respectivamente. La densidad numérica de saturación de núcleos formados, N_s , se evalúa a partir de la ecuación 4.10.

$$N_s = \left[\frac{AN_0}{2kD} \right]^{1/2} \quad (4.10)$$

Este ajuste se realizó mediante el programa Statistica, versión 6.0. En la tabla 4.2 se reportan los valores de los parámetros cinéticos y el grado de recubrimiento (N_s/N_0); el valor del coeficiente de difusión (D), en función del potencial aplicado para cada electrodo de pasta. Se observa que los parámetros cinéticos aumentan conforme la magnitud de potencial aplicado. Este comportamiento es el esperado ya que al aumentar las condiciones energéticas (potencial), tanto la velocidad de nucleación, la densidad de sitios activos y la densidad de núcleos formados se ven favorecidos [133, 136, 142, 143]. Mientras que el coeficiente de difusión (D) varía de manera aleatoria con el potencial aplicado (electrodo NCPE₂) con un valor de $D = 1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla 4.2 Parámetros cinéticos de nucleación con crecimiento 3D, correspondientes al sistema de 10^{-2} M de PdCl_2 y 1M de NH_4Cl a $\text{pH} = 2.4$, donde la especie electroactiva es $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, obtenidos en los electrodos CPE_2 y NCPE_2 .

CPE_2

Potencial aplicado -E/ V	A /s	10^{-5} No /cm ²	10^{-5} Ns / cm ²	Ns/No	10^5 D /cm ² s ⁻¹
0.05	0.02723	6.02	1.547	0.2570035	1.7259
0.08	0.43394	7.0054	4.346	0.6204179	1.7058
0.10	0.49872	8.0013	5.064	0.6328318	1.6498
0.13	0.74834	14.0022	8.287	0.5918591	1.6172
0.15	1.49919	17.0019	12.66	0.7449115	1.6844
0.20	2	19	1.530	0.805427	1.72

NCPE_2

Potencial aplicado -E/ V	A /s	10^{-5} No /cm ²	10^{-5} Ns / cm ²	Ns/No	10^5 D /cm ² s ⁻¹
0.05	2.938	1.8012	5.825	3.2336582	1.6538
0.08	7.1441	5.001	15.14	3.0275392	1.6519
0.10	4.999	7.001	14.72	2.1028227	1.712
0.13	12.217	7.000	23.09	3.2988371	1.7
0.15	20	9.000	33.28	3.69735	1.7231
0.20	30	10.000	42.87	4.2870719	1.7302

Por otra parte con la finalidad de mostrar que los parámetros reportados en la tabla 4.2 describen correctamente los transitorios de corriente experimentales para el electrodo NCPE_2 , estos valores se sustituyeron en la ecuación general (4.6), a partir de ellos se generó el transitorio teórico correspondiente. En la figura 4.11 se muestra, a manera de ejemplo, la comparación de los transitorios de corriente teórica y experimental, correspondientes al electrodo NCPE_2 , para el potencial -0.15 V vs. SCE. Se observa que los transitorios experimentales se describen adecuadamente lo que valida el ajuste realizado.

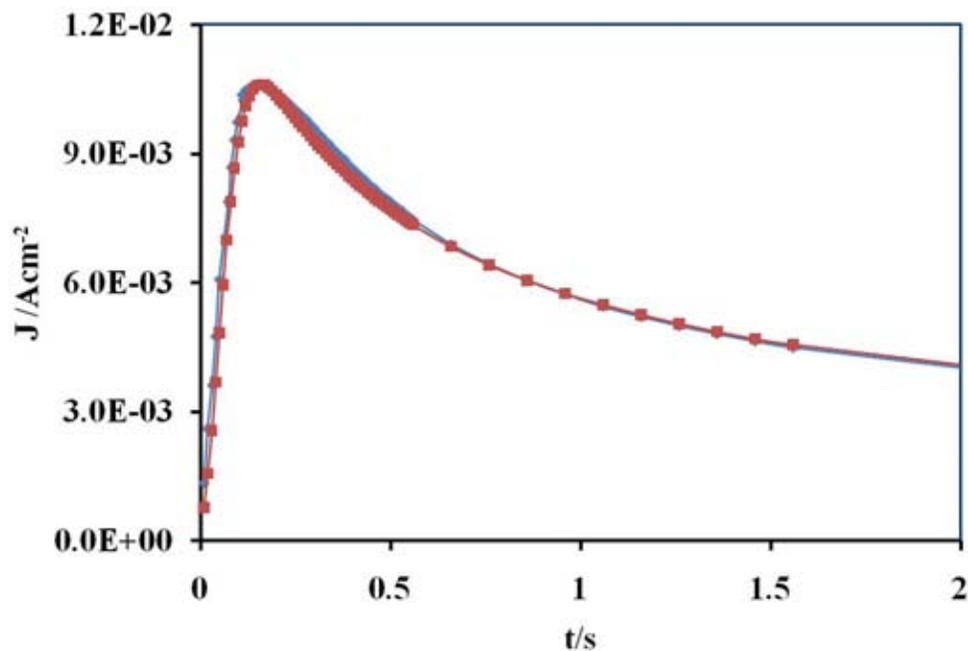
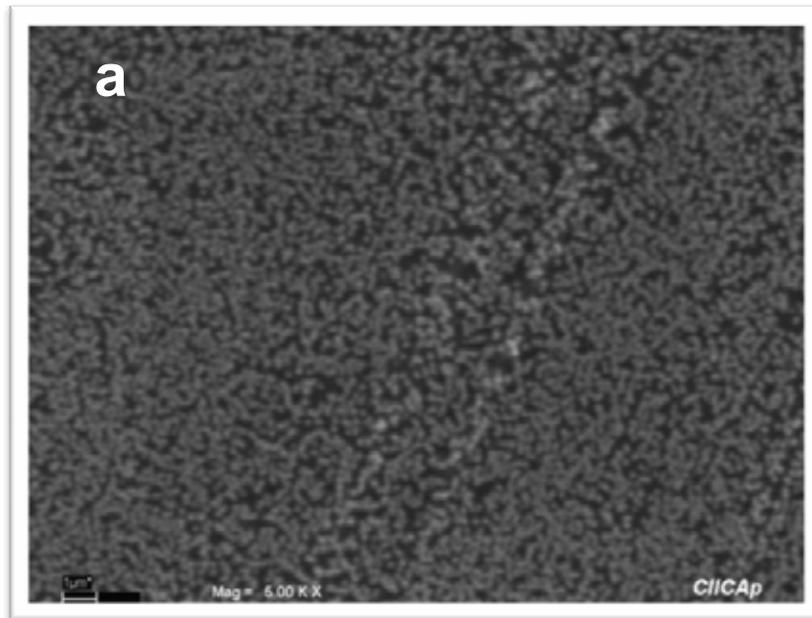


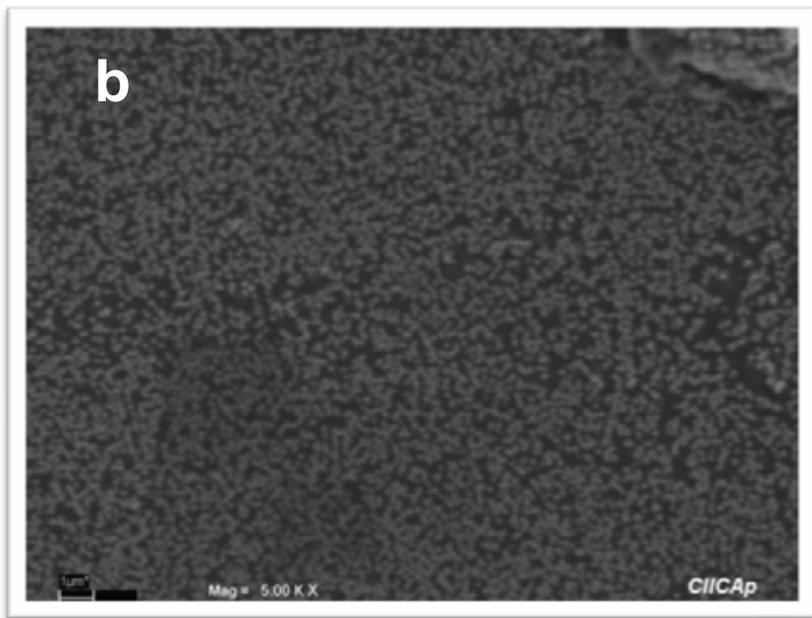
Figura 4.11 Transitorios experimentales obtenidos en la reducción del paladio en el sistema PdCl_2 10^{-2} M y NH_4Cl 1M a $\text{pH}=2.4$ sobre el electrodo NCPE_2 (■), comparados con los correspondientes teóricos (●) evaluados mediante la ecuación general (ec. 4.6), utilizando los parámetros reportados en la tabla 4.2 a un potencial de -0.15V

Considerando los resultados obtenidos en los estudios anteriores, se estableció un tiempo de 30 segundos y un potencial de -0.115 V vs SCE para el depósito de partículas de paladio sobre cada uno de los electrodos estudiados. En la figura 4.13 se muestran las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de los electrodos de negro de carbón a) CPE_2 y b) NCPE_2 con el mismo acercamiento (5.00 K X). En estas microscopías se puede observar la dispersión del paladio electrodepositado, grado de cobertura y el tamaño de los cristales formados, debido a los diferentes sitios activos que tiene nuestro material de electrodo.

En estas imágenes se observa que los electrodos de pasta presentan mayor grado de cobertura, siendo substancialmente menor en el electrodo de película, mientras que el tamaño de partícula es mucho mayor en el electrodo de película y sigue la relación $F2 \gg \text{CPE}_2 \approx \text{NCPE}_2$.



5.00KX



5.00KX

Figura 4.13 Imágenes SEM con un tamaño de acercamiento de 5.00 KX de los electrodos a) CPE₂, y b) NCPE₂.

Con la finalidad de corroborar el comportamiento del electrodeposito, tanto las respuestas electroquímicas como las de SEM se compararon con los resultados del análisis de microscopio de fuerza atómica (AFM) de depósitos de paladio de 30 segundos a un potencial de -0.115 V vs SCE (figura 4.14). En las figuras a y c se presentan las micrografías tridimensionales; las figuras b y d las micrografías 2D mostrando lo alto de las partículas de paladio en los electrodos CPE_2 y NCPE_2 , respectivamente.

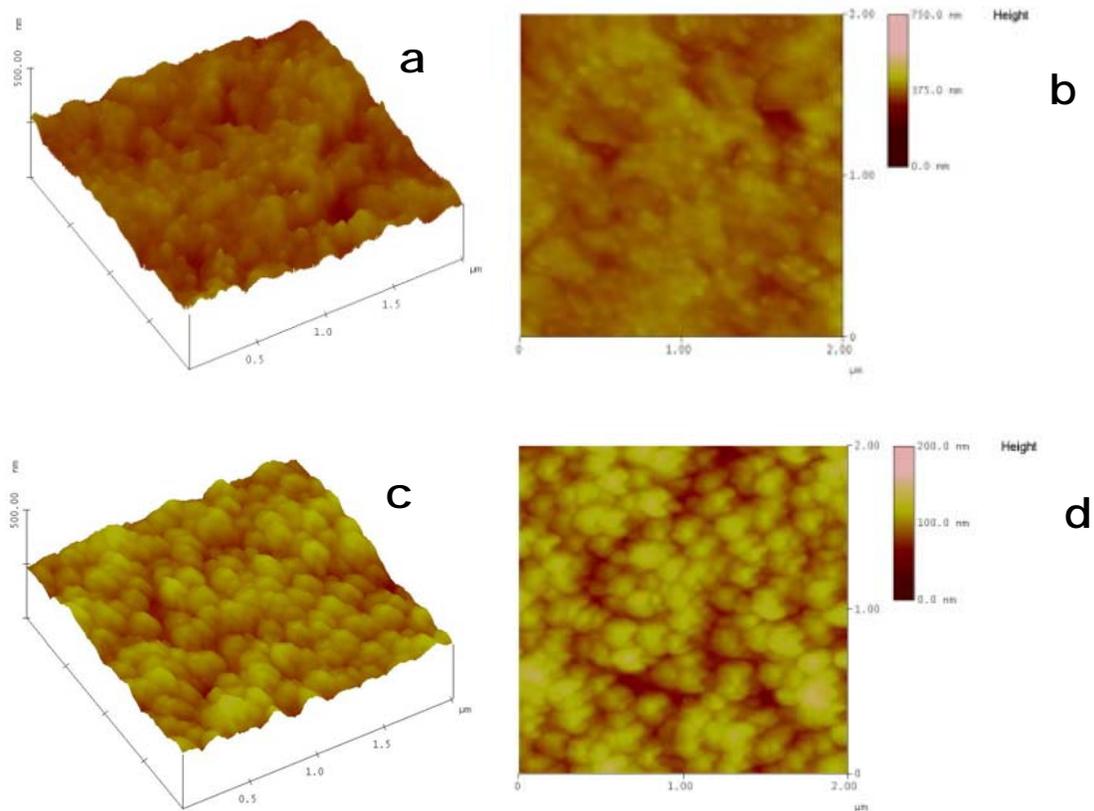


Figura 4.14 Imágenes AFM de los electrodos CPE_2 y NCPE_2 con electrodeposito de paladio con vistas tridimensionales y bidimensionales.

En estas imágenes se observa que el electrodo NCPE₂ presenta más homogeneidad en su electrodeposición que el electrodo CPE₂, en donde es más evidente la presencia de partículas pequeñas y grandes. La tabla 4.3 presenta el tamaño de partícula promedio de cada electrodo, el cual es del orden de varias decenas de nanómetros y reitera el tamaño observado en SEM. Es importante mencionar que con las condiciones del electrodeposición establecidas (-0.115 V vs. SCE por 30 segundos) se obtienen tamaños de partículas doblemente mayores que con la incorporación química de paladio. Con el fin de conocer si es posible controlar el tamaño de partícula, en el anexo 2 se presenta una comparación de un electrodo de película al imponer otro potencial de depósito electroquímico.

Tabla 4.3 Valores de tamaño promedio de la partícula de paladio electroquímicamente depositado sobre los electrodos de negro de carbón.

Electrodos de negro de carbón	Altura de partícula promedio / nm	Ancho de la partícula promedio / nm
CPE ₂	40	105
NCPE ₂	22	150

Para conocer que en la superficie del electrodo sólo se encuentra el paladio metálico, se realizó un análisis de DRX de haz rasante con un electrodo CPE₁ presentados en la figura 4.15. Se observan las diferentes respuestas de planos de este electrodo comparados con los patrones estándares, en donde se observa que el electrodo presenta sólo partículas de paladio metálico sobre su superficie.

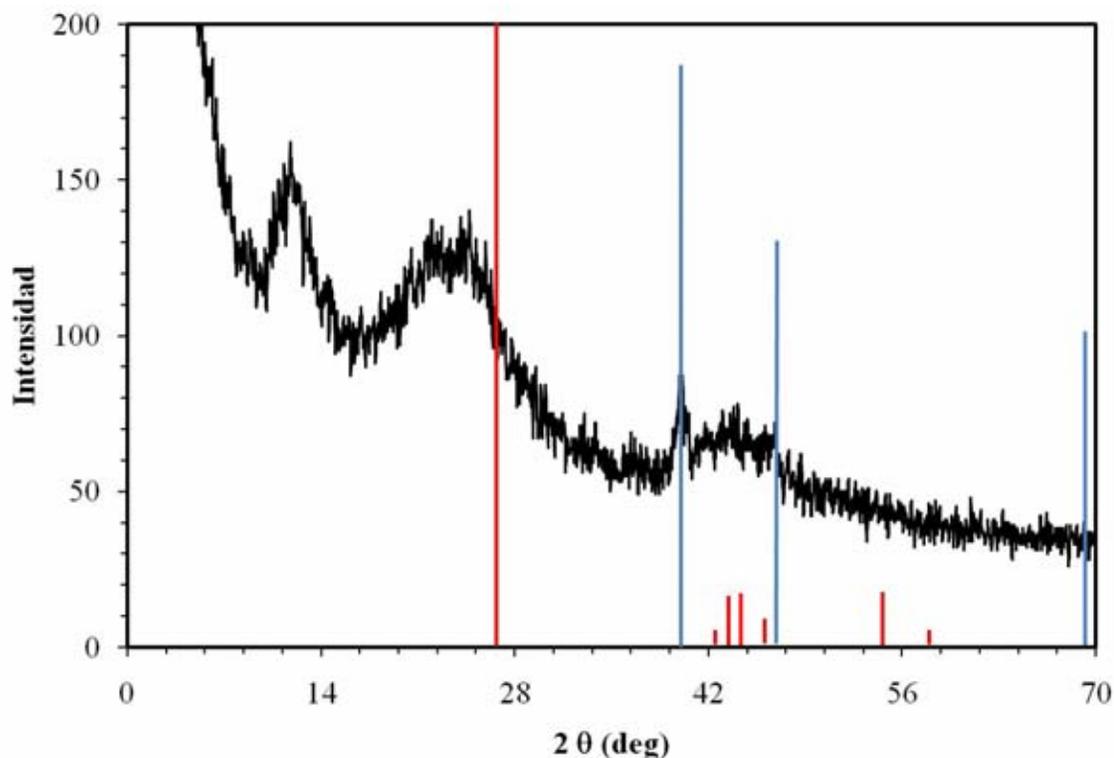


Figura 4.15 Patrón de DRX de haz rasante del electrodo CPE₂ con un electrodepósito de paladio.

4.2.2 Caracterización de los electrodos en película con paladio electrodepositado.

4.2.2.1 Estudio Voltamperométrico.

Por medio del estudio voltamperométrico se determinó el intervalo de potencial del electrodepósito, aplicando diferentes potenciales límite de inversión (E_λ) en el sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M y $\text{pH} = 2.4$. En las figuras 4.16 a y b muestran las respuestas voltamperométricas del electrodo de película con un $E_{i=0} = 0.26$ V vs SCE, se observan procesos similares a las respuestas de películas, descritas en la sección anterior.

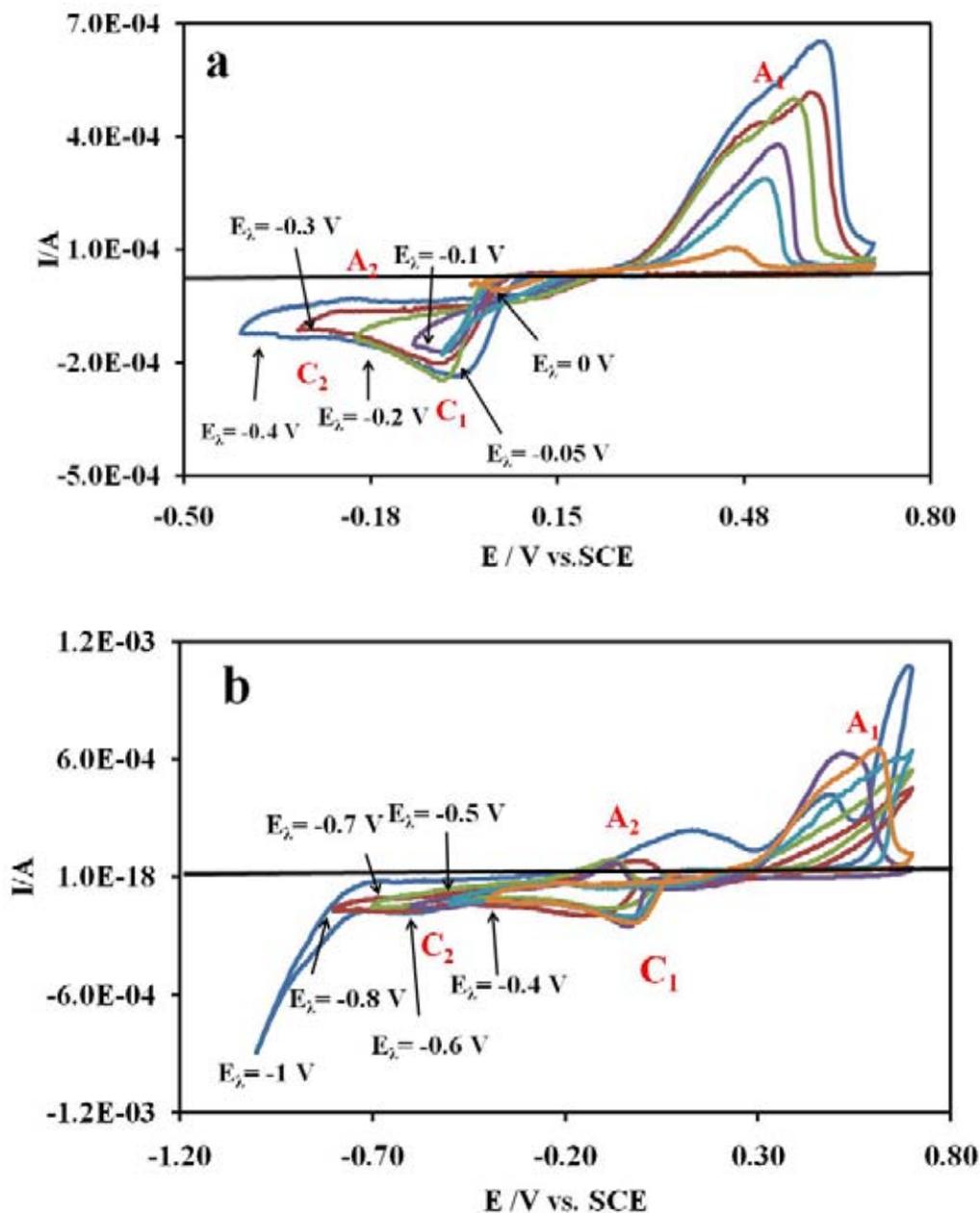


Figura 4.16 Respuestas voltamperométricas obtenidas del sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M , $\text{pH} = 2.4$ del electrodo F_2 a una velocidad de barrido de 20 mV/s al aplicar diferentes potenciales límite de inversión E_λ negativos (mostrados en la figura)

Para conocer si el proceso es controlado por difusión se realizó el estudio de barrido de potencial a diferentes velocidades de barrido mostradas en la figura siguiente.

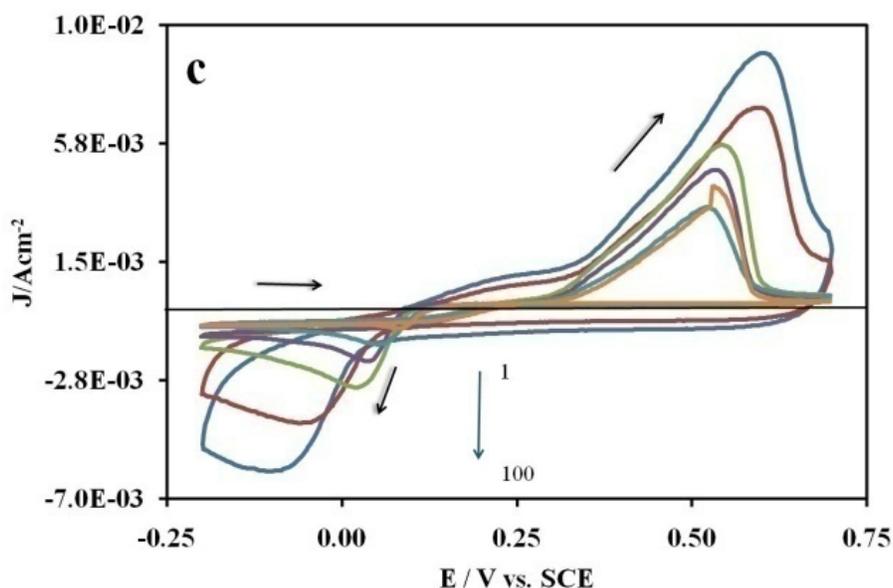


Figura 4.17 Respuesta voltamperométricas obtenidas en el sistema $\text{PdCl}_2 10^{-2} \text{ M} / \text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.4$ a diferentes velocidades de barrido, correspondiente al electrodo F_2 en un intervalo de potencial de -0.2 a 0.7 .

Se observa que a medida que aumenta la velocidad de barrido el pico de corriente aumenta tanto para el anódico como el catódico, dicho comportamiento se presenta también para los electrodos de pasta, descrita por la ecuación de Randles y Sevcik (Ec 4.5), mencionada anteriormente. Esta ecuación indica una relación lineal entre la corriente de pico y la raíz cuadrada velocidad de barrido ($v^{1/2}$), para el electrodo F_2 mantiene dicha relación lo cual indica que esta controlado por difusión.

4.2.2.2 Estudio Cronoamperométrico

La figura 4.18 muestra la respuesta transitoria de corriente obtenida al aplicar un pulso de potencial de diferente magnitud por 30 segundos en el sistema $\text{PdCl}_2 10^{-2} \text{ M} / \text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$ y $\text{pH} = 2.4$, donde la especie electroactiva predominante es $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Se observa una respuesta transitoria de corriente muy diferente a la descrita para los electrodos de pasta, se definen dos máximos de corriente, uno a tiempos cortos de 0.2 s (**M1**) y otro a tiempos de 0.5 y 1.5 s (**M2**). Este tipo de

respuestas se han reportado y se asocia a un crecimiento múltiple del metal (sea 2D-2D o 2D-3D) [133- 135].

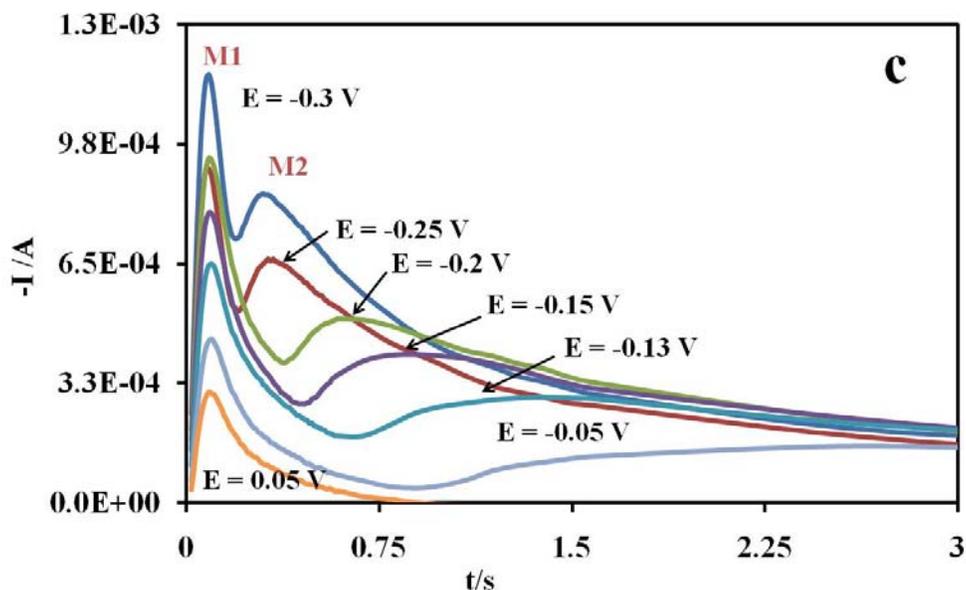


Figura 4.18 Transitorios potenciostáticos de corriente, obtenidas en el sistema $\text{PdCl}_2 10^{-2} \text{ M} / \text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$ sobre el electrodo F_2 , aplicando diferentes pulsos de potencial (marcados en la figura)

El análisis diagnóstico de cada uno de los máximos pone en evidencia un crecimiento múltiple, esto es se presenta un crecimiento bidimensional (2D) de paladio sobre el electrodo de pasta de negro de carbón (fig 4.19a) y posteriormente un crecimiento tridimensional (3D) de paladio sobre el carbón recién depositado (fig 4.19b) [127, 135]. El análisis para un crecimiento 2D consiste en comparar en coordenadas adimensionales (I/I_{max} vs t/t_{max}), en donde las ecuaciones 4.11 y 4.12 son las respuestas teóricas para los casos límite de la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

$$\left(\frac{I}{I_{\text{max}}} \right)_{\text{instantánea}} = \frac{t}{t_{\text{max}}} \exp\left(-\frac{t^2 - t_{\text{max}}^2}{2t_{\text{max}}^2} \right) \quad (4.11)$$

$$\left(\frac{I}{I_{max}}\right)_{progresiva} = \frac{t}{t_{max}^2} \exp\left(-2 \frac{t^3 - t_{max}^3}{3t_{max}^3}\right) \quad (4.12)$$

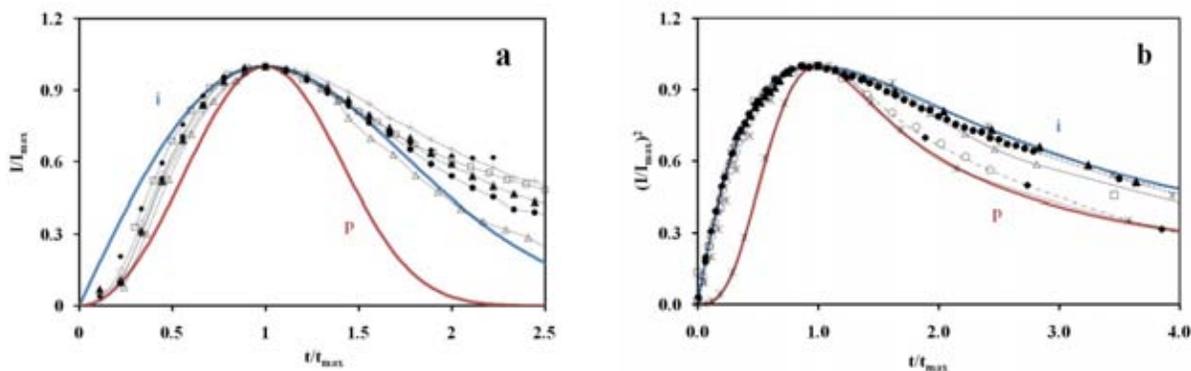


Figura 4.19 Comparación en coordenadas adimensionales de las respuestas teóricas para los casos límite de nucleación progresiva (p) e instantánea (i) para un crecimiento 2D-3D (Ecs. 4.4 y 4.5), con los datos experimentales correspondientes al electrodo F_2 obtenidos en el sistema $PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M$

Los análisis para conocer los parámetros cinéticos que rigen el crecimiento múltiple de paladio sobre los electrodos en película no se presentan en este trabajo.

Considerando el resultado obtenido en los estudios anteriores, se estableció un tiempo de 30 segundos y un potencial de -0.115 V vs SCE constante de depósito de partículas de paladio al igual que los electrodos de pasta. En la figura 4.20 muestra la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) del electrodo de película F_2 con un acercamiento de 5.00 KX. En esta microscopía se observa un tamaño de partícula mayor a los descritos para los electrodos de pasta (fig 4.14) con una mayor dispersión de partículas.

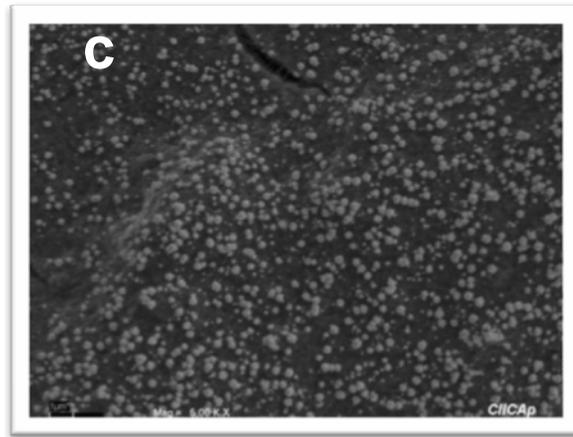


Figura 4.20 Imagen SEM del electrodo F_2 con un acercamiento de 5.00 KX.

Debido al tamaño del dispositivo en donde se soportó el electrodo (ver fig 3.1a) no fue posible hacer los análisis de AFM y DRx.

capítulo 5

Aplicación de electrodos en el almacenamiento electroquímico de hidrógeno.

En el capítulo anterior se describieron las diferentes metodologías para preparar electrodos de trabajo en forma de pasta ó de película, a los cuales se les incorporó partículas de paladio mediante reducción química o por electrodeposito, con la finalidad de utilizarlos como electrodos en el almacenamiento electroquímico de hidrógeno generado en la reducción del agua. En este capítulo se reportan los resultados correspondientes al almacenamiento electroquímico de hidrógeno en la zona de potencial donde se presenta tanto el proceso de reducción del agua en el sistema KOH 6M, así como las etapas de adsorción/desorción sobre los diferentes electrodos, y la evaluación de la cantidad de hidrógeno almacenado en cada electrodo.

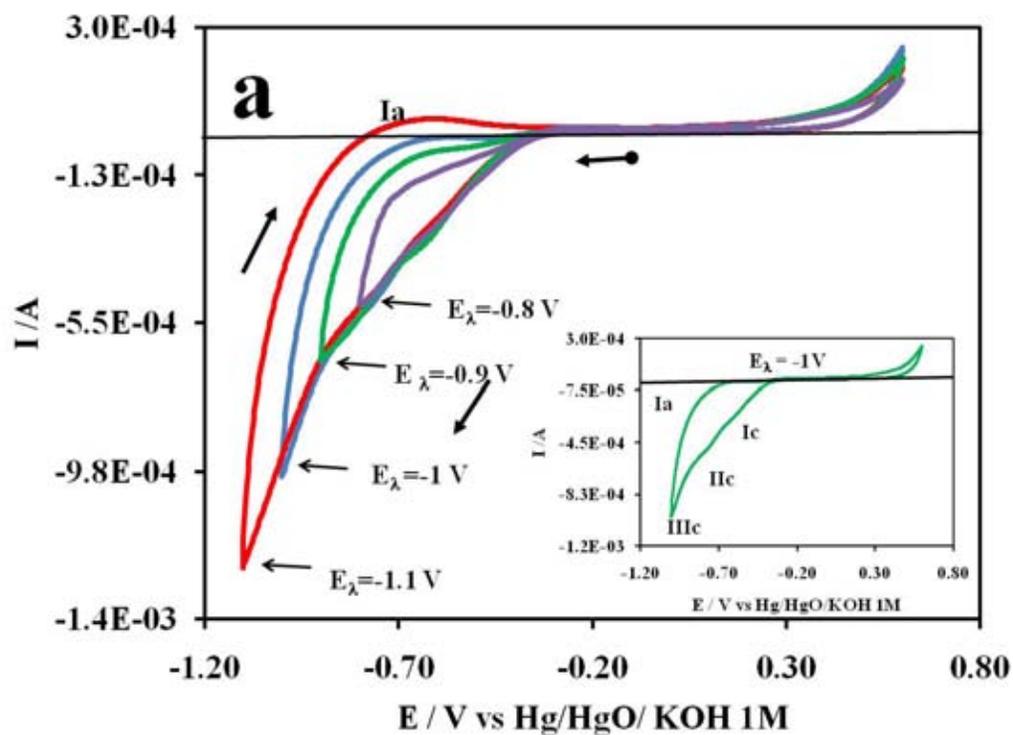
5.1 Almacenamiento en electrodos de pastas de negro de carbón nanoestructurado (CPEs):

El sistema electroquímico de trabajo fue una celda de tres electrodos en un sistema electrolítico de KOH 6M, el electrodo de trabajo fue de pasta de carbón nanoestructurado. La zona de potencial donde se presenta la adsorción/desorción de hidrógeno, a partir de la reducción de agua sobre los electrodos de pasta (CPE) se estableció mediante estudios de voltamperometría cíclica de potenciales de inversión (E_{λ}) a una velocidad de 20 mV/s, abriendo la ventana de potencial negativa en diferentes valores de potencial y manteniendo constante el potencial límite positivo

en 0.6 V. El barrido de potencial siempre se inicio en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula de cada sistema.

5.1.1 Almacenamiento en electrodos de pasta con paladio soportada químicamente (CPE₁) / Cuantificación de Hidrógeno.

En la figura 5.1 presenta las respuestas voltamperométricas de potencial de inversión E_λ para el electrodo CPE₁.



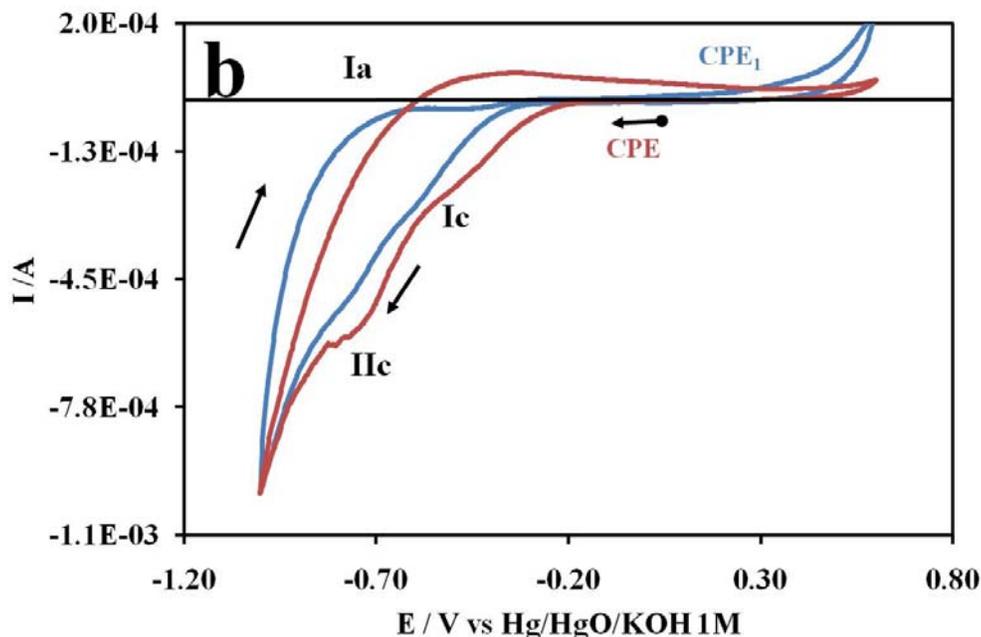


Figura 5.1 Respuesta voltamperométrica del electrodo CPE_1 obtenida en el sistema de KOH 6M a una velocidad de barrido de 20mV/s. a) Al aplicar diferentes E_λ , indicados en la figura. b) Comparación entre los electrodos CPE_1 y CPE.

La figura 5.1a corresponde a la respuesta voltamperométrica del electrodo CPE_1 , al aplicar diferentes E_λ , iniciando el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0} = -0.02$). Se observa que en intervalo de $-0.88 < E < -0.5V$ se presentan procesos de corriente negativa (ver recuadro), asociadas con la adsorción de hidrógeno (Ic y IIc). Continuando con el barrido, presentan un aumento de corriente negativa, el cual corresponde la reacción de evolución de hidrógeno (IIIc). Al invertir la dirección del barrido no se presentan procesos de desorción de hidrógeno, pero cuando se impone $E_\lambda \leq -1.1 V$ se observa un máximo de corriente positiva correspondiente a una desorción de hidrógeno.

Con la finalidad de mostrar que la respuesta voltamperométrica descrita en la figura 5.1 es característica del electrodo CPE_1 , en la figura 5.1b se realiza una comparación de esta respuesta y un electrodo de pasta sin la incorporación de partículas de paladio (CPE) en un intervalo de -1.0 a 0.6 V, se observa que la respuesta corriente/potencial de ambos electrodos es similar, sin embargo el CPE describen mejor los procesos I_c y I_{lc} a potencial ligeramente positivo que el electrodo CPE_1 . Para un valor de $E_{\lambda} = -1.0$ V el electrodo CPE presenta una corriente positiva de desorción de hidrógeno, lo que indica que el electrodo CPE muestra más actividad para la reacción de reducción de agua. Con estos estudios se estableció el potencial de -1.0 V para los estudios de cuantificación de hidrógeno sobre el electrodo CPE_1 .

La cuantificación de carga / descarga de hidrógeno se obtuvieron realizando pruebas de carga a potencial constante de $E = -1.0$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M en función de tiempo, seguido de un barrido de potencial a una velocidad de 10 mV/s en dirección positiva del sistema de KOH 6M con un intervalo de $-1.0 < E < 0.6$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M. Mediante el área bajo la curva para estimar la capacidad de descarga (mA_{Hg}^{-1}) y para evaluar el porcentaje en peso de hidrógeno desorbidos sobre los electrodos. En la figura 5.2 se presenta los resultados después de aplicar un pulso de potencial constante del electrodo CPE_1 . en función del tiempo de carga (60, 180, 240 y 300 segundos).

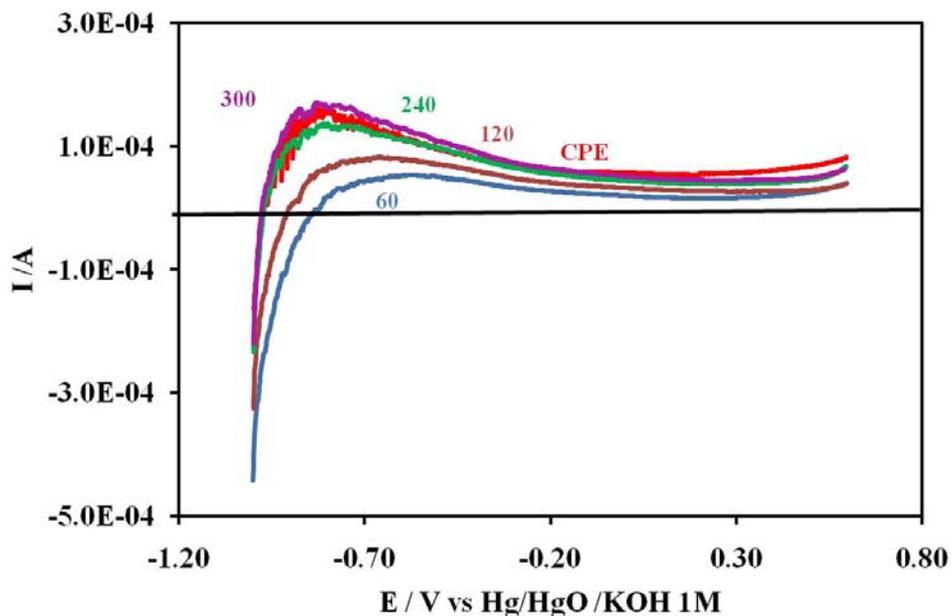


Figura 5.2 Respuesta de barrido de potencial después de aplicar pulso de potencial en función del tiempo al electrodo CPE_1 en el medio de KOH 6M, con tiempos de carga 60, 120, 240 y 300 s; y un electrodo CPE con un tiempo de carga de 300 s.

Se observa que para las diferentes respuestas del electrodo CPE_1 , que al incrementar el tiempo de carga, la corriente de barrido en dirección positiva aumenta hasta formar un máximo y conforme continúa el barrido de potencial la corriente decae a valores de menores de corriente. También se realizó una comparación del electrodo CPE_1 y un electrodo de pasta de carbón sin la incorporación de partículas de paladio (CPE) al imponer el mismo tiempo de carga (300 s), se observa que ambas respuestas presentan respuestas similares en las zonas de potencial de desorción, el electrodo CPE presenta una magnitud de corriente ligeramente menor al electrodo CPE_1 . El almacenamiento en el electrodo CPE_1 se lleva a cabo en el material de carbón, posiblemente la cantidad de paladio en la superficie es muy pequeña que no se observa su influencia dentro de las pastas para el almacenamiento de hidrógeno.

Se evaluaron la estabilidad del electrodo, con la finalidad de conocer si el electrodo se modifica o se deteriora con el ciclado. Este estudio consistió en ciclos sucesivos de barrido de potencial sobre la pasta después del barrido de desorción, en el mismo sistema (KOH 6M), con un intervalo de $-1.0 < E < 0.6$ V. Se espera una respuesta de los procesos descritos en la figura 5.1 y 5.2. La figura 5.3 muestra a manera de ejemplo la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo CPE₁ con 5 ciclos de barrido posteriores al imponer un potencial constante (-1.0 V) por 300 segundos.

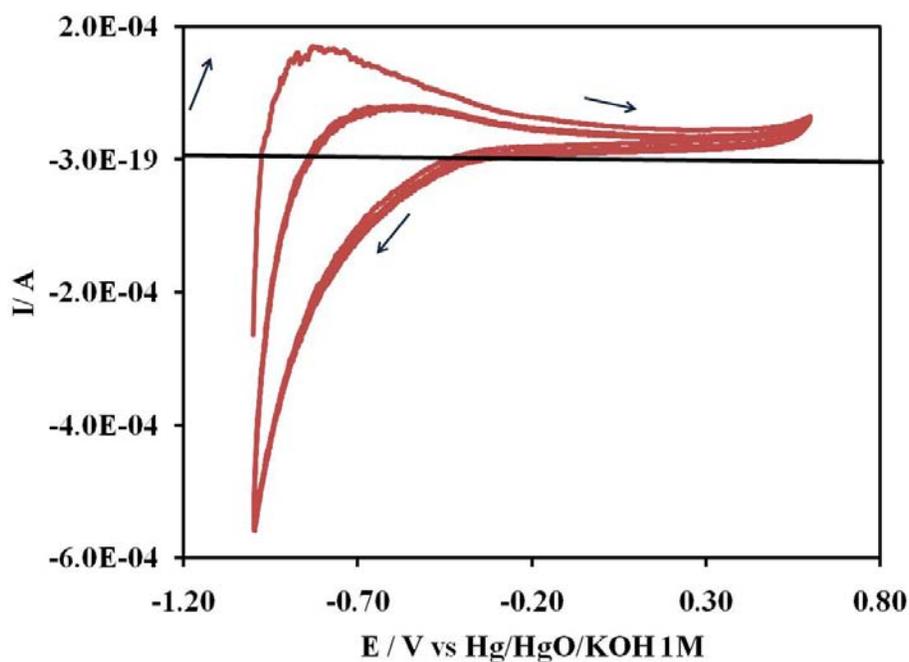


Figura. 5.3 Respuesta voltamperométrica del electrodo CPE₁ al aplicar barridos de potencial (ciclos sucesivos) sobre el electrodo de pasta después de obtener la respuesta mostrada en la figura 5.4

En la figura 5.3 se observa que la magnitud de corriente disminuye en el primer ciclo de barrido, manteniéndose constante y se presentan los mismos procesos de adsorción/ desorción de hidrógeno, por lo que el electrodo no presenta modificación superficial con el ciclado.

De las respuestas presentadas en la figura 5.2, se evaluó el área bajo la curva y se dividió entre la velocidad de barrido para estimar la carga asociada a la desorción de hidrógeno (Q_{des}) en coulomb. La carga inicial, asociada a la adsorción de hidrógeno (Q_{ads}) se estimó multiplicando el valor de la corriente inicial y el tiempo correspondiente de carga. En la tabla 5.1 se reportan los diferentes valores de carga / descarga de hidrógeno y la eficiencia del electrodo ($Q_{des}/Q_{ads} \times 100$).

Tabla 5.1 Valores de carga y descarga de hidrógeno con los diferentes tiempos de carga, evaluados a partir de las respuestas obtenidas en la figura 5.2, correspondiente al electrodo CPE₁.

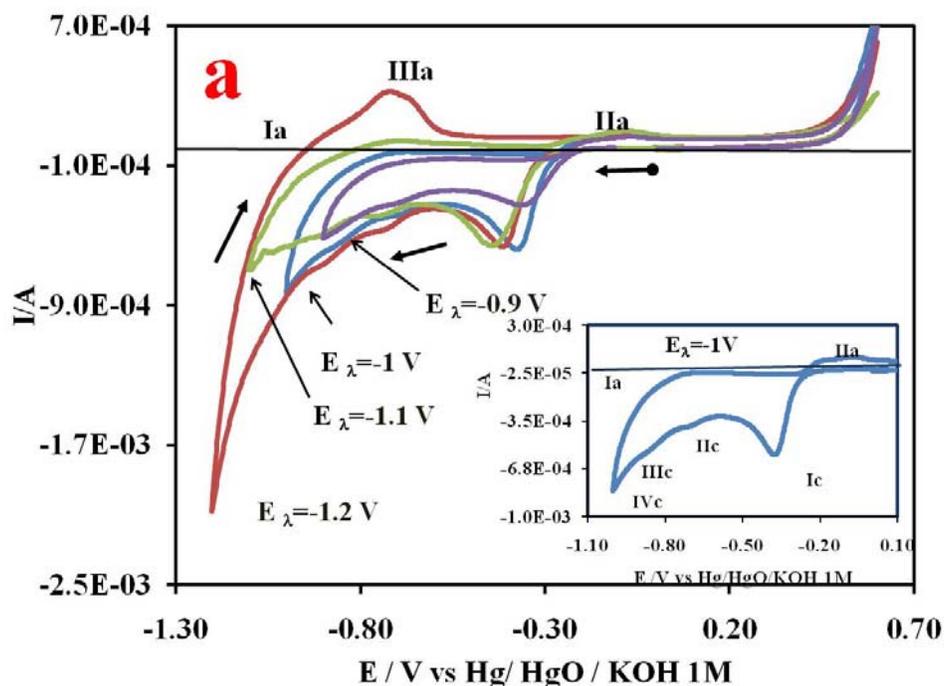
Tiempo de carga /s	$10^2 Q_{ads}$ /C	$10^2 Q_{des}$ /C	$Q_{des}/Q_{ads} \times 100$
300-sin paladio	8.15	0.936	11.482
60	2.65	0.517	19.495
180	5.87	0.609	10.378
240	6.46	0.864	13.383
300	7.92	1.03	13.005

Se observa que conforme incrementa el tiempo de carga, aumenta la Q_{ads} y Q_{des} . La eficiencia tiene un comportamiento aleatorio conforme aumenta el tiempo de carga. En esta tabla también se hace una comparación entre los electrodos CPE y CPE₁ al imponerse un tiempo de carga de 300 segundos, se observa que los valores de Q_{ads} , Q_{des} y la eficiencia son similares, sin embargo el electrodo CPE₁ presenta resultados mas favorables en la adsorción/ desorción de hidrógeno.

A partir de los valores obtenidos de carga y descarga de la tabla 5.1 se estimó la capacidad de descarga en mAhg^{-1} , el porcentaje en peso de hidrógeno acumulado sobre electrodo, moléculas almacenadas, masa almacenada en μg , la relación molecular H/sustrato los cuales se reportan y se discuten al final del capítulo.

5.1.2 Almacenamiento en electrodos de pasta con paladio electrodepositado (CPE₂). / Cuantificación de hidrógeno.

La figura 5.4 presenta las respuestas voltamperométricas del electrodo CPE₂ elaborado con negro de carbón nanoestructurado, aceite silicón y partículas de paladio depositadas electroquímicamente.



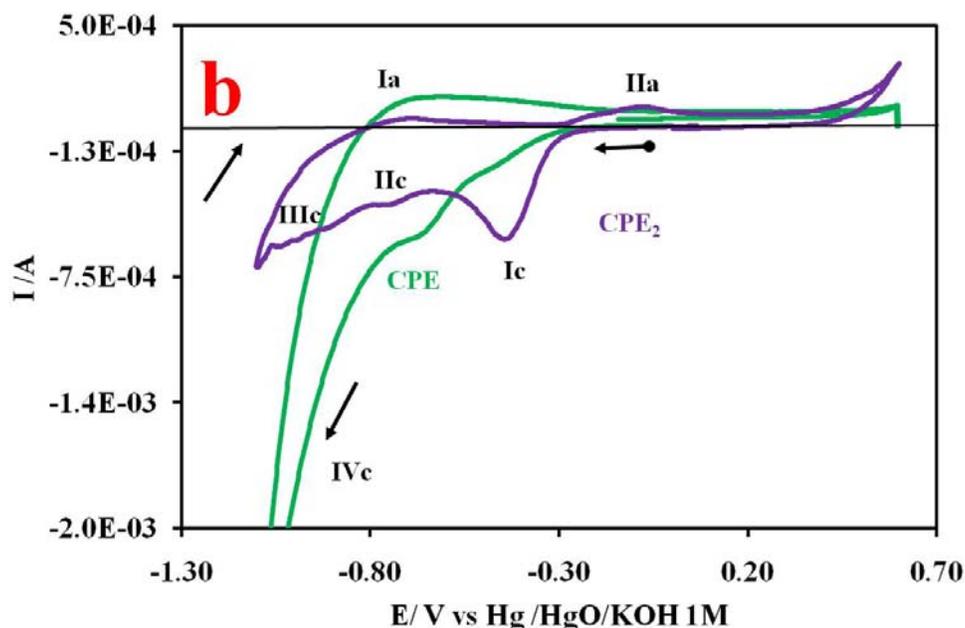


Figura 5.4 Respuesta voltamperométrica obtenida para el electrodo CPE_2 . a) Al aplicar diferentes potenciales límite de inversión E_λ , indicados en la figura. b) Comparación entre los electrodos CPE_2 y CPE.

La figura 5.4a corresponde a la respuesta voltamperométrica del electrodo CPE_2 al imponer diferentes E_λ , iniciando el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0} = 0.02$ V). Se observa que en $E = -0.4$ se presenta el proceso (Ic) relacionado con la reducción del paladio, lo cual nos indica que se disuelven químicamente partículas de paladio del electrodo al contacto con el medio electrolítico y esta respuesta se debe a la reducción electroquímica del paladio disuelto. Al continuar con el barrido se observan pequeñas inflexiones de corriente negativa (IIc y IIIc), asociadas a la adsorción de hidrógeno atómico y molecular (ver el recuadro). A $E_\lambda \leq -1.2$, se presenta un aumento de corriente, la cual corresponde la reacción de reducción del medio (6M KOH) y evolución de hidrógeno (IVc). Al invertir la dirección del barrido se observa un aumento de corriente (Ia), pero al imponer $E_\lambda \leq -1.1$ se observa que estas corrientes son positivas, asociadas a la desorción de hidrógeno. Continuando con el barrido se observa a $E = -0.1$ V presenta

un proceso IIa asociado a la oxidación de paladio. Cuando $E_{\lambda} \leq -1.2$ presenta un proceso (IIIa) asociado con la desorción de hidrógeno en otra zona de potencial.

La figura 5.4b corresponde a la comparación del CPE_2 y un electrodo de pasta sin la incorporación de partículas de paladio (CPE) para conocer su comportamiento de estas pastas en el proceso de almacenamiento de hidrógeno. Se observa que presentan los proceso de adsorción/ desorción de hidrógeno pero en diferentes magnitudes de corriente /potencial, el electrodo CPE_2 también presenta procesos de reducción y oxidación de paladio. El potencial que se estableció para las pruebas de cuantificación de hidrógeno fue de $-1.0V$. La cuantificación de carga / descarga de hidrógeno se obtuvieron realizando pruebas de carga a potencial constante de $E = -1.0$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M en función de tiempo, seguido de un barrido de potencial a una velocidad de 10 mV/s en dirección positiva en un intervalo de $-1.0 < E < 0.6$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M. Se presenta en la figura 5.5 los resultados después de aplicar un pulso de potencial constante a tiempo de 60, 180, 240 y 300 segundos.

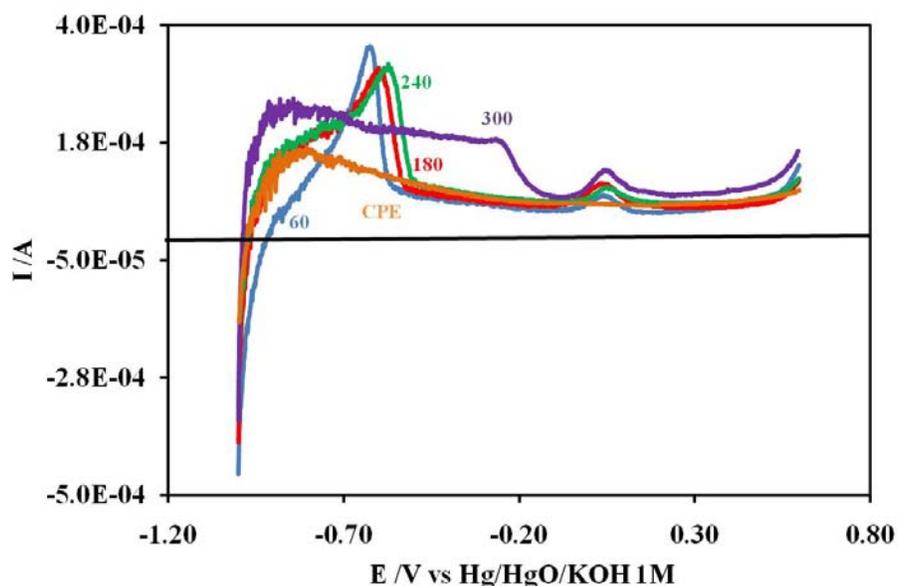


Figura 5.5 Respuesta electroquímica del electrodo CPE_2 al aplicar pulso de potencial en función del tiempo al electrodo CPE_2 con tiempos de 60, 180, 240 y 300 s, seguido de un barrido de potencial en dirección positiva.

En la figura 5.5 se observa que al imponer tiempos de carga de 60 segundos la desorción se hace paulatinamente hasta formar un máximo posteriormente decaen a una corriente constante. Al imponer tiempos de carga de 240 y 180 segundos la corriente aumenta, forma un hombro y posteriormente a $E = -0.6$ V forman un máximo y decaen a corriente constante. Cuando se impone un tiempo de carga de 300 segundos su respuesta es diferente a los primeros tiempos, la corriente aumenta súbitamente, forma un máximo y decae paulatinamente. Para todos los tiempos de carga se observa a $E = -0.1$ un proceso asociado con la oxidación de paladio. También se realizó una comparación del electrodo CPE_2 y CPE, se observa que el electrodo CPE presenta un comportamiento de desorción en los mismos potenciales que los tiempos de carga de 240 y 180 segundos, lo cual nos indica que para esos tiempos el almacenamiento de hidrógeno se lleva a cabo sobre el negro de carbón, al continuar con el barrido presentan otros procesos de desorción, posiblemente hidrógeno almacenado en el paladio. Para tiempos de carga de 60 segundos se observa que el material favorecido en el almacenamiento de hidrógeno son las partículas de paladio. Cuando se impone tiempos de carga de 300 segundos se observa que el almacenamiento de hidrógeno se da en ambos sustratos (carbón y paladio).

Con la finalidad de conocer el comportamiento del electrodo después de imponer la perturbación de la figura 5.5 se realizaron evaluaciones de estabildades en el electrodo después de la carga/descarga de hidrógeno (cinco ciclos) aplicando una barrido de potencial posterior a la descarga. En la figura 5.6 se presenta a manera de ejemplo la respuesta voltamperométrica (5 ciclos) posterior a la figura 5.6 al aplicar un tiempo de carga de 300 segundos. Se observa que disminuye la magnitud de corriente después del primer ciclo, posteriormente mantiene un comportamiento constante en la desorción, por otra parte en la adsorción presenta cambios en la

reducción de paladio, esto significa que conforme la carga y descarga el electrodo es modificado superficialmente en las partículas de paladio.

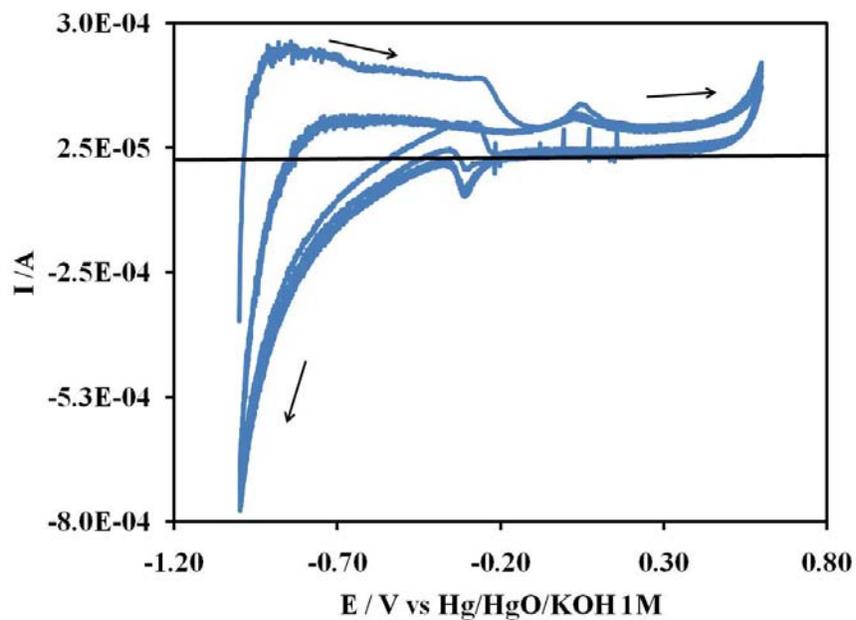


Figura. 5.6 Respuesta voltamperométrica del electrodo CPE_2 al aplicar barridos de potencial (ciclos sucesivos) sobre el mismo electrodo de pasta después de obtener la respuesta de mostrada en la figura 5.6 con un tiempo de carga de 300 s, obtenida en el medio de KOH 6M, a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

De las respuestas de la figura 5.6, se evaluaron el área bajo la curva dividiéndose entre la velocidad de barrido para estimar la carga asociada a la desorción de hidrógeno (Q_{des}). La carga inicial, asociada a la adsorción de hidrógeno (Q_{ads}) se estimó multiplicando el valor de la corriente inicial y el tiempo correspondiente de carga. En la tabla 5.2 se reportan los diferentes valores de carga / descarga de hidrógeno y su eficiencia ($Q_{des}/Q_{ads} \times 100$).

Tabla 5.2 Valores de carga y descarga de hidrógeno con los diferentes tiempos de carga, evaluados a partir de las respuestas obtenidas en la figura 5.5, correspondiente al electrodo CPE₂.

Tiempo de carga /s	10 ² Q _{ads} /C	10 ² Q _{des} /C	Q _{des} /Q _{ads} X 100
300-sin paladio	8.15	0.936	11.482
60	2.68	1.01	37.658
180	6.88	1.20	17.452
240	7.58	1.32	17.405
300	9.96	1.73	17.369

Se observa que conforme aumenta el tiempo de carga, la Q_{ads}, y Q_{des} incrementan. La eficiencia (Q_{des}/Q_{ads}X 100) decae al imponer 60 segundos de carga, para los tiempos restantes tienen una eficiencia constante. Se realizó una comparación entre los electrodos CPE₂ y CPE al imponer un tiempo de carga de 300 segundos, se observa que el electrodo CPE₂ presenta mejores resultados en el almacenamiento de hidrógeno.

A partir de los valores obtenidos de carga y descarga de la tabla 5.2 se estimó la capacidad de descarga en mAhg⁻¹, el porcentaje en peso de hidrógeno acumulado sobre electrodo, moléculas de hidrógeno almacenadas, masa de hidrógeno almacenada en µg, la relación molecular H/sustrato, los cuales se discutirán al final del capítulo.

5.1.3 Almacenamiento en electrodos de pasta con nafi3n y paladio electrodepositado (NCPE₂) /Cuantificación de hidrógeno.

En la figura 5.7a se presentan las respuestas voltamperométricas correspondiente al electrodo NCPE₂

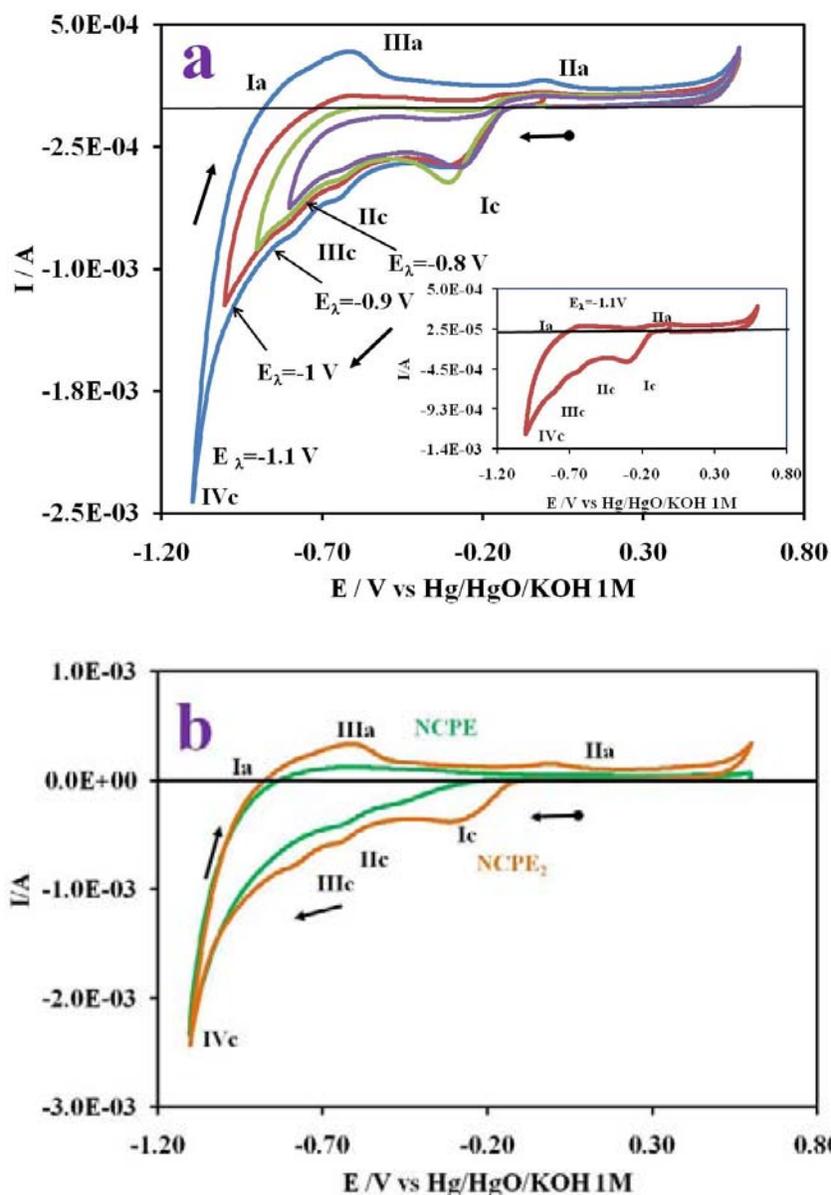


Figura 5.7 Respuesta voltamperométrica obtenida en el sistema de KOH 6M del electrodo NCPE₂ a una velocidad de barrido de 20mV/s. a) al aplicar diferentes potenciales límite de inversión E_{λ} , indicados en la figura. b) comparación entre los electrodos NCPE₂ y NCPE.

La figura 5.7a muestra la respuesta voltamperométrica del electrodo NCPE₂ en el sistema KOH 6M al aplicar diferentes E_{λ} , iniciando el barrido de potencial en dirección negativa a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}=0.02$ V). Se observa a $E=-0.3$ V un proceso Ic correspondiente a la reducción de paladio disuelto en el sistema al contacto con el medio electrolítico, continuando con el barrido presentan los procesos IIc y IIIc correspondientes a la adsorción de hidrógeno (ver recuadro). Cuando se invierte la dirección del barrido se presenta un aumento de corriente, a $E_{\lambda} \leq 1$ se obtiene un aumento de corriente positiva indicando la desorción de hidrógeno (Ia). Al continuar con el barrido se presenta un proceso IIa correspondiente a la oxidación de paladio. Para los potenciales $E_{\lambda} \leq 1.1$ se describe un proceso (IIIa) correspondiente a desorción de hidrógeno en zonas de potencial diferentes al proceso Ia.

Con la finalidad de mostrar que la respuesta voltamperométrica descrita en la figura 5.7a es característica del electrodo NCPE₂, en la figura 5.7b se realiza una comparación de la respuesta de este electrodo y un electrodo de pasta con nafi3n sin la incorporación de partículas de paladio (NCPE), se observa que la respuesta corriente/potencial de ambos electrodos es similar, sin embargo el NCPE₂ presenta un mejor proceso de adsorción de hidrógeno y una mayor corriente positiva al invertir la dirección de barrido (desorción de hidrógeno) que el electrodo NCPE. Se estableció para los estudios de cuantificación de hidrógeno sobre el electrodo NCPE₂ un potencial de -1.0V.

La cuantificación de carga / descarga de hidrógeno se obtuvieron realizando pruebas de carga a potencial constante de $E= -1.0$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M en función de tiempo, seguido de un barrido de potencial a una velocidad de 10 mV/s en dirección positiva del sistema de KOH 6M con un intervalo de $-1.0 < E < 0.6$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M. Mediante el área bajo la curva para estimar la capacidad de

descarga (mAhg^{-1}) y para evaluar el porcentaje en peso de hidrógeno desorbidos sobre los electrodos. En la figura 5.8 se presenta las respuestas después de aplicar un pulso de potencial constante del electrodo NCPE_2 en función del tiempo de carga (60, 240 y 300 segundos).

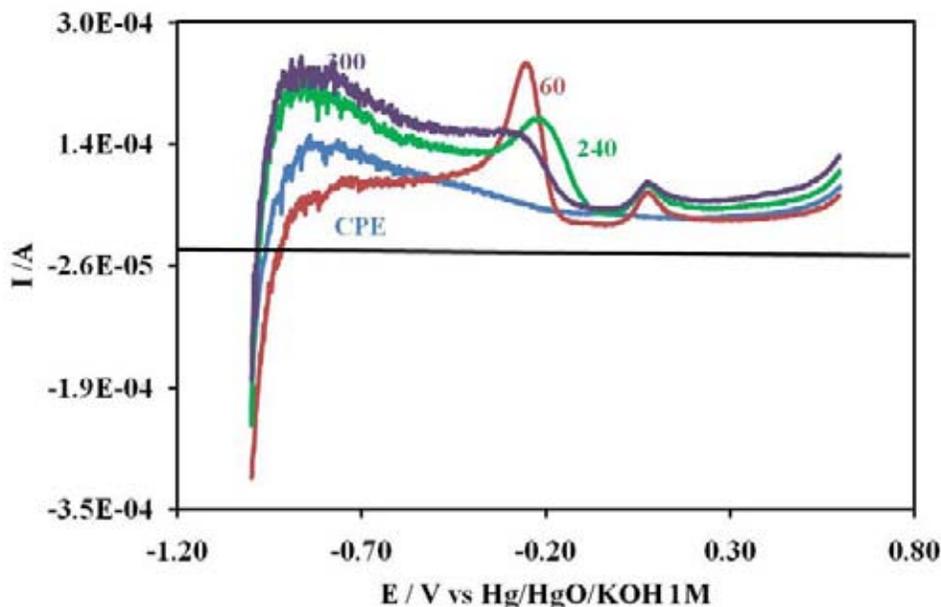


Figura 5.8 Respuesta electroquímica al aplicar pulso de potencial en función del tiempo al electrodo NCPE_2 en el medio de KOH 6M, con tiempos de carga de 60, 240 y 300 s; y la comparación con un electrodo NCPE a un tiempo de carga de 300 s, seguido de un barrido de potencial a 10 mV/s en dirección positiva.

Se observa en la figura 5.8 que al incrementar el tiempo de carga, la corriente de barrido en dirección positiva aumenta hasta formar un máximo, continuando con el barrido a $E=-0.3$ V forman un segundo máximo el cual decae conforme aumenta el tiempo de carga, en $E=0.1$ V presentan un proceso correspondiente a la oxidación de paladio. También se realizaron comparaciones de este electrodo NCPE_2 y un electrodo de pasta de carbón sin la incorporación de partículas de paladio (NCPE) se observa que ambas respuestas presentan un almacenamiento de hidrógeno sobre el

negro carbón, pero al disminuir el tiempo de carga el material favorecido para el almacenamiento de hidrógeno son las partículas de paladio.

Por otra parte es importante evaluar la estabilidad del electrodo, con la finalidad de conocer si el electrodo se modifica o se deteriora con el ciclado. Este estudio consistió en ciclos sucesivos de barrido de potencial sobre la pasta después del barrido de desorción, en el mismo sistema de KOH 6M, con un intervalo de potencial de $-1.0 < E < 0.6$ V. Se espera que esta respuesta sólo presente procesos descritos en la figura 5.7 y 5.8. La figura 5.9 muestra a manera de ejemplo la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo NCPE₂ con 5 ciclos de barrido posteriores al imponer un potencial constante ($E = -1.0$ V) por 300 segundos.

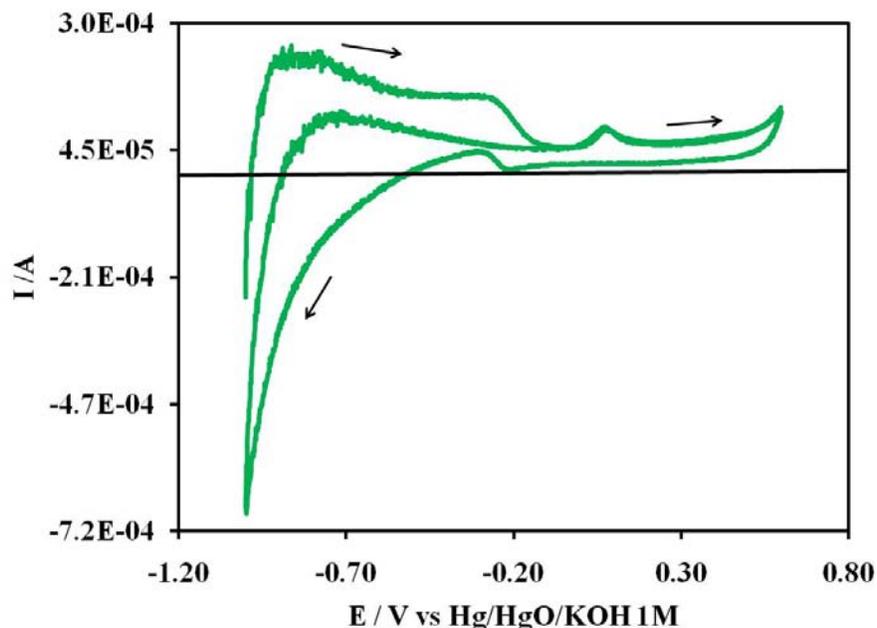


Figura. 5.9 Respuesta voltamperométrica del electrodo NCPE₂ al aplicar barridos de potencial (ciclos sucesivos) sobre el electrodo de pasta después de obtener la respuesta de mostrada en la figura 5.8, correspondiente a un tiempo de 300 s.

Se observa en la figura 5.9 que la corriente disminuye después de la respuesta de desorción, manteniéndose constante para los ciclos posteriores, presentando los mismos procesos de adsorción /desorción de hidrógeno y reducción /oxidación de paladio por lo que el electrodo no presenta ninguna modificación superficial en el proceso de adsorción / desorción de hidrógeno.

De las respuestas presentadas en la figura 5.8, se evaluaron el área bajo la curva dividiéndose entre la velocidad de barrido para estimar la carga asociada a la desorción de hidrógeno (Q_{des}) en coulomb. La carga inicial, asociada a la adsorción de hidrógeno (Q_{ads}) se estimó multiplicando el valor de la corriente inicial y el tiempo correspondiente de carga (C). En la tabla 5.3 se reportan los diferentes valores de carga / descarga de hidrógeno y la eficiencia del electrodo ($Q_{des}/Q_{ads} \times 100$).

Tabla 5.3 Valores de carga y descarga de hidrógeno con los diferentes tiempos de carga, evaluados a partir de las respuestas obtenidas en la figura 5.8.

Tiempo de carga /s	$10^2 Q_{ads}$ /C	$10^2 Q_{des}$ /C	$Q_{des}/Q_{ads} \times 100$
300-sin paladio	7.14	0.821	11.499
60	1.95	0.907	46.513
240	6.60	1.39	21.061
300	7.53	1.50	19.920

Se observa que conforme incrementa el tiempo de carga, aumenta la Q_{ads} y Q_{des} , sin embargo sucede lo contrario con la eficiencia, ya que disminuye conforme se incrementa el tiempo de carga.

A partir de los valores obtenidos de carga y descarga de la tabla 5.3 se estimaron la capacidad de descarga en mAhg^{-1} , el porcentaje en peso de hidrógeno acumulado sobre electrodo (en peso %), moléculas de hidrógeno almacenadas, masa de hidrógeno almacenada en μg , la relación molecular H/sustrato, los cuales se presentan para su comparación al final del capítulo.

5.2 Almacenamiento en electrodos de película de negro de carbón nanoestructurado (F_s).

5.2.1 Almacenamiento en electrodos en película con paladio soportadas químicamente (F_1).

En la figura 5.10a-b se presentan las respuestas voltamperométricas correspondiente a los electrodos F_1 .

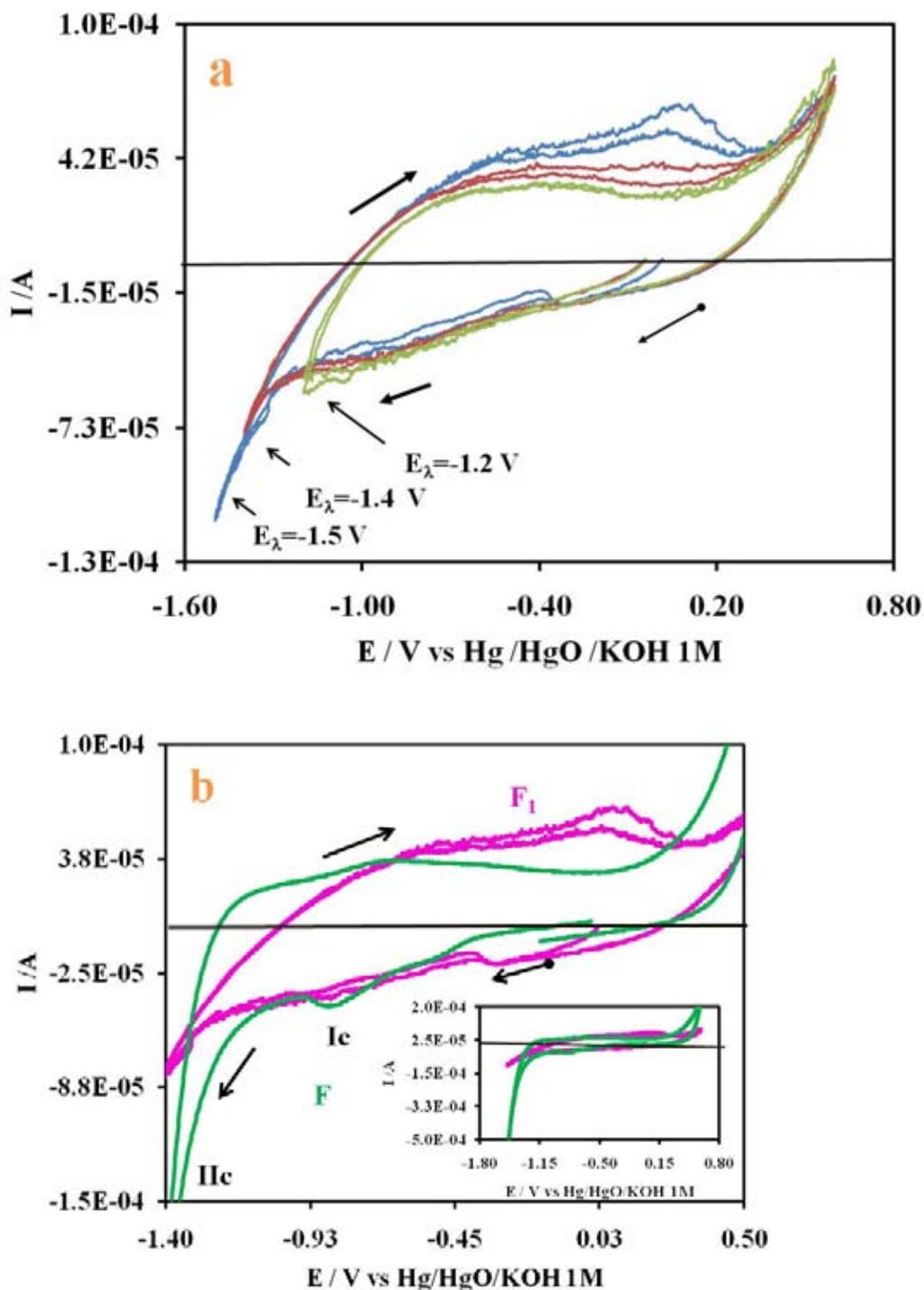


Figura 5.10 Respuesta voltamperométrica del electrodo F_1 obtenida en el sistema de KOH 6M a una velocidad de barrido de 20mV/s. a) Al aplicar diferentes E_{λ} , indicados en la figura. b) Comparación de la respuesta voltamperométrica entre el electrodo F_1 y un electrodo F en el intervalo -1.4 a 0.6 V.

En la figura 5.10a se inicia el barrido de potencial en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula ($E_{i=0} = 0.038 \text{ V}$), de manera general se observa una respuesta de corriente característica a la obtenida para procesos de acumulación de carga hasta el $E_{\lambda} = -1.2 \text{ V}$. Continuando con el barrido se observa un aumento súbito de la respuesta de corriente aproximadamente cuando $E = -1.3 \text{ V}$, esto debido posiblemente a la reacción de reducción de agua y evolución de hidrógeno. Al invertir la dirección del barrido se observa en un proceso capacitivo para todos E_{λ} impuestos. Cuando $E_{\lambda} \leq -1.4$ se presenta un proceso en $E = 0.03 \text{ V}$, posiblemente un proceso de desorción de hidrógeno molecular.

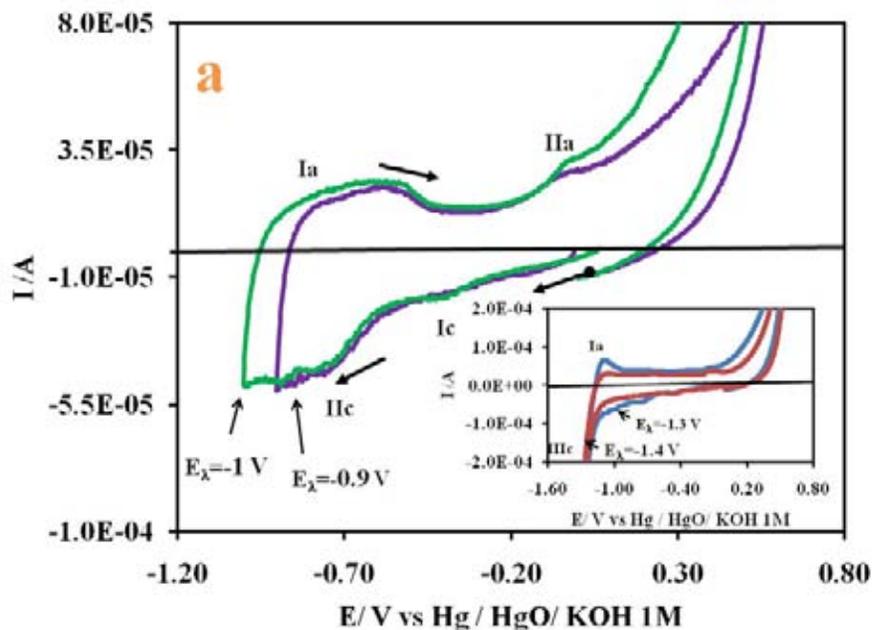
El electrodo F_1 no presenta actividad en el proceso de evolución de hidrógeno, en este electrodo predomina el comportamiento capacitivo y no es posible cuantificar el hidrógeno adsorbido que pueda presentar este electrodo.

En la figura 5.10b se presenta una comparación de respuesta voltamperométrica del electrodo F_1 y un electrodo de película que no contiene partículas de paladio (F) en el mismo intervalo de potencial de estudio (-1.4 a 0.6 V), con la finalidad de comparar el comportamiento de las respuestas en el proceso de almacenamiento de hidrógeno en los electrodos. Se observa que el electrodo F, el cual no contiene paladio, presenta un comportamiento muy diferente a F_1 , en donde se muestra un proceso (I_c) asociado a la adsorción de hidrógeno atómico y un proceso (II_c) correspondiente a la evolución de hidrógeno descritos en [145, 146]. Al invertir la dirección de barrido se observa una pequeña meseta en $E = -0.7 \text{ V}$, en el potencial límite positivo se muestra un incremento de la corriente la cual se asocia a la oxidación del medio electrolítico. Estas respuestas muestran un comportamiento capacitivo, este comportamiento probablemente se deba al método de incorporación

de las partículas de paladio sobre el negro de carbón, así como la interacción química entre el agente reductor (hidracina) y el carbón. Se demostró por medio del estudio mediante la técnica de FTIR que el negro de carbón no presenta ninguna funcionalización generada por la hidracina.

5.2.2 Almacenamiento en electrodos en película con paladio electrodepositado (F₂). / Cuantificación de hidrógeno.

La figura 5.11 se presentan las respuestas voltamperométricas correspondiente al electrodo F₂.



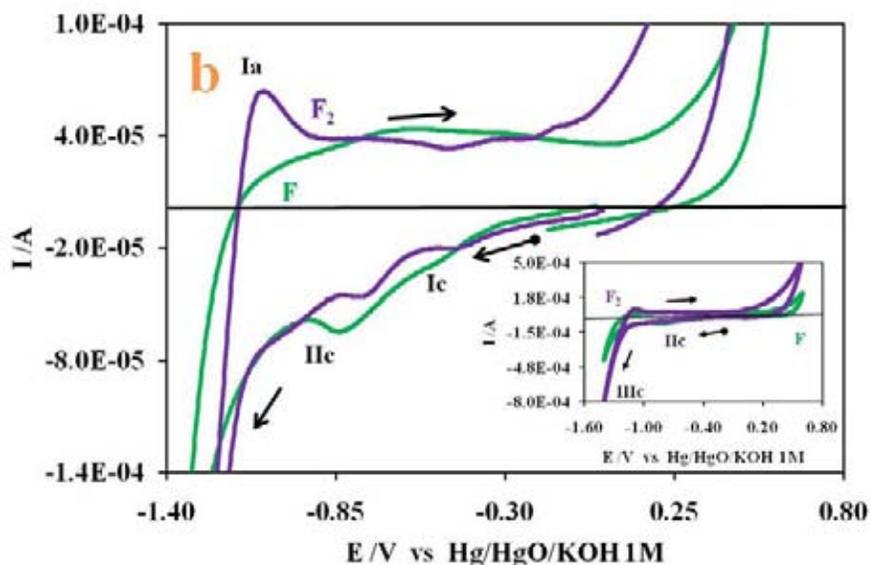


Figura 5.11 Respuestas voltamperométricas del electrodo F_2 a una velocidad de barrido de 20mV/s. a) aplicando diferentes E_λ , indicados en la figura. b) Comparación entre el electrodo F_2 y un electrodo F (sin partículas de paladio).

La figura 5.11a presenta la respuesta voltamperométrica al aplicar diferentes E_λ sobre un electrodo de película con partículas de paladio electrodepositadas (F_2). Iniciando el barrido de potencial en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula ($E_{i=0}=0.13\text{V}$ vs Hg/HgO/KOH 1M), se observa que cuando $E=-0.4\text{V}$ presentan un pequeño hombro de corriente (I_c), asociado a la reducción de paladio, lo cual nos indica que al contacto, el electrodo con el medio electrolítico se disuelven superficialmente partículas de paladio y esta respuesta voltamperométrica se debe a la reducción electroquímica del paladio disuelto. Continuando con el barrido, en el intervalo $-1.0 < E < -0.6\text{V}$ presenta una respuesta de corriente definida por IIc asociado con la adsorción de hidrógeno atómico como ya se ha reportado [146], al invertir la dirección de barrido se presenta un proceso de desorción (Ia) en un intervalo grande de potencial ($-0.95 < E < -0.45\text{V}$) correspondiente a la desorción de hidrógeno, posteriormente presentan un proceso IIa en $E=-0.05\text{V}$ asociado a la

oxidación de paladio [146]. Cuando se incrementa el intervalo de potencial (ver recuadro) se presenta un aumento de corriente súbita negativa (IIIc), la cual corresponde a la evolución de hidrógeno molecular formado en la superficie del electrodo. Al invertir la dirección del barrido se presenta un máximo de corriente positiva (Ia) el cual se ve mas evidente al aplicar $E_{\lambda} > -1.4$ asociada al proceso de desorción de hidrógeno molecular. Siguiendo con el barrido, el voltamperograma presenta las mismas respuestas descritas anteriormente.

En la figura 5.11b se presenta una comparación del electrodo F_2 y un electrodo de película (F), con la finalidad de comparar el comportamiento electroquímico de los electrodos. Se observa que ambos electrodos presentan procesos de adsorción de hidrógeno en $-0.88 < E < -0.72$ V (Ic, IIc), el electrodo F_2 presenta una caída de corriente mas activa que el electrodo F (ver recuadro).

Con estos estudios se estableció una zona de potencial de adsorción, para los estudios de cuantificación de hidrógeno se utilizó un potencial de -1.4 V sobre el electrodo F_2 .

Con el fin de evaluar y cuantificar la carga y la descarga de hidrógeno sobre el electrodo F_2 , se realizaron pruebas de carga a potencial constante $E = -1.4$ V vs. Hg/HgO/KOH 1M en función de tiempo, seguido de un barrido de potencial a una velocidad 10 mV/s en el sistema de KOH 6M con un intervalo de potencial de -1.4 a 0.6 V. En la figura 5.12 se presentan los resultados después de aplicar un pulso de potencial constante del electrodo F_2 al imponer tiempos de carga de: 60, 120, 180 y 300 segundos.

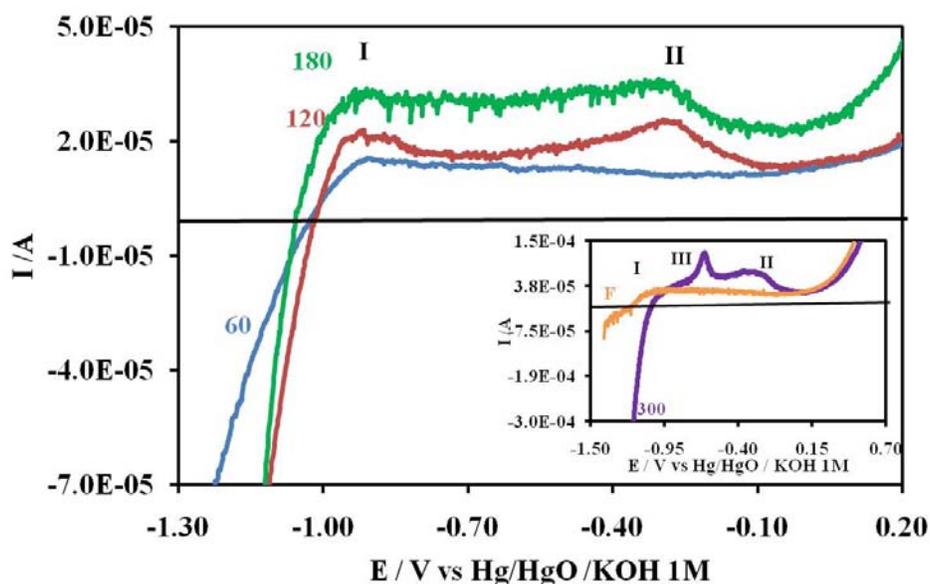


Figura 5.12 Respuestas de barrido de potencial para el proceso de descarga de hidrógeno después de aplicar un pulso de potencial constante de -1.4 V vs. Hg/HgO/KOH 1M en función del tiempo de carga de hidrógeno (marcados en la figura), sobre el electrodo F_2 . En el recuadro se compara la respuesta del electrodo F_2 y F obtenida a 300 s de carga.

En la figura 5.12 se observa que al incrementar el tiempo de carga, la corriente de barrido en dirección positiva aumenta. A $E = -0.9$ V presentan pequeño hombro (I), posteriormente un segundo proceso de desorción (II) a $E = -0.3$ V, excepto para el tiempo de carga de 60 segundos. Cuando se aplica un tiempo de carga de 300 segundos presentan un máximo de corriente (III) (ver recuadro, fig 5.12), donde también se añadió el electrodo F para comparación, (300s). En este recuadro se observa que ambas respuestas presentan diferentes en las zonas de potencial de desorción, el electrodo F presenta un proceso de desorción y el electrodo F_2 presenta dos procesos de desorción en sitios diferentes. Sin embargo se observa que presentan comportamientos capacitivos, y no es posible cuantificar el hidrógeno adsorbido.

Por otra parte es importante evaluar la estabilidad del electrodo, con la finalidad de conocer si el electrodo se modifica o se deteriora con la adsorción /desorción. Este estudio consistió en ciclos sucesivos de barrido de potencial sobre la

película después del barrido de desorción, en el mismo sistema de KOH 6M, con un intervalo de $-1.4 < E < 0.6$ V. Se espera que esta respuesta solo presente procesos descritos en la figura 5.11 y 5.12. La figura 5.13 muestra a manera de ejemplo la respuesta voltamperométrica correspondiente al electrodo F_2 con 10 ciclos de barrido posteriores al imponer un potencial constante ($E = -1.4$ V) por 300 segundos.

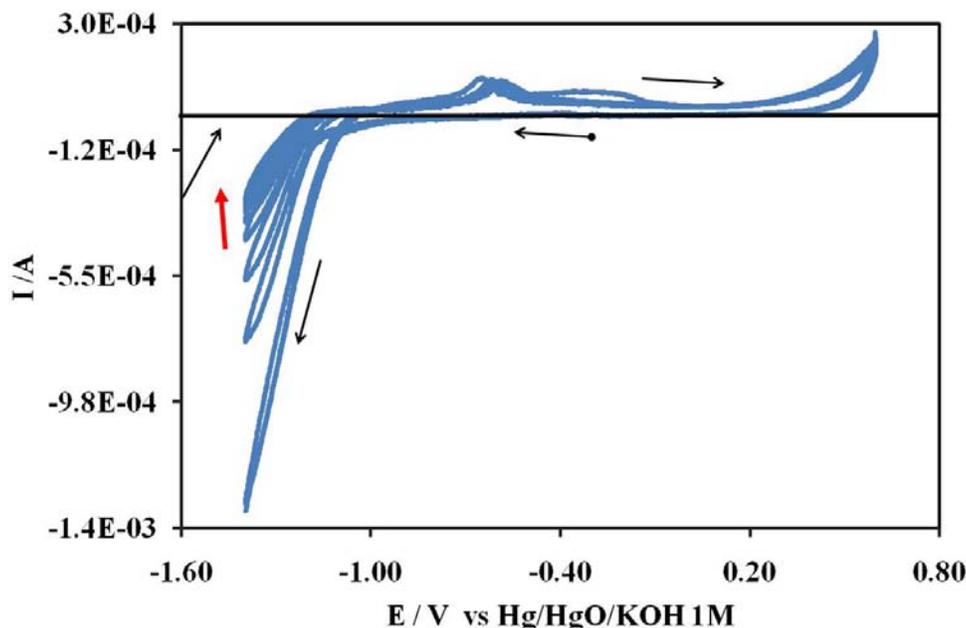


Figura 5.13 Respuestas voltamperométricas del electrodo F_2 al aplicar barridos de potencial (10 ciclos sucesivos) sobre el mismo electrodo de película después de obtener la respuesta mostrada en la figura 5.3 (300s), obtenida en el medio de KOH 6M con una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Se observa en la respuesta de la figura 5.13 un incremento de corriente tanto en la adsorción como la desorción conforme el número de ciclos aumenta, no presentando otros procesos diferentes a los ya descritos anteriormente. Al incrementar con el ciclado la corriente de adsorción significa que el hidrógeno adsorbido es cada vez menos conforme ciclamos, por lo cual demuestra que este electrodo presenta alteraciones en su estructura superficial con el ciclado.

5.3 Comparación del proceso de adsorción / desorción de hidrógeno sobre los electrodos.

Por medio de las tablas 5.1-3 en donde se presentan la carga y la descarga de los electrodos, se evaluó la capacidad de descarga (mAhg^{-1}) y la cantidad de masa de hidrógeno almacenado (g), utilizando la constante de Faraday y la masa de los electrodos CPE ($4.5 \times 10^{-2}\text{g}$), CPE₁ ($4.50177 \times 10^{-2}\text{g}$), CPE₂ ($4.5000188 \times 10^{-2}\text{g}$), NCPE ($4.45 \times 10^{-2}\text{g}$), NCPE₂ ($4.4514 \times 10^{-2}\text{g}$). Es importante mencionar que con parámetros establecidos durante la aplicación de los modelos de electrodeposición se obtuvieron de los electrodos CPE₂ y NCPE₂ un número de átomos de paladio de 1×10^{17} , 7.92×10^{16} respectivamente.

Tabla 5.4 Valores de capacidad de descarga en mAhg^{-1} de los diferentes electrodos

Tiempo de carga /s	Capacidad de descarga mAhg^{-1}		
	CPE ₁	CPE ₂	NCPE ₂
300- sin paladio	0.05778	0.05778	0.05125
60	0.03191	0.06232	0.05660
120			
180	0.03759	0.07404	
240	0.05333	0.08145	0.08674
300	0.06368	0.10675	0.09360

Tabla 5.5 Valores de masa de hidrógeno almacenado μg

Tiempo de carga /s	Masa de hidrógeno almacenado μg		
	CPE ₁	CPE ₂	NCPE ₂
300- sin paladio	0.09770	0.09770	0.08583
60	0.05400	0.10550	0.09471
120			
180	0.063613	0.12534	

240	0.09025	0.13788	0.145194
300	0.10759	0.18070	0.1566884

Las tablas 5.4 y 5.5 muestran que al incrementar el tiempo de carga, la capacidad de desorción y por ende la cantidad de hidrógeno almacenado se favorece. Sin embargo el electrodo CPE₂ tiene mejor respuesta en la descarga de hidrógeno, sugiriendo la interferencia del nafi3n en este proceso.

La cantidad de moléculas de H₂ asociadas a las cantidades de masa (tabla 5.7) fueron determinadas considerando los valores de la tabla 5.6 y los siguientes parámetros: la masa de una molécula de hidrógeno de 3.35x10⁻²⁴ g (mol de H₂ tiene 2.016 g). Considerando el tamaño de la partícula (8 nm) y el área BET del material de negro de carbón (595 m²/g), el área de una partícula corresponde a 5.023x10⁻¹³ cm², y tiene una masa de 8.45x10⁻²⁰ g. Por otro lado, la masa de la partícula de paladio 1.76 x10⁻²²g y el área de la partícula 5.8 x10⁻¹⁶cm² son de dos a tres órdenes de magnitud más pequeños. Estos parámetros se utilizaron para estimar la relación en masa de H/ sustrato, presentadas en la tabla 5.8.

Para estimar la eficiencia en peso de hidrógeno se utilizó la masa de hidrógeno almacenado y la masa del sustrato, presentado en la tabla 5.5

Tabla 5.6 Cantidad de moléculas adsorbidas de hidrógeno considerando la masa de la tabla 5.6

Tiempo de carga /s	10 ⁻¹⁶ moléculas adsorbidas de H ₂		
	CPE ₁	CPE ₂	NCPE ₂
300- sin	2.92	2.92	2.56

paladio			
60	1.61	3.15	2.83
120			
180	1.90	3.74	
240	2.69	4.12	4.34
300	3.21	5.40	4.68

5.7 Relación entre el hidrógeno molecular y el sustrato H/sustrato

Tiempo de carga /s	Relación molecular H/ sustrato		
	CPE ₁	CPE ₂	NCPE ₂
300- sin paladio	0.06007	0.05478	0.04859
60	0.03311	0.04977	0.04665
120			
180	0.03900	0.05913	
240	0.05533	0.06504	0.07149
300	0.06596	0.08525	0.07714

Tabla 5.8 Eficiencia en peso de hidrógeno almacenado

Tiempo de carga /s	10 ⁴ H/sustrato másico		
	CPE ₁	CPE ₂	NCPE ₂
300- sin paladio	2.17	2.17	1.93
60	1.20	2.34	2.13
120			
180	1.41	2.78	
240	2.01	3.06	3.26
300	2.39	4.01	3.52

En todas las tablas se observa que electrodo que presenta mejores resultados para el almacenamiento de hidrógeno es el CPE₂ con un tiempo de carga de 300

segundos. Este electrodo es el que tiene más átomos de paladio en la superficie (esto es, mayor grado de cobertura de la superficie del carbono), aunque no es el de menor tamaño de partícula de Pd. El tamaño de partícula de Pd no parece ser determinante en el desempeño de estos electrodos, pues el electrodo NCPE₂, con grado de cobertura similar al CPE₂ pero con menor tamaño de partícula de Pd (de acuerdo a las imágenes de SEM), no presenta un desempeño superior, ni tampoco el electrodo CPE₁, donde el tamaño de partícula de Pd fue el menor. La comparación con electrodos que no tiene partículas de paladio (CPE) confirma la mayor adsorción de hidrógeno en electrodos de pasta activados con paladio depositado químicamente o electroquímicamente. La respuesta capacitiva de los electrodos de película, así como el menor desempeño de NCPE₂ cuando se compara con CPE₂, sugiere que el nafión está interfiriendo en el proceso de adsorción/desorción de hidrógeno, quizás por su alta tendencia a la protonación.

capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se caracterizaron y evaluaron diversos electrodos propuestos de negro de carbón nanoestructurado, activados con partículas de paladio, en el almacenamiento electroquímico de hidrógeno. La incorporación de paladio se realizó por dos métodos, uno mediante la reducción química del metal y el otro mediante electrodeposición sobre la superficie del electrodo. La incorporación química de paladio se llevó a cabo con la ayuda del agente reductor hidracina, por medio de TEM y de difracción de rayos X se comprobó la reducción del metal con un tamaño de partícula de 15 nm.

En el caso de la incorporación electroquímica de paladio, se realizaron estudios en donde se establecieron las condiciones de electrodeposición de paladio sin la influencia de hidrógeno adsorbido, en el sistema electrolítico PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M, $\text{pH} = 2.4$ en un intervalo de $-0.05 < E < 0.25$ V vs. SCE. Dicho proceso está limitado por difusión de la especie electroactiva $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ del seno de la disolución a la interfase del electrodo, hecho que se demostró con el estudio de voltamperometría a diferentes velocidades de barrido.

Mediante la técnica electroquímica cronoamperométrica se determinó el comportamiento de electrocristalización de paladio sobre los diferentes electrodos, siendo similar en los electrodos CPE_2 y NCPE_2 . En estos electrodos el proceso de electrocristalización presenta tiempos de inducción importantes y el crecimiento es 3D limitado por la difusión de la especie electroactiva. Para el caso del electrodo en película (F_2), el proceso de electrocristalización es más complejo ya que se presentan

transiciones en el crecimiento 2D-3D múltiples. El depósito electroquímico de Pd dio tamaños de partícula mayores que el depósito químico, aunque las partículas quedan incorporadas de forma superficial, a diferencia del depósito químico donde quedan incorporadas en el bulto del electrodo.

El proceso de adsorción electroquímica de hidrógeno en el sistema KOH 6M, muestra dos etapas definidas por diferentes zonas de potencial: una de adsorción sobre los electrodos y otra donde predomina la evolución de hidrógeno. Los electrodos que tienen la incorporación electroquímica de paladio presentan además los procesos característicos de reducción/ oxidación de paladio, confirmando la naturaleza superficial del paladio en estos electrodos y la incorporación en el bulto del electrodo en el caso del método químico. Los electrodos de película presentaron comportamientos capacitivos que no permitieron cuantificar el hidrógeno adsorbido por la metodología presentada. A tiempos pequeños de carga, la eficiencia del proceso definida como la relación de carga y descarga del electrodo es mayor en el electrodo NCPE₂, pero a tiempos de carga mayores es el electrodo CPE₂ el mejor.

Es evidente ver la influencia en la activación de los electrodos, cuya preferencia es la activación superficial, dado que los electrodos que presentan mejor respuesta son los electrodos con paladio electrodepositado. Por otra parte, se pensaba que las películas de negro carbón por el hecho de no contener agentes hidrofóbicos en su estructura, tendrían respuestas favorables en el almacenamiento de hidrógeno vs pastas, ya que todo el volumen del electrodo podría contribuir en el almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, los resultados de este trabajo muestran que no es así, y sugieren la interferencia del nafión, particularmente a mayores tiempos de carga donde el desempeño del CPE₂ > NCPE₂. Así mismo, es posible que el aceite de silicón sea un buen almacenador de hidrógeno.

En relación a la influencia del tamaño de partícula del Pd superficial, los resultados de SEM sugieren que este no es determinante, pues aparentemente el tamaño es menor en NCPE2 que en CPE2, pero las imágenes de AFM indican que el CPE2 tiene una distribución de tamaño bimodal, y que en él abundan las partículas pequeñas. Los resultados presentados en el Anexo 2 de este trabajo, indican que es posible controlar este tamaño variando el potencial, por lo que se sugiere que ésta sea la dirección que le de continuidad al trabajo presentado.

anexo 1

Caracterización de la conductividad eléctrica del electrodo de película de negro de carbón

Con la finalidad de demostrar que los electrodos de película tienen buena conductividad eléctrica y se pueden utilizar como un material de electrodo se realizó un estudio por voltamperometría cíclica del un sistema de respuesta electroquímica conocida como $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 10^{-2} M, KCl 1M, con la finalidad caracterizar su respuesta redox. En la figura A1 se muestran las respuestas voltamperométricas correspondientes a los electrodos de película de carbón nanoestructurado (F_1) evaluados en el electrolito antes mencionado a diferentes velocidades de barrido. Iniciando en dirección negativa con respecto al potencial de corriente nula.

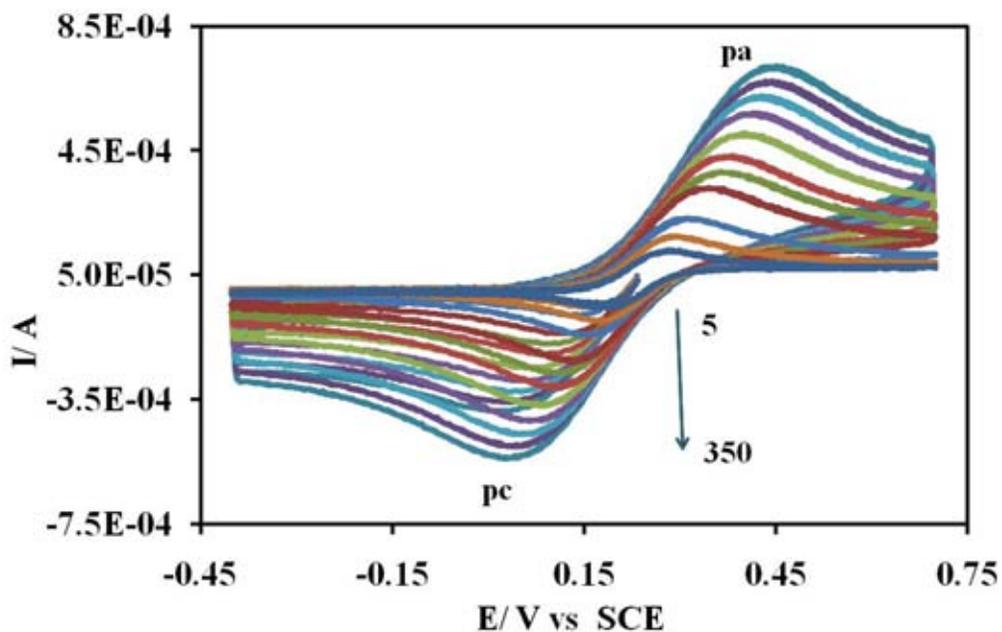
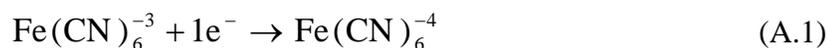


Figura.A1.1 Respuesta voltamperométrica obtenidas en el sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ 10^{-2} M, KCl 1M. correspondientes al electrodo de película F_1 a velocidades de barrido. (5-350 mV/s).

Se presenta un pico catódico de corriente negativa (I_{pc}) asociado al proceso de reducción de ferri a ferrocianuro, al invertir la dirección de barrido presenta un pico anódico de corriente positiva (I_{pa}) correspondiente al proceso de oxidación de ferro a ferricianuro. Se observa que conforme aumenta la velocidad de barrido la corriente de pico tanto catódica (I_{pc}) como anódica (I_{pa}) aumentan, mientras que los potenciales correspondientes se desplazan. Esta es una respuesta voltamperométrica típica del par redox Ferro/Ferricianuro correspondiente a la transferencia de carga de este sistema, como se describe en la reacción A.1



Las respuestas de la figura A1.1 son muy similares a las que se reportan para un electrodo conductor, como es el platino [147]. Lo que indica procesos controlados por difusión; para estos casos, dicho comportamiento está descrito por la ecuación de Randles y Sevcik [132]

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^* D^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{A.2})$$

En donde I_p es la corriente de pico, n es el número de electrones intercambiados, C_o^* es la concentración de la especie electroactiva, D es el coeficiente de difusión de las especies electroactivas, v es la velocidad de barrido. Esta ecuación indica una relación lineal entre la corriente de pico y la raíz cuadrada velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Dicha relación, tanto para las corrientes de pico anódicas como para catódicas; se muestra en la figura A1.2, Se observa que en todas las respuestas presentan una relación lineal como lo describe la ecuación A1.2, en todo el intervalo de velocidades de barrido aplicadas.

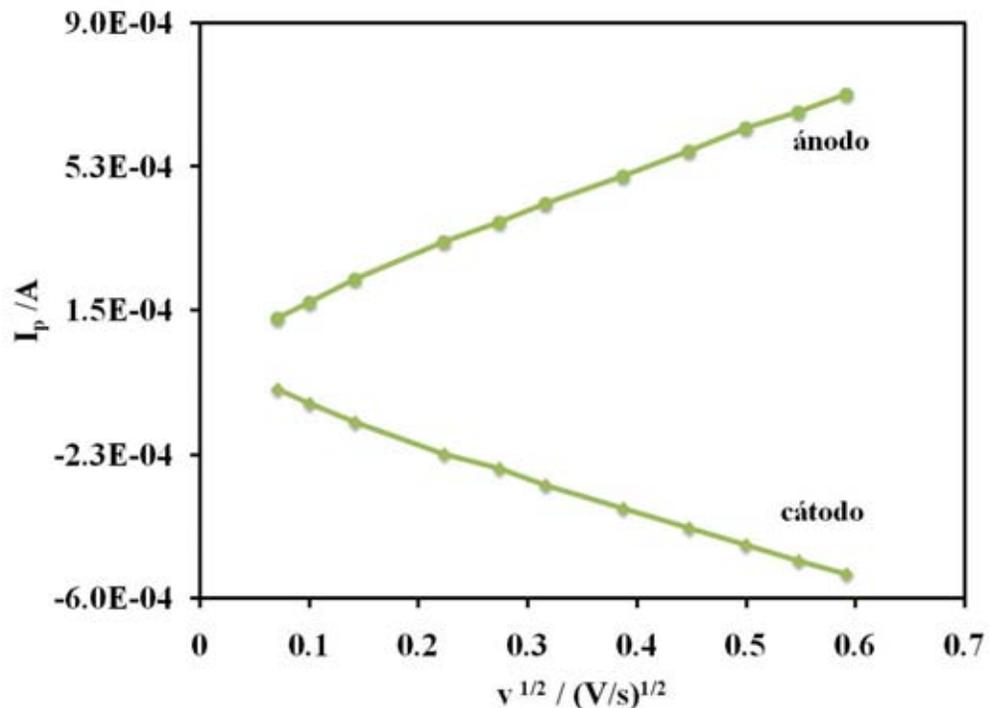


Figura.A1.2 Funciones voltamperométricas correspondientes a la corriente (I_p) de pico anódico vs. $v^{1/2}$ del electrodo F_1 .

Por otra parte con el fin de conocer la reversibilidad del sistema se evaluó partir de la relación de las velocidades de barrido y los potenciales de pico (E_p) presentadas en la tabla A1.1. En donde se observa que la ΔE_p es mayor que 59mV e incrementa conforme la velocidad de barrido aumenta, dichos comportamientos son para sistemas cuasireversibles [132], en donde a velocidades de barrido bajas su comportamiento es de un sistema reversible y a velocidades grandes es de un sistema irreversible.

Tabla A1. 1 Relación de las velocidades de barrido y potenciales de pico de la figura A.1

velocidad de barrido / mV/s	Ep cátodo / V	Ep ánodo / V	Ep ánodo / Ep cátodo
5	0.18	0.29	0.11
10	0.18	0.30	0.13
20	0.16	0.32	0.17
50	0.14	0.35	0.21
75	0.12	0.36	0.25
100	0.11	0.38	0.28
150	0.09	0.40	0.31
200	0.08	0.41	0.34
250	0.06	0.43	0.37
300	0.04	0.44	0.40
350	0.03	0.45	0.42

Considerando los resultados de la figuras A1.1y A1.2, se puede considerar a las películas de negro de carbón como material de electrodo ya que no presentan otro tipo de procesos diferentes a los esperados para el par redox ferro-ferricianuro (sin interferencia de impurezas).

ANEXO 2

Control de tamaño de partícula de paladio del electrodo F2 mediante electrodepósitos.

Mediante la técnica de cronoamperometría e imponiendo diferentes potenciales de depósito se puede controlar el tamaño de la partícula de paladio. El tamaño de partícula es importante para sus aplicaciones dado que la superficie de reacción aumenta cuando disminuye el tamaño de partícula. Se realizó mediante micrografías de fuerza atómica (AFM) una comparación de dos depósitos a potenciales de -0.115 y 0.08 V vs SCE en una solución de PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M y $\text{pH} = 2.4$, los cuales se encuentran en el intervalo de potencial de depósito de paladio (ver capítulo 3). La figura A2.1 muestra la respuesta voltamperométrica en donde se ubican los potenciales propuestos para esta comparación.

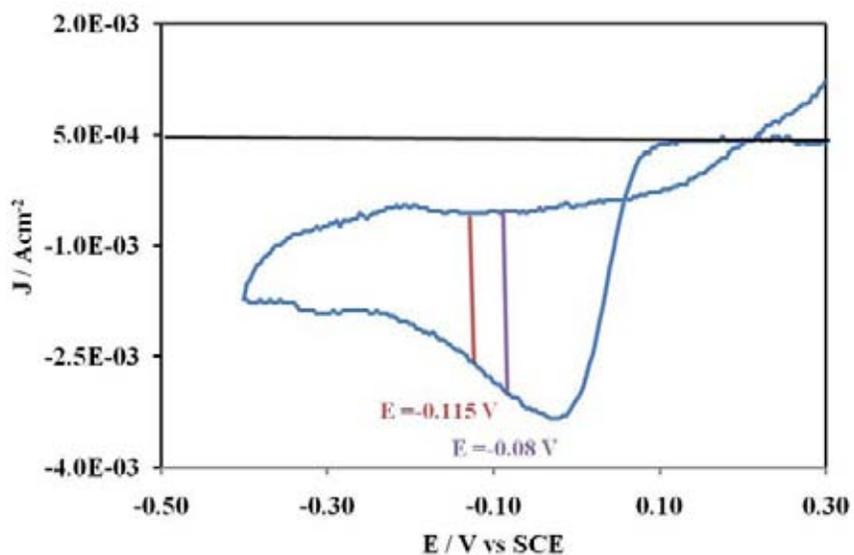


Figura.A2.1 Respuesta voltamperométrica obtenidas en el sistema PdCl_2 10^{-2} M / NH_4Cl 1 M y $\text{pH} = 2.4$, correspondientes al electrodo de película F2.

La figura A.2 presenta las microscopías AFM de un depósito de paladio con un potencial de -0.115 (a y b) y -0.08 (c y d). La figura a y c corresponden una microscopía 2D indicando la altura de las partículas en la superficie. La figura b y d corresponden aun imagen tridimensional de la microscopía. Se observa en todas las figuras las características morfológicas de la superficie, en donde las formas tanto del carbón vítreo, la película de carbón y las partículas de paladio. En la tabla A2.1 muestran el ancho y la altura de las partículas de paladio depósitas sobre la película de negro de carbón, en donde se observan a potenciales de depósito de -0.08 presentan magnitudes de ancho y de altura menores que el potencial de -0.115 . Lo cual nos indica que si es posible controlar el tamaño de la partícula mediante el potencial aplicado.

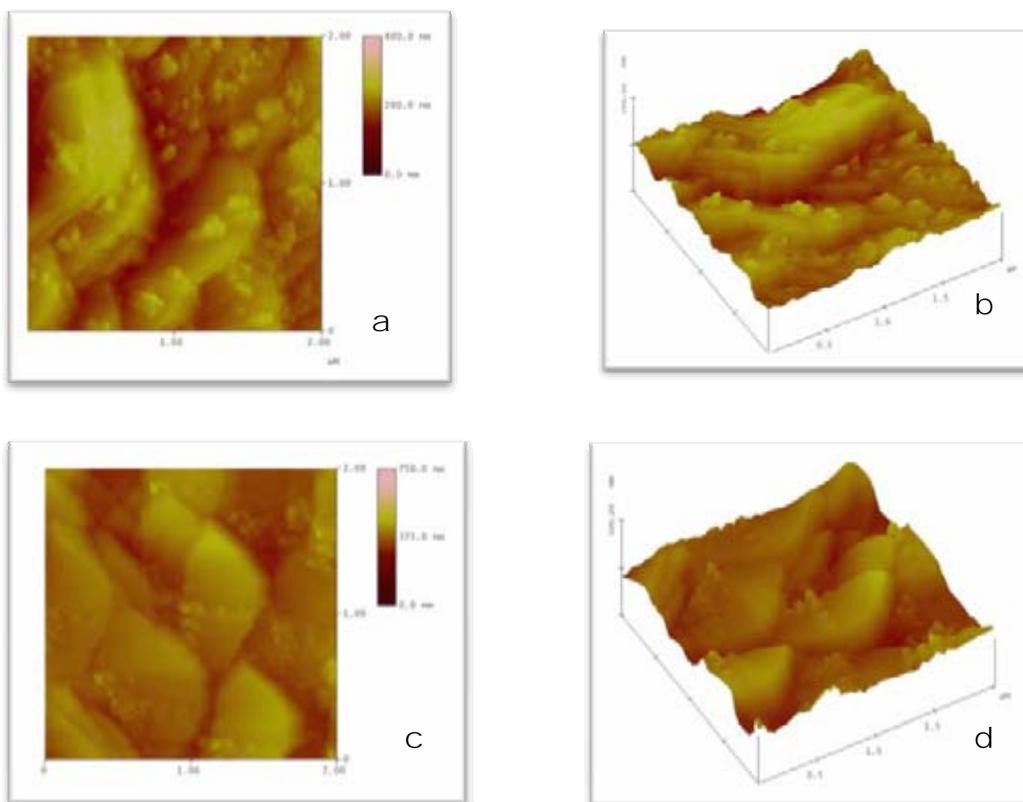


Figura.A2.2 Microscopías de AFM del electrodo F2 al impotener diferentes potencial de depósito. a y b) $E=-0.115$ V; c y d) $E=-0.08$ V vs SCE.

Tabla A2. 1 Relación del potencial aplicado en el depósito de paladio y el tamaño de partícula

Potencial de electrdepósito de paladio /-V vs SCE	Altura de partícula promedio / nm	Ancho de la partícula promedio / nm
0.115	30	148
0.08	28	70.6

Referencias

1. Active Carbon Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, Fritz Stoeckli, Marcel Dekker, Inc. 1988 ISBN:0824778421
2. Iijima S. Nature Vol 354, (1991)56-58.
3. Y. Zhao, Y.-H. Kim, A.C. Dillon, M.J. Heben, S.B. Zhang, Annual American Physical Society meeting March 2006. (2005) 2125.
4. A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386 (1997) 377.
5. A.C. Dillon, T. Gennet, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben, DOE Hydrogen Program, Progress Report., (1999) .
6. X. Chen, U. Detlaff-Weglikowska, M. Haluska, M. Hulman, S. Roth, M. Hirscher, M. Becher, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 706, (2002), 295.
7. Ye Y, Ahn CC, Witham C, Fultz B, Liu J, Rinzler AG, Colbert D, Smith KA, Smalley RE. Appl Phys Lett Vol. 74 , Núm 16, (1999) 2307–2309.
8. C. Liu, Y.Y. Fan, M. Liu, H.T. Cong, H.M. Cheng, M. Dresselhaus, Science Vol. 286 (1999) 1127.
9. C. Liu, Q.H. Yang, Y. Tong, H.T. Cong, H.M. Cheng, Appl. Phys. Lett. Vol. 80 (2002) 2389.
10. Hirscher M, Becher M, Quintel A, Skakalova V, Choi YM, Roth S, Stepanek I, Bernier P, Leonhardt A, Fink J. Hydrogen desorption measurements on carbon nanotubes and graphite. In: Extended abstracts, Eurocarbon 2000. Berlin (German): German Carbon Group (DKG), (2000), 91–92.
11. Darkrim FL, Levesque D. J Phys Chem B Vol. 104 (2000), 6773.
12. Wang Q, Johnson JK. J Chem Phys Vol. 110, (1999), 557.
13. Yin YF, Mays T, McEnaney B. Langmuir Vol. 103, (2000) 10521.
14. M.R. Smith, E.W. Bittner, W. Shi, J.K. Johnson, B.C. Bockrath, J. Phys. Chem. B Vol. 107, (2003), 3752.
15. C. Liu, Q.H. Yang, Y. Tong, H. T. Cong, H. M. Cheng. Applied physics letters vol 80 num. 13, (2002), 2389-2391.
16. -D. Luxembourg, G. Flamant, A. Guillot, D. Laplaze. Materials science and engineering B108, (2004), 114- 119.
17. A.C. Dillon, T. Gennet, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M. Heben, DOE Hydrogen Program Progress Report., (2000)
18. M.Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Detlaff-Weglikowska, A. Quintel, G.S. Duesberg, Y.M. Coi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier, Appl. Phys. A Vol. 72, (2001), 129.
19. B.K. Pradhan, A. Harutyunyan, D. Stojkovic, P. Zhang, M.W. Cole, V. Crespi, H. Goto, J. Fujiwara, P.C. Eklund, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 706, (2002), 331.
20. P. Chen, X. Wu, J. Lin, K.L. Tan, Science 285 (1999) 91.
21. W13Yang RT. Carbon Vol. 38 (2000), 623–626.
22. Zhu HW, Ci LJ, Chen A, Mao ZQ, Xu CL, Xiao X, Wei BQ, Liang J, Wu DH. : Hydrogen Energy Progress XIII, proceedings of the 13th World hydrogen energy conference, Beijing (China): International Association for Hydrogen Energy, (2000), 560–564.
23. M. Ritschel, M. Uhlemann, O. Gutfleisch, A. Leonhardt, A. Graff, C. Taschner, J. Fink, Appl. Phys. Lett. Vol. 80, (2002), 2985.
24. Browning DJ, Gerrard ML, Lakeman JB, Mellor IM, Mor-timer RJ, Turpin MC. Hydrogen Energy Progress XIII, proceedings of the 13th World hydrogen energy conference, Beijing (China): International Association for Hydrogen Energy, (2000), 554–559.
25. Chambers A, Park C, Baker RTK, Rodriguez NM. J Phys Chem B Vol. 102 , (1998) 4253-4256.

26. Gupta BK, Awasthi K, Srivastava ON.. In: Hydrogen Energy Progress XIII, proceedings of the 13th World hydrogen energy conference, Beijing(China): International Association for Hydrogen Energy. (2000), 487–492.
27. R. Zazharia, K. Y. Kim, A.K.M. Fazle, K. S. Nahm. Chemical Physics Letters 412, (2005), 369-375.
28. .C. Dillon, T. Gennet, J.L. Alleman, K.M. Jones, P.A. Parilla, M. Heben, DOE Hydrogen Program Progress Report., (2000)
29. .X. Yan, X Gao, Y. Li, Z. Liu, I. Wu, Y. Shen, D. Song. Chemical Physic Letters, Vol. 373, (2003), 336-341.
30. L. Schlappach, A. Zuettel, Nature Vol 414 Núm.353 (2001).
31. F. Darkim, J. Vermesse, P. Malbrunot, D. Levesque, J. Chem. Phys. Vol. 110 (1999) 4020.
32. B.C. Hathorn, B.G. Sumpter, D.W. Noid, Phys. Rev. Vol. A 64 (2001) 022903.
33. T. Heine, L. Zhechkov, G. Seifert, Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 6, (2004), 980.
34. Q.U. Wang, J.K. Johnson, J.Q. Broughton, Mol. Phys. Vol. 89, (1996), 1105.
35. G.J. Kubas, R.R. Ryan, B.N. Swanson, P.J. Vergatini, J. Wasserman, J. Am. Chem. Soc. Vol. 106, (1988), 120.
36. T. Yaldirim, J. Iniguez, s. Ciraci, Phys. Rev. Vol. 72 B (2005).153403
37. P. Dabo, H. Ménard, L. Brossard. J. Hydrogen Energy, Vol, 22, No.8, (1997), 763-770.
38. Gregory Jerkiewicz. Progress in surface science vol. 57 No.2, (1998), 137-186.
39. Electrochemical Storage of Hydrogen Using Carbon Nanotubes, Tesis Justin Wee Kiang Tan. Max Lu et al. University of Queensland, (2004).
40. Han Nim Choi, Ja-Young Lee, Young-Ku Lyu, Won-Yong Lee, Analytica Chimica Acta 565, (2006), 48–55.
41. F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia. International Journal of Hydrogen Energy 27, (2002), 193-202.
42. Hui-Wen Chen., Ren-Jang Wu, Kuo-Hung Chan, Yih-Lu Sun, Pi-Guey Su, Sensors and Actuators B 104, (2005), 80–84.
43. Shen-Ming Chen., Ji-Yan Chen, V.S. Vasantha, Electrochimica Acta 52, (2006), 455–465.
44. Zuttel, C. Nutzenadel, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger, S. Rentsch, L. Schlapbach, A. Weidenkaff, and T. Kiyobayashi, Journal. Alloys Compounds. Vol 330–332, (2002), 676 -682.
45. S. M. Lee, K. S. Park, Y. C. Choi, Y. S. Park, J. M. Bok, D. J. Bae, K. S. Nahm, Y. G. Choi, S. C. Yu, N. G. Kim, T. Frauenheim, and Y. H. Lee, Synthetic. Metals. Vol 113, Núm.3, (2000) 209-216
46. X. Qin, X. P. Gao, H. Liu, H. T. Yuan, D. Y. Yan, W. L. Gong, and D. Y. Song, Solid-State Letters Vol 3, Núm.12, (2000), 532-535
47. N. Rajalakshimi, K.S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, Electrochimica Acta Vol 45, (2000) 4511-4515
48. Gui-Ping Dai, Chang Liu, Min Liu, Mao-Zhang Wang, Hui-Ming Cheng, Carbón nanotubes, Vol 2, Núm.5, (2002), 503-506
49. G. P. Dai, M. Liu, D. M. Chen, P. X. Hou, T. Yu, and H. M. Cheng, Solid-State Letters. Vol 5, (2002), E13
50. S. Claye, J. E. Fischer, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley, Journal Electrochemical Society Vol 147, (2000), 2845
51. E.Frackowiak, S.Delpeux, K. Jurewicz, KSzostak, D.Cazorla-Amoros, F.Beguín, Physics Letters, Vol 361, (2002), 35-41
52. B.K. Gupta, O.N. Srivastava, Int. J. Hydrogen Energy Vol. 26, (2001), 857.
53. Nutzenadel C, Zuttel A, Chartouni D, Schlapbach L. Electrochem Solid-State Lett Vol 2, Núm. 1 (1999), 30–35.
54. K. Jurewicz, E. Frackowiak, F. B´eguín, Electrochem. Solid-State Lett. Vol. 4, (2001), A27.

55. X. Qin, X.P. Gao, H. Liu, H.T. Yuan, D.Y. Yan, W.L. Gong, D.Y. Song, *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol 3, (2000), 532.
56. S.M. Lee, K.S. Park, Y.C. Choi, Y.S. Park, J.M. Bok, D.J. Bae, K.S. Nahm, Y.G. Choi, S.Ch. Yu, N. Kim, T. Frauenheim, Y.H. Lee, *Synth. Met.* Vol. 113, (2000), 209.
57. N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan, A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, *Electrochim. Acta* Vol. 45, (2000), 4511.
58. H.S. Youn, H. Ryu, T.H. Cho, W.K. Choi, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol 54, (2002), 937.
59. X.P. Gao, Y. Lan, G.L. Pan, F. Wu, J.Q. Qu, D.Y. Song, P.W. Shen, *Electrochem. Solid-State Lett.* Vol. 4, (2001), A173.
60. X. Yan, X. Gao, Y. Li, Z. Liu, F. Wu, Y. Shen, D. Song, *Chem. Phys. Lett.* 372, (2003), 336.
61. Angela D. Lueking, Ralph T. Yang, Nelly M. Rodrigue, R. Terry K. Baker. *Langmuir* Vol. 20, (2004), 714-721
62. X. Chen, Y. Zhang, X.P. Gao, G.L. Pan, X.Y. Jiang, J.Q. Qu, F. Wu, Yan, D.Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 29, (2004), 743.
63. José Felipe Izquierdo. *Cinética de las reacciones Químicas*. Editorial Universidad de Barcelona, (2004).
64. Herbert A. Laitinen, Walter E. Harris, *Análisis químico: texto avanzado y de referencia*, Reverté (1982)
65. Eduardo J. Bottani, *Química General*, Universidad Nac. Del Litoral, 2da Ed. (2005)
66. R. Ströbel, J. Garche, P. T. Moseley, L. Jörissen, G. Wolf. *Journal of Power Sources* 159, (2006), 781-801.
67. Adriana N. Correia, Sergio A. S. Machado, Luis A. Avaca. *Electrochemistry communications* vol 1 No 12, (1999), 600-604.
68. Flis-Kabulska, T. Zakroczymski, J. Flis. *Electrochimica Acta* 52 No.24, (2007), 7148-7157.
69. Gesari S.B, Pronsato M.E., Juan A. Congreso iberoamericano de hidrógeno y Fuentes Sustentables de energía. Hyfusen. Misiones Argentina, (2007).
70. R.F. Cracknell, *Mol. Phys.* Vol. 100 (2002) 2079.
71. T. Lu, E.M. Goldfield, S.K. Grey, *J. Phys. Chem.* Vol. B 107, (2003), 12989.
72. P. Piseri, E. Barborini, M. Marino, P. Milani, C. Lenardi, L. Zoppi, L. Colombo, *J. Phys. Chem.* Vol. B 108 (2004) 5157.
73. J.S. Arellano, L.M. Molina, A. Rubio, J.A. Alonso, *J. Chem. Phys.* Vol.112, (2000), 8114.
74. Y. Okamoto, Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem.* Vol. B 105 (2001) 3470.
75. F. Tran, J. Weber, T.A. Wesolowski, F. Cheikh, Y. Ellinger, F. Pauzat, *J. Phys. Chem.* Vol. 106, (2002), 8689.
76. O. Hübner, A. Glöss, M. Fichtner, W.J. Klopffer, *Phys. Chem.* Vol. A 108, (2004), 3019.
77. W.Q. Deng, X. Xu, W.A. Godard, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 92, (2004), 1666193.
78. Fan YY, Liao B, Liu M, Wei YL, Lu MQ, Cheng HM. *Carbon* Vol. 37, (1999)1649-1652.
79. H- M Cheng, Q-H Yang, C. Liu. *Carbón* 39, (2001), 1447- 1454.
80. X.B. Wu, P. Chen, J. Lin, K.L. Tan, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 25 (1999) 261.
81. R. Zazharia, K. Y. Kim, A.K.M. Fazle, K. S. Nahm. *Chemical Physics Letters* 412, (2005), 369-375.
82. Shi-Chun Mu, Hao-Lin Tang, S-h Qian, Mu Pan, R-z Yuan. *Carbón* 44, (2006), 762-767.
83. F.E. Pinkerton, B.G. Wicke, C.H. Olk, G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, M.S. Meyer, J.F. Herbst, *J. Phys. Chem. B* Vol. 104 (2000), 9460.
84. C.C. Ahn, Y. Ye, B.V. Ratnakumar, C. Witham, R.C. Bowman Jr., B. Fultz, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 73, (1998), 3378.
85. E. Poirier, R. Chahin, T.K. Bose, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol. 26 (2001) 831.
86. M.A. de la Casa-Lillo, F. Lamari-Darkrim, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, *J. Phys. Chem. B* vo 106 (2002), 10930.

87. J.Y. Hwang, S.H. Lee, K.S. Sim, J.W. Kim, *Synth. Met.* Vol. 126, (2002), 81.
88. B.K. Gupta, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydrogen Energy* Vol 26, (2001), 857.
89. Zhongliang Shi, Shanqiang Wu and Jerzy A Szpunar, *Nanotechnology* 17, (2006), 2161–2166.
90. S. Fletcher, C. S. Halhday, D. Gates. M. Westcott. T. Levin and G. Nelson. *J. Electroanal. Chem.* 159, (1983), 264.
91. Czerwinsky, I. Kiersztyn, M. Grdén. J. Czapla. *Journal of electroanalytical chemistry* 471, (1999), 190-195
92. Zurowski, M. Łukaszewski, A. Czerwinski, *Electrochimica Acta* 51, (2006), 3112–3117.
93. H Zhang *Physica B* 352, (2004), 66–72.
94. X. Chen. *International Journal of Hydrogen Energy* 29, (2004), 743– 748.
95. N Watari, S Ohnishi y Y Ishii, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, (2000), 6799–6823.
96. P. Bruzzoni, R.M. Carranza y J.R. Collet Lacoste, Trabajo en extenso, Jornadas SAM – CONAMET - AAS 2001. Buenos Aires, Argentina, (2001).
97. P. Zoltowski *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600, (2007), 54–62.
98. Chengguo Hu, Shuai Yuan, Shengshui Hu, *Electrochimica Acta* 51, (2006), 3013–3021.
99. J.M. Skowronski, P. Scharff, N. Pfander, S. Cui, *Adv. Mater.* Vol. 15 Núm. 1, (2003), 55
100. Rafael Bolivar L, Ivan Uribe P, *Revista colombiana de tecnologías de avanzada* Vol. 1, Núm. 5 (2005) 1692
101. J. Teon Hwanh, S. Ho Lee, K. Sung Sim. *Synthetic Metals* Vol. 126 (2002) 81-85.
102. Deyang Qu, *Journal of Power Sources* Vol. 179, (2008), 310-316.
103. Meng Zhang, Yonggai Hou, Goujin Yan, *Journal Materials Sci.* Vol. 43, (2008), 1376-1381.
104. L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci. *Diamond and Related Materials* 13 (2004) 1301–1305
105. F.D. McDaniel, O.W. Holland, F.U. Naab, L.J. Mitchell, M. Dhoubhadel, J.L. Duggan. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 249 (2006) 330–334
106. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M.C. Horrillo, W.K. Maser, A.M. Benito, R. Navarro, E.P. Urriolabeitia, M.T. Martinez, J. Gutierrez. *Synthetic Metals* 148 (2005) 15–19
107. Pi-Guey Su, Yi-Lu Sun, Chu-Chieh Lin, *Sensors and Actuators B* 115, (2006), 338–343.
108. Renata Włodarczyk, Aneta Kolary-Zurowska, Roberto Marassi, Malgorzata Chojak, Pawel J. Kulesza, *Electrochimica Acta* 52, (2007), 3958–3964.
109. K. Kinoshita: *Carbon, Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons, New York, (2003).
110. J. Paul Chen, L.L. Lim, *Chemosphere* 49, (2002), 363–370.
111. R. Pattabiraman, *Applied Catalysis A: General* 153, (1997), 9-20.
112. Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, Jianguo Chen, *Chemical Physics* 330, (2006), 495–500.
113. R. Wojcieszak, M. Zieliński, S. Monteverdi, M.M. Bettahar, *J. Colloid and Interface Science* 299, (2006), 238–248.
114. Jun Wang, Jennifer A. Nelson, William B. White, Peter C. Eklund, James H. Adair. *Materials Letters* 60, (2006), 3573–3576.
115. O.P. Yadav, A. Palmqvist, N. Cruise, K. Holmberg. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 221, (2003), 131-134.
116. Azusa Kameo, Tomokazu Yoshimura, Kunio Esumi, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 215, (2003), 181-189.
117. R. E. Johnsen, 2A. M. Molenbroek y K. Stahl. *J. Appl. Cryst.* 39, (2006), 519-526.
118. Sergio Rojas, Francisco J. García-García, Sven Järas, María V. Martínez-Huerta, José Luis García Fierro, Magali Boutonnet, *Applied Catalysis A, General* 285, (2005), 24–35.
119. R. M. Smith and A. E. Martell, *Critical Stability Constants*. Vol. 3. Plenum Press. New York, (1995).

120. A Rojas and I. González, *Anal. Chim. Acta* 187, (1986), 297.
121. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez. J. G. Ibáñez y I. González. *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991), 365.
122. G. Trejo, A. Rojas, T. Ramírez. *Diagramas de zonas de predominio aplicado al análisis químico.* UAM- I, 1993, ISBN 970-620-260-9.
123. Rojas Hernandez. Tesis Doctoral, UAM-I, 1995.
124. R.G. Barradas, F.C. Benson and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 80, (1977), 305-313.
125. Gmini Gunawardena, Graham Hills, Irene Montenegro y Benjamin Scharifker. *J. Electroanal. Chem.* 138, (1982), 225-239.
126. M. Miranda-Hernandez, M. Palomar-Pardavé, I. Gonzalez. *J. Electroanal. Chem.* 443, (1998), 81-93.
127. M. Miranda-Hernandez, I. Gonzalez. *Electrochim Acta.* Vol 42 No 15, (1997), 2295-2303.
128. R. G. Barradas. R. G. Benson and S. Fletcher, *J. Electroanal. Chem.* 85, (1977), 57.
129. García I, Arce E. M, Miranda-Hernandez M, e González I, *Memorias en extenso del XVI Congreso de de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.* ISBN 970-18-6479-4, (2001).
130. Escamilla C, García I, Miranda-Hernandez M ,González I, Palomar-Pardavé M. y Arce E.M, *Memorias en extenso del XVI Congreso de de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.* ISBN 970-18-6479-4, (2001).
131. Escamilla C., M. Miranda-Hernández, I. González, Arce E.;, *Memorias en extenso del XVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica* ISBN 970-9911-00-7, (2002).
132. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Chap. 9, Ellis Horwood, Chichester, (1985).
133. M. Miranda-Hernández, Tesis de Doctorado, UAM-I, México, D.F. (1999).
134. M. Miranda-Hernández, M. Palomar-Pardavé, N. Batina y I. González. *J. Electroanal. Chem.* 443, (1998), 81.
135. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, N. Batina y I. González. *Surf. Sci.* 399, (1998), 80.
136. M. Palomar-Pardavé, I. González, Ana B. Soto, E. M. Arce, *J. Electroanal. Chem* 443, (1998), 125-136.
137. M. Miranda-Hernández e I. González. *J. Electrochem. Soc.* 151(3), (2004), C220-C228.
138. A. Ramos, M. Miranda-Hernández. I. Gonzalez. *J. Electrochem. Soc.* 148 (4), (2001), C315-C321.
139. G. Trejo, A. F. Gil and I. González, *J. Electrochem. Soc.* 142, (1995), 3404.
140. M. Palomar-Pardavé, M. T. Ramírez, I. González, A. Serruya, y B. R. Scharifker, *Electrochem. Soc.* 143, (1996), 1539.
141. Serruya, B. R. Scharifker, I. González, M. T. Oropeza y M. Palomar-Pardavé. *J. Appl. Electrochem.* 26, (1996), 45.
142. Scharifker y G Hills, *Electrochim Acta.* 28, (1983), 879.
143. Scharifker y J Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177, (1984), 146.
144. P.M. Rigano, C. Mayer, T. Chierchie, *J. Electroanal. Chem.* 248, (1988), 219-228.
145. Diane Nayelli Escobar Muñoz. Tesis Licenciatura. UAEM 2005.
146. Czerwinski, I. Kiersztyn, M. Grden. *J. Electroanalytical chem* 492, (2000), 128-136.
147. R. Kotz, M. Carlen *Principles, Electrochim. Acta*, 45, (1999), 2483.

Publicaciones

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto han sido expuestos en diferentes foros tanto nacionales como internacionales y hasta el momento han dado origen a dos memorias en extenso en congresos nacionales y un artículo publicado en revista internacional.

Artículos publicados en revistas con arbitraje internacional.

- *Palladium electrodeposition on carbon paste electrodes: early stages of nucleation and growth. In Theoretical and Experimental Advances in Electrodeposition*, Diane Nayelli Escobar-Muñoz, A. K. Cuentas- Gallegos, M. Miranda-Hernández. (2007) pp. 480-505 Reserch Signpost 37/661 (2), Fort P. O. Trivandrum-695 023, Kerala, India (in press)

Participación en congresos nacionales.

- *Efecto del tipo de sustrato en el proceso de electrocristalización de paladio.* Escobar Muñoz D. N; Miranda-Hernández M. XXII Congreso de la sociedad Mexicana de electroquímica. Pachuca, Hidalgo. 27 Mayo - 1 de junio, 2007.
- *Estudio de electrodeposición de paladio sobre electrodos de pasta y película de negro de carbón.* Escobar Muñoz D. N; Miranda-Hernández M. XXII Congreso de la sociedad Mexicana de electroquímica. Pachuca, Hidalgo. 27 Mayo - 1 de junio, 2007
- *Study of palladium electrodeposition on carbon paste electrodes for use in hydrogen storage.* Escobar Muñoz D. N; Miranda-Hernández M. VI Congreso de Estudiantes, CIE, UNAM. Temixco, Morelos. 29 Mayo – 1 junio 2007

Participación en congresos internacionales.

- *Study of palladium electrodeposition on carbon paste electrodes for use in hydrogen storage.* Diane Nayelli Escobar-Muñoz, Margarita Miranda Hernández, Karina Cuentas Gallegos, C. Menchaca, MaryCruz Resendiz. Fourth San Luis Symposium Cuernavaca, Morelos, México. Abril 14-23.

Memorias en Extenso en congresos Nacionales

- **Escobar Muñoz D. N;** *Miranda-Hernandez* Efecto del tipo de sustrato en el proceso de electrocristalización de paladio. *Memoria del XXII Congreso de la sociedad Mexicana de electroquímica, 2007, ISBN en trámite.*
- **Escobar Muñoz D. N;** *Miranda-Hernandez M.* Estudio de electrodeposición de paladio sobre electrodos de pasta y película de negro de carbón. *Memoria del XXII Congreso de la sociedad Mexicana de electroquímica, 2007, ISBN en trámite*