



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**Síntesis, Caracterización y Aplicación de Materiales
Electrocatalíticos M_xO_y basados en Ir y Ru como Ánodo en
Electrolizadores Tipo ESP (Electrolito Sólido Polimérico)**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA

ENERGÍA – SOLAR FOTOTÉRMICA

P R E S E N T A:

Ing. LIZBETH MORALES SALAS

TUTOR:

DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

2007





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Rincón González Marina Elizabeth

Secretario: Dr. Fernández Madrigal Arturo

Vocal: Dr. Alonso Nuñez Gabriel

1^{er}. Suplente: Dr. Arriaga Hurtado Luis Gerardo

2^{do}. Suplente: Dra. Cuentas Gallegos Ana Karina

rgía-UNAM

Temixco Morelos

Cen
tro
de
Inve
stiga
ción
en
Ene

TUTOR DE TESIS

DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO

FIRMA

A mí tan pequeñita princesa que me da alegría.

Al padre de mí pequeñita que siempre me motiva.

Y como siempre a mis padres e hermano que siempre me han apoyado.

No dejamos de jugar porque nos hayamos hecho viejos. Nos hacemos viejos porque hemos dejado de jugar (George Bernard Shaw)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo otorgado al Dr. Gerardo Arriaga Hurtado y al Dr. Arturo Fernández Madrigal por su apoyo, asesorías y colaboración en la realización de esta tesis. Al comité tutorial por sus sugerencias y atención brindada.

Al Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en Electroquímica “Cideteq” y al Centro de Investigación y materiales Avanzados “Cimav” por las facilidades otorgadas al desarrollo de este trabajo. Al Institute di Technologie Avanzate per l'energia "Nicola Giordano"ITAE”, Messina, por permitirme trabajar en sus instalaciones y sobre todo compartir sus conocimientos durante mi estancia.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios en maestría. Al personal técnico y académico de las tres instituciones anteriores por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos (as) que me hicieron reír, que me motivaron, escuchaban y hasta los que me sacaban las canas verdes agradezco por estar siempre conmigo.

Resumen

Un generador de gas Hidrógeno y Oxígeno, conocido como Electrolizador **ESP**, ha sido de gran interés debido a las ventajas que proporciona. El componente clave para su buen funcionamiento es el Ensamble Membrana Electrodo (**EME**). La membrana consiste de un Electrolito Sólido Polimérico con dos capas de un material electrocatalítico de metales activos, estas capas son los electrodos permitiendo llevar a cabo la reacción redox, electrólisis del agua. La reacción donde se lleva a cabo la evolución del Oxígeno (ánodo) se efectúa de manera más lenta debido a la complejidad del mecanismo, reduciendo la eficiencia de energía del electrocatalizador.

Para resolver el problema, se han propuesto varios materiales electrocatalíticos, como el Rutenio (Ru), combinación de Ir-Ru, Ru-Fe, Ru-Co, Ru-Ir-Ni, entre otros. El Ru tiene mejor respuesta a potenciales bajos que el Ir, sin embargo el primero no tiene un periodo largo de vida. Los óxidos de metales nobles como electrocatalizadores (IrO_2 y RuO_2) son establecidos en muchos procesos industriales en forma de ánodos dimensionalmente estables (**DSA**) [36].

La actividad electroquímica de los electrocatalizadores a base de Ir soportado en carbón se incrementa con la presencia de un segundo metal (Ru, Sn, W) u otra aleación, al igual que disminuye el costo. Sin embargo, continúa avanzando la búsqueda de materiales electrocatalíticos para reemplazar el Ir, por lo cual, la síntesis y caracterización de nuevos materiales con alta y selectiva actividad catalítica para la oxidación, siguen siendo un tema de investigación.

Muchos métodos son disponibles para la síntesis de estos materiales; sin embargo el tipo del precursor puede afectar las características del material. La preparación de los materiales electrocatalíticos térmicamente o química es un concepto interesante pues existe una amplia gama de los métodos para sintetizar tales materiales.

El desarrollo de este trabajo consistió en la búsqueda de nuevos materiales electrocatalíticos para la oxidación del lado del ánodo para su aplicación en electrolizadores **ESP**. La tesis se clasificó en

cinco capítulos de los cuales entre los dos primeros incluye los antecedentes y teoría necesaria para comprender el estudio llevado a cabo. En el capítulo 3 se escribió el desarrollo experimental que se efectuó y la explicación en que consiste la metodología de cada uno. En el capítulo 4 se menciona el análisis de los resultados obtenidos y finalmente en el capítulo 5 las conclusiones generales de los resultados adquiridos.

Se sintetizaron 3 materiales electrocatalíticos por el método de disolución acuosa partiendo de sales de metal, en este caso sales de Ru, Ir y W para formar los óxidos ternarios, sin embargo se obtuvieron mezclas de $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-Ir}_x\text{O}_y$. Las técnicas empleadas para conocer las propiedades Físico-Químicas de los materiales fueron las siguientes: Escaneado Diferencial Calométrico **SDC**- Análisis Termogravimétrico **ATG**, Difracción de rayos-X (**DRX**), Fluorescencia de Rayos-X (**FRX**), Microscopía Electrónica de Barrido (**SEM**), Microscopía Electrónica de Transmisión (**TEM**) y el método de Brunauer – Emmett-Teller (**BET**).

El análisis electroquímico consistió de la Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría Lineal, para conocer si los materiales electrocatalíticos tienen buen desempeño electrocatalítico en un medio ácido. Presentó mejor resultado la mezcla de los óxidos $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-Ir}_x\text{O}_y$.

Contenido

1	Antecedentes	
1.1	Principio de la electrólisis del agua	1
1.2	Electrolizador ESP	3
1.2.1	Ensamble Membrana Electrodo (EME)	5
	Membrana Electrolítica Sólida Polimérica (ESP)	6
	Electrodos	8
1.3	Óxidos de metales Nobles en electrolizadores ESP	10
2	Reacción de Evolución del Oxígeno	
2.1	Fundamentos de la reacción del electrodo	14
2.1.1	La naturaleza de la reacción del electrodo:	15
2.1.2	Aspectos cinéticos de la reacción del electrodo: Transferencia de electrones y Transporte de masa	17
2.2	Reacción de evolución del oxígeno (REO).	20
2.3	Sistema electroquímico	23
2.3.1	Media Celda	26
2.3.2	Celda Completa	27
2.4	Técnicas electroquímicas	29
2.4.1	Polarización en Estado Estable	29
2.4.2	Voltamperometría Cíclica (VC)	30
3	Experimentación	
3.1	Síntesis de los Materiales Electrocatalíticos a base de Ir y Ru	33
3.1.1	Síntesis del precursor	33
3.1.2	Síntesis del Electrocatalizador	34
3.2	Caracterización Físico- Química de los catalizadores ($Ru_x-W_yO_z$, $Ir_x-W_yO_z$, $Ru_xIr_yO_z$)	35
3.2.1	Calometría Diferencial de Barrido SDC- Análisis Termogravimétrico ATG	35
3.2.2	Difracción de Rayos – X	36
3.2.3	Fluorescencia de rayos – X (XRF)	37

3.2.4	Microscopia electrónica de barrido con Microanálisis Elemental: SEM – EDAX	38
3.2.5	Microscopia electrónica de Transmisión (TEM).	38
3.2.6	Método de Brunauer – Emmett – Teller (BET).	39
3.3	Caracterización Electroquímica en Media Celda	41
3.3.1	Preparación de electrodos	41
3.3.2	Montaje del sistema experimental y Caracterización del Electrodo mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Lineal	42
3.4	Caracterización electroquímica en Celda Completa	44
3.4.1	Desarrollo del Ensamble Membrana Electrodo (EME)	45
3.4.2	Montaje y Caracterización del Electrolizador mediante la técnica de Curvas potenciodinámicas E vs I.	46
4	Discusión de Resultados	
4.1	Caracterización Físico –Química de los electrocatalizadores: $Ru_xO_y-W_zO_r$, $Ir_xO_y-W_zO_r$, $Ir_xO_y-Ru_zO_w$	49
4.1.1	Polvo electrocatalítico: $Ir_xO_y-Ru_zO_w$	49
4.1.2	Polvo electrocatalítico: $Ru_xO_y-W_zO_r$,	54
4.1.3	Polvo electrocatalítico: $Ir_xO_y-W_zO_r$,	58
4.2	Área específica y porosidad de los electrocatalizadores	62
4.3	Corriente-potencial en el electrolito ácido.	64
4.4	Corriente-potencial en una celda completa (electrolizador ESP).	68
5	Conclusiones Generales	73
	Referencias	75
	Anexos	81

1 Antecedentes

Introducción

Este capítulo ha sido escrito con intención de proporcionar información necesaria para el entendimiento del objetivo de este trabajo de Tesis, así como el porqué el tema de investigación. Se presenta el principio de la electrólisis del agua H_2O , y los componentes principales para llevarla a cabo por medio de un electrolito sólido polimérico (ESP), los materiales electrocatalíticos utilizados como electrodos en ambas reacciones y finalmente se presenta una discusión general de su uso en la evolución del oxígeno en electrolizadores ESP.

1.1 Principio de la electrólisis del agua

La electrólisis es el proceso de descomposición de una sustancia por medio de la electricidad. La palabra electrólisis significa "destrucción por la electricidad". La separación del H_2O en gas Oxígeno (O_2) y en Hidrógeno (H_2) al suministrar electricidad fue el primer proceso electrolítico en investigarse. En 1800 Nicholson y Carlisle llevaron a cabo el experimento después de descubrir la pila de Volta, el primer suministro de potencia electroquímica [1]. Ambos gases desempeñan un papel importante en la industria actualmente. Por ejemplo el Hidrógeno, recientemente ha adquirido un valor como combustible y juega un papel determinante en el futuro energético mundial. Sin embargo, la producción de Hidrógeno por medio de la electrólisis del H_2O en la industria inició hasta el siglo 20 [2]. Muchos métodos son usados hoy en día para la producción de Hidrógeno (reformación, electrólisis, oxidación parcial, fotosíntesis, ciclos termoquímicos, biomasa, etc.).

El Hidrógeno obtenido por electrólisis del agua es muy puro pero también es muy caro debido al importante gasto eléctrico que comporta. Éste se efectúa en una celda electrolítica, que es un sistema electroquímico generador de sustancias, por la acción de un flujo de electrones suministrado por una fuente de voltaje externa. Figura 1.1

Estas celdas están compuestas por dos electrodos (cátodo y ánodo), que son los encargados de suministrar la energía eléctrica, y un electrolito (los más comunes son ácidos (H_2SO_4), bases (NaOH), y sales (NaCl)), y estos son los que favorecen el movimiento eléctrico de los electrones en el seno del recipiente de la reacción.

La conducción electrolítica se da en ambientes donde al paso de una corriente eléctrica sobre sales fundidas y/o por soluciones acuosas que generan el movimiento de los iones; es decir, cuando un par de electrodos en una disolución de un electrolito se conecta a una fuente de corriente continua entre ellos y, los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo y los iones negativos hacia el electrodo positivo. Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y se transforman en átomos neutros.

Hay que tener en cuenta que cuando los electrolitos son fuertes, es cuando dejan pasar fácilmente la corriente eléctrica, pero cuando no lo son la dejan pasar débilmente, esto es por contener pocos iones, es decir que no son electrolitos fuertes.

La sustancia que se encuentra dentro de la celda electrolítica, es llamada sustancia electrolizada debido al cambio que surge en ella. Cuando los electrodos están conectados a la fuente de energía y están sumergidos en una solución electrolítica los electrones se dirigen hacia el electrodo positivo. Los electrones en movimiento desplazan a otros electrones, estos a su vez adquieren nuevas posiciones empujando los electrones vecinos hacia delante y este efecto se transmite por el electrodo. El cátodo va adquiriendo electrones y por tanto se va reduciendo, mientras que en el ánodo pierde electrones a lo que decimos que se está oxidando. El electrodo se mantiene neutro ya que la velocidad de entrada de los electrones es igual a la velocidad de salida. En conclusión en una reacción Redox, un agente oxidante es aquel que cede sus electrones y un agente reductor es aquel que recibe los electrones.

Los términos cátodo (electrodo negativo) y ánodo (electrodo positivo), terminología química, es de acuerdo al tipo de reacción que tenga lugar en el electrodo, oxidación o reducción. La segunda siempre se lleva a cabo en el cátodo y la oxidación en el ánodo, esto sólo es para las reacciones de electrólisis, puesto que en una celda de combustible, la reacción de oxidación se presenta en el cátodo.

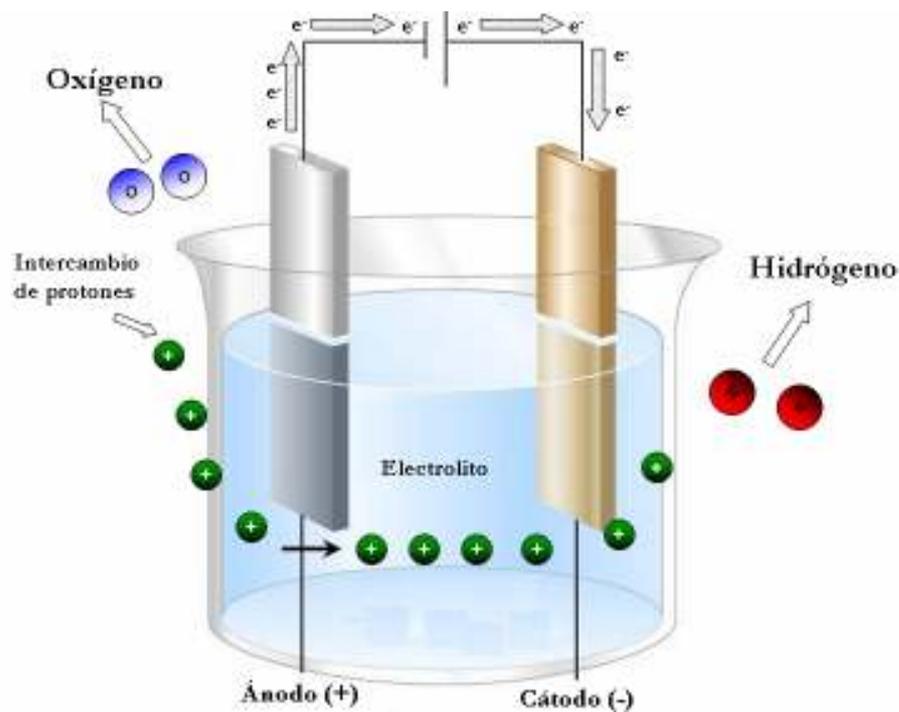


Figura 1.1 Vista esquemática de una celda electrolítica

1.2 Electrolizador ESP

Actualmente sólo existen dos tipos de generadores de Hidrógeno mediante la electrólisis del agua, llamadas celdas electrolíticas: electrolizadores alcalinos (EA) y electrolizadores de tipo sólido polimérico (ESP). El primero se utiliza más comercialmente y es fabricado por Stuart company, Hydrogen systems, Norsk Hydro Electrolyzers, entre otros. Los alcalinos, de tecnología más madura, fueron los primeros en desarrollarse debido a que es más viable controlar la corrosión y económicamente se caracteriza por su bajo costo a comparación del ESP. Hoy en día se está desarrollando más la investigación tecnológica de éste último debido a su alta pureza. Fabricantes del ESP son DuPont y algunos centros de investigación.

Los EA y los ESP se diferencian en el tipo de electrolito que utilizan. En los electrolizadores alcalinos el electrolito es una disolución acuosa de hidróxido potasio; para los ESP se tiene un polímero sólido. También existe diferencia en el tipo de membrana separadora de gases que utilizan uno y otro tipo de electrolizadores. Los electrolizadores ESP utilizan membranas tipo polimérico

que hace las veces de separador y de electrolito, participando de forma activa en el proceso de disociación de la molécula de agua. Su único propósito es generar Hidrógeno, y la cantidad que se pueda obtener dependerá de su diseño. Existen diferentes diseños de electrolizadores, tanto en lo que se refiere a la ingeniería de diseño así como sus materiales, sistema de operación, y hasta su geometría, pero aún así sus principales componentes son los mismos, lo único que varía es la ingeniería.

Un sistema electrolizador tipo **ESP** está constituido de los siguientes elementos: membrana intercambiadora de protones, electrodos impregnados con electrocatalizador, estos dos son la parte esencial del funcionamiento de la celda, y no menos importantes: los sellos, placas distribuidoras de corriente, mallas y tanques de abastecimiento de agua y almacenamiento de los gases producidos. El material utilizado para los componentes es variado, debido al elevado costo en los materiales electrocatalíticos para los electrodos, el tipo de malla que puede ser desde acero inoxidable, titanio o níquel y los colectores de corriente, que generalmente son a base de un metal poroso conductivo, el cual presiona al electrodo en un lado de la cavidad de fluido.

.En esta sección se explica el proceso de la electrólisis del agua específicamente por un Electrolito Sólido polimérico **ESP** que como se mencionó en la sección anterior es el que se encarga de la conducción iónica que hace posible la ruptura de la molécula del H_2O ; usualmente Nafion o un material similar conductor de protones. En la figura 1.2 se muestra este mismo principio. El agua es distribuida a través del ánodo, o en ambos lados de los electrodos de la membrana a una velocidad que es suficiente para efectuar la reacción de electrólisis y disipar el calor interno generado debida a la reacción electroquímica y la resistencia óhmica del ensamble Membrana Electrodo (**EME**) y la celda.

Al aplicar una diferencia de potencial, los enlaces de la molécula del agua entre el Hidrógeno y el Oxígeno, son rotos por la fuerza electromotriz y la acción catalítica del material electrocatalítico conformado por el electrodo. La membrana separa el Hidrógeno del Oxígeno. Los protones migran a través de la membrana desde el ánodo hacia el cátodo en donde junto con los electrones forman una molécula de Hidrógeno (ver figura 1.1 y 1.2).

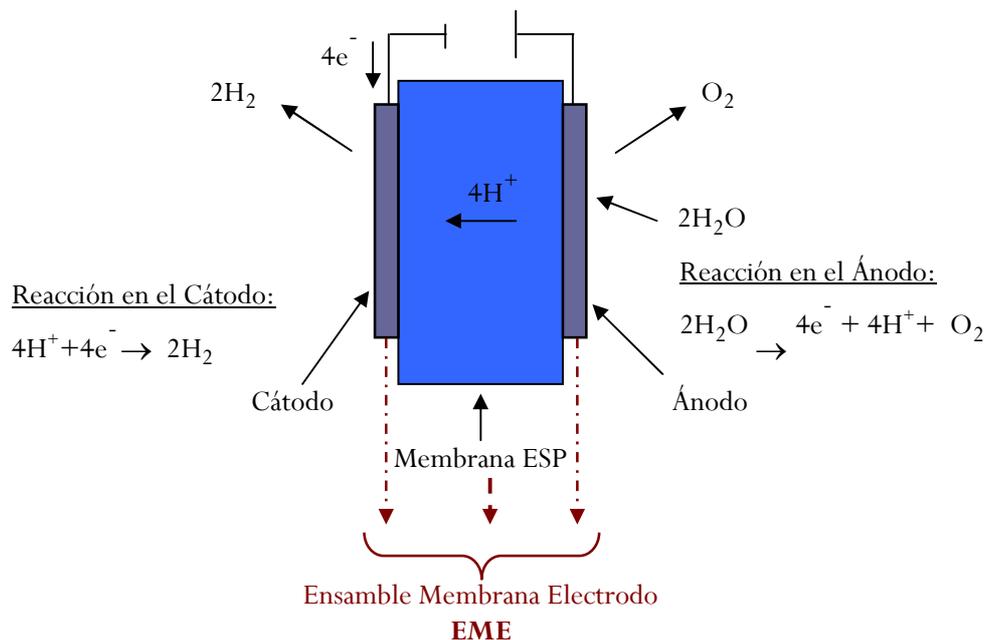


Figura 1.2 Vista esquemática de la electrólisis del H_2O y las reacciones químicas que toman lugar durante la producción del Hidrógeno.

La reacción química que se efectúa se escribe como sigue:



1.2.1 Ensamble Membrana Electrodo (EME)

El principal componente de un electrolizador ESP es el ensamble membrana electrodo (EME). El EME consiste básicamente de una membrana ESP, usualmente de Nafion® ó un material similar que sea conductor de protones, unidos a capas delgadas de un material electrocatalítico (generalmente metales nobles). En la figura 1.3, se visualiza la estructura de un EME [3]. Ésta consiste de un electrodo poroso unido a una membrana (122 y 124), contenido en tres dimensiones con partículas electrocatalíticas distribuidas (121) y poros (123).

Las partículas electrocatalíticas forman un canal conductor de electrones, la membrana ESP forma un canal conductor de protones, y los poros forman un canal para suministrar y descargar del H₂O al Hidrógeno u Oxígeno como el producto. Los tres canales están distribuidos en tres dimensiones y son presentados en tres interfaces unidas para el transporte del H₂O y del producto. Al mismo tiempo, se forma en el electrodo los protones (H⁺) y electrones (e⁻), las bases para una reacción química.

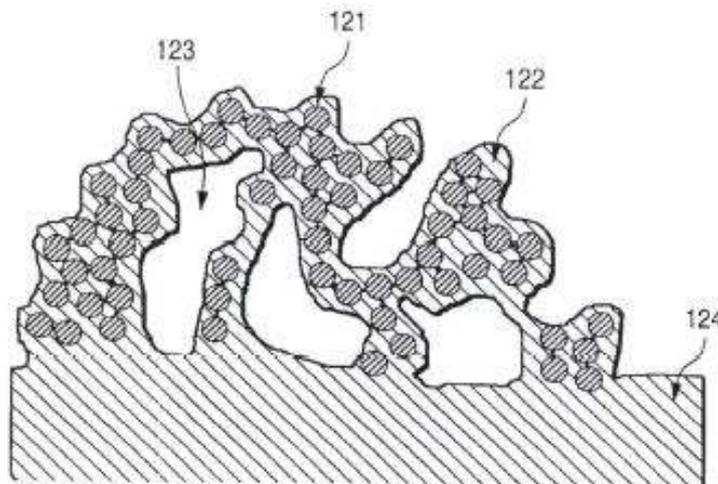


Figura 1.3 Vista Esquemática de una EME [3] mostrando la distribución de las partículas electrocatalíticas sobre la superficie de la membrana.

Membrana Electrolítica Sólida Polimérica (ESP)

Un electrolito es un conductor iónico, su función principal es conducir los iones entre el cátodo y el ánodo. La membrana ESP, también conocida como membrana de intercambio protónico (conocida por sus siglas en inglés PEM) o electrolítica sólida polimérica (ESP) es atractiva como un electrolito para celdas de combustible y electrolizadores debido a: su compatibilidad química y mecánica con los materiales que forman los electrodos, su estabilidad térmica, alta conductividad iónica, baja permeabilidad de los gases H₂ y O₂ y baja conductividad electrónica.

Este tipo de membranas han sido desarrolladas para la industria cloro-alcalina y muchos tipos de membranas están disponibles en el mercado, incluyendo el Nafion[®] (DuPont), membrana Dow (Química Dow), Flemion[®] (Asahi chemical Industry), Neosepta-F[®] (Tokuyama) y Gore-Select[®] (W. L. Gore Associates, Inc.). El Nafion fue desarrollado en 1960 por el Dr. Walter Grot en DuPont

[4], este fue el primer polímero sintético creado con propiedades iónicas, pertenece a una familia de películas reforzadas a base de un copolímero de politetrafluoroetileno (PTFE).

Su estructura molecular consiste de tres fases agrupadas con vías interconectadas dentro del polímero. Las tres regiones consisten de un grupo resistente de fluorocarbonos, algunos son microcristalinos; una región interfacial de una fracción amplia de volumen vacío conteniendo algunas cadenas colgadas, de agua, y grupos sulfato o carboxílicos e iones, no agrupados; y regiones agrupadas donde la mayoría de los iones son intercambiado y absorben el agua existente. En la figura 1.4 se muestra un modelo de la membrana PTFE [5].

Una de las variables más importantes para la determinación de las propiedades de la membrana está constituida por el peso equivalente. Éste es definido como el peso del polímero ácido seco, el cual será neutralizado con una base equivalente.

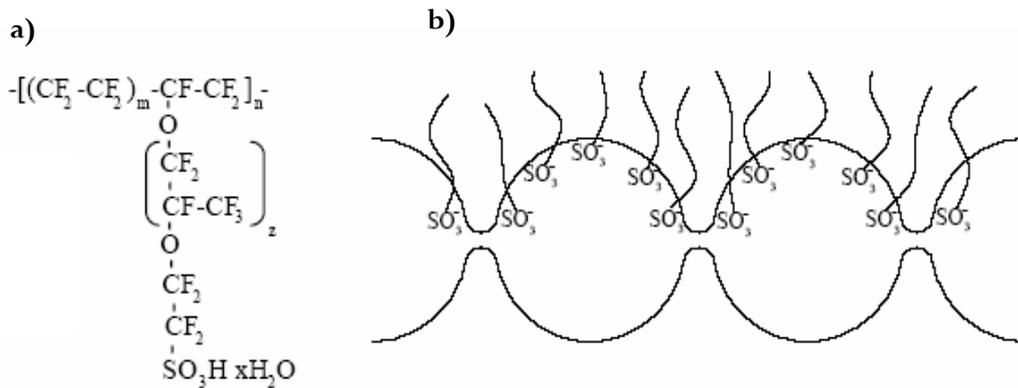


Figura 1.4 (a) Estructura de la membrana de Nafion[®] y (b) Esquema del conjunto de iones en la membrana de nafion, microestructura PTFE.

El transporte de iones y propiedades mecánicas de la membrana Nafion[®] son afectadas por el H₂O absorbida en la misma. El H₂O contenida en la membrana es definido por el número de moles del H₂O por los moles del grupo sulfónico:

$$\lambda = \frac{n_{H_2O}}{nSO_3^-} \quad 1.2$$

Electrodos

Un electrodo es un conductor utilizado para hacer contacto con una parte no metálica de un circuito, en este caso el electrolito. Un electrodo utilizado para la electrólisis del H₂O en una membrana ESP, consiste de dos partes, electrónica y iónica para transferir las cargas eléctricas que atraviesan una región interfacial (Figura 1.5). Esta región es considerada como la región de interfase trifásica entre el metal y las fases de la solución.

Se han estudiado una gran variedad de materiales para la constitución de electrodos para ser utilizados en la eliminación-transformación electroquímica de compuestos orgánicos e inorgánicos. A cada electrodo se le adiciona un electrocatalizador sobre su superficie donde está en contacto con el electrolito para incrementar la velocidad de reacción. Generalmente se utilizan los metales del grupo VIII B de la tabla periódica de los elementos para este propósito, debido a su alta actividad electrocatalítica, estabilidad y conductividad eléctrica que sustenta la respectiva reacción (oxidación de Oxígeno o bien reducción del Hidrógeno). La mayoría de las veces, se utilizan los denominados catalizadores de soporte, en los que los metales del grupo del platino catalíticamente activos son aplicados en forma muy dispersa sobre la superficie de un material de soporte conductor.

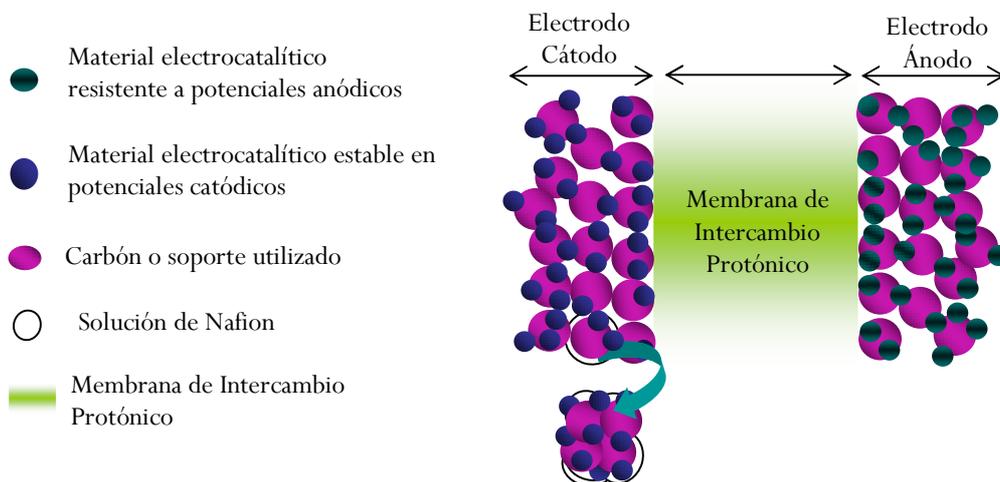


Figura 1.5. Esquema de la región de la interfase Trifásica del electrodo.

Para una buena operación en un electrolizador, es necesario diseñar electrodos con morfología y estructura adecuadas para operar eficientemente en cualquier dirección (anódico como catódico), para ambas reacciones de Hidrógeno y Oxígeno, respectivamente. Un electrodo debe contar con una interfase trifásica entre el reactante, el electrolito y el propio electrocatalizador (figura 1.5).

Se encuentra una amplia información relacionada en electrodos apropiados para cada una de las reacciones envueltas en una celda, las restricciones son expuestas de acuerdo a la reacción que se efectuará en dicho electrodo.

Varios criterios son considerados en la elección del material del electrodo. El primer criterio está asociado al rango de potencial que será aplicado al electrodo. La región del potencial que requiere para la reacción de reducción del Hidrógeno implica que muchos materiales puedan ser usados como electrocatalizadores desde que son estables y no se expongan con facilidad al proceso de corrosión. Estos pueden ser Pt, Pt-M (M: Ir, etc.) [6-15], Ni y Ni-Raney [16], M1-M2 (Mi: Pt, Co, Mo, Ni) [17]. Menos conocidos pero no menos importante, son los compuestos de tungsteno (WO_3 , WC) [16, 18-22] y compuestos del cromo (Cr_3C_2 , Cr_7C_3) [21,22]. Recientemente han sido propuestos compuestos intermetálicos del tipo Hf-M (M:Fe, Co) [23] en base a la interpretación de Jaksic [24]. Éste propuso componentes intermetálicos iniciando con el grupo de un sistema binario formado entre hypo- (Ti, Zr, Hf) e hyper-d- metales de transición (Fe, Co, Pd, Pt). Sin embargo, su uso en potenciales anódicos (oxidación del Hidrógeno) en soluciones ácidas (como los alrededores de partículas electrocatalíticas en una celda PEM), no son recomendables, con excepción de los metales nobles, tungsteno y los óxidos de cromo [16, 18-22], son altamente corrosivos. Por lo tanto, el electrodo para la reacción de reducción del Hidrógeno es restringido para los componentes del grupo de metales nobles, tungsteno o cromo.

En el caso de la reacción en la evolución de Oxígeno, el electrocatalizador debería ser intrínsecamente estable en los potenciales requeridos. En este caso, se considera que los alrededores de la partícula del electrocatalizador son ácidos, por lo tanto se requiere de metales nobles Pt, Pt-M (M:Ir, etc.) [25-27] o, más apropiados, los óxidos de los metales nobles o mezclas de ellos (IrO_2 ,

RuO₂, etc.) [13, 28-32]. Y algunos casos electrodos que contienen una mezcla de óxidos y metales preciosos [30-33].

El segundo criterio implica evaluar o establecer la actividad electrocatalítica para materiales que satisfagan el primer criterio. Algunos materiales disponen de buena actividad electrocatalítica para ambas reacciones anódica y catódica.

La evolución del Oxígeno ocurre sobre los electrodos de metales nobles (e.g. Pt, Au, Ir, Rh, Ru) en potenciales anódicos. El crecimiento del óxido es un proceso paralelo que acompaña la evolución del oxígeno en el metal, en los electrodos de los óxidos de metal. Los óxidos de metal (e.g., RuO₂, IrO₂, NiO₂) generalmente son más activos en electrocatalisis para la evolución del oxígeno que un electrodo de un metal puro. Los óxidos de Ru e Ir han mostrado ser los mejores en su actividad electrocatalítica para la evolución del Oxígeno, sin embargo son costosos.

1.3 Óxidos de metales Nobles en electrolizadores ESP

El funcionamiento de un electrolizador ESP se ha probado utilizando diferentes electrocatalizadores como ánodo y manteniendo Pt en el cátodo. Se han realizado diversos estudios de electrocatalizadores para la electrólisis de H₂O empleando la membrana ESP. Por ejemplo con mezclas de los óxidos Ir-Ta e Ir-Ru, RuO₂ y Pt investigados como electrocatalizadores para la reacción de evolución del Oxígeno e Hidrógeno. Los óxidos de Ru y Ir han mostrado ser los más activos electrocatalíticamente para la evolución del oxígeno, sin embargo son demasiados costosos.

La preparación de los materiales electrocatalíticos como el RuO_x generalmente involucra las técnicas de descomposición de RuCl₃ y Ru (NO)(NO₃) [34]. Varios tipos de materiales en el ánodo son desarrollados y reportados la cual han presentado una electroactividad alta y poco tiempo de vida en un medio ácido; como son el Ti/RuO₂ – Sb₂O₅ – SnO₂ [35], Ir_xSn_{1-x}O₂ [36] RuO_{2(x)}+Co₃O_{4(1-x)} [37] combinación de 70% IrO₂ + 30%Ta₂O₅ (fracción molar). Se ha analizado la actividad del RuO₂ con una composición de 40-50% comparada con la actividad del IrO₂ puro, y los parámetros de la

electrolisis con RuO_2 (30%)- IrO_2 (32%)- SnO_2 (38%) como ánodo en una cantidad de Pt son prácticamente similares a los parámetros de electrólisis con Ir [38].

Las propiedades de los óxidos dependen de muchos factores: la técnica de aplicación de la solución en sal, concentración de la solución, temperatura, atmósfera y duración de calentamiento.

El IrO_2 exhibe el más bajo sobrepotencial para la evolución del oxígeno en un medio ácido, sin embargo éste tiene pobre resistencia a la corrosión durante el proceso. Actualmente se busca la combinación de los óxidos de metales nobles con alta actividad electrocatalítica en base al diagrama de Volcano (sección 2.2). La limitante está en los costos de dichos materiales, por lo tanto se busca la combinación de estos materiales con otros metales que tengan alguna característica que puedan ayudar y mejorar el funcionamiento en la reacción de evolución del oxígeno en un medio ácido, así como el reducir costos. El mejoramiento del desempeño de un material electrocatalítico, dependerá mucho del precursor y síntesis del cual se inicia para el desarrollo del material electrocatalítico.

La mayoría de los electrodos estables son preparados por descomposición térmica comenzando de un metal como precursor. Muchos métodos para la síntesis de óxidos de metal son aplicados, entre ellos el de la fusión de Adams [39], Sol- Gel [40-44], poliofinas [45-46].

El IrO_2 como electrocatalizador en el ánodo ha sido preparado por aleación de NaIrCl_6 con una solución acuosa de NaOH . El resultado, después de la purificación, secado y pirolizada a 200°C es $\text{Ir}(\text{OH})_4$ [47]. Con este material se preparó una capa electrocatalítica por medio de la técnica de hot-pressing (sección 3.4.1), con una carga de 3.6 y 3 mg/cm^2 para el lado del ánodo (IrO_2) y cátodo (Pt) respectivamente. La corriente resultante en la celda fue de 1 a 3 A/cm^2 a un potencial aplicado de 1.54V y 1.74V respectivamente.

El óxido de Ir-Ta (85 % Ir) ha demostrado ser un buen electrocatalizador anódico, con densidades de corriente de 1 A/cm^2 o por debajo. Aún así, las mezclas de los óxidos de Ir-Ru (60-80 mol %Ir) resultan ser los mejores con densidades de corriente aun más altas. En términos de la reacción de la evolución del Hidrógeno, el negro de Pt hasta ahora ha sido el mejor. Combinando el Pt con RuO_2 muestra baja actividad electroquímica y conductividad eléctrica; con un resultado de 1 A/cm^2 a 90°C a un potencial aplicado de 1.59V y usando IrO_2 como ánodo con una carga de 2.4 mg/cm^2 [48].

2 Reacción de Evolución del Oxígeno

Introducción

La reacción electroquímica del Oxígeno (i.e., la producción del Oxígeno por electrolisis del H_2O) generalmente es una reacción lenta. La producción del Oxígeno por métodos electroquímicos no son aún procesos comercialmente extendidos. La ventaja del Oxígeno como un despolarizador del cátodo es ilustrado por su uso como un electrodo de aire en celdas alcalinas. El ahorro de energía se alcanza debido a que el voltaje de la celda es bajo, con un electrodo de aire, en comparación con una celda convencional donde la reacción catódica es la evolución del H_2 . Por el otro lado, el Oxígeno provee corrosión metálica donde el comportamiento como un despolarizador del cátodo acelera la velocidad de corrosión. La evolución del oxígeno ocurre en potenciales anódicos en muchos sistemas electroquímicos que utilizan una solución electrolítica acuosa.

Las tecnologías electroquímicas se basan en el estudio de las reacciones que ocurren en la superficie de un electrodo. Los aspectos cinéticos y catalíticos que ocurren al paso de una corriente, a un potencial determinado y a una velocidad controlada, permite la formación de una serie de etapas que provocan las reacciones interfaciales. Este proceso de análisis es realizado por métodos generales de la cinética química a partir de la energía potencial de la superficie del electrodo, en donde se lleva a cabo la reacción electroquímica. Por medio de parámetros cinéticos que caracterizan al sistema electroquímico se puede explicar los procesos al electrodo.

En este capítulo se explica los aspectos básicos de una reacción al electrodo, el proceso en la cual ocurre, el sistema electroquímico donde se puede desarrollar la reacción al electrodo, así mismo, algunas de las técnicas que permiten analizarla.

2.1 Fundamentos de la reacción del electrodo

La reacción de un electrodo es un proceso químico heterogéneo que relaciona la transferencia de electrones a una superficie, generalmente un metal o un semiconductor o una especie en solución (reactante), ver figura 2.1. El producto puede estar diluido en solución, en un gas, o una nueva fase sobre la superficie del electrodo. Las especies electroactivas pueden ser orgánicas o inorgánicas, neutral o cargada, una especie disuelta en solución o un solvente.

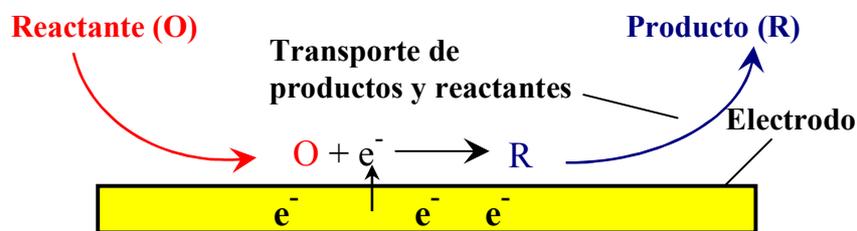


Fig. 2.1 Esquema de una reacción simple en el electrodo.

La reacción del electrodo usualmente es referida a la electrólisis. Ésta es sólo posible en una celda con ambos electrodos (ánodo y cátodo) debido a la necesidad de mantener un balance de carga conjunta, la cantidad de reducción en el cátodo y oxidación en el ánodo deben ser igual. Una serie de pasos suceden al aplicarle un potencial al electrodo debido a la existencia de especies reactivas que contribuyen a que se lleve a cabo la reacción y a la región interfacial dónde ocurre la transferencia de electrones.

El total de la carga química es igual a la suma de las dos reacciones individuales en cada electrodo.

Por otra parte, cuando la electrólisis ocurre, en adición a la transferencia de electrones al ánodo y cátodo, los iones pasan a través de la solución entre los electrodos, y los electrones a través del circuito externo interconectado a ambos electrodos. La corriente a través del circuito externo i , es dado por

$$i = AI \quad 2.1$$

donde A es el área del electrodo y I la densidad de corriente, es una medición cómoda de la velocidad de la reacción de la celda. La carga, q, que pasa durante un período de tiempo t; indica la cantidad total de la reacción química cuando puede darse, esto es la carga requerida para convertir m moles del material inicial a un producto en una reacción del electrodo involucrando la transferencia de n electrones/molécula es fácilmente calculada usando la ley de Faraday

$$q = \int_0^t i dt = mnF \quad 2.2$$

Cuando dos electrodos de una celda están interconectados por un circuito externo la reacción en la celda será espontánea si la energía libre de Gibbs asociada con la celda es negativa. Si por el contrario esta energía libre es positiva, será necesario suministrar energía aplicando un potencial entre los dos electrodos.

$$\Delta G = -nF(E_e^C - E_e^A) \quad 2.3$$

donde ΔG es la energía libre de Gibbs asociada con el conjunto de la reacción de la celda en condiciones de electrolisis.

Si las condiciones son tal que la reacción es termodinámicamente favorable (la reacción de la celda tiene un valor de energía libre negativo o se le es aplicado un potencial externo), la proporción de electrolisis, (i.e. la densidad de corriente, I) dependerá de la cinética de las reacciones en los electrodos. Es mejor tener un sobrepotencial (μ) para incrementar la velocidad a la cual la reacción en el electrodo ocurre. Para el movimiento de los iones a través del electrolito en la celda, se suministra una energía. Por lo tanto el total de voltaje en la celda (V), requerida para realizar un cambio químico debido a la electrolisis es dada por:

$$V = E_e^C - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR \quad 2.4$$

donde R es la resistencia de la solución electrolítica entre los electrodos. Esta ecuación es difícil de aplicar electroquímicamente dado que en todas las celdas los términos de sobrepotenciales y iR representan las ineficiencias de energía la cual se debería minimizarse.

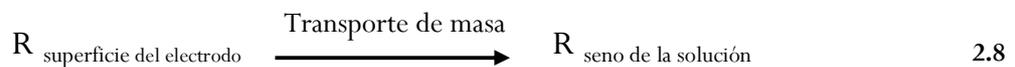
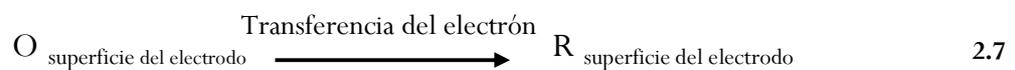
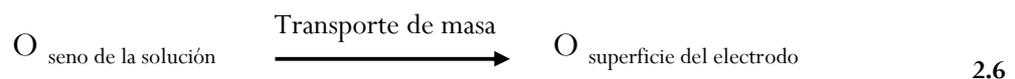
El término de caída de potencial, iR , explica la manera en que las investigaciones en los laboratorios son llevados a cabo. Si dos electrodos en la celda son usados, el gráfico de I versus V nos podría decir un poco acerca del proceso de transferencia de electrones en la celda, dado que los términos de sobrepotencial varían con la corriente y considerablemente en diferentes formas.

2.1.1 La naturaleza de la reacción en el electrodo

En una reacción simple del electrodo se posee dos especies químicas estables (O y R) y solubles en un medio electrolítico (solvente + electrolito inerte). La formulación de la reacción del electrodo es dada por:



La reacción del electrodo es una secuencia de pasos básicos; para mantener una corriente es esencial tener un material reactivo en la superficie del electrodo, así mismo remover el producto de la superficie al tener una transferencia de electrones. Por ejemplo, en condiciones experimentales donde O es reducido a R, la reacción del electrodo sucede en tres pasos como se muestra:



Para comprender las características de cada reacción del electrodo, se necesita conocer acerca del transporte de masa y transferencia de electrones que ocurren en la misma (Figura 2.2). Tres adicionales pasos básicos pueden asimismo ocurrir:

- a) Reacción química: proceso homogéneo o heterogéneo donde una especie formada debido a la transferencia de electrones (producto), es transportado fuera de la superficie o adsorbido en la superficie.
- b) Adsorción: es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapadas o retenidas en la superficie de un material. La adsorción de una sustancia es su acumulación en una determinada superficie interfacial entre dos fases. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie de un cuerpo sólido o líquido.
- c) Formación de fase: una reacción en el electrodo envuelve la formación de una nueva fase (e.g. el electrodepósito de metales en galvanostática, formación de burbujas cuando el producto es un gas) o la transformación de una fase sólida a otra. La formación de una nueva fase es un proceso múltiple de pasos desde una nucleación seguido de un crecimiento de cristal.

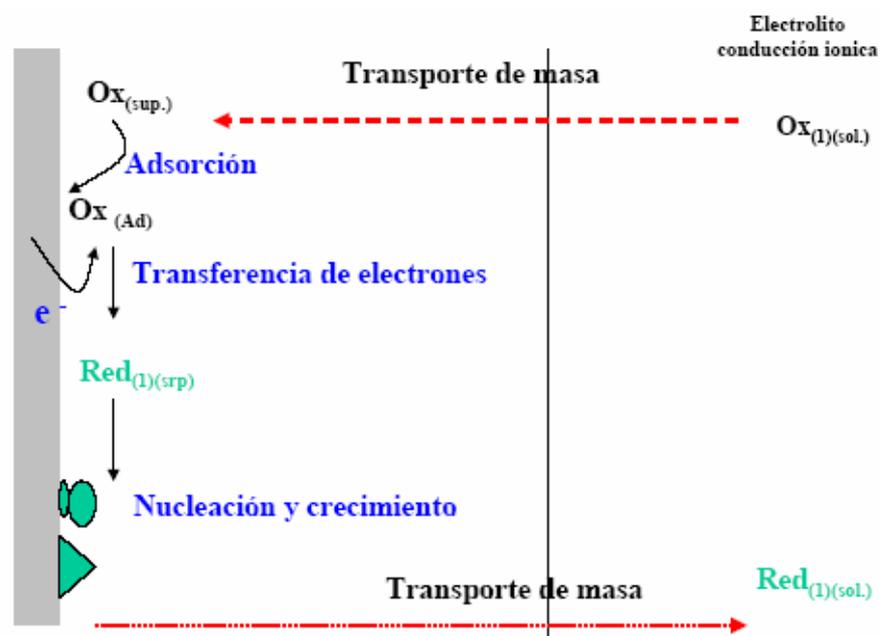


Fig. 2.2 Representación esquemática de los procesos que ocurren en los alrededores del electrodo

2.1.2 Aspectos cinéticos de la reacción del electrodo: transferencia de electrones y transporte de masa

En cualquier proceso electroquímico es necesario considerar la termodinámica y cinética en la transferencia de electrones. Si el potencial de la celda es monitoriada mientras que no fluye una corriente a través de la celda, el potencial del electrodo alcanzará un valor en estado estable, dónde nos indica que la celda se encuentra en equilibrio. Este potencial es dado por la ecuación de Nernst.

$$E_e = E_e^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C^\sigma O}{C^\sigma R} \quad 2.9$$

El potencial estándar se encuentra en equilibrio cuando las concentraciones en la superficie de O y R son iguales. Mientras no haya una corriente que pase a través de la celda, ningún cambio químico ocurrirá, por consiguiente las concentraciones son iguales.

$$E_{Celda} = E_{EW} - E_{ENH} = E_{EW} - 0$$

ó

$$E_{Celda} = E_e^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O^\infty}{C_R^\infty} \quad 2.10$$

La magnitud de la corriente que fluye en una celda al aplicar un potencial, depende de la cinética del electrón transferido. Para cualquier potencial, la densidad de corriente está dada por:

$$-\vec{I} = \vec{I} + \overleftarrow{I} \quad 2.11$$

Cada densidad de corriente parcial depende sólo de la constante de velocidad y de las concentraciones de las especies electroactivas en la transferencia del electrón y la superficie del electrodo; i.e.

$$\vec{I} = -nFkC_O^\sigma \quad \overleftarrow{I} = -nFkC_R^\sigma \quad 2.12$$

La constante de velocidad tiene una propiedad particular; varía al aplicar un potencial de acuerdo a las ecuaciones de la forma:

$$\vec{k} = \vec{k}_o \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} E\right) \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_o \exp\left(-\frac{\alpha_A nF}{RT} E\right) \quad 2.13$$

Definiendo el sobrepotencial como la desviación del potencial del equilibrio, i.e.

$$\eta = E - E_e \quad 2.14$$

conociendo la definición del intercambio de la densidad de corriente, $I_o = -\vec{I} = \overleftarrow{I}$ y $\eta = 0$, obtenemos la ecuación de Butler-Volmer

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_A nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c nF}{RT} \eta\right) \right] \quad 2.15$$

La ecuación de Butler Volmer se considera fundamental para los términos de la cinética del electrodo; dirige a un valor aproximado en la variación de la densidad de corriente con respecto al intercambio de la corriente aplicada, sobrepotencial y el coeficiente de transferencia. Usualmente se utilizan 3 formas limitantes de la ecuación 2.15: La densidad de corriente anódica, densidad de corriente catódica y al bajo valor de sobrepotencial.

Las ecuaciones mostradas en la figura 2.3 son conocidas como ecuación Tafel y son las bases de un método simple para determinar el intercambio de la densidad de corriente y el coeficiente de transferencia. Estos dos parámetros caracterizan la cinética de la reacción en el electrodo.

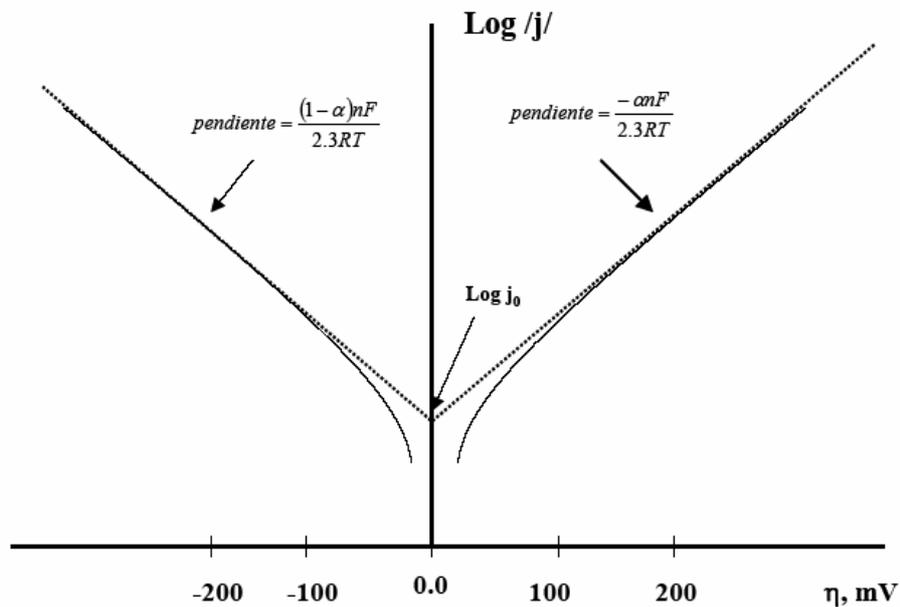


Fig. 2.3 Gráfico de Tafel para la parte anódica y catódica de una curva corriente-potencial.

El análisis del mecanismo y cinética del proceso del electrodo, es usualmente realizada en soluciones con un alto contenido de electrolito como base (i.e. la migración de las especies electroactivas). Es importante ver como el proceso interactúa en muchos experimentos realizados. Curvas de I-E en estado estable, tienen tres zonas distintas (figura 2.4).

1. *Zona de Control Cinético:* También es conocida como zona de control por cinética electroquímica. En esta zona interviene únicamente la sobretensión de activación.
2. *Zona de control mixto:* En esta zona interviene de manera simultánea y en grado diferente los dos fenómenos: Control por la transferencia de carga y control por la transferencia de masa.
3. *Zona de Control Difusional.* También conocida como zona de control por transferencia de material. La densidad de corriente es la máxima obtenida y es igual a la densidad de corriente límite en el ánodo y en el cátodo. En esta zona interviene de manera preponderante, la sobretensión de concentración.

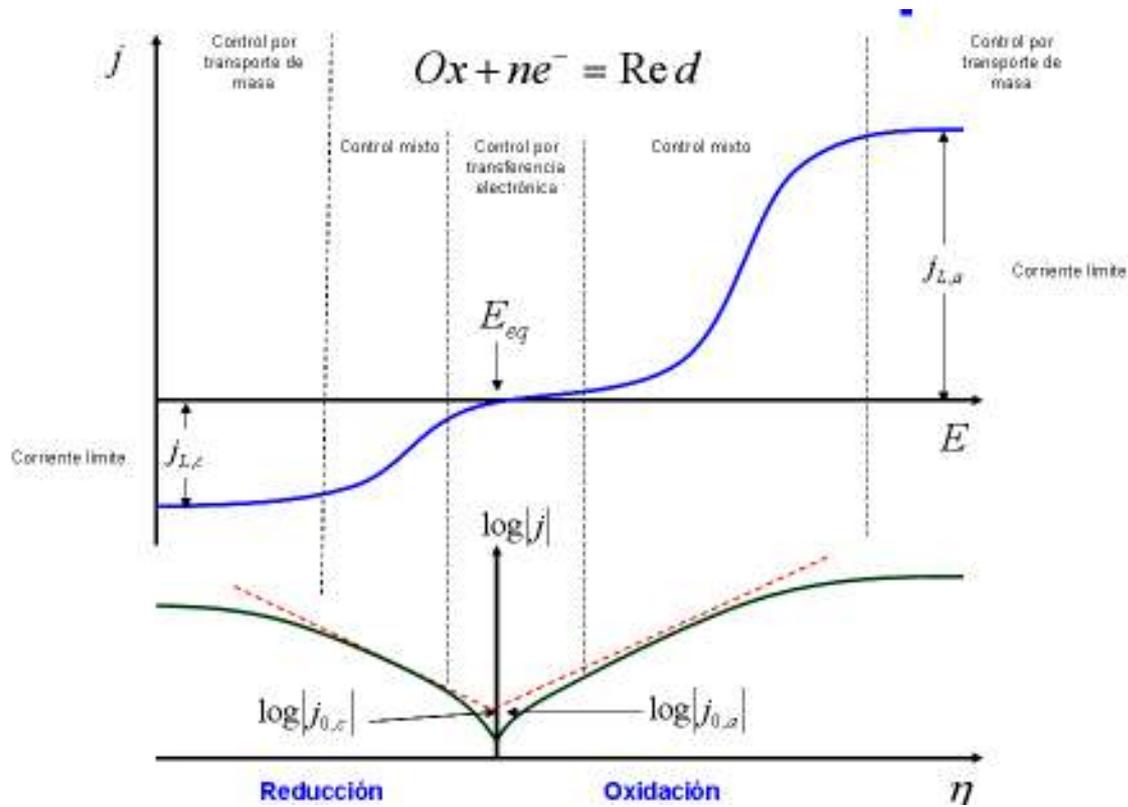


Fig. 2.4 Representación esquemática del proceso del electrodo en potencial anódico y catódico, dando a conocer las 3 diferentes zonas presentes a un barrido de potencial.

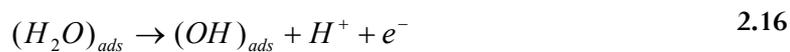
2.2 Reacción de Evolución del Oxígeno (REO)

La REO ocurre sobre electrodos de metales nobles (e.g., Pt, Au, Ir, Rh, Ru) y algunos metales de transición en potenciales anódicos donde capas delgadas de óxidos se encuentran presentes. El crecimiento del óxido es un proceso electroquímico paralelo que acompaña la evolución del oxígeno sobre el electrodo. El potencial estándar para el electrodo de oxígeno es 1.23 V vs. ENH, del cual la mayoría de los elementos sólidos son inestables en una solución ácida. La REO requiere de valores de energía de activación altos [49]. La REO siempre ocurre en superficies de óxidos, desarrollando nuevas fases sobre dichas superficies del metal, provocando la formación y rompimiento de nuevos enlaces entre las especies oxigenadas y los iones en la superficie del metal durante la reacción anódica [50]. e. g. Sobre una barra de metal, el oxígeno es usualmente depositado a bajo sobrepotencial en la

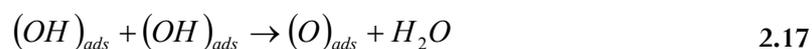
superficie del metal por descomposición de la molécula del H₂O antes de la liberación de O₂. La energía en el enlace M-O (M=metal) es mayor que la energía de disociación del O-O.

Varios aspectos han sido propuestos para la reacción de evolución del oxígeno del cual dependen de la electrocatalisis y condiciones experimentales. Extensas investigaciones han sido presentadas por Damjanovic [51, 52-54], Bockris y Otagawa [55-56], Riddiford [57], Meandro y Anderson [58], Burke [59], y Trasatti y Lodi [60]. En el anexo A se muestran algunos procesos determinados para la reacción de evolución del oxígeno en el electrodo (pdeo) en un electrolito ácido y alcalino.

La secuencia detallada del procedimiento de la reacción, a sido descrita por Damjanovic [51] y Riddiford [57]. Existen diversos procesos para efectuar la reacción, si las especies intermedias son consideradas [61]. Hoare formalizó el inicio de los mecanismos propuestos y la secuencia de los mismos en la reacción del electrodo para la evolución del oxígeno [62]. Su análisis se enfocó en la reacción del H₂O en un ácido.



para una reacción rápida:



ó

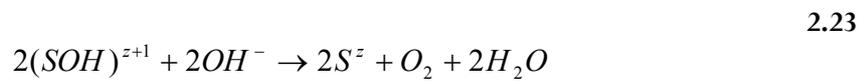


El paso final, es la evolución del oxígeno,



Con base al análisis de Hoare y algunos resultados del anexo A, los pdeo en los electrodos de metal se encuentran en gran parte, en la transferencia del electrón, en la descomposición de la molécula de H₂O en radicales OH en la superficie del electrodo.

Los pdeo varían dependiendo del material del electrodo. Tseung [63-68] demostró que los estados de valencia de los cationes juegan un papel importante en la evolución del oxígeno, en un electrocatalizador de un óxido de metal. Yeager [69] tomando en cuenta los estados de valencia de los sitios electroactivos sugirió los siguientes pdeo:



Estos mecanismos han sido analizados con respecto a la pendiente de Tafel. La pendiente generalmente es observada en 48 mV [61, 70-74] indicando el segundo paso de oxidación pdeo. Otras reacciones de oxidación tienen una pendiente de 60 mV. En algunos, hasta 2 pendientes son vistas [75], una a 40 ó 60 mV a sobrepotenciales bajos y la otra a 120 mV en la región de sobrepotencial. Un cambio en la pendiente de un valor bajo a uno alto toma lugar cuando va de un sobrepotencial alto a uno bajo debido a un cambio en el mecanismo de la reacción.

La superficie del óxido es cubierta por una capa de grupos OH^- por la descomposición de la molécula del H_2O . Es después oxidada originando la presencia de H^+ y electrones con un incremento en el estado de valencia del ión del metal.

La densidad de los sitios activos del óxido del metal influye en la cinética de la REO. A altas densidades facilita el cambio del pdeo con una pendiente baja de Tafel. Para densidades bajas el cambio del pdeo se da con un incremento en la pendiente de Tafel. Esto se observa al incrementar la temperatura de preparación del óxido dónde la pendiente de tafel incrementa de $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para electrodos preparados a baja temperatura, a $60 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ para electrodos a altas temperaturas [76]. El tamaño del cristal aumenta debido a un incremento de temperatura, por tanto la REO cambia, ocurriendo en las esquinas y grietas de los cristales dónde hay una distancia grande entre los sitios

activos. Sin embargo esto se explica en términos de defectos por el incremento de la estequiometría y la disminución en el número de sitios activos.

Una primera aproximación de la actividad electrocatalítica en los diferentes metales se representa con un diagrama llamado Volcano, donde $\log(i_0)$ está relacionado con el enlace de energía de la quimiadsorción de H^+ al metal [77]. En la figura 2.5 se muestra dicho diagrama para los REO relacionados con algunos parámetros energéticos, específico para cada material. En él es posible identificar que óxidos son los más activos electrocatalíticamente para la REO.

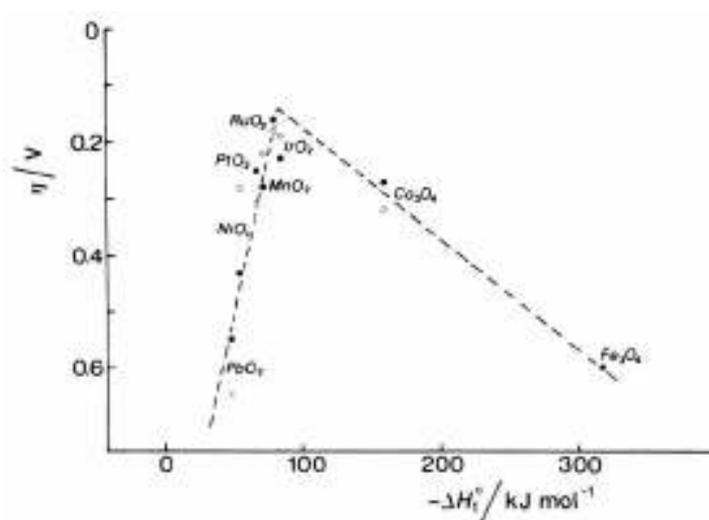


Fig. 2.5 Diagrama de Volcano para la REO de diferentes óxidos de metal a 0.1 mA/cm^2 como una función de la entalpía de transición.

2.3 Sistema electroquímico

Para poder realizar una REO o cualquier otro tipo de reacción, es necesario que ésta transcurra en un sistema electroquímico, es decir, donde se pueda transformar la energía eléctrica en energía química o viceversa.

Los elementos fundamentales de un sistema electroquímico son:

- Los electrodos. Son superficies sobre las cuales se realiza la transferencia de electrones, de tal forma que deben ser conductores electrónicos. En algunos casos los electrodos

participan directamente en la reacción electrónica, otras veces actúan como catalizadores, es decir influyendo sobre la velocidad del proceso electroquímico, y en muchos casos operan sólo posibilitando el traspaso de electrones. El electrodo donde ocurre la reducción se denomina cátodo, mientras que se denomina ánodo aquel electrodo donde ocurre la oxidación. Generalmente los electrodos son metales aunque pueden ser semiconductores.

- El conductor iónico. Generalmente constituido por soluciones de un electrolito (sustancia que se disocia en iones), aunque puede ser el electrolito fundido, también puede ser un electrolito sólido. En este medio, la corriente eléctrica es debida al movimiento de los iones.
- El conductor electrónico. No es un componente interno de la celda, pero se requiere para que ésta pueda funcionar. Está constituido por un conductor que transporta los electrones desde un electrodo al otro. Si en dicho conductor no se intercala una resistencia, la celda estaría operando en corto circuito y no se obtendría trabajo de ese flujo electrónico.

La característica dominante de una celda electroquímica es que contiene dos electrodos que permite el transporte de los electrones, separados por un electrolito dónde ocurre el movimiento de los iones bloqueando en él la transferencia de los electrones, por lo cual éstos atraviesan un circuito externo para poder llevar a cabo el proceso de reacción.

La distinción entre una reacción electroquímica y una reacción química redox es que en la primera, ocurre la reducción en un electrodo y la oxidación en el otro; en una reacción química ambas reacciones, oxidación-reducción ocurren en un solo lugar. Esta distinción tiene muchas implicaciones. En una reacción electroquímica, la oxidación es parcialmente separada de la reducción, por tanto, la reacción redox es totalmente separada por dos medias celdas. Finalmente, las reacciones electroquímicas son siempre heterogéneas; es decir, ocurren entre diferentes fases o medios: la especie iónica en solución y la superficie del electrodo (sólido). Sin embargo, aunque las reacciones en media celda ocurren en diferentes electrodos, las velocidades de cada reacción dependen del principio de la conservación de carga y electroneutralidad. Una gran fuerza es requerida para brindar una separación espacial de la carga. Por lo tanto, el flujo de corriente es todavía continuo, pero la

identidad de la especie cargada cambia de ser un electrón a ser un ión. Este cambio es debido a la transferencia de carga de la reacción. En el electrolito, la electroneutralidad requiere que sea igual el número equivalente de cationes y aniones:

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad 2.24$$

donde la suma de todas las especies i en solución, y c_i son la concentración y el número de carga de las especies i , respectivamente.

La ley de Faraday (2.2) relaciona la velocidad de la reacción de la corriente, asumiendo que la velocidad de la producción de una especie es proporcional a la corriente y el total de masa producida es proporcional a la cantidad de carga que pasa multiplicada por el peso equivalente de las especies:

$$m_i = -\frac{s_i M_i It}{nF} \quad 2.25$$

El signo del coeficiente estequiométrico es determinado por la convección de escritura de la reacción electroquímica en la forma

$$\sum_i s_i M_i^z \Leftrightarrow ne^- \quad 2.26$$

donde M_i es el símbolo para la ecuación química de las especies i .

Siguiendo la convección histórica, la corriente es definida como el flujo de carga positiva. Por lo tanto los electrones se mueven en dirección opuesta a la convección del flujo de corriente. La densidad de corriente es el flujo de la carga, que es, la velocidad del flujo de carga positiva por unidad de área perpendicular a la dirección del flujo. El comportamiento de un sistema electroquímico es determinado más por la densidad de corriente que por la corriente total, que es el producto de la densidad de corriente y la sección transversal del área activa del electrodo. Éste análisis es realizado con las técnicas electroquímicas (sección 2.5) en una media celda o celda completa para la REO que se está llevando a cabo.

2.3.1 Media Celda

El sistema electroquímico en media celda consiste principalmente de tres electrodos (Trabajo, Referencia, Auxiliar o contra). La corriente fluye a través del contra electrodo, lo que permite que el potencial del electrodo de trabajo no se altere durante las mediciones de potencial y de esta forma controlar el potencial al que ocurre sobre una superficie de un electrodo. Generalmente el electrodo de trabajo es colocado al centro de la celda. Es muy importante que la punta del electrodo de referencia este cerca de la superficie del electrodo de trabajo, esto con el propósito de minimizar la contribución de la caída Ohmica de potencial iRu (i = corriente, Ru = resistencia no compensada), al aplicar un potencial. La figura 2.6 muestra una celda electroquímica de tres electrodos utilizada para el trabajo experimental a nivel laboratorio.

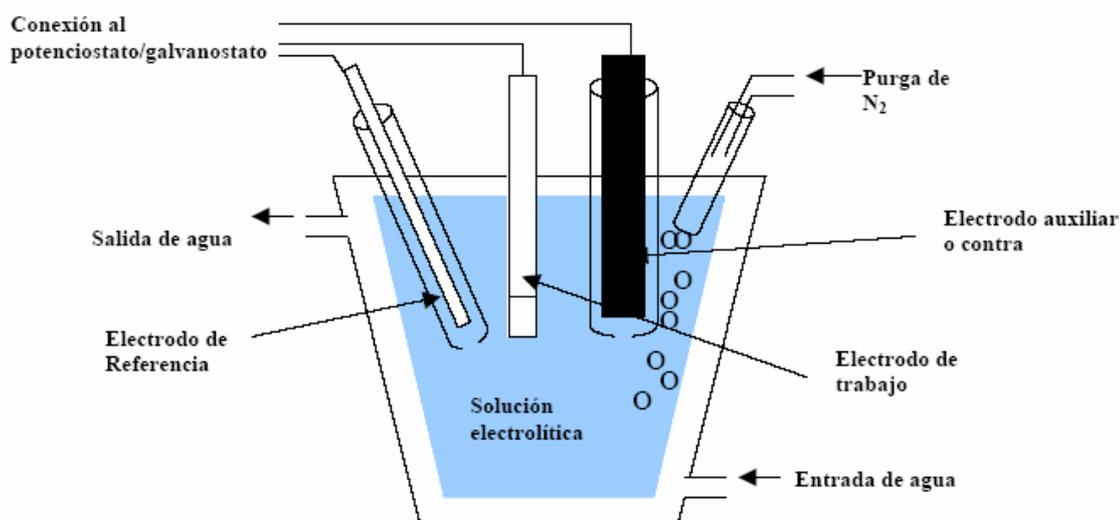


Fig. 2.6 Representación esquemática de una media celda con tres electrodos.

Con el propósito de evitar la interferencia de oxígeno disuelto presente en la solución en las mediciones electroquímicas, se utiliza un gas inerte para desplazar al oxígeno electroactivo. Debido a esto, la celda tiene una entrada y una salida para el gas inerte. Uno de los gases más utilizados (por su bajo costo) es el Nitrógeno, también es común utilizar argón.

La concentración de la especie electroactiva generalmente es en el intervalo de 0.1 a 0.5 M. Se pueden utilizar concentraciones más altas, lo cual ayuda a minimizar la caída de potencial. Una concentración alta es indispensable para minimizar el número de transporte del ión electroactivo por migración y para establecer una muy bien definida doble capa. El electrolito soporte debe de ser muy puro y completamente disociable en el solvente de interés. Consiste de aniones y cationes que no sufren reacciones electroquímicas, es decir, son inactivos electroquímicamente.

Los electrodos utilizados en las mediciones electroquímicas son los siguientes:

- Electrodo de trabajo. Este es el electrodo en el que la reacción de interés ocurre. Los electrodos de trabajo son generalmente de metales conductores, p.e. mercurio, platino, oro y algunas formas de carbón (carbón vítreo, grafito e incluso polvos de grafito).
- Electrodos de referencia (electrodo idealmente polarizable): Un electrodo de referencia ideal, proporciona un potencial de referencia “fijo” lo que permite que el potencial del electrodo de trabajo pueda ser medido. Existen varios electrodos de referencia y su elección depende del electrolito soporte utilizado. Electrodos de referencia comunes son: calomel, sulfatos, cloruro de plata, etc... Con el propósito de disminuir la contaminación, el electrodo de referencia debe ser separado de la solución electrolítica, para ello se utiliza un compartimiento separado, que contiene una solución saturada del electrolito soporte.
- Contra o electrodo auxiliar. El termino contra electrodo o electrodo auxiliar es utilizado para describir al tercer electrodo presente en una celda electroquímica. El contra electrodo usualmente consiste de una pieza (alambre o malla) de platino o grafito de área mucho mayor que la del electrodo de trabajo.

2.3.2 Celda Completa

En la actualidad, el término de celda completa es asignado a un sistema electroquímico que tiene ambos electrodos para la reacción redox, ánodo y cátodo. En la figura 2.7 se muestra la diferencia de los dos tipos de celdas.

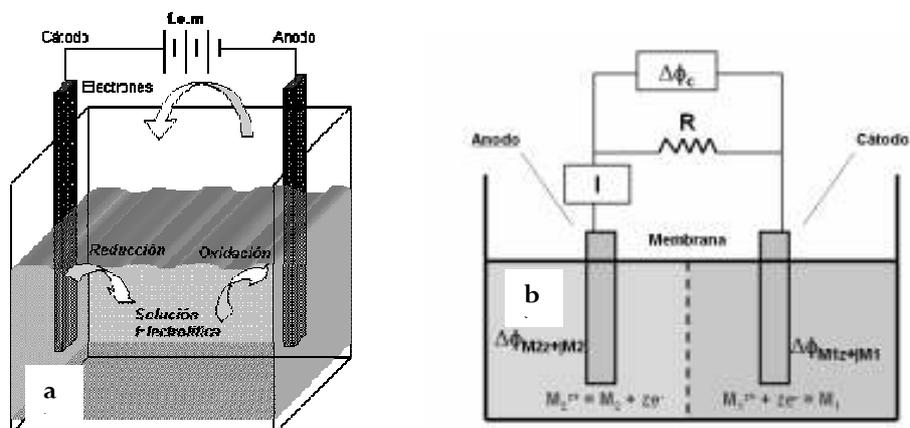


Fig. 2.7 Representación esquemática de una celda completa. a). Ambos electrodos compartiendo la solución electrolítica. b). Electrodos separados por una membrana.

La figura 2.7-a comparte la misma solución electrolítica, pero esta ya no es muy común, pues los productos obtenidos en las reacciones se mezclan con facilidad. Por tanto se ha optado por una celda de la figura 2.7-b. Ésta utiliza una membrana separadora en la solución electrolítica para que los productos obtenidos en la reacción redox en cada superficie del electrodo no se mezclen.

En la actualidad son considerados como un sistema electroquímico de celda completa las celdas de combustibles y los electrolizadores. Comparando la figura 2.8 con la 2.7-b, es el mismo sistema que utilizan. Estas celdas consisten de un distribuidor o colector de corriente, canales difusores para los reactantes y electrodos (sección 1.2).

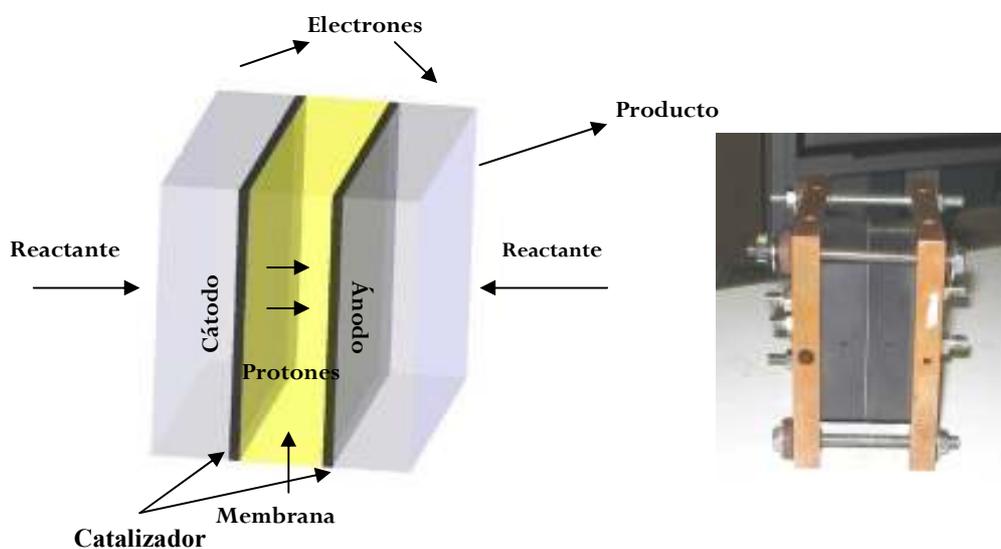


Fig. 2.8 Representación esquemática del funcionamiento de una celda.

2.4 Técnicas electroquímicas

La caracterización electroquímica de los materiales electrocatalíticos sintetizados en este trabajo de investigación, son llevados a cabo en un sistema electroquímico por medio de las siguientes técnicas que se explican:

2.4.1 Polarización en Estado Estable

Polarizando el electrodo en condiciones de equilibrio, el comportamiento de la polarización en estado estable de la reacción del electrodo puede ser medido. Las medidas son realizadas controlando una corriente (control galvanostático) o un potencial (control potencioestático) y la respuesta del potencial o corriente es típicamente medido después de aproximadamente 10 minutos dónde las condiciones del equilibrio de las reacciones del electrodo pueden ser asumidas. Las mediciones de la polarización en estado estable incluye todos los efectos de polarización, incluyendo el potencial termodinámico, el sobrepotencial en las reacciones de ambas superficies (ánodo y cátodo), pérdidas óhmicas y términos de difusión.

Para llevar a cabo la reacción a una velocidad práctica, una energía adicional es aplicada para iniciar la activación cinética de la reacción y la resistencia óhmica. El potencial a la cual podría ser aplicado a una velocidad determinada está dada por:

$$U_{cell} = E^{rev} + \eta + i \cdot R_{\Omega} \quad 2.27$$

donde R_{Ω} es la resistencia óhmica del electrolito, conexiones de cables y alambres. η puede ser dividido entre las partes anódicas y catódicas:

$$\eta = \eta_c - \eta_a \quad 2.28$$

Éstas son conocidas por la ecuación de Tafel (figura 2.3). Debido a la polarización de un electrodo, e.g. en dirección anódica, y midiendo el potencial vs un electrodo de referencia, el término catódico puede ser despreciable y la ecuación 2.27 es escrita como:

$$E = E^{rev} + b_a \cdot \log \frac{i}{i_0} + i \cdot R_{\Omega} \quad 2.29$$

$$= E' + b_a \cdot \log i + i \cdot R_{\Omega} \quad 2.30$$

$$E' = E^{rev} + b_a \cdot \log i_0 \quad 2.31$$

Si el área activa donde R_{Ω} es despreciable, b_a y E' pueden ser encontradas por la pendiente de la curva (figura 2.3). Para áreas activas grandes, los datos primeros son relacionados con la caída iR , o si se conoce la propiedad de la reacción existente, del cual puede ser encontrada por la ecuación 2.29 para los datos medidos.

2.4.2 Voltamperometría Cíclica (VC)

El método es frecuentemente aplicado para la determinación de los estados físico químico de una superficie del electrodo de trabajo. VC es de utilidad para el estudio del comportamiento de especies adsorbidas, participantes como intermediarios de la reacción en una reacción o como impurezas, una reacción redox en la solución y en la superficie del electrodo.

El potencial cíclico a diferentes barridos de velocidad puede ser desarrollado para encontrar el coeficiente de difusión de las especies electroactivas y la capacitancia de un electrodo (la actividad del área superficial). VC puede dar información acerca de la reversibilidad de un proceso de cambio y descomposición [78].

El potencial de una VC es un barrido a cierta velocidad, v , sin la velocidad de potencial de interés y la respuesta de la corriente es medida (figura 2.9). El potencial a determinado tiempo es escrito por:

$$E_t = E_{t=0} \pm v \cdot t \quad 2.32$$

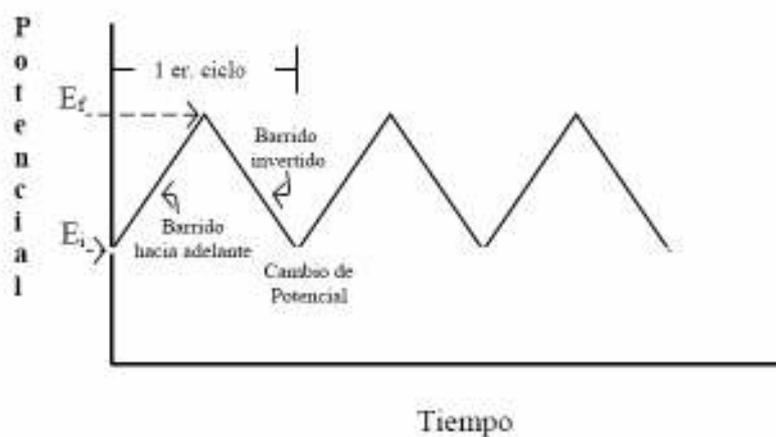


Fig. 2.9 Gráfico potencial vs tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica

3 Experimentación

Introducción

Desde el punto de vista de la electrocatálisis, es importante considerar las características del material como lo son la naturaleza química del óxido, morfología (dispersión, tamaño del cristal, cristalinidad), propiedades de reacción, estabilidad en potenciales anódicos, mezclas, óxidos dopados, número de las fases presentes, entre otros. Las propiedades de los metales óxidos dependen de muchos factores entre los mas importantes se encuentran, las técnicas de la aplicación de la solución de la sal, concentraciones de la solución, temperatura de calcinación, atmósfera y tiempo de calentamiento con la que se inicia para su elaboración. La mayoría de los electrodos estables son preparados por descomposición térmica partiendo de un metal como precursor. Muchos métodos para la síntesis de óxidos de metal son aplicados. El método de la fusión de Adams [39], Sol- Gel [40-44], poliofinas [45-46]. La aplicación de una gran variedad de métodos experimentales seleccionados, dependen de la específica información que se requiere, para poder comprender y mejorar el comportamiento electrocatalítico del material, es decir, si la técnica de síntesis o los materiales del cual se inició son adecuados para la elaboración del precursor. La actividad catalítica es determinada de una serie de factores como la morfología, composición química y la estructura de la superficie.

El análisis Físico-Química mediante las técnicas de Calorimetría diferencial de Barrido SDC - Análisis Termogravimétrico ATG, Difracción de rayos-X (DRX), Fluorescencia de Rayos-X (FRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y el método de Brunauer – Emmett-Teller (BET), nos dan ha conocer las características del material.

El análisis electroquímico como la Voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal, nos permite analizar los parámetros cinéticos, es decir, si el material electrocatalítico es alto o bajo en su actividad electrocatalítica, velocidad de reacción, del cual nos dice la rapidez con la que un reactivo se mueve hacia su estado de equilibrio.

La obtención de un material electrocatalítico con características adecuadas para la evolución del Oxígeno, es decir, de alta eficiencia y no costosos, ha sido de amplias investigaciones. Una problemática en su aplicación en electrolizadores ESP, es el alto potencial en la cual son operados (potencial anódico), cantidades altas en el uso de los materiales electrocatalíticos, como lo son el IrO₂ y RuO₂ [79-83], de las cuales ha sido reducido sus cantidades utilizando como soporte el carbón, permitiendo una alta dispersión y mayor área superficial, que con el tiempo produce CO y baja su eficiencia. No obstante, la necesidad de reducir costos efectivos, disminuir cargas de material, se busca optimizar las propiedades de estos materiales electrocatalíticos para obtener una mejor eficiencia dentro de su aplicación en electrolizadores ESP.

En este capítulo, se menciona la síntesis llevada a cabo para el precursor de los materiales electrocatalíticos Ru_xO_y-W_zO_r, Ir_xO_y-W_zO_r, Ir_xO_y-Ru_xO_y para la evolución del oxígeno en un medio ácido, así como la caracterización Físico-Química y Electroquímica de cada uno de ellos.

3.1 Síntesis de los Materiales Electrocatalíticos a base de Ir y Ru

La elaboración de los materiales electrocatalíticos se efectuó mediante la síntesis de un precursor a partir de cloruros de metal y sal de W, posteriormente se realizó un tratamiento térmico en atmósfera de aire. Empleando esta técnica de síntesis se debió obtener los siguientes electrocatalizadores: Ru_xO_y-W_zO_r, Ir_xO_y-W_zO_r, Ir_xO_y-Ru_xO_y.

3.1.1 Síntesis del precursor

El precursor fue sintetizado partiendo de dos sales siguiendo el método de disolución acuosa. Una cantidad apropiada de cada sal por separado fue diluida en agua desionizada (Millipore MilliQ, 18 MΩ cm), para preparar la relación molar indicada (tabla 3.1). Las soluciones acuosas fueron mezcladas a una temperatura de 80°C en agitación constante, bajo una atmósfera de aire durante 2 h hasta quedar sólo una pasta. La pasta obtenida fue pulverizada, lavada y filtrada con agua desionizada (tres veces para disminuir los residuos de los posibles iones Cl⁻) y puesto en calentamiento en atmósfera de aire (80°C) durante 3 h para obtener polvos secos. Ver figura 3.1



Fig. 3.1 Procedimiento en la síntesis del precursor. a).disolución de las sales acuosas b). Obtención de la pasta c). Pulverización de los polvos d). Lavado y filtrado del precursor.

Tabla 3.1 Materiales utilizados para la síntesis del precursor del material electrocatalítico

Precursor	Sales	Relación Molar
$Ru_xO_y-W_zO_r$	Hexaclororutenio de Amonio (IV) $(NH_4)_2RuCl_6$, Aldrich. Tungstate de Amonio 99.9% $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, Aldrich	1:1
$Ir_xO_y-W_zO_r$	Tricloruro de Iridio (III), 99.9% $IrCl_3 \cdot xH_2O$, Aldrich Tungstate de amonio 99.9% $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$, Aldrich	1:1
$Ir_xO_y-Ru_xO_y$	Tricloruro de Iridio (III) , 99.9% $IrCl_3 \cdot xH_2O$, Aldrich Hexaclororutenio de Amonio (IV) $(NH_4)_2RuCl_6$, Aldrich.	1:1

3.1.2 Síntesis del Electrocatalizador

De las pastas obtenidas de cada precursor, fueron calcinadas a diferentes temperaturas; para el $Ir_xO_y-Ru_xO_y$ fue de 400°C, 450 °C y 500 °C, para el $Ru_xO_y-W_zO_r$ y $Ir_xO_y-W_zO_r$ a una temperatura de 400 y 450 °C en una atmósfera de aire durante 2h usando un calentamiento de 3°C/min (figura 3.2).



Fig. 3.2 Horno utilizado para la calcinación del precursor con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

3.2 Caracterización Físico- Química de los catalizadores ($\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$,

$\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-Ir}_x\text{O}_y$)

El estudio de un electrocatalizador comprende la determinación de parámetros como: dimensión, forma, grado de dispersión, distribución del tamaño de partícula y número de fases presentes. La aplicación de una gran variedad de métodos experimentales, seleccionados dependiendo de la información específica requerida, consiste de comprender y así, mejorar el comportamiento electrocatalítico del material, no sólo del punto de vista de la actividad, sino de la resistencia mecánica, química y de la estabilidad.

Partiendo de los materiales precursores antes de calcinar y los materiales obtenidos después de su calcinación, se utilizaron las técnicas de DSC – ATG, DRX, FRX, SEM, TEM y BET para determinar las características resultantes en base a la síntesis realizada.

3.2.1 Calometría Diferencial de Barrido DSC - Análisis Termogravimétrico ATG

El Análisis Termogravimétrico (ATG) mide la cantidad y la razón de cambio de peso de un material en función de temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1000°C. La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación, o deshidratación

El DSC-ATG simultáneo mide tanto flujo de calor como cambios de peso de un material como función de la temperatura o tiempo en una atmósfera controlada. La medida simultánea de estas dos propiedades en los materiales no sólo mejora la productividad, también facilita una interpretación más completa de los resultados. La información obtenida permite la diferencia entre las transformaciones endotérmicas y exotérmicas que no tienen ninguna pérdida de peso asociada (por ejemplo, fusión y cristalización) y que impliquen una pérdida de peso (por ejemplo, la degradación).

Se optó por aplicar ésta técnica a los materiales resultantes en las mezclas de disolución acuosa, mediante el equipo de NET2SCH STA 409C para determinar el grado de calcinación de los precursores para la obtención de sus óxidos. Se utilizó una configuración de 5 °k/min iniciando de 20°k a 1150°K, para el rango del DSC/ uV: 500; para el rango TG /mg: 50.

3.2.2 Difracción de Rayos – X

La técnica de Difracción de Rayos – X se aplica en el campo de la catálisis para identificar las fases sólidas presentes en los catalizadores heterogéneos. Es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse dadas la ubicación de los átomos en el cristal (figura 3.3), esto es, aplicando la ley de Bragg (Anexo B), que permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que predice los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

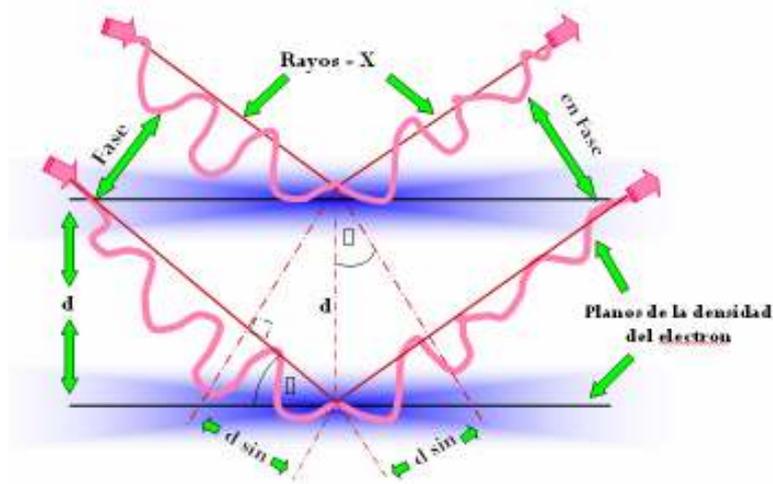


Fig 3.3 Representación de la ley de Bragg.

El instrumento de DRX que se utilizó, está integrado por el análisis de “line broadening analysis” LBA que permite determinar la dimensión media del cristal en dirección perpendicular al plano de reflexión, dando un valor directo del grado de dispersión de la variación de la fase sólida y la dimensión del tamaño de partícula. El análisis se basa en la ecuación de Debye-Scherrer [3.1] que correlaciona el espesor medio del cristal L , en dirección perpendicular al plano de reflexión, con la

amplitud del pico al alargamiento del instrumento, donde θ_{\max} es el ángulo de difracción, $\Delta(2\theta)$ es el ancho del pico expresado en radianes y K es una constantes que depende de los diversos factores en la que fue realizado $\Delta(2\theta)$ y de la forma del cristal.

$$L = \frac{K\lambda_{ka}}{\Delta(2\theta)\cos\theta_{mx}} \quad 3.1$$

La identificación de las fases existentes, sistema de cristal, tamaño de partícula de los materiales electrocatalíticos sintetizados, fue llevada a cabo con un difractómetro Philips X-Pert tipo PW3710 que utiliza como fuente de radiación la línea $K\alpha$ del cobre ($CuK\alpha$), $K\alpha_2 / K\alpha_1=0.5$, generador de voltaje de 10. El difractograma colecciona los datos con una velocidad de escaneado de $0,05 2\theta \text{ min}^{-1}$. La resolución angular del escaneado 2θ , es de $0,005^\circ$, la región de barrido fue de 20° a 100° . Las fases o estructura cristalina presentes por difracción de rayos x se determinaron de acuerdo a los parámetros establecidos por JCPDS (Joint Comité on powder Diffraction Standards).

3.2.3 Fluorescencia de rayos – X (XRF)

Esta técnica consiste en evaluar la emisión de rayos X secundarios (Fluorescencia) característicos de cada elemento en cada material, que se produce cuando se bombardea con un haz de rayos X. La energía y la intensidad de esta emisión conducen a la determinación del espesor y del porcentaje de los elementos de cada electrocatalizador sintetizado y calcinado.

Cada elemento posee un espectro característico de la emisión, compuesta de una serie de picos asignados. Para cada elemento los espectros son diferentes debido a la posición del pico, dependientes de la diferencia del electrón cerca del nivel energético y del número atómico (Ley de Moseley's). El análisis de los electrocatalizadores fue llevado a cabo por un espectrómetro Broker AXS S4 explorer, operando a una potencia de 1kW equipado con Rh rayos – X, con un analizador de cristal LiF y 0.12° de divergencia collimator.

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis Elemental: SEM - EDAX

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (Scanning Electron Microscopy), consiste de estudiar la morfología de un sólido, es decir la caracterización superficial del material orgánico e inorgánico. Produce imágenes de alta resolución, del cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta ampliación. En el microscopio electrónico de barrido, la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. La resolución de un SEM convencional es de 30Å con un máximo agrandamiento de 400,000 X.

Se utilizó un microscopio modelo JEOL JSM5800 IV Scanning electrón, con filamento de W para estudiar la morfología y el análisis elemental de los polvos electrocatalíticos. Las muestras fueron fijadas con una pasta de plata, utilizando un soporte de aluminio y recubriendo con una capa de grafito para impedir el fenómeno de acumulación de carga eléctrica a la superficie de las muestras debido a una intensidad luminosa.

La composición elemental de los polvos electrocatalíticos se obtuvo de manera cuantitativa y fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), usando el método EDAX CDU Leap Detector. Tal técnica no se aplica a los elementos más básicos de la tabla periódica, para el cual se aplica la emisión de Auger con un EELS (electrón energy loss spectroscopy). Esta revela los electrones reflejados o transmitidos que son responsables de la ionización inicial de los electrones.

3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión está constituido de un tubo de alto vacío en una extremidad del cual, se tiene un filamento que emite los electrones; o son acelerados bajo la influencia de un campo eléctrico, son focalizados de un lente electrostático y magnético proyectando una imagen de una radiografía fotográfica al otro extremo del tubo, dando una imagen bidimensional a

un agrandamiento elevado, que es consecuente de obtener información de la dimensión, la forma y el grado de dispersión del tamaño de partícula de un electrocatalizador.

Los polvos electrocatalíticos fueron preparados cada uno, en una suspensión de alcohol isopropílico en agitación ultrasónica por 10 minutos. Una gota de la suspensión fue puesta en una red de cobre con armazón de carbón que resulta ser transparente al TEM. La operación del TEM utilizado fue de una tensión de 120KV, vacío de 10⁻⁶ mbar, resolución mejorada de 0,5 nm y un agrandamiento compuesto de 104X y 106X. El microscopio usado fue el Philips-CM120 con un filamento de LaB₆.

3.2.6 Método de Brunauer – Emmett – Teller (BET)

La teoría de BET es conocida en la aplicación de la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie de un sólido. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, and Edward Teller publicaron un artículo acerca de la teoría de BET [84]. La adsorción física es una técnica para conocer la estructura interna de los poros de un sólido (tamaño, forma y distribución de poros), así mismo se puede determinar la contribución que aportan al valor del área superficial total. Un gas o un líquido entra en contacto íntimo con el sólido (adsorbente) y el mecanismo de adsorción ocurre, con el llenado del volumen de microporos (si están presentes), seguido por adsorción capa por capa en meso y macro poros hasta obtener datos experimentales que produzcan una isoterma de porción completa [57]. La cantidad adsorbida está en función de varios parámetros: temperatura, presión de gas, interacción de potencial entre gas y sólido, área superficial interna y externa.

El concepto de la teoría de BET es una extensión de la teoría de Langmuir. Teoría que va dirigida hacia la medida de áreas específicas, y predecir el número de moléculas adsorbidas para cubrir completamente un sólido con una sola capa molecular. El área específica es el producto del número de moléculas de una monocapa completa multiplicada por el área transversal de una molécula del adsorbato.

La ecuación de BET es expresada por [3.2]:

$$\frac{1}{v \left[\frac{P_0}{P} - 1 \right]} = \frac{c-1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad 3.2$$

donde P y P_0 están en equilibrio y la presión de saturación de los adsorbatos a la temperatura de adsorción, v , es la cantidad de gas adsorbido (e.g. unidades de volumen), y v_m es la cantidad de gas en la monocapa. c es la constante de BET, que es expresada por [3.3]

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad 3.3$$

E_1 es el calor de adsorción para la primera capa, y E_L es para la segunda, las capas más altas, y es igual al calor de licuefacción.

La ecuación [3.2] es una isoterma de adsorción y puede ser graficada como una línea recta con $1/v[(P_0/P) - 1]$ en el eje y , P/P_0 en el eje x . Este gráfico es nombrado diagrama de BET. La relación lineal de esta ecuación es sólo mantenida en el rango de $0.05 < P/P_0 < 0.35$. El valor de la pendiente y la intercepción en y de la línea son usadas para calcular el cantidad de gas adsorbido en la monocapa V_m y la constante C .

El método BET es extensamente utilizado en la ciencia de la superficie para calcular el área superficial de los sólidos por adsorción física de moléculas de gas. Un total de área superficial S_{total} y un área específica S son calculadas por la ecuación [3.4]

$$S_{total} = \frac{(U_m N_s)}{V}$$

$$S = \frac{S_{total}}{a} \quad 3.4$$

La distribución del diámetro de los poros es referida al porcentaje que presentan los poros de distintos diámetros respecto al volumen total. Para obtener esta característica se procede como sigue: una vez que la adsorción se terminó, se puede proceder a desorber el gas y con esto trazar la curva de la desorción y cuantificar la histéresis del proceso de adsorción y desorción. Las formas de las isotermas dependen de la estructura porosa del sólido.

En el campo de la catálisis sólida, el área superficial del catalizador es un factor importante en la actividad catalítica para determinar su estructura porosa. Un equipo BET, THERMOQUEST 1990 SERIES SORPTOMATIC, fue utilizado para la medición del área superficial de los electrocatalizadores por adsorción de nitrógeno a 77°K, del cual se obtiene el volumen de la monocapa, utilizando la ecuación de BET en la región lineal que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.04 a 0.3 de la presión relativa determinándose la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa.

Las muestras son desgasificadas en vacío a 120 °C por 3 horas antes de la adsorción de nitrógeno y compactadas en una bolita de 50MPa. Se obtuvo también la distribución y tamaño de poro, mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), así como las isothermas de adsorción y desorción del Nitrógeno.

3.3 Caracterización Electroquímica en Media Celda

Para determinar si los materiales sintetizados reúnen las características electroquímicas adecuadas para su empleo como electrocatalizador para la evolución del Oxígeno en un Electrolizador ESP, éstos se someten a un análisis mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal, para la activación de la superficie, eliminación de impurezas y determinar su actividad electrocatalítica respectivamente. Esto se realiza en un sistema electroquímico convencional de tres electrodos, media celda, mencionado en la sección 2.3.1.

3.3. 1 Preparación de electrodos

Los electrodos se construyeron utilizando una barra de carbón vítreo cilíndrica, de 0.071cm². Estas barras fueron introducidas a presión dentro de un porta - electrodo de teflón con una perforación céntrica de la misma área de la barra de carbón vítreo (figura 3.4), las cuales se le adhirió a su superficie una tinta preparada del material sintetizado. Pero antes de realizar el depósito de la tinta sobre la superficie del carbón, éste fue pulido con una desbastadora de 4 fibras (lijas) de espesores diferentes. Después se utilizó una pulidora con dos paños, una con aceite lubricante que ayuda a que la superficie del electrodo o metal quede sin rayaduras, y segundo, en un paño donde se le adhiere agua y alumina con un diámetro en sus partículas de 0.5µm (buheler); éste último, ayuda a

pulir por sus propiedades de tener partículas más pequeñas. Así, teniendo una superficie lisa que es reflejada, se lavó y fue puesto en equipo que consiste de un baño ultrasónico (Branson 1510) con isopropanol y H₂O desionizada para retirar los residuos de la alúmina.

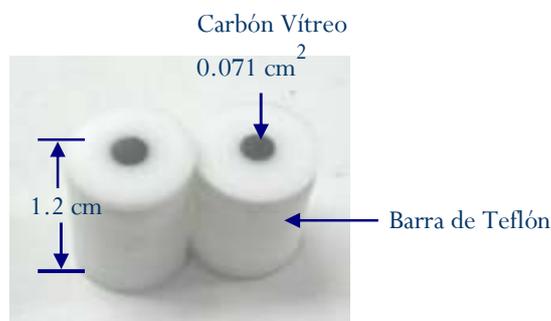


Fig. 3.4. Electrodo utilizado para la caracterización electroquímica en media celda

Para la preparación de la tinta, se realizó empleando H₂O desionizada; 13 mg de material electrocatalítico en 1ml de H₂O ultrapura (Millipore MilliQ, 18 MΩ cm) se puso en agitación ultrasónica de 1h a 30 minutos, es decir, hasta que se visualizara una tinta homogénea. Una alícuota de 3 μl de la tinta preparada, se depositó por impregnación sobre los discos de carbón vítreo pulidos a espejo y se secaron bajo un flujo de nitrógeno. Posteriormente 2 μL de una mezcla de solución de Nafion® (5% Aldrich) y agua (50:50%) se adicionaron sobre la película electrocatalítica. Finalmente el solvente fue evaporado bajo un flujo de nitrógeno a temperatura ambiente.

3.3.2 Montaje del sistema experimental y Caracterización del Electrodo mediante las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Lineal

Para la caracterización electroquímica se instaló un sistema electroquímico (sección 2.3.1), conformado de una celda de vidrio convencional, con doble pared (Figura 3.6), acoplado a un sistema de recirculación de agua para controlar la temperatura. Se llevó a cabo el experimento electroquímico con voltamperometrías lineales, a una temperatura constante de 30 °C, empleando como electrolito 0.5 M de H₂SO₄, con N₂ saturado, utilizando como electrodo auxiliar una placa de carbón vítreo y como electrodo de referencia al electrodo normal de Hidrógeno (ENH) que fue realizado en el laboratorio. Éste último se elaboró por medio de la electrólisis (sección 1.1) del H₂SO₄ a 0.5 M. En

la figura 3.5 se muestra la preparación de dicho electrodo utilizando un dispositivo de vidrio que contiene un alambre de platino y esta misma solución. El Hidrógeno fue almacenando en el dispositivo de vidrio al aplicar un potencial aproximado de 2 V.

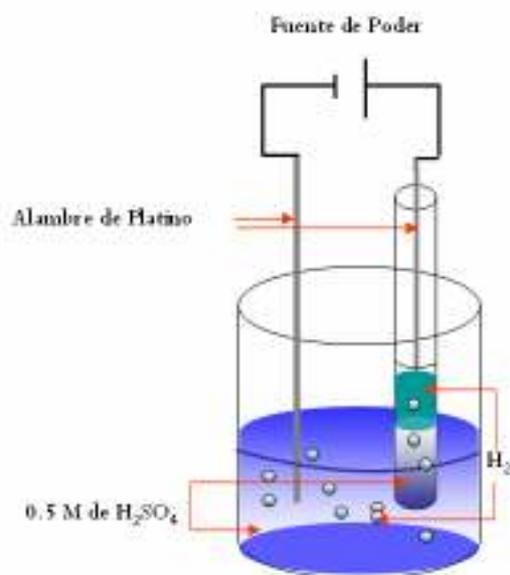


Fig. 3.5. Preparación del electrodo Normal de Hidrógeno por medio de la electrólisis del H₂SO₄ a 0.5 M.

Teniendo al electrodo de referencia realizado en el laboratorio, se utilizó un compartimiento separado (puente), contenido en solución saturada 0.5 M de H₂SO₄ con el propósito de separar la solución de la celda de vidrio para disminuir los contaminantes en el electrodo de referencia al ocurrir la reacción de evolución del Oxígeno en el electrodo de trabajo (sección anterior).

En la figura 3.6 se muestra el sistema electroquímico que se montó para la evaluación del material electrocatalítico sintetizado.

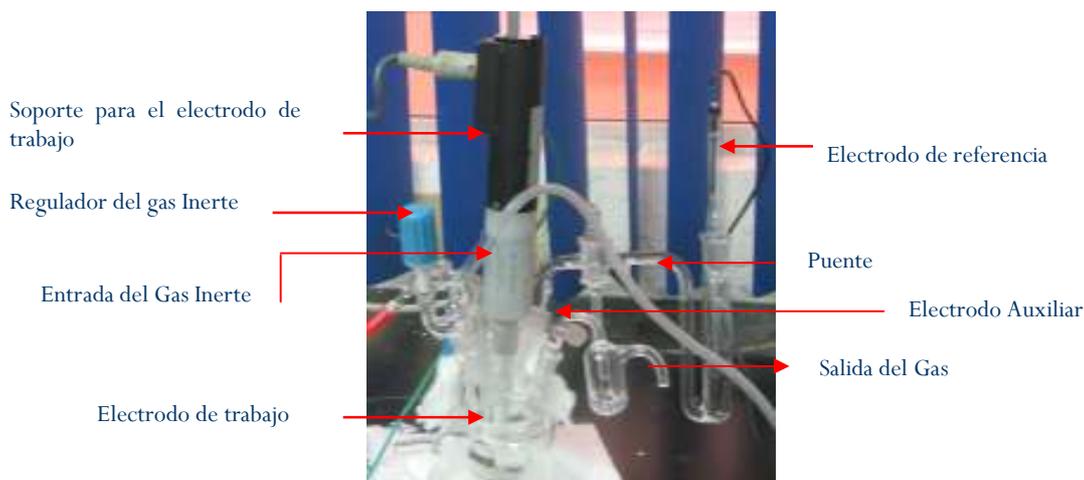


Fig. 3.6. Celda convencional de 3 electrodos utilizada en la caracterización electroquímica de los electrodos realizados con el material electrocatalítico sintetizado.

Para poder analizar la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo, se aplicó un potencial controlado mediante un potenciostato Autolab PGSTAT manipulada por una computadora personal. Pero antes, se inició con un protocolo de activación, es decir, la solución se burbujeó en un lapso de 30 minutos en N_2 saturado para desoxigenar el electrolito, posteriormente se activo por Voltamperometrías cíclicas a un potencial de barrido de 0 a 1.4 V, 0 a 1.5, 0 a 1.6 y 0 a 1.8 vs ENH, a una velocidad de 20 mV/seg hasta obtener ciclos estables a determinado potencial aplicado, con el fin de conocer el componente electrocatalítico. Al final del proceso de activación, se efectuaron voltamperometrías lineales para cada material sintetizado a un potencial de 0 a 1.6 V vs ENH (potencial aparentemente estable) a una velocidad de 20mV/seg a una temperatura constante de 30°C. En el transcurso del experimento se mantuvo una atmósfera de N_2 para garantizar un estado de saturación.

3.4 Caracterización electroquímica en Celda Completa

Referente a la caracterización en celda completa, se procedió a caracterizar los materiales electrocatalíticos en un sistema real, es decir, en un electrolizador ESP, que es el equivalente a una celda completa. De los componentes que la integran, dos electrodos (ánodo y cátodo) y la membrana de Nafion (sección 1.2.1), se realizó el ensamble membrana electrodo (EME) por una secuencia de pasos: activación de la membrana, preparación de la película electrocatalítica, la aplicación de la

película sobre la membrana. Así como también se procede a explicar la experimentación que se llevó a cabo para caracterizar el sistema.

3.4.1 Desarrollo del Ensamble Membrana Electrodo (EME)

Antes de realizar un ensamble Membrana – Electrodo, la membrana requiere de un tratamiento químico para remover sus impurezas (trazas de los contaminantes orgánicos e inorgánicos). Se seleccionó como membrana el Nafion[®] 117 perfluorosulfónico (Dupont, peso equivalente 1100 g/mol y espesor seco de 0.178 mm). Se cortó las membranas con un área geométrica de 5 cm², con 2 cm adicionales en cada lado. El baño químico se llevó a cabo sumergiendo la membrana en dos soluciones hirviendo a 120°C durante 1 h: Peróxido de Hidrógeno H₂O₂ al 3%, ácido Sulfúrico a 2 M H₂SO₄, y finalmente para obtener una resistencia óptima en la superficie específica de la membrana, se sumerge en un baño hirviendo de H₂O desionizada. En ocasiones se requirió de la solución HNO₃ – H₂O (1:1 mol) a las mismas condiciones de las otras, cuando la membrana es amarillenta.

Se prepararon diferentes EME's utilizando dos técnicas de depósito del material electrocatalítico. Se prepararon tintas por dispersión acuosa que se depositaron sobre la membrana mediante la técnica de hot-Spray para el lado del ánodo y el método de pasta para lado del cátodo. La carga electrocatalítica fue alrededor de 6 mg/cm² para los materiales electrocatalíticos sintetizados, Ru_xO_y-W_zO_r calcinado a 450°C, Ir_xO_y-W_zO_r calcinado a 450°C y Ir_xO_y-Ru_xO_y calcinado a 500°C y 1 mg/cm² de 30% Pt/Vulcan XC-72 (ETEK-PEMEAS, Boston, USA). Cabe recordar que los materiales sintetizados son para el ánodo. Se diluyó el electrocatalizador con determinada cantidad de H₂O desionizada en agitación ultrasónica a 75°C en un tiempo de 30 min, adhiriéndole el 33% de Nafion[®] (5% Aldrich) en peso. Evaporando la suspensión preparada, se obtienen los polvos electrocatalíticos de los materiales sintetizados del cual son polvorizados. Se mezcla cada uno con alcohol etílico y es aplicado sobre la membrana con un aerógrafo (CV MM 0.7125CC LTF ASTURO) a 1.5 bar bajo una temperatura de 75°C (figura 3.7)



Fig. 3.7. Dispositivos utilizados para el depósito del material electrocatalítico sobre la membrana de Nafion 117 mediante la técnica de Hot-Spray.

Para el cátodo, la tinta preparada es evaporada hasta formar una pasta, y por medio de una espátula es aplicada sobre tela de carbón (GDL HT-ELAT-ETEK), mismo que se deja secar durante 1 día a temperatura ambiente.

La EME se coloca directamente en las placas que constituyen los canales de flujo de la celda. Es decir, depositado el ánodo sobre la membrana de Nafion, se une el cátodo impregnado sobre el GDL, la cual es presionada con las placas y sellos, previamente humedecidas; componentes de un electrolizador (sección 1.2).

3.4.2 Montaje y Caracterización del Electrolizador mediante la técnica de Curvas potenciodinámicas E vs I.

Teniendo los ensambles elaborados con diferente material electrocatalítico, se procedió a ensamblar la celda (electrolizador) con un área activa de 5cm^2 fabricada en el laboratorio (Institute di Technologie Avanzate per l'energia "Nicola Giordano" ITAE, Messina, Italia). Éste consistió de placas colectoras de corriente de grafito con canales de flujos para la distribución del H_2O , sellos (GORE-TEX GR, TF-0-0 DIN28091) y placas finales de cobre (figura 3.8).

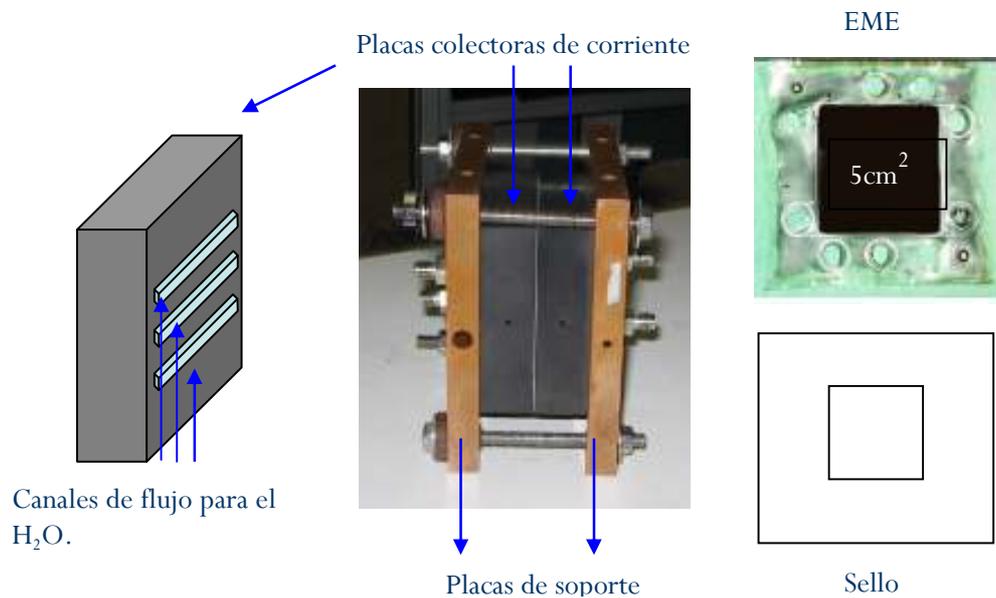


Fig. 3.8. Componentes de la celda fabricada en el laboratorio (ITAE) para las pruebas electroquímicas

Para el armado de la celda primero una placa de cobre, seguida de una placa de grafito, sello, el EME, sello, nuevamente la otra placa de grafito presionando con la placa de cobre como se muestra en la figura 3.8. No obstante, antes de poner la última placa de grafito se puso una malla de titanium en el ánodo para mejorar el desempeño de la celda.

Las placas de cobre tienen un diseño cuadrangular con orificios para sostener con tornillos toda la celda y estar en equilibrio en conexión con un equipo que es para su caracterización, así mismo dos orificios más para el suministro de agua y salida de los gases para cada lado del electrodo. al igual que las placas de grafito.

En la figura 3.9 se visualiza el electrolizador conectado a una estación de pruebas realizada por ITAE, misma con la que se controló la temperatura de la celda de 25 - 80 °C con termopares (figura 3.10). Se introdujo H₂O (2 ml/min) por medio de una bomba centrífuga a 10°C por encima del calentamiento de las placas. Esto se configuró con el software LabView 8.



Fig. 3.9. Estación de pruebas utilizado para la caracterización de la celda.

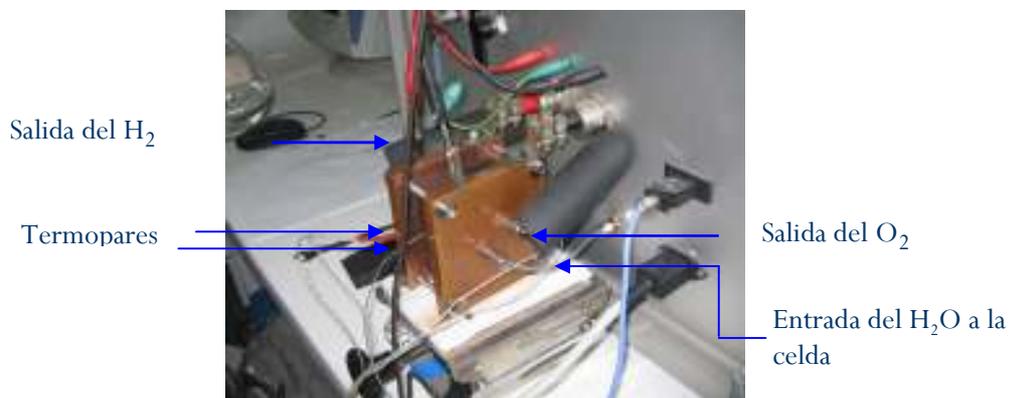


Fig. 3.10. Conexiones realizadas para la caracterización de la celda.

Para poner en operación a la celda, se aplicó un potencial de 0 a 1.8 volts a una velocidad de barrido de 20 mV/seg utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 302 y Booster de 20 A. La caracterización de la celda se llevó a cabo por medio de curvas potenciodinámica E vs I a diferentes temperaturas.

4 Discusión de Resultados

Introducción

En este capítulo se presenta los resultados obtenidos en la síntesis de los materiales electrocatalíticos a diferentes calcinaciones, así como los resultados de estos mismos depositados sobre una membrana (Nafion 117) descrito en el capítulo anterior. La caracterización Físico-Química se llevo a cabo para tener una idea del material preparado, es decir, tamaño del cristal, dispersión, número de las fases presentes y tamaño del poro. Caracterizado el material de esta forma, se procedió a su evaluación electroquímica en una media celda para encontrar factores significantes en la influencia de la preparación del material. Así mismo, sabiendo que los materiales son activos en un medio ácido para la evolución del Oxígeno, se depositaron con la técnica de Hot-Spray sobre la membrana para formar el electrodo ánodo. Se ensambló el electrolizador (sección 3.4) del cual fue caracterizado por curvas potenciodinámicas; caracterización de un sistema sencillo a su aplicación real.

4.1 Caracterización Físico –Química de los electrocatalizadores: $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_w$.

4.1.1 Polvo electrocatalítico: $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$

La figura 4.1 muestra los parámetros de DRX del polvo precursor antes y después de calcinar a tres diferentes temperaturas 400, 450 y 500°C durante 2 h. Después de la calcinación, los picos de DRX son asignados para IrO_2 y RuO_2 , sin evidencia de picos metálicos (Ir, Ru), una pequeña diferencia de intensidad en los picos es mostrada en las tres diferentes calcinaciones (figura 4.2) al incrementar la temperatura de calcinación, debido a una cristalización de $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$. La estructura del cristal se asigna a la estructura del rutilo con una geometría tetragonal. El tamaño del cristal fue

estimado de los tres picos más intensos (28.1° , 35.12° y 54.07°) por la ecuación de Scherrer, de 10-13nm.

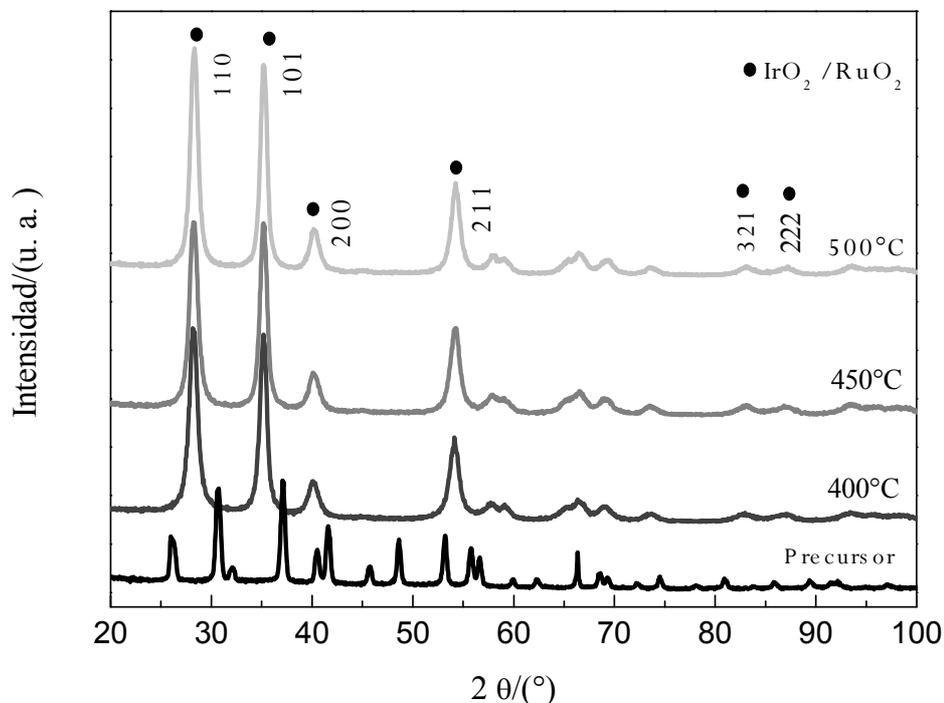


Figura 4.1 Parámetros de DRX del precursor Ir_xO_y-Ru_xO_y antes y después de calcinar durante 2 h en aire.

En la figura 4.1 no es de gran relevancia la diferencia en la intensidad de los dos primeros picos. En la figura 4.2 se muestra una ampliación de éstos. 678 u.a es la diferencia que existe en el primer pico y 365 u.a. en el segundo respecto a 400 ° y 500 °C. Desaparición de picos y un ligero crecimiento en 2θ es observado al incrementar la temperatura, analizando la ecuación de Scherrer, entre más ancho sea nuestro pico, en teoría el tamaño de partícula es menor; aún así, es poco significativa la diferencia, por lo tanto se consideran en el nivel del ruido del sistema.

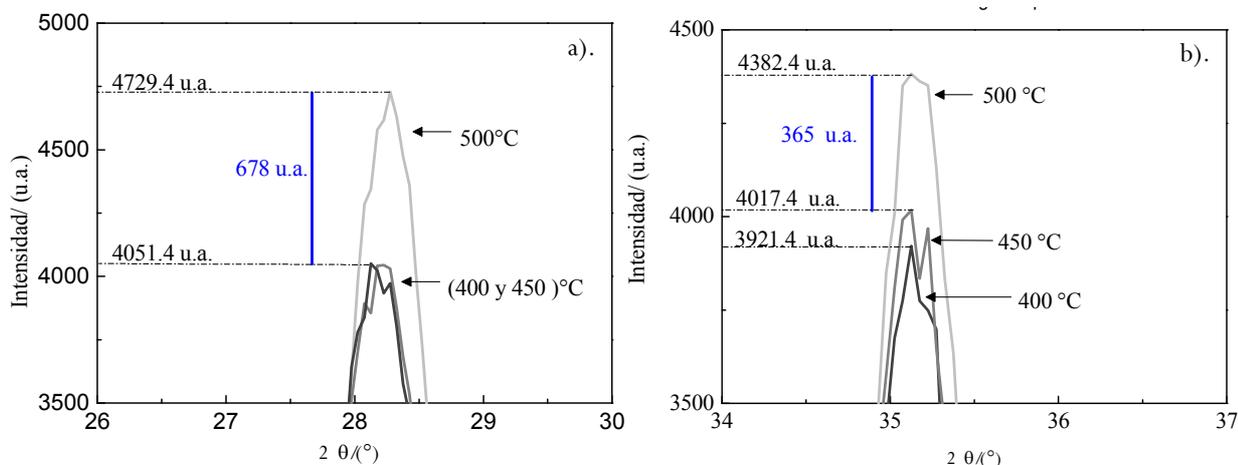


Figura 4.2 Parámetros de DRX del precursor $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ después de su calcinación a 400, 450 y 500°C. a) análisis del primer pico de difracción. b). Análisis del Segundo Pico de difracción

Se aplicó un análisis termogravimétrico para considerar a que temperatura se calcinaría el precursor. El resultado de TGA y DSC son mostrados en la figura 4.3. Se observaron pérdidas de peso por debajo de los 500°C. Se visualiza pérdida de peso a 300°C debido a la deshidratación del material (pérdida de H_2O). Se observa en DSC el acompañamiento de una transformación endotérmica, del cual fue atribuido a la fase amorfa del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ [52]. Caso contrario, se analizó un inicio de una transformación exotérmica cercano a los 400°C, cristalización del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$. Relacionando el resultado de DRX (figur 4.2) con el TGA (figura 4.3), es claramente visible en el segundo, que hay una mayor cristalización a 500° que de 400°, para confirmar más se debería contar con el análisis de DRX cercano a 300°C.

Incrementando la temperatura a más de 500 °C, se obtuvo una pérdida total del 50% de la masa total del precipitado.

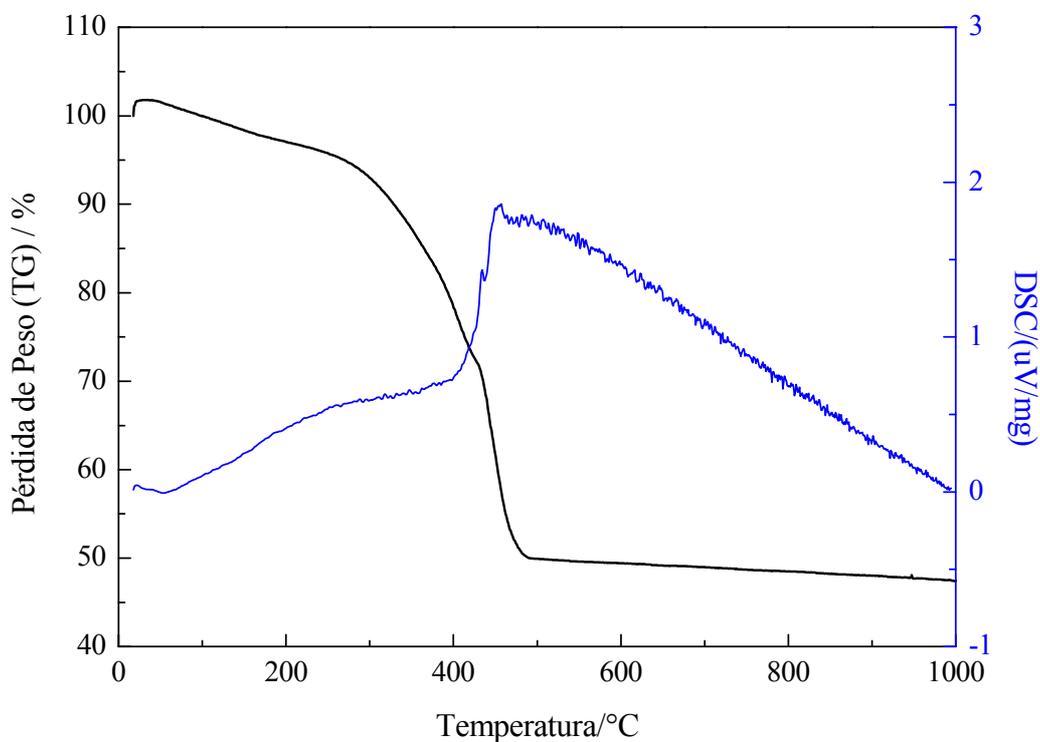


Figura 4.3 Curvas TGA y DSC del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$. Se utilizó una configuración de 5°k/min iniciando en 20°k a 1150°K

La relación molar del Ir/Ru fue determinada por FRX de las tres diferentes temperaturas de calcinación. Los datos de la tabla 4.1 muestran una relación en peso correspondiente a cada metal, se verificó que la relación del Ru:Ir respecto al peso atómico es cercano a 1:1 para el precursor del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$.

El porcentaje presentado en la tabla 4.1, en el caso del Ru e Ir que se presentan con igual porcentaje, no significa que sea igual a la molaridad de cada uno. Esto se determinó analizando la diferencia que existe en el peso atómico del Ru e Ir. Realizando el tratamiento térmico en aire, la relación molar cambia, es decir, el número de átomos de Iridio disminuye al aumentar la temperatura. El porcentaje de Cl existente decrece en gran parte, pero aún así, a 500°C el 1% de Cl se encuentra todavía.

Tabla 4.1 Fluorescencia de Rayos –X obtenido para las tres diferentes temperaturas de calcinación del $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$

	% en peso		
	Ru	Ir	Cl
Precursor	21.6	31.3	21.6
Precursor calcinado a 400°C	49.1	47.8	1.7
Precursor calcinado a 450°C	49.1	48.5	1.55
Precursor calcinado a 500°C	52.8	44.0	1.11

En la figura 4.4 se muestra imágenes de HRSEM del material $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ calcinado a 500 °C. Se visualiza una morfología porosa con dos fases evidentes (gris oscuro y gris claro), una para el IrO_2 y otra para el RuO_2 . De acuerdo a la imagen de HRSEM el tamaño de partícula fue alrededor de 10-15nm, confirmando con el promedio en DRX.

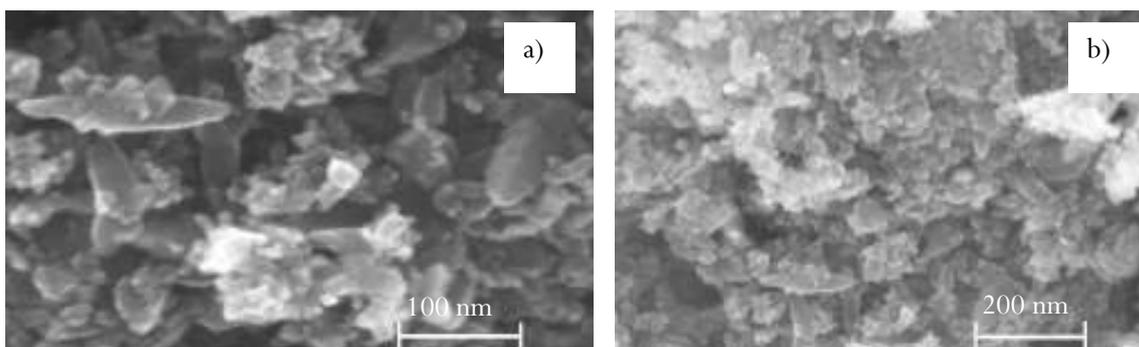


Figura 4.4 Micrografías obtenidas por HRSEM del electrocatalizador $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ calcinado a 500 °C.

En la tabla 4.2 se da a conocer la cuantificación en EDAX de éste material, visualizado en dos zonas diferentes. De acuerdo a FRX se confirma que al aplicar el tratamiento térmico el porcentaje de Ir decrece.

Tabla 4.2. Cuantificación EDAX del material electrocatalítico del $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ calcinado a 500°C

	O_1	Ru_1	Ir_1	O_2	Ru_2	Ir_2
% en Peso	8.16	45.6	42.01	7.84	44.63	43.39
% Atómico	33.31	29.46	14.27	32.62	29.39	15.03

Imágenes de TEM para el IrO₂-RuO₂ (figura 4.5) calcinado a 400° y 500 °C, revelan una buena dispersión de las partículas y un tamaño de partícula promedio de 10-15 nm.

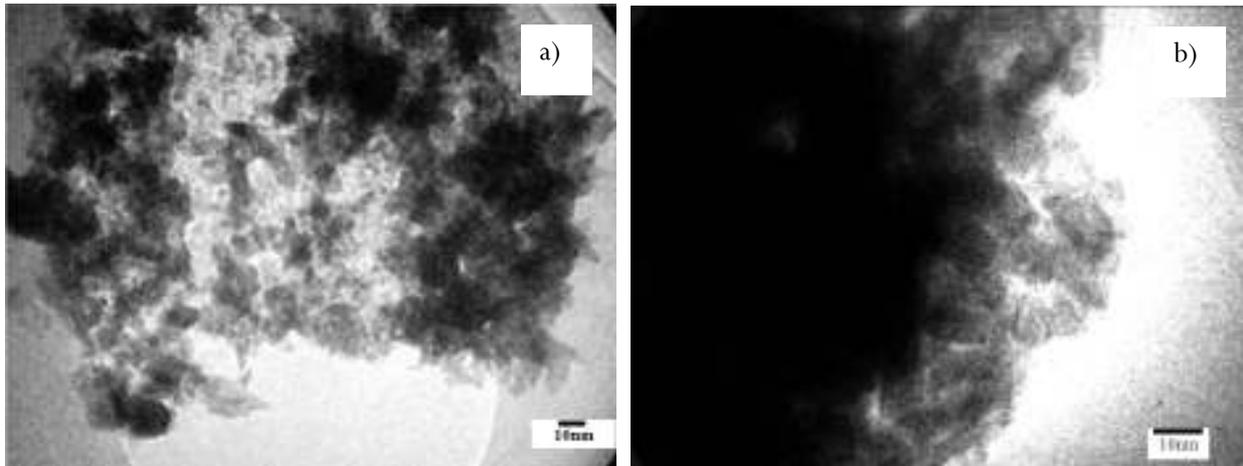


Figura 4.5 Micrografías obtenidas por TEM del electrocatalizador Ir_xO_y-Ru_xO_y calcinado a) 400°C . b) 500 °C.

4.1.2 Polvo electrocatalítico: Ru_xO_y-W_zO_r,

La figura 4.6 muestra los parámetros DRX del polvo precursor antes y después de calcinar durante 2 h. Después de la calcinación, los picos de DRX son asignados para WO₃ ortorrómbico y Triclínico (JCPS 20-1323, 32-1395) y RuO₂ como Tetragonal (JCPS 43-1027). El tamaño del cristal fue de 7-15 nm, estimado de los 3 primeros picos más intensos identificados (23.475°, 24.35° y 26.676°) por la ecuación de Scherrer.

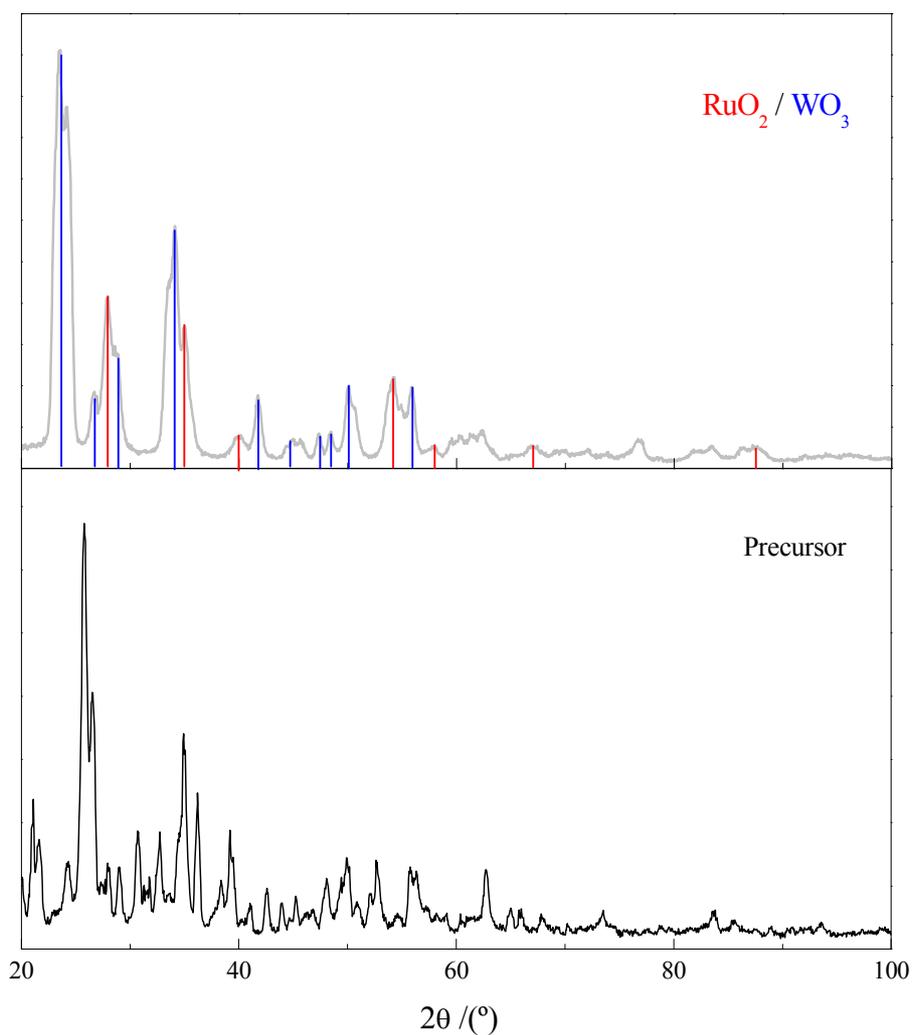


Figura 4.6 Parámetros de DRX del precursor $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ antes y después de calcinar durante 2 h en aire.

En la figura 4.7 se muestra el resultado de TGA y DSC. Se observaron pérdidas de peso por debajo de los 250°C, 250-310 °C, 310-400°C y a 400- 450 °C. Hasta una temperatura aproximada de 200°C se considera como la deshidratación de la cantidad de H₂O físicamente y después químicamente adsorbida. A una temperatura de 200 a 350°C se visualiza el suceso de una reacción debido al acompañamiento exotérmico por el DSC. A 410°C inicia un proceso de cambio de cristalización del material ocurrida la reacción (200 a 350°C) del cual finaliza a 430°C aproximadamente.

Incrementando la temperatura a 400 °C, se obtuvo una pérdida total del 32% de la masa total del precipitado.

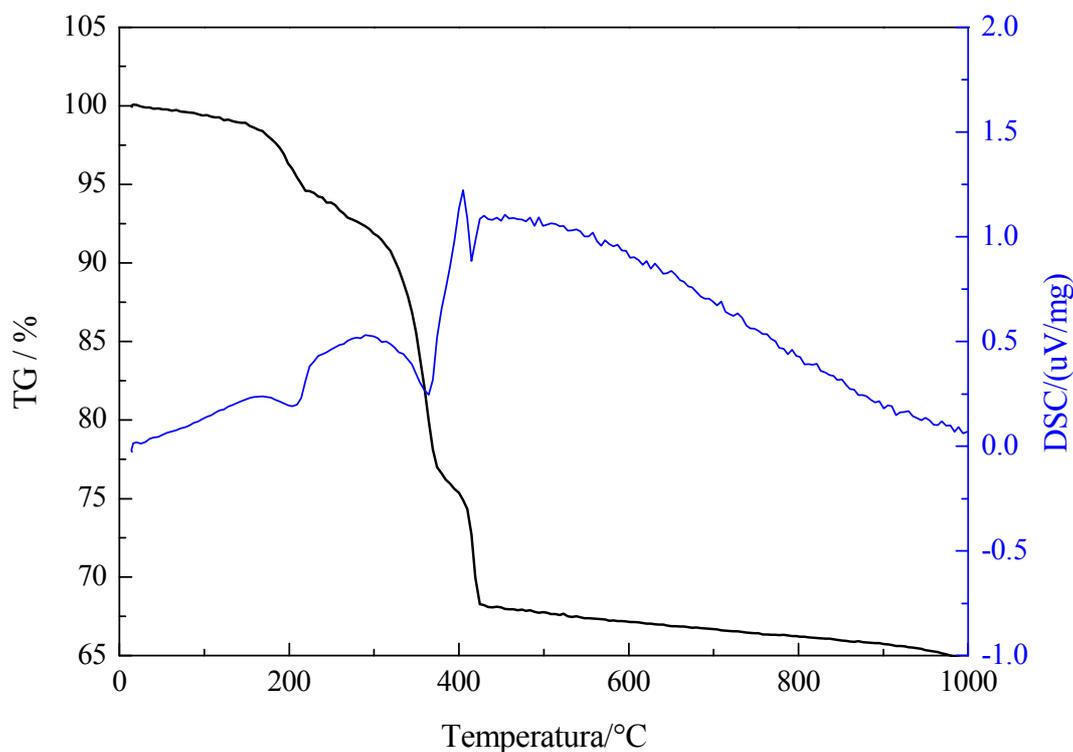


Figura 4.7 Curvas TGA y DSC del del $Ru_xO_y-W_zO_r$. Se utilizó una configuración de 5 °k/min iniciando en 20°k a 1150°K

La relación molar del Ru/W en el precursor y después de su calcinación fue determinada por FRX. Los datos de la tabla 4.3 muestran una relación en peso del Ru:W, sin embargo conociendo el peso atómico correspondiente a cada metal, se verificó que la relación Ru:W en peso atómico es cercano a 1:1 para el precursor del $Ru_xO_y-W_zO_r$. Se realizó la suma de los dos pesos atómicos para tener un porcentaje del Ru y W, 35 y 64% respectivamente, que equivaldrían a la relación molar 1:1. Cabe mencionar que se excluyó el porcentaje contenido en Cl.

Incrementando la temperatura de calcinación a 400°C se encuentra una mayor cantidad de W que de Ru, sin embargo a 450°C la relación molar aparentemente se conserva.

Tabla 4.3 Fluorescencia de Rayos –X obtenido antes y después de calcar del Ru_xO_y/W_zO_r						
	% Peso			% Peso atómico		
	Precursor	400°C	450°C	Precursor	400°C	450°C
Ru	29.1	22	36.5	40	20	38
W	47.1	72.3	61	60	80	62
Cl	23.2	1.57	1.47	-	-	-

En la figura 4.8 se muestra dos imágenes de SEM del material $Ru_xO_y-W_zO_r$ calcinado a 450 °C. Se visualiza una morfología porosa con dos fases, una para el RuO_2 y otra para el WO_3 . Tamaño de partícula de 9-16 nm.

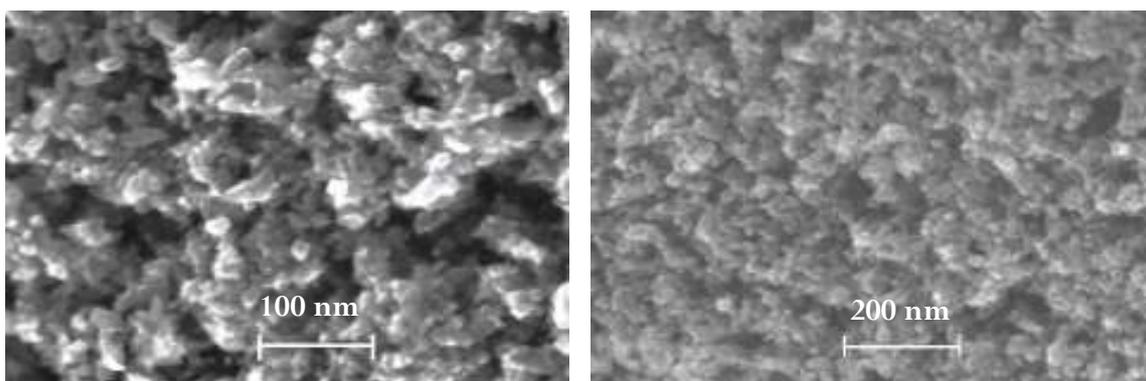


Figura 4.8 Micrografías obtenidas por HRSEM del electrocatalizador $Ru_xO_y-W_zO_w$ calcinado a 450°C.

El resultado cuantificado del EDAX se da a conocer en dos zonas diferentes en la tabla 4.4. Comparado con fluorescencia, aquí se contradice, en los dos puntos se encuentra que existe una mayor cantidad de Ru.

Tabla 4.4. Cuantificación EDAX del material electrocatalítico del RuO_2/WO_3 calcinado a 450°C.

	O_1	Ru_1	W_1	O_2	Ru_2	W_2
% en Peso	6.94	82.44	10.62	16.64	73.82	9.54
% Atómico	33.18	62.40	4.42	57.07	40.08	2.85

4.1.3 Polvo electrocatalítico: $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$,

La figura 4.9 muestra los parámetros DRX del polvo precursor antes y después de calcinar a dos diferentes temperaturas 400 y 450°C durante 2 h. Después de la calcinación, los picos de DRX son asignados para IrO_2 y WO_3 , sin evidencia de picos metálicos (Ir, W), una pequeña diferencia de intensidad en los picos es mostrada en las dos diferentes calcinaciones (figura 4.10) al incrementar la temperatura de calcinación, debido a una cristalización de IrO_2/WO_3 . La estructura del cristal es similar al material anterior mencionado. El tamaño del cristal fue estimado por la ecuación de Scherrer, de 5-15nm de los dos picos más intensos (23.8° y 34.5°).

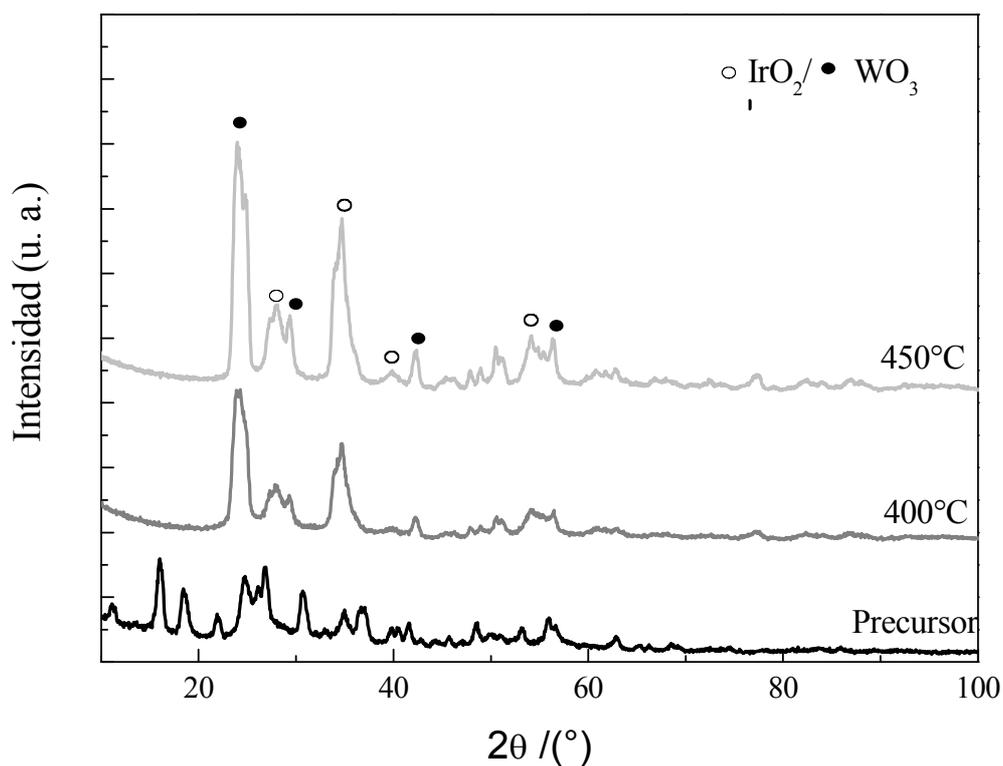


Figura 4.9 Parámetros de DRX del precursor $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$ antes y después de calcinar durante 2 h en aire.

En la figura 4.10 se muestra una ampliación del primer pico a dos diferentes temperaturas de calcinación, mostrando una diferencia de intensidad de 1505 u.a.

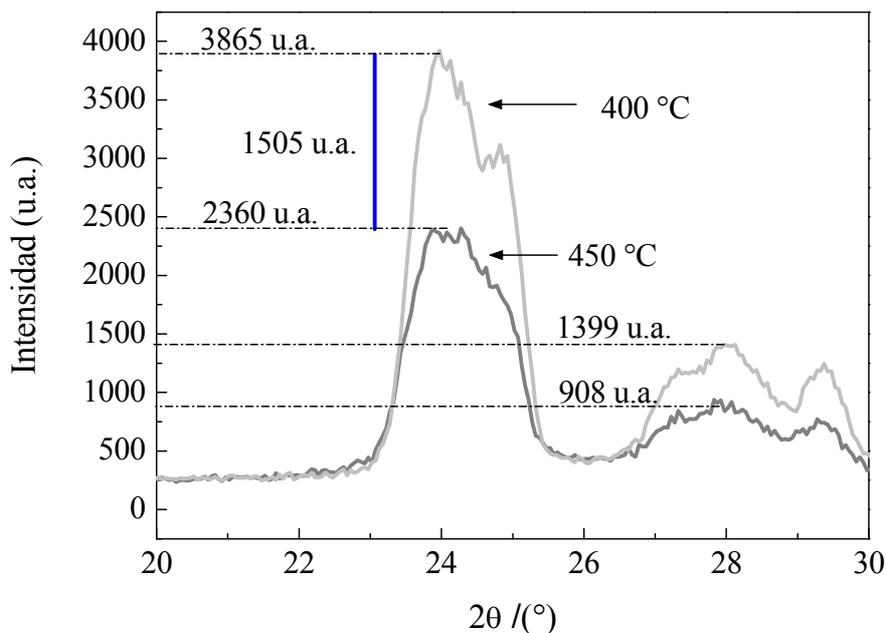


Figura 4.10 Parámetros de DRX del precursor $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$ después de su calcinación a 400 y 450°C.

El resultado de TGA y DSC es mostrado en la figura 4.11. Fueron observadas pérdidas de peso por debajo de los 200°C, 200-310 °C, 310-400°C y 400- 450 °C. La primera pérdida de peso fue asignado a la deshidratación de la cantidad de H_2O . Antes de los 200°C se ve un incremento en la curva DSC, es decir el material precursor empieza a adquirir calor; inicio de una transformación o deformación química. A 400°C se localiza un pico más pronunciado, esto es atribuido a la cristalización del IrO_2/WO_3 identificados. Las pérdidas totales en peso del precipitado al incrementar la temperatura a 500°C fue de 33% de la masa total del precipitado con un cambio a una fase cristalina, sin embargo es un poco más cristalino a 400° que a 450°C, donde se puede observar en el DSC una inclinación después de ésta a 400°.

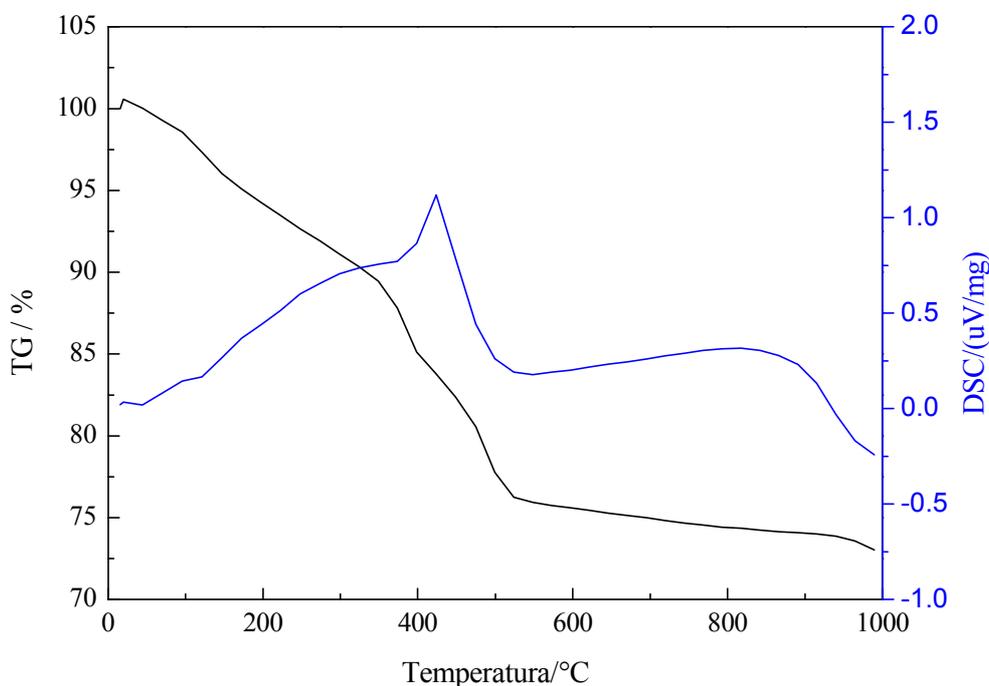


Figura 4.11 Curvas TGA y DSC del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$

La relación molar del Ir/W en el precursor y después de calcinar fue determinada por FRX. Los datos de la tabla 4.5 muestran una relación en peso del Ir:W, sin embargo conociendo el peso atómico correspondiente a cada metal, se verificó que la relación molar Ir:W respecto al peso atómico no es igual a 1:1 para el precursor del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$ previamente calculados para su síntesis. Los pesos atómicos de ambos metales son muy cercanos por tanto el porcentaje en sólo peso debería ser casi igual para cumplir dicha relación. Los datos de la tabla nos indica una relación molar de 1:2, lo doble de W.

Tabla 4.5 Fluorescencia de Rayos – X obtenido antes y después de calcinar del

$\text{Ir}_x\text{O}_y/\text{W}_z\text{O}_w$	% en peso		
	Ir	W	Cl
Precursor	25.7	57.5	16.1
calcinado a 400°C	27.52	68.54	3.7
calcinado a 450°C	27.72	68.79	3.28

En la figura 4.12 se muestra dos imágenes de SEM del material $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$ calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$, dónde se analiza que el material contiene una morfología porosa con dos fases, una para el IrO_2 y otra para el WO_3 . El resultado cuantificado del EDAX se encuentra en la tabla 4.6, dónde se confirma que existe el doble de W.

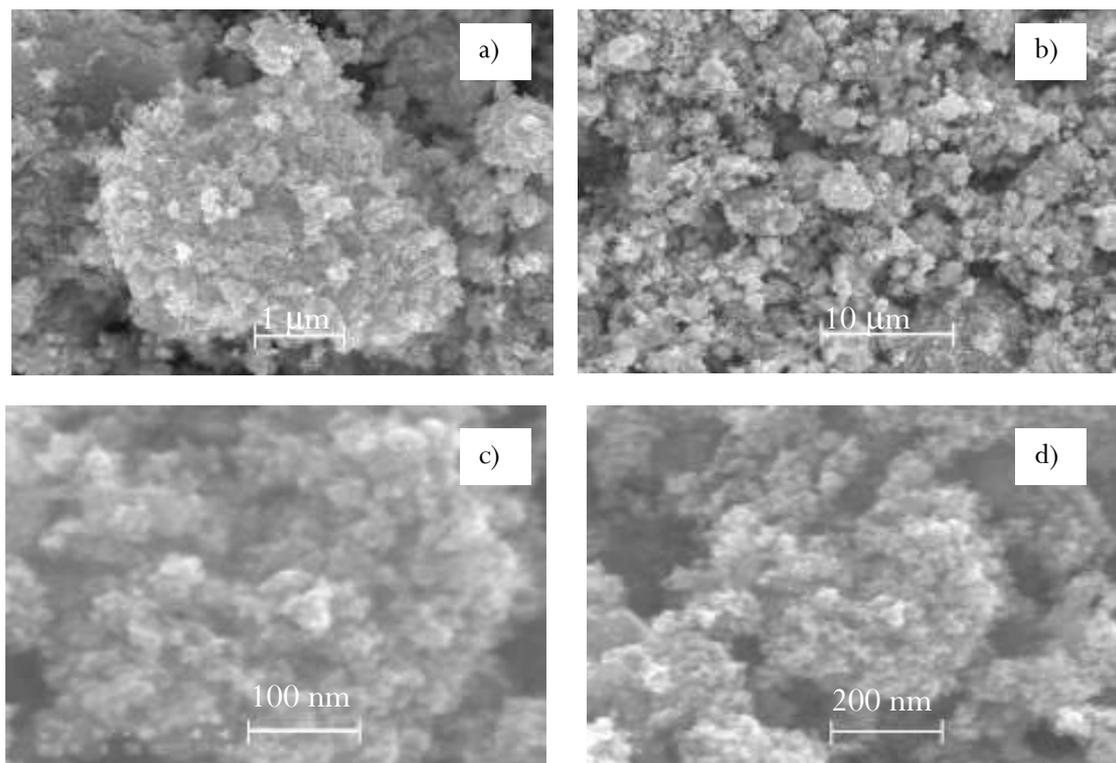


Figura 4.12 Micrografías obtenidas por HRSEM del electrocatalizador $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_w$ calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 4.6. Cuantificación EDAX del material electrocatalítico del IrO_2/WO_3 calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$

	O	Ir	W
% enPeso	13.47	33.51	52.28
% Atómico	63.71	13.19	21.52

4.2 Área específica y porosidad de los electrocatalizadores

El área específica de los polvos calcinados fue determinada mediante una isoterma de adsorción de nitrógeno (figura 4.13 - 4.15), utilizando la ecuación de BET en la región lineal. En la tabla 4.7 se muestra una comparación de los datos obtenidos mediante las técnicas de BET y B.J.H. con el tipo de isoterma obtenida para cada material.

Tabla 4.7 Datos obtenidos aplicando las técnicas de BET y B. J. H de las isotermas de adsorción y desorción de los materiales.

Muestra	Área específica	Volumen del poro		Diámetro del poro (B.J.H.)
	BET m^2/g	BET cm^3/g	B.J.H. cm^3/g	Å°
$\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ calcinado a 500°C	34.7	0.455	0.7858	57.26
$\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, calcinado a 450°C	17.07	0.1090	0.223	478
$\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, calcinado a 450°C	26.91	0.1637	0.309	85.06

La determinación exacta de la forma de poros está íntimamente relacionada con la isoterma de adsorción – desorción y más particularmente con el de histéresis. Para los tres diferentes materiales, se obtuvo isotermas del tipo 4, con una histéresis H_4 , de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [6]. La geometría descrita por este tipo de clasificación de los poros de los tres electrocatalizadores pueden ser las siguientes:

- Poros cilíndricos abiertos por los dos extremos.
- Poros con radio de la parte más ancha igual a dos veces el de la parte más estrecha.
- Poros en forma de “tintero” con cuello corto y estrecho.

De acuerdo a la clasificación del tamaño del poro por Dubinin [56] y al tipo de isotermas, nos dice que los tres diferentes materiales electrocatalíticos son mesoporosos (2 – 50 nm).

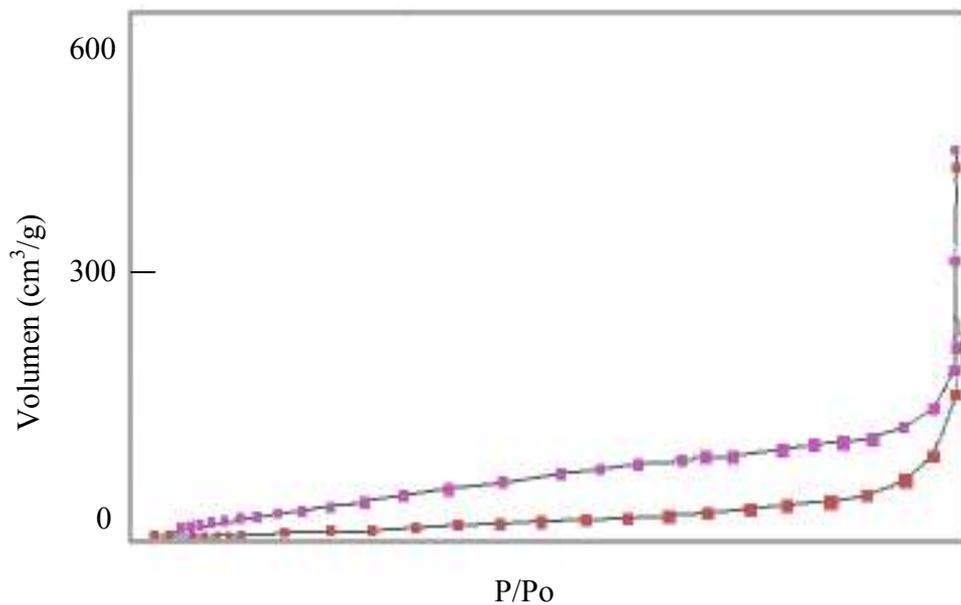


Figura 4.13 Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno del electrocatalicador sintetizado $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ calcinado a 500°C .

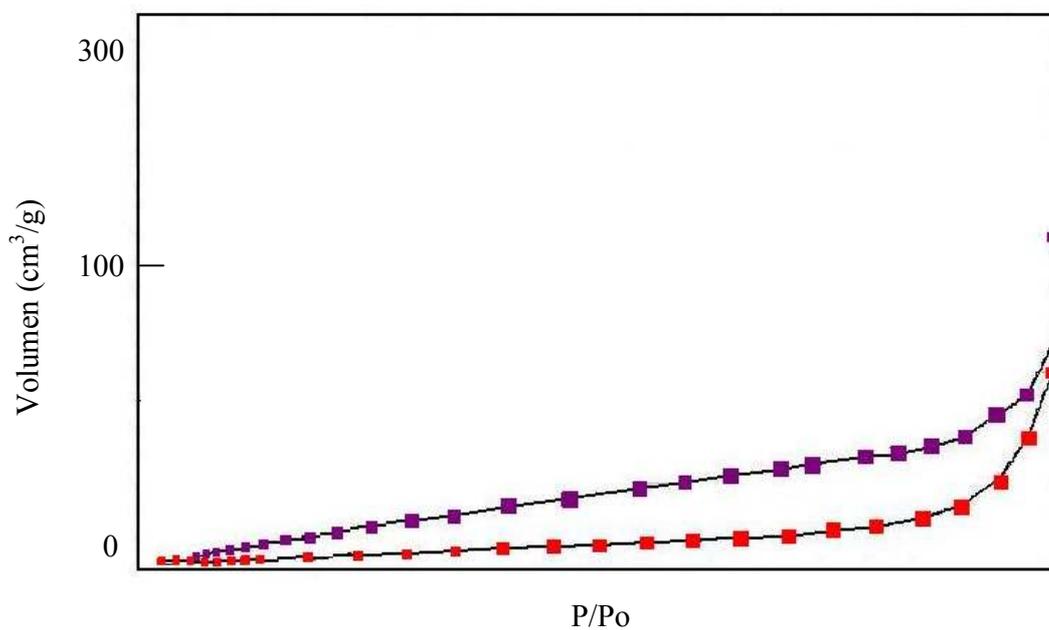


Figura 4.14 Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno del electrocatalicador sintetizado $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ calcinado a 450°C .

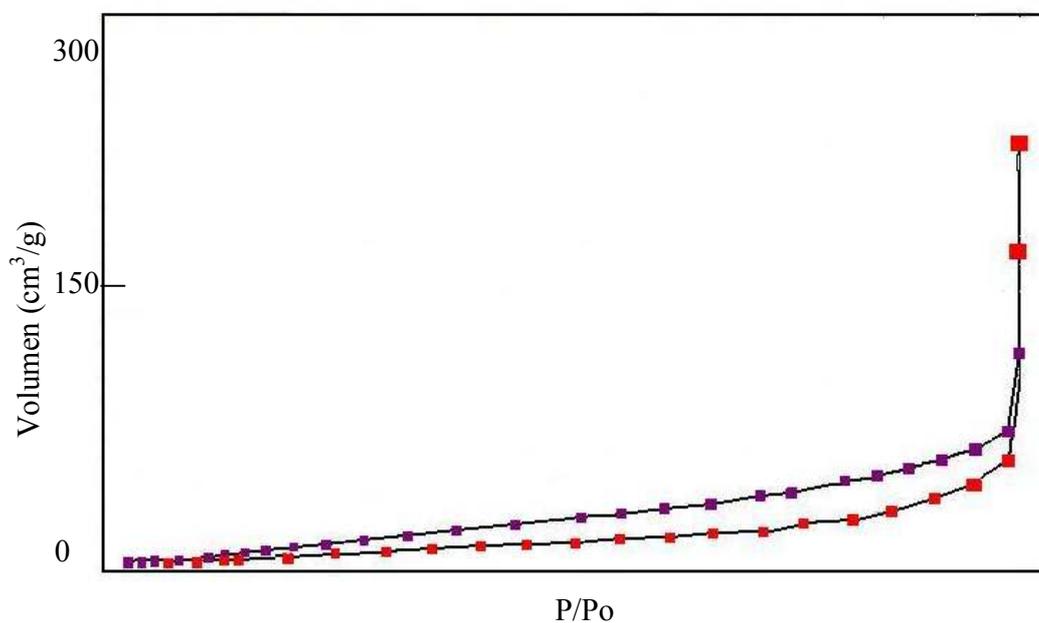


Figura 4.15 Isotherma de adsorción – desorción de nitrógeno del electrocatalizador sintetizado $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ calcinado a 450°C .

4.3 Corriente-potencial en el electrolito ácido.

En las figura 4.16 a la 4.18 se presenta los resultados obtenidos en los materiales $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ en la activación de voltamperometría cíclica en el electrolito de H_2SO_4 0.5 M en N_2 en un rango de potencial de 0 V a $1.4 \text{ V}_{\text{ENH}}$ con una temperatura constante de 25°C que se realizaron con el fin de conocer el componente electrocatalítico.

En la figura 4.16 se muestra la voltamperometría cíclica del electrocatalizador $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$. En el intervalo de 0.8 a 1.2 V vs ENH se puede observar la formación de óxidos del Ir y Ru en la región anódica, y la correspondiente reducción de estos óxidos en la región catódica entre 0.8 a 1 V vs ENH, de los cuales son disminuidos al incrementar el número de ciclos, es decir, el material se estabiliza. Finalmente se observa una zona característica en 1.4 V que es la zona de evolución de oxígeno.

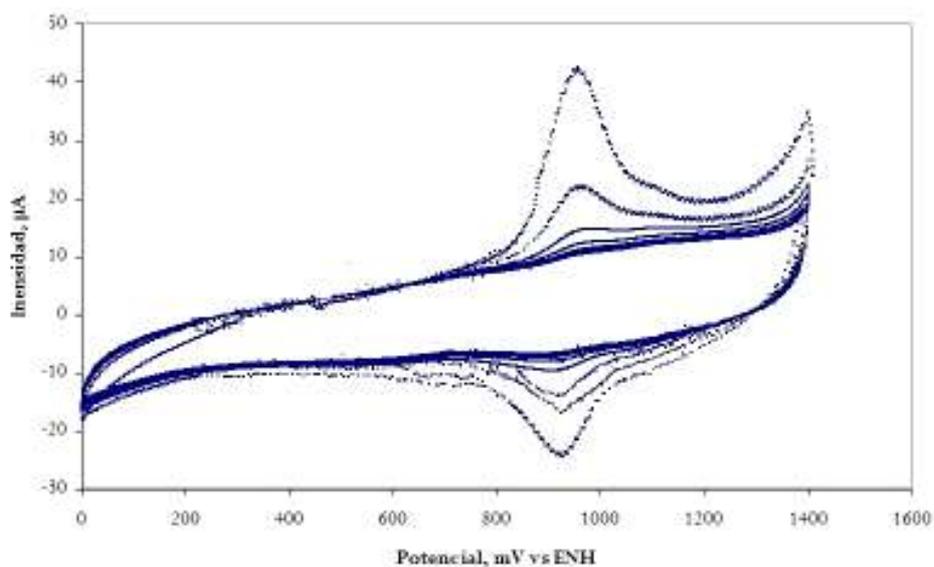


Figura 4.16 Voltamperogramas cíclicos de la síntesis del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ calcinado a 400°C soportado en carbón vítreo, a un potencial de barrido de 20 mv/seg en el electrolito de H_2SO_4 0.5 M en N_2 .

En la figura 4.17 se muestra la voltamperometría cíclica del electrocatalizador $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, en el intervalo de 0.05 a 0.2 V vs ENH se ve la desorción del H_2 , en el potencial de 0.6 a 0.8 V vs ENH se puede observar la formación de óxidos del Ru y W en la región anódica, y la correspondiente reducción de estos óxidos en la región catódica entre 0.5 a 0.7 V vs ENH. Finalmente se observa una zona característica en 1.4 V que es la zona de evolución de oxígeno. En la figura 4.18, es más representativo los picos de oxidación del Ir y W (0.5 a 0.6 V vs ENH) y la reducción de los mismos en 0.4 a 0.3 V vs ENH.

Los tres materiales presentan aproximadamente ha 1.4 V vs ENH la zona de evolución del Oxígeno, misma que en la literatura reportada del IrO_2 y RuO_2 presentan esa zona al mismo potencial.

La realización de varios ciclos para cada voltamperograma nos confirma que los 3 materiales mostrados a más de 1.8 V_{ENH} empiezan ha ser inestables en su comportamiento, es decir, la densidad de corriente disminuye para cada ciclo aplicado.

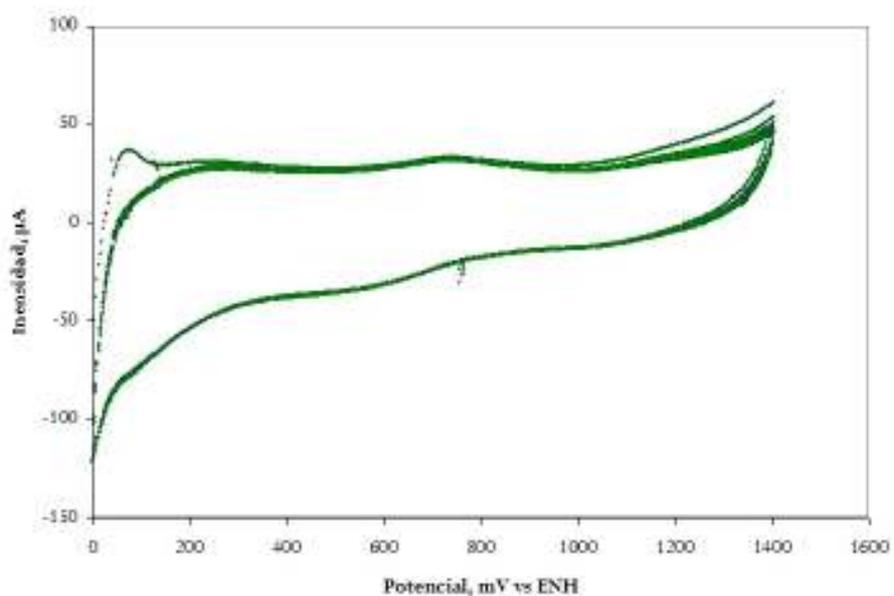


Figura 4.17 Voltamperogramas cíclicos de la síntesis del Ru_xO_y-W_zO_r calcinado a 400°C soportado en carbón vítreo, a un potencial de barrido de 20 mv/seg en el electrolito de H₂SO₄ 0.5 M en N₂.

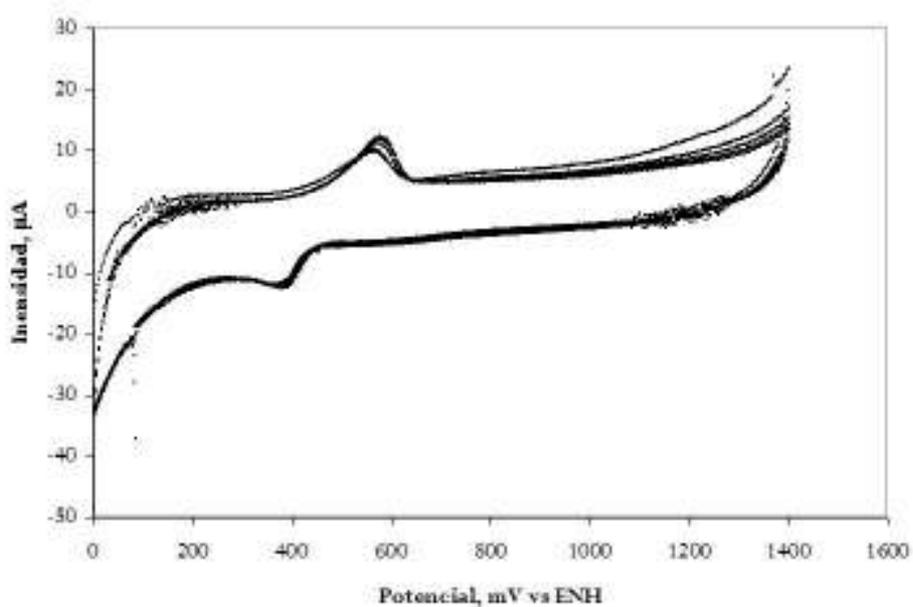


Figura 4.18 Voltamperogramas cíclicos de la síntesis del Ir_xO_y-W_zO_r calcinado a 400°C soportado en carbón vítreo, a un potencial de barrido de 20 mv/seg en el electrolito de H₂SO₄ 0.5 M en N₂.

La figura 4.19 presenta los tres gráficos anteriores mostrando que el $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ contiene una intensidad más elevada que los anteriores a un potencial de 1.4 V vs ENH, sin embargo aumentando el potencial cambia (figura 4.20). Su pendiente es un poco más elevada que los otros dos.

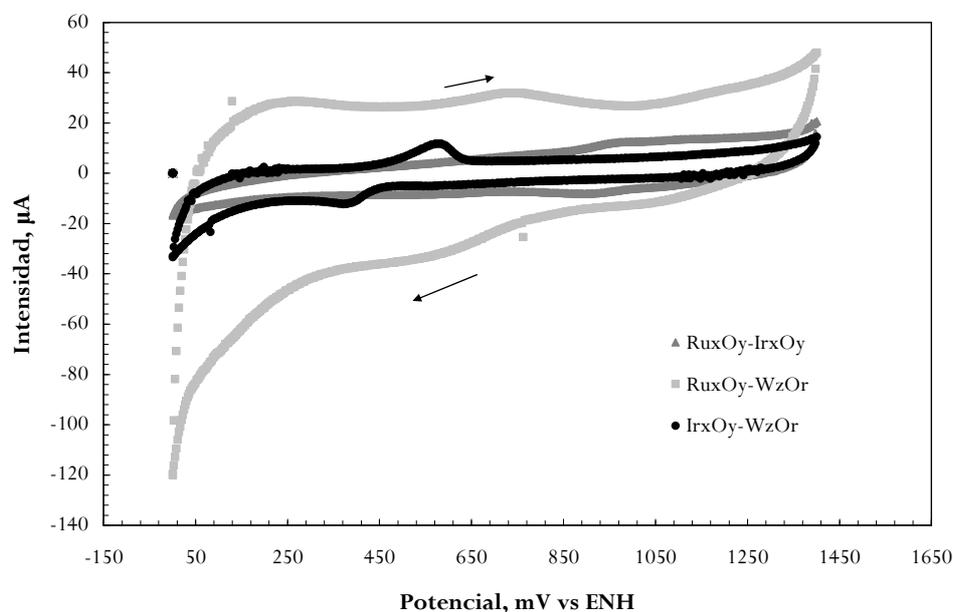


Figura 4.19 Voltamperogramas cíclicos del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ y $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_r$ en el electrolito de H_2SO_4 0.5 M en N_2 en un potencial de 0 a 1.4V vs ENH.

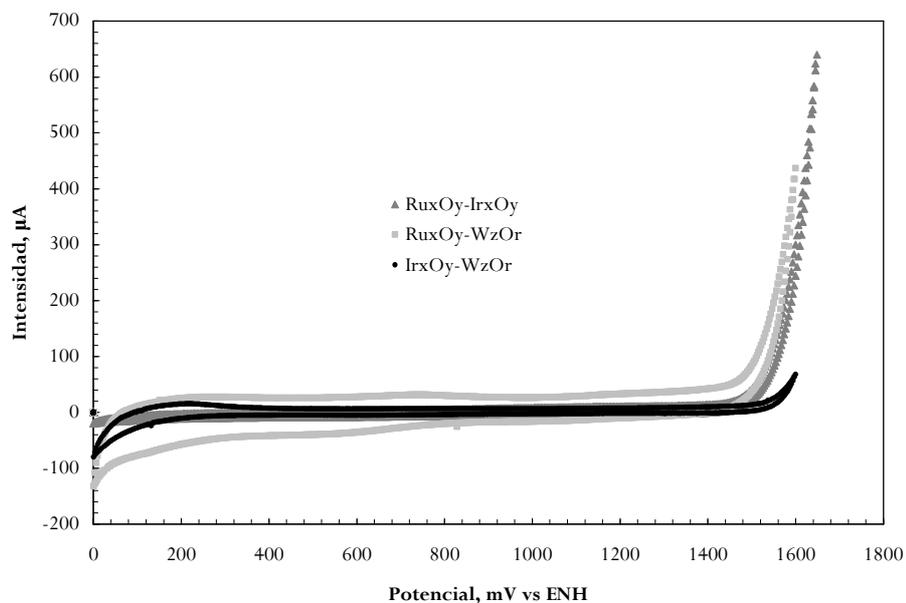


Figura 4.20 Voltamperogramas cíclicos del $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ y $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_r$ en el electrolito de H_2SO_4 0.5 M en N_2 en un potencial de 0 a 1.6 V vs ENH.

Estos mismos materiales se analizaron con voltamperometrías lineales, ver figura 4.21. La corriente anódica debida a la evolución de O_2 es mayor en el $Ir_xO_y-Ru_xO_y$, la pendiente (evolución del Oxígeno) inicia antes que los otros dos materiales.

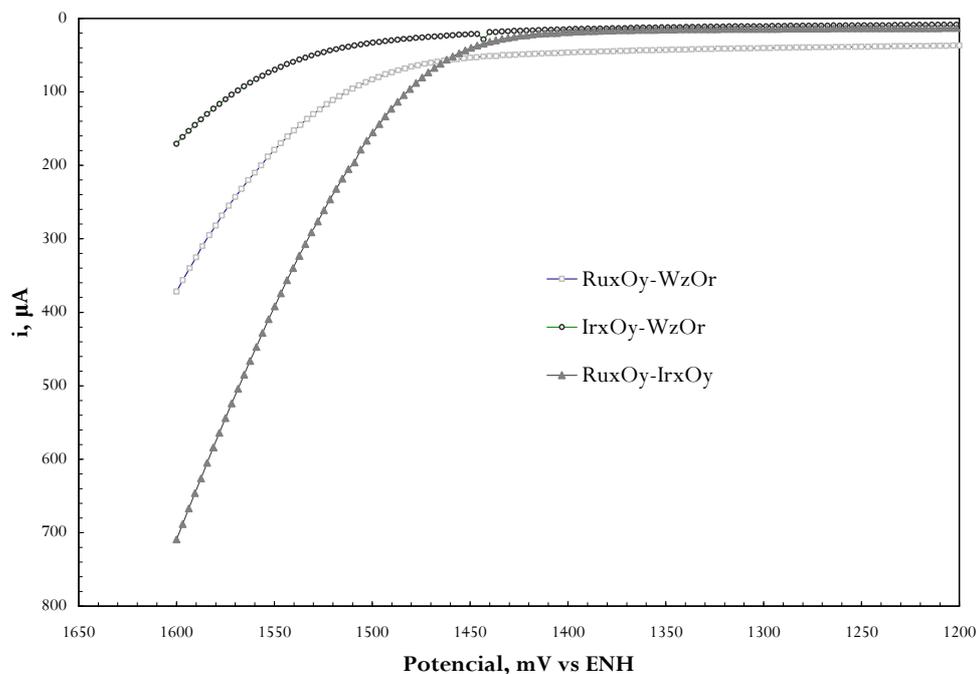


Figura 4.21 Voltamperogramas lineales del $Ir_xO_y-W_zO_r$, $Ru_xO_y-W_zO_r$ y $Ir_xO_y-Ru_zO_r$ en el electrolito de H_2SO_4 0.5 M en N_2 en un potencial de 0 a 1.6 V vs ENH.

4.4 Corriente-potencial en una celda completa (electrolizador ESP).

En las figuras 4.22 a la 4.24 se muestra el desempeño de la celda mediante los ensambles preparados con los tres electrocatalizadores cada una a tres diferentes temperaturas. Al aumentar la temperatura de la celda y el agua 10° por encima de la celda mejora el desempeño del mismo.

El diseño de la celda se reflejó también en la respuesta por la intensidad de los electrocatalizadores. Buenos resultados de corriente fueron obtenidos con el electrocatalizador $Ir_xO_y-Ru_zO_r$ comparado con los otros dos al funcionar como ánodo.

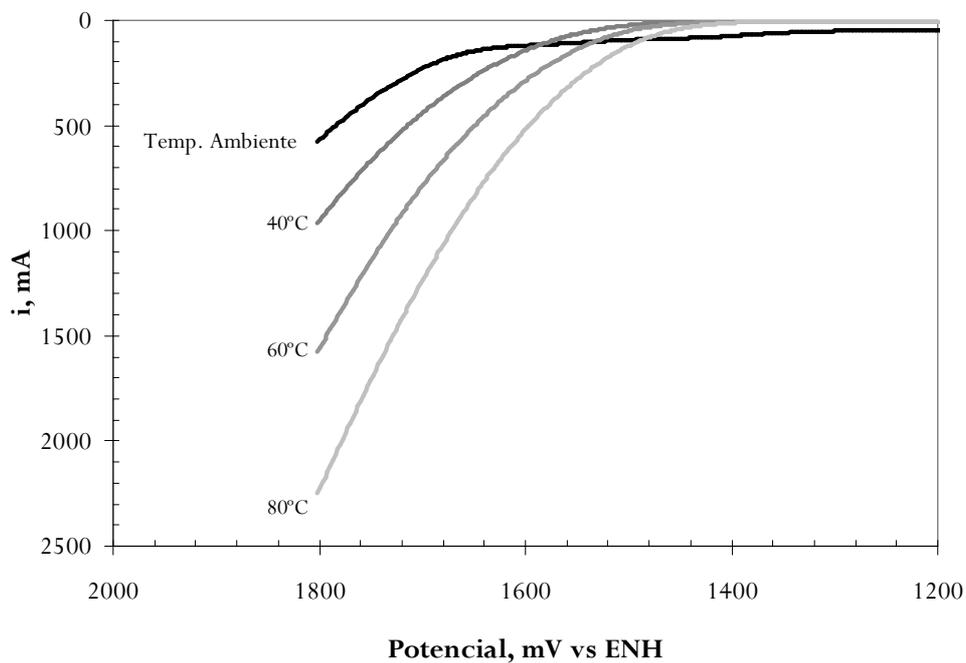


Figura 4.22 Curvas de corriente potencial del electrocatalizador $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_x\text{O}_y$ en celda completa a tres diferentes temperaturas.

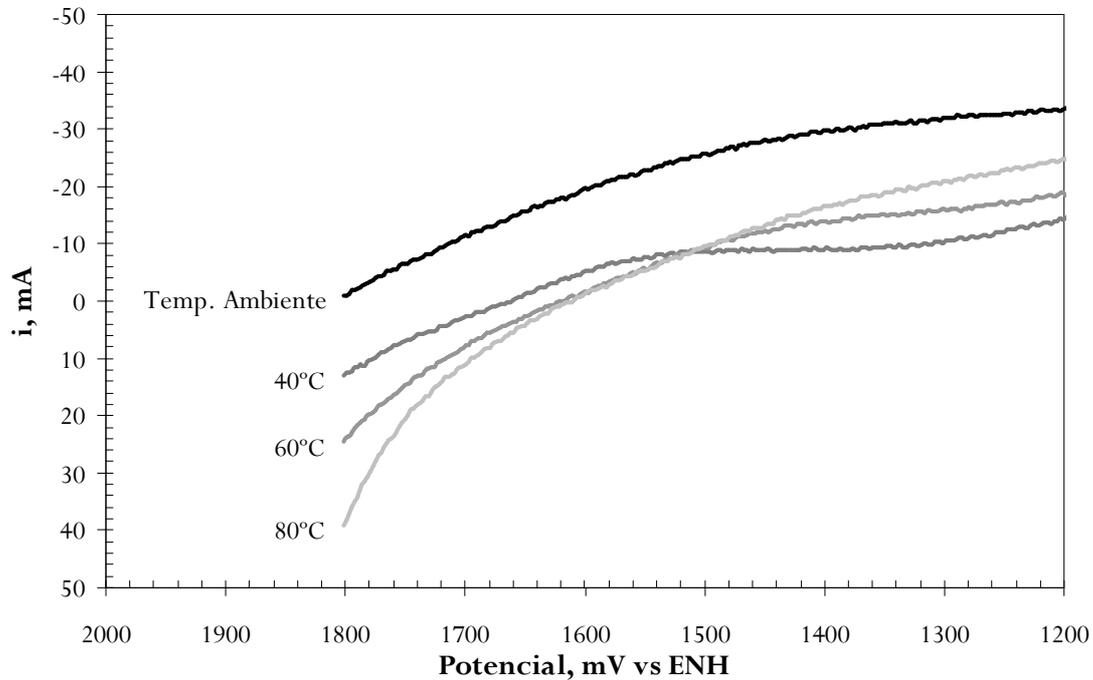


Figura 4.23 Curvas de corriente potencial del electrocatalizador $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ en celda completa a tres diferentes temperaturas.

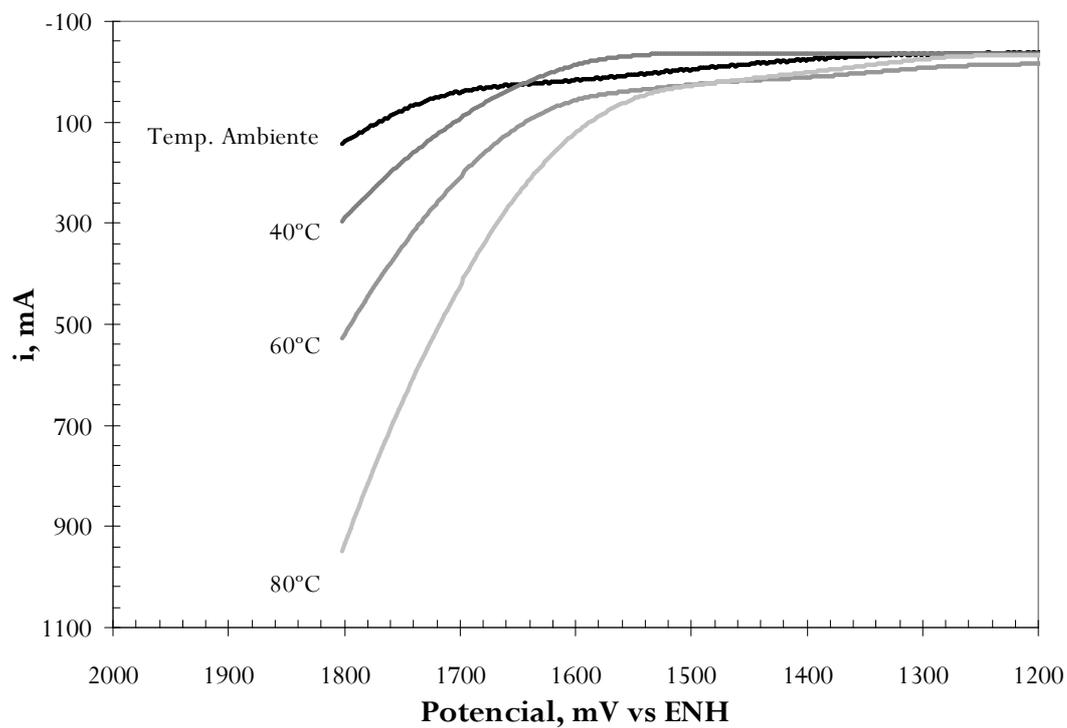


Figura 4.24 Curvas de corriente potencial del electrocatalizador $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ en celda completa a tres diferentes temperaturas.

Realizando una comparación de la figura 4.21 con la 4.25, el $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ se encuentra por abajo del $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ a diferencia de la segunda figura que es todo lo contrario. Algún cambio habrá surgido al ser depositado en la membrana.

Los polvos preparados para aplicar en la membrana para ambos electrodos fue la misma, al igual que la cantidad considerada, $6\text{mg}/\text{cm}^2$ para el ánodo y $1\text{mg}/\text{cm}^2$ para el cátodo.

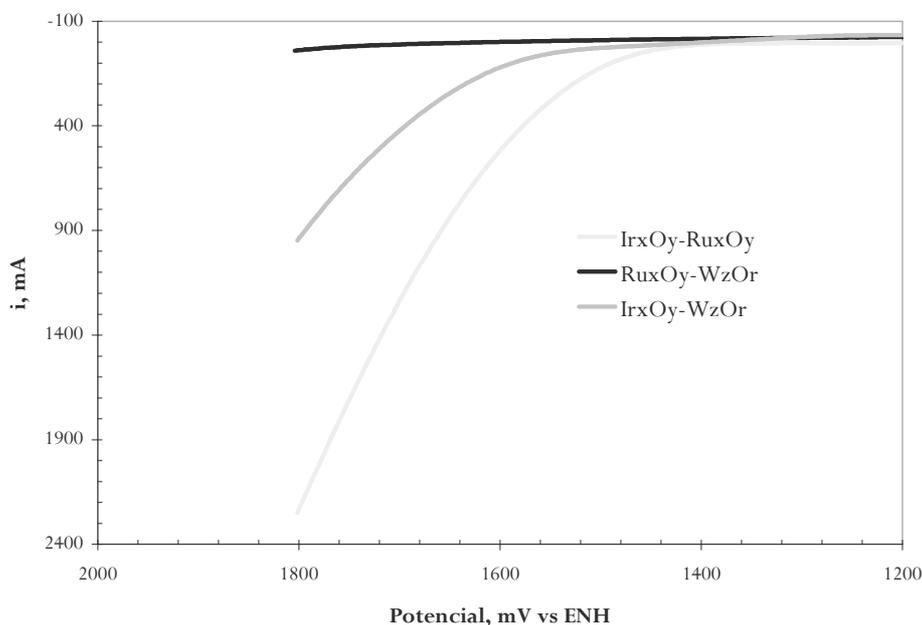


Figura 4.25 Curvas de corriente potencial de los electrocatalizadores $Ru_xO_y-W_zO_r$ y $Ir_xO_y-Ru_zO_r$ $Ir_xO_y-W_zO_r$ en celda completa a $80^\circ C$.

En la figura 4.26 se estudiaron cuatro materiales con diferente proporción y método de preparación del material, sin embargo se utilizó la misma técnica y cantidad para el EME. El objetivo de estos materiales es comparar el resultado de $Ir_xO_y-Ru_xO_y$ con el método de preparación con la que fue realizado. El Ir_xO_y es el más bajo de los cinco materiales que se presentan; su preparación consistió de $IrCl_3$ calcinado para obtener el óxido de Ir. Actualmente como material electrocatalítico utilizado como ánodo en electrolizadores ha sido el IrO_2 (marca Spectrum), con un costo elevado en su venta al igual que el RuO_2 .

El material $Ir_xO_y-Ta_xO_y$ fueron realizadas con mezclas de disoluciones acuosas de cada metal y después calcinado a $400^\circ C$; su relación 30:70 Ir:Ta en peso. En cambio el Ir_xO_y -Ebonex con una proporción de 40:60 IrO_2 Spectrum: Ebonex. Definitivamente con proporciones mayores del IrO_2 el

resultado es mejor. Sin embargo, lo ideal sería que la elaboración de dichos materiales no sean tan costosos.

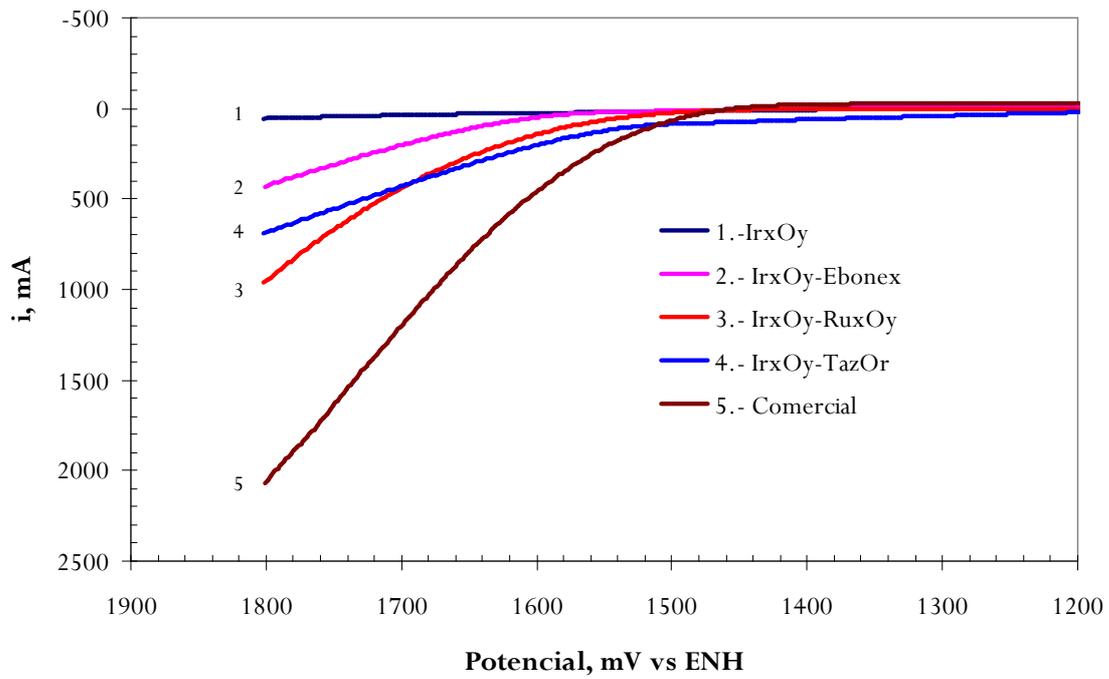


Figura 4.26 Curvas de corriente potencial de diferentes materiales electrocatalíticos utilizados en un electrolizador de 5cm^2 a una temperatura de 40°C

5 Conclusiones Generales

De acuerdo al diagrama de Volcano (sección 2.2) los mejores materiales electrocatalíticos para la evolución del Oxígeno son el IrO_2 y RuO_2 , por eso se optó por la síntesis de éstos en combinación y mezclas con W_zO_r para reducir costos y obtener una resistencia mayor en un medio ácido. Se utilizaron dos medios de experimentación para éstos, media celda y un electrolizador, pero antes se estudiaron sus propiedades físico-química. De los resultados obtenidos se concluye lo siguiente:

La Cristalinidad en los tres diferentes materiales sintetizados cambia con respecto a la temperatura de calcinación de acuerdo al material precursor del que se parte. Aplicando la teoría de la ecuación de Sherrer (2.34) entre más ancho es el pico menor el tamaño de partícula, sin embargo no se puede concluir en éste caso, al observar que efectivamente que al cambio de la temperatura existe también un cambio en la amplitud de los picos debido a la diferencia insignificante que existe en los parámetros de difracción en 2θ . En los tres diferentes materiales se obtuvo dos fases, mezclas de los óxidos de cada metal ($\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ y $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_w$).

En los resultados de corriente-potencial el de mejor comportamiento electroquímico fue la mezcla de IrO_2 y RuO_2 , sin embargo resultados reportados de sólo IrO_2 marca Spectrum [3,107] han obtenido densidades de corriente más elevadas, otros óxidos del mismo no han tenido resultados relevantes como éste, debido a la morfología que presentan, tamaño de partícula, área específica, entre otros, que para la evolución del Oxígeno en un medio ácido no son adecuados. En los tres materiales y $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$, $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ y $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_w$, caracterizados en media celda se obtiene 400, 200 y 700 μA a 1.6V vs ENH a temperatura ambiente y en celda completa 200, 1000 y 2400 mA, respectivamente.

En los resultados del área específica, puede adsorber mayor área el $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-Ru}_z\text{O}_w$, segundo el $\text{Ir}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ y tercero el $\text{Ru}_x\text{O}_y\text{-W}_z\text{O}_r$ con 34.7, 26.91, 17.07 m^2/g y 57.26, 85.06, 478 A° . Una

mayor área superficial con tamaño de poro grande en un material electrocatalítico para esta aplicación es mejor, sin embargo, por las fases presentes en los que contiene el WO_3 no es así. Los tres materiales electrocatalíticos son mesoporosos, y las mezclas con el W_zO_r forman un semiconductor, puesto que se obtuvo WO_3 y no los materiales ternarios contenidos en O_2 como se esperaba. Esto puede cambiar utilizando otra técnica de síntesis, materiales con el que se inicia para la obtención del mismo.

Artículos reportados [48, 12, 80 y 85] contienen el uso del carbón **XC-72** (Vulcan) como soporte, dónde es evidente la aparición de CO por los potenciales anódicos aplicados para la descomposición de la molécula del H_2O . Los resultados mostrados en esta tesis, tienen la ventaja de no contener dicho carbón. Otras publicaciones como Tsutomu Ioroi [81] reporta que el área superficial obtenida del IrO_2 a diferentes temperaturas de calcinación, se vuelve más cristalino y con ello la disminución en el área específica. Tsutomu Ioroi escribe en su artículo, que éste material presenta un mejor desenvolvimiento entre una fase amorfa y cristalina.

Hasta la fecha existe varios estudios para disminuir costos y mejorar la eficiencia de los electrolizadores ESP. Realizando estudios en nuevos materiales, otros estudios en la técnica de depósito del material a la membrana. Ninguno hasta ahora que lo aplique sin el uso del carbón y con cantidades diminutas en la aplicación de éstos.

Referencias

- 1 C. L. Mantel, *Electrochemical Engineering*, McGraw-Hill (1960).
- 2 D. M. Smith, *Industrial Electrochemical Process*, Elsevier (1971) 127
- 3 H. Syuzi, US Patent 6,344,291, 2002.
- 4 Church, Steven. "Del. firm installs fuel cell", *The News Journal*, January 6 (2006) p. B7.
- 5 T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson, *J. Pol. Sci.*, (1981), 19, 1687.
- 6 D. S. Watkins, in: L.J.M. J. Blomen, M.N. Mugerwa (Eds.), *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, (1993) p. 513.
- 7 R. Baldwin, M. Pham, A. Leonida, J. Mcelroy, T. Nalette, *J. Power Source*, 29 (1990), 399.
- 8 L. Swette, N. Kackley, *J. Power Source*, 29 (1990) 423.
- 9 F. Mitlitsky, B. Myers, A. H. Weisberg, *Energy Fuels*, 12 (1998) 56.
- 10 K. Bolwin, *J. Power Source*, 40 (1992) 307.
- 11 R. L. LeRoy et al, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1954.
- 12 T. Ioroi et al, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 2018.
- 13 K. Kikuchi et al, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 1301.
- 14 M. Kato et al, *Appl. Energy*, 59 (1980) 261.
- 15 G. Chen et al, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1092.
- 16 H. Wendt and V. Plzak, in "Electrochemical Hydrogen Technologies" H. Wendt Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 15, (1990).
- 17 J. Jaksik et al, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 7 (2004) 205.
- 18 B. D. Struck et al, *Hydrogen Energy Progr.*, Vol. 2, (1984) 943.
- 19 G. Bronoel et al, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1543.
- 20 M. B. Zellner, J. G. Chen, *Catal.Today*, 99 (2005) 299.
- 21

-
- 22 G. A. Tsirlina, O. A. Petri, *Electrochim. Acta*, 32 (1987) 649.
- 23 D.L. Stojic et al, *J. Power Source*, 145 (2005) 278.
- 24 J. M. Jaksic et al, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 3 (2000) 169.
- 25 Sung-Dae Yim et al, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 713.
- 26 Sung-Dae Yim et al, *Int. Hydrogen Energy* 30 (2005) 1345.
- 27 T. Ioroi et al, *J. Power Source*, 112 (2002) 583.
- 28 K. Ledjeff et al, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 315.
- 29 G. Chen et al, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 4364.
- 30 L.L. Swette et al, *J. Power Source*, 47 (1994) 343.
- 31 A. Marshall et al, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* 7 (2004) 197.
- 32 Ch. Comminellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochem.*, 21 (1991) 335.
- 33 T. Ioroi, *J. Appl. Electrochem.*, 31 (2001) 1179.
- 34 Yangjian Zhang, Cheng Wang, *J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 400-404
- 35 Xueming Chen, Guohua Chen. *J. Electrochimica Acta* 50 (2005) 4155–4159
- 36 A. Marshall, et al. *J. Materials Chemistry and Physics* 94 (2005) 226–232
- 37 L.M. Da Silva a, J.F.C. Boodts a,b,1, L.A. De Faria b. *J. Electrochimica Acta* 46 (2001) 1369–1375
- 38 S.A. Grigoriev, V.I. Poremsky, V.N. Fateev. *J. Hydrogen Energy* 31 (2006) 171-175.
- 39 R. Adams, R. Shriner, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (9) (1923) 2171.
- 40 Y. Murakami, H. Ohkawauchi, M. Ito, K.Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2551.
- 41 Y. Murakami, S. Tsuchiya, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 651.
- 42 M. Ito, Y. Murakami, H. Kaji, H. Ohawauchi, K. Yahikozawa, Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1243.
-

-
- 43 K. Kameyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Nishimura, K. Yahikozawa, Y. Takasu, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 1034.
- 44 T. Lassali, J. Boodts, L. Bulhoes, J. Non-Cryst. Solids 273 (2000)
- 45 F. Bonet, V. Delmas et al. Tekaiia-Elhsissen, NanoStruct. Mater. 11 (1999) 1277.
- 46 L. Kurihara, G. Chow, P. Schoen, NanoStruct. Mater. 5 (1995) 607.
- 47 M. Yamaguchi, T. Shinohara, H. Taniguchi, T. Nakanori, K. Okisawa, Hydrogen Energy Progress XII (1998) 747.
- 48 Egil Rasten. Electrocatalysis in Water Electrolysis with Solid Polymer Electrolyte. Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree Doktor Ingenior. Norwegian University of Science and Technology and Electrochemistry. October 2001
- 49 S. Trasatti. Electrode Kinetics and electrocatalysis of hydrogen and oxygen electrode reactions. In H. Wendt, editor, Electrochemical hydrogen technologies, page 1. Elsevier, Amsterdam, 1990
- 50 S. Trasatti. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. Electrochim. Acta, 29 (1984)
- 51 A. Damjanovic, A. Dey, and J. O'M. Bockris, Electrochim. Acta 11, 791 (1966)
- 52 A. Damjanovic, in Modern Aspects of Electrochemistry (J. O'M. Bockris and B.E. Conway, eds.), Vol. 5, p. 369. Plenum, New York (1969).
- 53 A. damjanovic, A. Dey, and J. O'M. Bockris, J. electrochem. Soc. 113, 739 (1966)
- 54 A. Damjanovic and B. Jovanovic, J. Electrochem. Soc. 123, 374 (1976)
- 55 J. O'M. Bockris and T. Otagawa, J. Phys. Chem. 87, 3654 (1983)
- 56 J. O'M. Bockris and T. Otagawa, J. Electrochem. Soc. 131, 290 (1984)
- 57 A. CA. Riddiford, Electrochim. Acta 4, 170 (1961)
- 58 S.P. Mehandru and A.B. Anderson, J. Electrochem. Soc. 136, 158 (1989)
- 59 L. D. Burke, in electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A (S. Trasatti, ed.), p. 141. Elsevier, New York (1980).
- 60 S. Trasatti and G. Lodi, in electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part B (S. Trasatti, ed), p. 521. Elsevier, New York (1981).
- 61 P.C. Milner, J. Electrochem. Soc. 111, 228 (1964)
-

-
- 62 J.P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*. Interscience, New York (1968).
- 63 A.C. C. Tseung and S. Jasem, *Electrochim. Acta* 22, 31 (1977).
- 64 S.M. Jasem and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1353 (1979)
- 65 P. Rasiyah and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* 130, 365 (1983)
- 66 P.Rasiyah and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* 130, 2384 (1983)
- 67 P. Rasiyah and A. C. C. Tseung, and D. B. Hibbert, *J. Electrochem. Soc.* 129, 1724 (1982)
- 68 P. Rasiyah and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* 131, 803 (1984)
- 69 W. O'Grady, C. Iwakura, J. Huang, and E. Yeager, in *proceedings of the Symposium on Electrocatalysis* (M. W. Breiter, ed), p. 286. The electrochemical Society Inc., Pennington, NJ (1974)
- 70 Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* (1986) 14, 397
- 71 G. Lodi, E. Sivieri, A. D. Batt, S. Trasatti, *J. Appl. Electrochem.*, 1978, 8, 135.
- 72 L. I. Krishtak, *Electrochim. Acta*, 1981, 26, 329.
- 73 R. Kötz and S. Stucki, *Electrochimica Acta*, 1986, 31, 1311.
- 74 C. Iwakura, A. Honji, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, 1981, 26, 1319.
- 75 B. N. Efremov, M. R. Tarasevich, *Elektrokhimiya*, 1981, 17, 1672
- 76 T. Trasatti. The oxygen evolution reaction. In H. Wendt, editor, *electrochemical hydrogen technologies*, page 104. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 77 Hartmut Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technologies*, Elsevier, 1990.
- 78 A.J. Bard and L.R. Faulkner, editors. *Electrochemical methods*. Wiley, New York, 1980
- 79 Ji-Ming Hu, Jian-Qing Zhang, chu Nan Cao. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 791-797.
- 80 Yangjian Zhang, Cheng Wang, *J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 400-404
-

-
- 81 T. Loroi, N. Kitazawa, K. Yasuda, Y. Yamamoto and H. Takenaka, J. of the Electrochemical Society, 147 (6) 2018-2022 (2000)
- 82 Xueming Chen, Guohua Chen. J. Electrochimica Acta 50 (2005) 4155-4159
- 83 Sung- Dae Yim, Gu- Gon Park, Young-Jun Sohn, Won - Yong Lee, Young - Gi Yoon. International journal of hydrogen Energy 30 (2005) 1345-1350
- 84 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. (1938) 60, 309
- 85 Egil Rasten, Georg Hagen, Reidar Tunold. J. Electrochimica Acta 48 (2003) 3945-3952
- 86 Burwell, R. L Jr., "Terminology in Heterogeneous Catalysis", IUPAC, part II of Appendix II, Pure Appl. Chem., 45 (1976) 71.
- 87 Kenneth S.W. Sing. Advances in Colloid and Interface Science . 76- 77 (1998) 3-11
- 88 D. Michell, D. A. J. Rand, and R. Woods. A study of ruthenium electrodes by cyclic voltammetry and X-ray emission spectroscopy. J. Electroanal. Chem., 89:11 (1978).
- 89 R. Kötz, H. Neff, and S. Stucki. Anodic iridium oxide films. J. Electrochem. Soc., 131:72 (1984).
- 90 T.C. Wen and C. C. Hu. Hydrogen and oxygen evolution on Ru-Ir binary oxides. J. electroanal. Chem., 138:2158, (1992)
- 91 Algorithm Development for Electrochemical Impedance Spectroscopy Diagnostics in PEM Fuel Cells by Ruth Anne Latham BSME, Lake Superior State University, 2001. A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of MASTER OF APPLIED SCIENCE in the department of Mechanical Engineering
- 92 B. E. Conway. Electrochemical supercapacitors. Kluwer Academy New York, USA (1999).
- 93 R. Macdonald, editor. Impedance spectroscopy. Wiley, New York (1987)
- 94 A. J. Appleby and C. J. Van Drunen, J. Electroanal. Chem. 60, 101 (1975)
- 95 A. C. Ferreira, E. R. Gonzalez, E. A. ticianelli, L. A. Avaca, and B. Matvienko, J. Appl. Electrochem. 18, 894 (1988)

-
- 96 P. W. T. Lu and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1416 (1978); in *Proceedings of the Symposium on electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage* (J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan, and F. G. Will, eds.), Vol. 77-6, p. 396. The Electrochemical Society Inc., Pennington, NJ, 1977.
- 97 M. H. Miles, Y. H. Huang, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* 125, 1931 (1978)
- 98 Y. Matsumoto, H. Manabe, and E. Sato, *J. Electrochem. Soc.* 127, 811 (1980)
- 99 Y. Matsumoto, J. Kurimoto, and E. Sato, *J. Electroanal. Chem.* 102, 77 (1979)
- 100 T. Otagawa and J. O'M. Bockris. *J. Electrochem. Soc.* 129, 2392 (1982).
- 101 T. Trasatti. The oxygen evolution reaction. In H. Wendt, editor, *electrochemical hydrogen technologies*, page 104. Elsevier, Amsterdam, 1990.
- 102 *Advanced Inorganic chemistry* by F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Carlos A. Murillo and Manfred Bochmann. Sixth Edition. John Wiley
- 103 T.A. Zawodzinski. J. Davey. J. Valerio. and S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta* (1995) 40, 297.
- 104 B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Third Edition. Prentice Hall
- 105 KIM KINOSHITA. Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California. *Electrochemical Oxygen Technology*
- 106 Egil Rasten. *Electrocatalysis in Water Electrolysis with Solid Polymer Electrolyte*. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree Doktor Ingenior. Norwegian University of Science and Technology and Electrochemistry. October 2001
- 107 *Electrochemical Systems*. Third Edition. By John Newman, Karen E. Thomas - Alyea. © 2004 John Wiley & sons Inc.
- 108 Burwell, R. L Jr., "Terminology in Heterogeneous Catalysis", IUPAC, part II of Appendix II, *Pure Appl. Chem.*, 45 (1976) 71.
- 109 *Adsorción física de gases y vapores por carbones. 4 Porosidad de carbones I, distribuciones de tamaños de poros, Histeresis a baja presión*. José Miguel Martín Martínez. Edición electrónica Espagrafic. Universidad Alicante

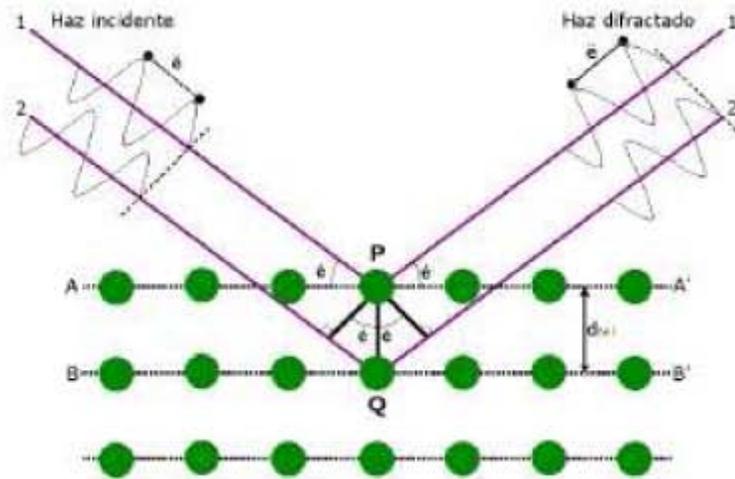
Anexo A

Tabla A.1. Determinación de pasos para la evolución del Oxígeno en varios Electrocatalizadores en Electrolitos Acuosos.

Electrocatalizador	Electrolito	Determinación de pasos para la evolución del Oxígeno		Referencia
		Sobrepotencial bajo	Sobrepotencial alto	
Pt	1 N HClO ₄	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$		[51]
Pt	1 N KOH	$SOH + H_2O \rightarrow SO - H - OH^- + H^+$		[51]
Pt	85% H ₃ PO ₄	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$		[94]
Rh	1 N HClO ₄	$SOH + H_2O \rightarrow SO - H - OH^- + H^+$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Rh	1 N NaOH	$SOH + S + H_2O \rightarrow SO + SH_2O + H^+ + e^-$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Ir	1 N HClO ₄	$SOH + S + H_2O \rightarrow SO + SH_2O + H^+ + e^-$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Ir	1 N NaOH	$SOH + S + H_2O \rightarrow SO + SH_2O + H^+ + e^-$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Pt - 40Rh	1N HClO ₄	$SOH + H_2O \rightarrow S - H - OH^- + H^+$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Pt - 40Rh	1N NaOH	$SOH + S + H_2O \rightarrow SO + SH_2O + H^+ + e^-$	$S + H_2O \rightarrow SOH + H^+ + e^-$	[53]
Ni	50% KOH	$S + OH^- \rightarrow SOH + e^-$		[95]
Ni	1 N KOH	$2\beta - NiOOH_{(surf.)} + O^-_{(ads.)} \rightarrow 2NiO_{2(surf.)} + H_2O + e^-$		[96]
RuO ₂	30% KOH	$OH_{(ads.)} + OH^- \rightarrow O^-_{(ads.)} + H_2O$		[97]
Perovskites	1 M NaOH	$S^z - OH + OH^- \rightarrow S^z \cdots H_2O_2 + e^-$		[56]
La _{1-x} Sr _x CoO ₃ X=0.2 ó 0.4	1 M NaOH	$CoOH + OH^- \rightarrow CoO^- + H_2O$		[98]
SrFeO ₃	1 M KOH	$FeOH + OH^- \rightarrow FeO^- + H_2O$		[99]

Anexo B

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.



La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

LISTA DE SIMBOLOS

EA	Electrolizador Alcalino
EDS	espectroscopía de energía dispersiva
EELS	Electrón energy loss spectroscopy
EME	Ensamble Membrana Electrodo
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
ESP	Electrolito Sólido Polimérico
GDL	Tela de carbón
JCPDS	Comité on powder Diffraction Standards
LBA	Line broadening analysis
pdo	Procesos determinados para la reacción de evolución del Oxígeno
PEM	Membrana de Intercambio Protónico
PTFE	Politetrafluoroetieno
A	Área del electrodo
a	Peso de la muestra sólida
b	Pendiente de Tafel (mV. Dec-1)
c	Constante de BET
C _i	Concentración de la especie i
E ₁	Calor de adsorción para la primera capa
E _L	Calor de adsorción para la segunda capa y las capas más altas. Es igual al calor de licuefacción.
F	Constante de Faraday
I	Densidad de Corriente
i	Corriente a través del circuito externo
K	Constante de DRX
k	constante de velocidad
L	Espesor medio del cristal
m	moles
m _i	Masa de las especies
M _i	Peso molecular
N	Número de avogadro
n	Numero de electrones
P	Producto
q	carga

R	Resistencia de la solución de un electrolito entre los electrodos
S	Adsorción de la sección cruzada
si	Coefficiente estequiométrico
t	Tiempo
v	Cantidad de gas adsorbido
V	Voltaje total de celda
V	Volumen molar del gas adsorbente
vm	Cantidad de gas en la monocapa
zi	Número de carga de la especie i
λ	Agua contenida en la membrana
n_{H_2O}	Número de moles en el agua
n_{SO_3}	Número de moles del grupo sulfónico
$\Delta(2\theta)$	Ancho del pico de DRX expresado en radianes
θ_{max}	Ángulo de Difracción de RX
E^{rev}	Potencial reversible
E_e	Potencial de equilibrio relativo
E_e^\ominus	Potencial estándar de ambos electrodos O/R
C_o^σ	Concentraciones en la superficie O
$CR\sigma$	Concentraciones en la superficie R
\overleftarrow{I}	Densidad de corriente positivo
$\Delta_e G$	Energía libre de Gibbs
μ	Sobrepotencial
R_Ω	Resistencia óhmica del electrolito
α	Coefficiente de transferencia para la reacción , constante entre 0 y 1, generalmente 0.5
U_{cell}	Voltaje de la celda
