



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LA TINTA ELECTROCATALÍTICA
SOBRE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

AMÉRICA XITLALLI CRUZ VALLADARES



Ciudad universitaria, CD. MX.

2017



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: **Profesor: Silvia Citlalli Gama González**

VOCAL: **Profesor: Joaquín Preza De la Vega**

SECRETARIO: **Profesor: Edgar Jesús Borja Arco**

1er. SUPLENTE: **Profesor: David Turcio Ortega**

2° SUPLENTE: **Profesor: Luis Alejandro Díaz Flores**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 103, Edificio F, Facultad de Química, Cd. Universitaria, Col. Copilco, Del. Coyoacán, CDMX, México, C. P. 04510.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

SUSTENTANTE:

América Xitlalli Cruz Valladares



Agradecimientos

Al Subprograma 127 “Formación Básica en Investigación” de la Facultad de Química.

A los proyectos PAPIIT-IA104415-UNAM y PAIP-5000-9014-UNAM.



Resumen

En este trabajo se examinó cómo la composición de la tinta electrocatalítica influye en las propiedades catalíticas del Pt/C (platino soportado sobre carbono al 30 %) hacia la reacción de oxidación de hidrógeno, la morfología y las microestructuras de las capas de catalizador preparadas con cada tinta.

Utilizando la técnica de voltamperometría cíclica y el método de adsorción de hidrógeno se determinó el área superficial electroquímicamente activa (A_{EA}) de cada capa de catalizador fabricada. Con la técnica del electrodo de disco rotatorio se estudió la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en los electrodos preparados con las diferentes tintas catalíticas, en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a temperatura ambiente, mediante la variación de la carga de Pt ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), el porcentaje de Nafion[®] presente en cada electrodo y la velocidad de rotación.

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se discute la morfología de las capas de catalizador, los resultados se correlacionaron con los valores de área superficial electroquímicamente activa (A_{EA}) de las mismas y con la actividad catalítica de cada capa sobre la ROH, en un intento de relacionar la composición de la tinta electrocatalítica con las A_{EA} 's de las capas de catalizador; así como con su desempeño en la ROH.

Los resultados sugieren que la composición de la tinta catalítica influye de manera significativa en la morfología y la microestructura de las capas de catalizador, y esto repercute directamente en los procesos electroquímicos llevados a cabo en la superficie de la capa catalítica. En general la capa de catalizador con la mejor actividad hacia la ROH, contiene una carga de Pt y de Nafion[®] de $0.0076 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $0.012 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, respectivamente; la capa con la mejor dispersión presentó la mayor utilización de la superficie del catalizador comercial (30% Pt/Vulcan XC-72) con un 86 %.



Índice

1. Justificación	1
2. Hipótesis	2
3. Objetivos	3
3.1 Objetivo general	3
3.2 Objetivos particulares	3
4. Introducción	4
5. Antecedentes	6
5.1 Historia de las celdas de combustible	6
5.2 Definición de una celda de combustible	7
5.3 Clasificación de las celdas de combustible	9
5.4 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones	11
5.4.1 Componentes de una celda de combustible tipo PEM	12
5.4.1.1 Membrana polimérica de intercambio de protones	13
5.4.1.2 Capas de catalizador	14
5.4.1.3 Difusores de gas	15
5.4.1.4 Platos colectores de corriente	15
5.4.2 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM	16
5.4.3 Desempeño de una celda de combustible tipo PEM	18
5.5 Aspectos teóricos	20
5.5.1 Capas catalíticas: estructura y propiedades	20
5.5.1.1 Fundamentos y principios de las capas catalíticas	21
5.5.1.2 Tinta catalítica	23
5.5.2 Reacción de oxidación de hidrógeno	25
5.5.3 Cinética electroquímica	28
5.5.3.1 Modelo de la cinética al electrodo	28
5.5.4 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la actividad de un catalizador	39
5.5.4.1 Introducción	39
5.5.3.2 Voltamperometría cíclica	41
5.5.3.3 Electrodo de disco rotatorio	43



6. Desarrollo experimental	47
6.1 Preparación de las tintas catalíticas	47
6.2 Caracterización electroquímica	47
6.2.1 Preparación del electrodo de trabajo	48
6.2.2 Montaje de la celda electroquímica	48
6.2.3 Activación y limpieza del electrodo de trabajo	49
6.2.4 Determinación del área superficial electroquímicamente activa de los electrodos	51
6.2.5 Estudio de la ROH	51
6.3 Caracterización morfológica	51
7. Resultados y discusión	52
7.1 Caracterización electroquímica	53
7.1.1 Activación de los electrodos de trabajo	53
7.1.2 Determinación del área superficial electroquímicamente activa	55
7.1.3 Reacción de oxidación de hidrógeno: ROH	62
7.1.3.1 Curvas de polarización	62
7.1.3.2 Gráficos de Koutecky-Levich	66
7.1.3.3 Corrección por transporte de masa: gráficos de Tafel	68
7.1.3.2 Parámetros cinéticos	69
7. 2 Caracterización morfológica	71
7.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	71
8. Conclusiones	76
9. Referencias	78
Apéndice A	83



1. Justificación

Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones son consideradas como una de las alternativas más prometedoras como fuente de energía y es por ello que su comercialización parece inminente. Sin embargo, para que esto sea posible se ha convertido en una imperiosa necesidad reducir los elevados costos de fabricación, debidos principalmente a los catalizadores utilizados. El platino es el catalizador más utilizado en estas celdas de combustible por su alta actividad, pero debido a su alto precio y escasa abundancia, los investigadores de todo el mundo están comprometidos en la síntesis de nuevos catalizadores con bajas cargas de Pt o libres del mismo, que permitan un buen desempeño y una disminución en los costos de fabricación de las celdas de combustible.

Los nuevos catalizadores son normalmente sintetizados a escala laboratorio en cantidades de miligramos, por lo que es indispensable una técnica que permita detectar rápidamente a los mejores candidatos, para su ampliación y posterior evaluación *in situ* en celdas de combustible. En las últimas dos décadas, los sistemas de electrodo de disco rotatorio han ganado popularidad ya que pueden adaptarse convenientemente para la deposición de capas de catalizador sobre discos de carbón vítreo, esta técnica se utiliza ampliamente como una herramienta que permite estimar la actividad de los nuevos catalizadores, así como propiedades características y parámetros cinéticos de las reacciones llevadas a cabo.

En este trabajo, se busca estudiar como se ve influenciada la actividad, las propiedades y los parámetros cinéticos de un catalizador comercial de Pt soportado sobre carbono (Pt/C) hacia la reacción de oxidación de hidrógeno, por la formulación de la tinta catalítica con la que el catalizador es depositado en el electrodo de disco rotatorio. Y de esa manera contribuir al desarrollo científico, formando una base para la evaluación y comparación consistentes de catalizadores nuevos y mejorados para la reacción de oxidación de hidrógeno, con posibles aplicaciones en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones.



2. Hipótesis

La formulación de la tinta catalítica, con la que se deposita el catalizador sobre un electrodo de disco rotatorio, afectará significativamente la actividad, el área electroquímicamente activa y los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de hidrógeno, así como la morfología de la capa de catalizador.



3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Caracterizar un electrocatalizador comercial (Pt/C) depositado como una delgada capa sobre un electrodo de disco rotatorio; para estudiar la influencia de la formulación de la tinta catalítica, con la que este es depositado, en la actividad del catalizador hacia la reacción de oxidación de hidrógeno, así como en la morfología de la capa.

3.2 Objetivos particulares

1. Preparar seis tintas catalíticas con diferente formulación y depositarlas para formar una capa de catalizador sobre un electrodo de disco rotatorio, con cada una de las tintas.
2. Determinar el área electroquímicamente activa de cada una de las capas de catalizador por adsorción de hidrógeno utilizando la técnica de voltamperometría cíclica.
3. Evaluar la actividad del catalizador hacia la reacción de oxidación de hidrógeno, mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio; así como determinar experimentalmente los parámetros cinéticos de la reacción en la superficie de cada una de las capas de catalizador.
4. Caracterizar morfológicamente las capas de catalizador obtenidas a partir de las diferentes tintas catalíticas, con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).



4. Introducción

Actualmente el abastecimiento de energía eléctrica es indispensable, la importancia de la energía eléctrica radica en que es una de las principales formas de energía usadas en el mundo actual, como en las comunicaciones, el transporte, el abastecimiento de alimentos, entre otros. A medida que los países se industrializan, se consumen cantidades de energía eléctrica cada vez más grandes, el consumo mundial de energía ha aumentado rápidamente en los últimos años. Según estudios, el promedio del consumo de electricidad por habitante es alrededor de diez veces mayor en los países industrializados que en países en desarrollo, por lo que se puede decir que el consumo de energía eléctrica está ligado directamente al desempeño de la economía de un país; pues es precisamente el consumo de energía uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de la población.

Hasta el momento la principal fuente de energía eléctrica son los combustibles fósiles, lo que representa un gran inconveniente debido a que esta forma de producir energía eléctrica ha ocasionado graves impactos sobre el ambiente, contribuyendo en gran medida a la emisión de gases de efecto invernadero y al calentamiento global. Y por si la contaminación fuera poco, en constante aumento desde la revolución industrial, las reservas de combustibles fósiles se están agotando; al punto que algunos países se ven en la necesidad de depender de otros para el suministro de combustibles, lo que implica dificultades económicas que frenan el desarrollo de estos países.

El funcionamiento del modelo económico actual depende de un continuo crecimiento, por lo tanto, exige una demanda igualmente creciente de energía y es por eso que en todos los países muchos grupos de investigación dedican sus esfuerzos a la búsqueda de energías alternativas. Incrementar la participación de las fuentes de energía renovable, asegura una generación de energía eléctrica sostenible a largo plazo, reduciendo así la contaminación y las terribles consecuencias que trae consigo.



Producir energía limpia, apostar por las fuentes renovables, frenar la dependencia de las importaciones energéticas y mitigar el efecto invernadero son los objetivos que se persiguen en diversas investigaciones en nuestros días. Desde hace ya algunas décadas se ha puesto particular atención en idear procesos de combustión más limpios y eficientes, una de las opciones más prometedoras son las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente energía química en eléctrica, que permiten utilizar una variedad de combustibles, tales como hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y otros hidrocarburos. El desarrollo de sistemas capaces de generar electricidad a partir de hidrógeno se considera un paso importante para asegurar el suministro de energía en los próximos años.

Las principales ventajas de las celdas de combustible son, su alta eficiencia de conversión de energía, su diseño modular y una producción limpia y silenciosa de energía. En particular, las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones se han perfilado como una de las alternativas más prometedoras. Sus condiciones de funcionamiento a baja temperatura las hacen candidatas para su aplicación en sistemas de transporte y sistemas portátiles. Sin embargo, a pesar de las grandes ventajas que proporcionan las celdas de combustible, la comercialización masiva de estas no se ha dado todavía. Es responsabilidad de los científicos trabajar en la mejora de las celdas de combustible para que su aplicación y comercialización a gran escala sea posible.



5. Antecedentes

5.1 Historia de las celdas de combustible

La idea de la celda de combustible se remonta a Sir William Grove. En 1839 Grove descubrió que con el catalizador adecuado, la electrólisis (descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno utilizando una corriente eléctrica) se podía realizar a la inversa para la producción de electricidad, en la Figura 5.1 se muestra una reproducción de su celda de combustible. A finales de la década de 1950 Francis T. Bacon desarrolló una celda de combustible de 5 kW. ^[1]

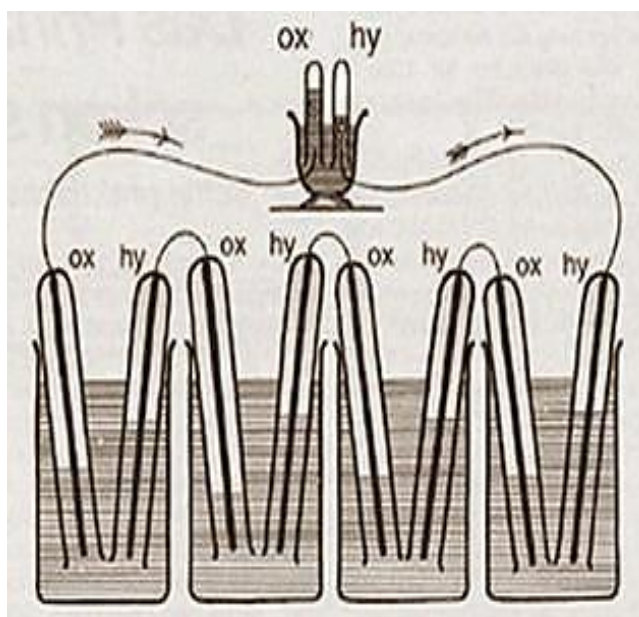


Figura 5.1. Esquema de la primera celda de combustible desarrollada por Grove en 1839. ^[1]

Sin embargo, la primera aplicación práctica de una celda de combustible fue en un programa espacial de Estados Unidos. General Electric desarrolló las primeras celdas de combustible de membrana polimérica que se utilizaron en el programa espacial Gemini en la década de 1960. Seguido por el programa espacial Apolo, que también utilizó celdas de combustible para generar electricidad para el soporte de vida, la orientación y las comunicaciones. Estas celdas de combustible fueron construidas por Pratt y Whitney, basados en la licencia tomada de la patente de Bacon.



A mediados de la década de 1960, General Motors experimento con una camioneta que funcionaba con celdas de combustible que había sido desarrollada por Union Carbide. Las celdas de combustible seguían siendo utilizadas en programas espaciales de Estados Unidos, pero no fue hasta la década de los 90's que se utilizaron en aplicaciones terrestres.

En 1989, Perry Energy Systems, una división de Perry Technologies, junto con Ballard probó exitosamente un submarino operado con una celda de combustible. En 1993, Ballard Power System logro la operación de autobuses utilizando celdas de combustible. Energy Parthers, sucesor de Perry Energy System, probó el primer auto de pasajeros movido por celdas de combustible tipo PEM. A finales del siglo pasado, las compañías automotrices, con el apoyo del Departamento de Energía de los E.U.A., construyeron y probaron vehículos operados por celdas de combustible. Alrededor del año 2000, las acciones de las compañías de celdas de combustible, tales como Ballard y PlugPower, aumentaron.

Además se ha observado que el número de patentes relacionadas con celdas de combustibles está aumentado considerablemente, lo que muestra el claro interés de la comunidad científica en esta área. [2]

5.2 Definición de una celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte, directa y continuamente, la energía química de un combustible en energía eléctrica, es decir, cuando se combinan químicamente un combustible y un oxidante. En cierta forma es similar a una batería (un dispositivo de almacenamiento de energía), pero más importante que las similitudes son las diferencias entre ambos dispositivos. En una batería, la producción de energía eléctrica y por lo tanto su tiempo de vida están limitados por la cantidad de reactivos químicos almacenados dentro de la batería misma, en cambio en una celda de combustible es necesario un suministro constante de combustible y oxidante que son almacenados externamente. En



consecuencia, mientras los reactivos sean suministrados la celda de combustible continuará produciendo energía eléctrica.

Los reactivos típicos para las celdas de combustible son hidrógeno y oxígeno, los cuales no necesariamente tienen que estar en su forma más pura; el hidrógeno que funciona como combustible, puede estar en mezcla con otros gases o en hidrocarburos como el metanol, y el aire contiene suficiente oxígeno para ser utilizado en las celdas de combustible como oxidante.

El proceso típico de generación de energía eléctrica a partir de la combustión convencional de los combustibles involucra varios pasos de conversión de energía, que son:

1. Combustión, que convierte la energía química de la combustión en calor.
2. Este calor es usado para hervir agua y generar vapor.
3. El vapor es usado para mover una turbina en un proceso que convierte la energía térmica en energía mecánica.
4. La energía mecánica es usada para mover un generador, el cual produce electricidad.

La máxima eficiencia posible de este proceso se encuentra limitado por el ciclo de Carnot, el cual muestra que en condiciones ideales una máquina de calor utilizada para un vehículo o un generador, no puede convertir toda la energía suministrada en energía mecánica y por lo tanto, parte de la energía calorífica no es aprovechada. A diferencia de estas, los vehículos impulsados por celdas de combustible no están limitados por el ciclo de Carnot, por esta razón, una celda de combustible es dos o tres veces más eficiente que un motor de combustión interna.

En general, una celda de combustible consiste en un acoplamiento de dos electrodos (ánodo y cátodo), con un electrolito entre ellos. El hidrógeno es alimentado por el ánodo de la celda donde es oxidado (produciendo iones H^+), el oxidante entra a la celda a través del cátodo, donde se lleva a cabo la reducción, el electrolito permite el paso de los iones H^+ del ánodo al cátodo.



5.3 Clasificación de las celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible y es posible clasificarlas de acuerdo al tipo de electrolito que usan, ya que esto determina algunas características como son las condiciones de operación, los catalizadores utilizados así como las aplicaciones que puedan tener.

La clasificación de las celdas en función del electrolito que utilizan se presenta a continuación: ^[2]

- Celdas de combustible alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cell)

Utilizan KOH como electrolito, la concentración de este determina la temperatura de operación de la celda (e.g. al 85 % operan a 250 °C y con una concentración entre 35-50 % operan a temperaturas <120 °C). En estas celdas se emplean una amplia gama de catalizadores como Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles. Esta celda de combustible es intolerante a CO₂. Debido a su alta eficiencia (60-70%) tiene posibles aplicaciones en vehículos espaciales, así como generador portátil.

- Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)

Utilizan ácido fosfórico concentrado (~100 %) como electrolito, retenido normalmente con SiC, el electrocatalizador utilizado en ambos electrodos es platino. La temperatura de operación típicamente se encuentra entre 150-220 °C. Comercialmente se encuentran disponibles para la generación de electricidad estacionaria. Estas celdas tienen eficiencias mayores al 40 %.

- Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)

El electrolito utilizado es una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), retenido en una matriz cerámica de LiAlO₂, estas celdas suelen funcionar a altas temperaturas (entre 600 y 700 °C) por lo que no se requieren catalizadores de metales nobles. Estas celdas se encuentran en un estado precomercial para su



aplicación en transportes navales y trenes. La eficiencia de estas celdas es aún menor al 50 %.

- Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)

Usan como electrolito un óxido de metal sólido no poroso, normalmente Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2 . Estas celdas operan a altas temperaturas, entre 800 y 1000 °C donde ocurre la conducción de iones de oxígeno. Igual que las celdas tipo MCFC se encuentran en estado pre comercial y tiene posibles aplicaciones en uso residencial. Las eficiencias pueden alcanzar hasta 60 %.

- Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Una delgada membrana sólida polimérica actúa como electrolito. La membrana es ensamblada entre dos electrodos porosos, catalizados comúnmente con platino soportado en carbón nanoparticulado. Las estructuras de soporte son de grafito y tienen guías para el recorrido del gas, permitiendo un flujo laminar a través del electrodo. Las celdas de combustible tipo PEM operan a temperaturas bajas entre 60-80 °C y alcanzan eficiencias de hasta el 50 %. Tienen muchas aplicaciones en el área de transporte e industrial.

- Celdas de combustible de metanol directo (DMFC, Direct Metanol Fuel Cell)

Existe una discusión sobre si es necesario que este tipo de celdas tengan una clasificación especial, pues de acuerdo al tipo de electrolito que usan, forman parte de las celdas de combustible tipo PEM con la diferencia de que usan metanol como combustible. Ofrecen un método prometedor de producción de energía, pero tienen algunos problemas prácticos como el envenenamiento del catalizador del ánodo (por la generación de CO como intermediario en la oxidación de metanol). Esencialmente tiene rendimientos más bajos que las celdas tipo PEM típicas, pero el hecho de utilizar un combustible líquido hace que sea considerada por algunos como el sistema de celda de combustible ideal. ^[3]



En la Figura 5.2 se resumen los principios básicos y las reacciones electroquímicas de los diferentes tipos de celdas de celdas de combustible.

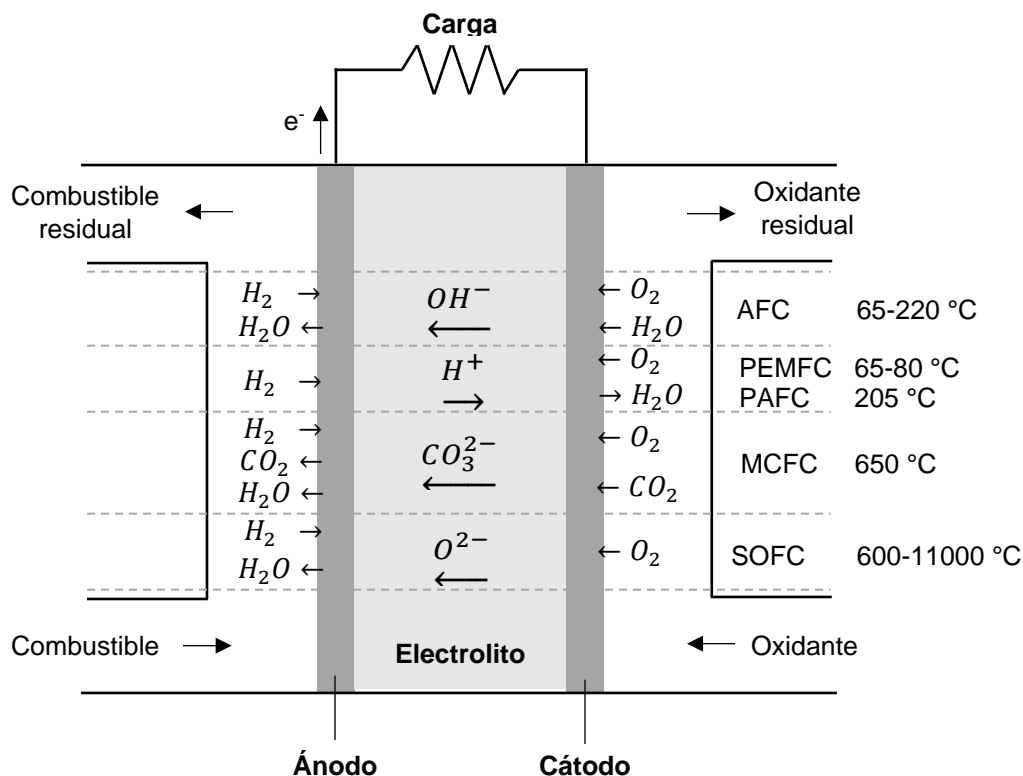


Figura 5.2. Tipos de celdas de combustible, reacciones y temperaturas de operación. [2]

5.4 Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones

Este trabajo se encuentra enfocado en celdas de combustible tipo PEM, más adelante se discute con mayor detalle las características, así como el funcionamiento de las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC por sus siglas en inglés). Este tipo de celda de combustible es la elección para una amplia gama de aplicaciones que abarcan mercados estacionarios y portátiles de transporte. Esto es principalmente debido a la alta densidad de potencia, la temperatura relativamente baja de operación y la eficiencia de la conversión que hasta el momento es del 50-60 %.



5.4.1 Componentes de una celda de combustible tipo PEM

El corazón de la celda de combustible tipo PEM es el Ensamble Membrana Electrodo (MEA por sus siglas en inglés, Membrane Electrode Assembly), ya que es precisamente donde el combustible reacciona electroquímicamente con el oxidante para generar energía eléctrica. El Ensamble Membrana Electrodo está constituido por una membrana polimérica intercambiadora de protones (electrolito), cubierta por dos capas de catalizador y estos a su vez por difusores de gas. El MEA se encuentra generalmente entre un par de empaques (que sellan el interior de la celda para evitar fugas de reactivos) y un par de placas colectoras con canales de flujo, que sirven adicionalmente como soporte del MEA. [4] La Figura 5.3 muestra los componentes de la unidad básica de una celda de combustible tipo PEM.

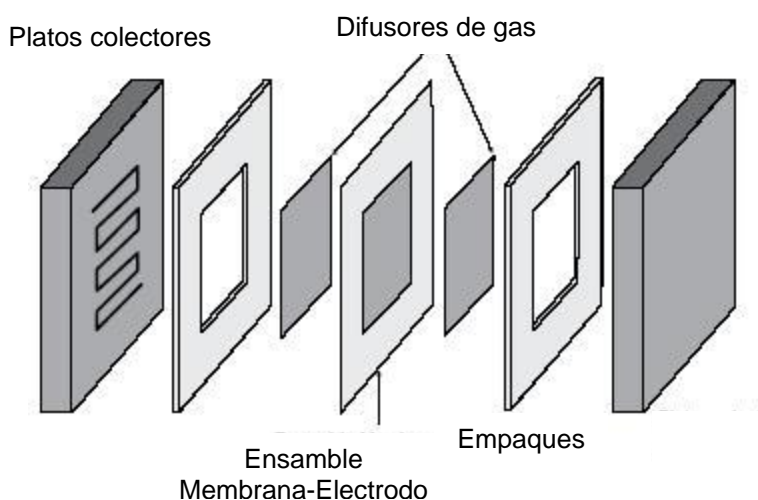


Figura 5.3. Componentes de la unidad básica de una celda de combustible tipo PEM. [5]

Regularmente los componentes del MEA se fabrican individualmente y después se prensan juntos a altas temperaturas y presiones. En la Figura 5.4 se esquematiza un Ensamble Membrana Electrodo, el cual tiene un espesor de 400-500 μm . El electrodo se considera como los componentes que se extienden desde la superficie de la membrana hasta el colector de corriente. [6]

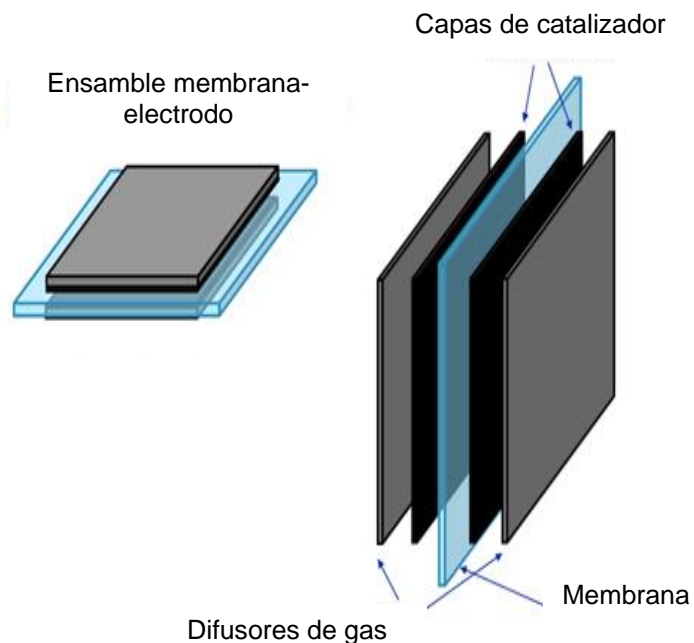


Figura 5.4. Esquema un ensamble membrana electrodo.

5.4.1.1 Membrana polimérica de intercambio de protones

Es el elemento central del ensamble membrana electrodo, la función principal de la membrana es la de transportar eficientemente iones H^+ desde el ánodo al cátodo. Los polímeros de la membrana tienen grupos sulfónicos que facilitan el transporte de los protones. Las demás funciones incluyen ser un aislante electrónico entre los electrodos, mantener el combustible y el oxidante separados para impedir la mezcla de los gases y resistir las condiciones, incluyendo catalizadores activos, las altas temperaturas o las fluctuaciones de temperatura, entre otras. Por lo tanto el polímero ideal debe tener una excelente conductividad de protones, estabilidad química y térmica, resistencia, flexibilidad, baja permeabilidad al gas, baja resistencia al agua, bajo costo y buena disponibilidad. Una de las membranas más utilizadas actualmente es Nafion[®] que es un derivado fluorosulfónico de vinilo, se muestra su estructura en la Figura 5.5. [1]

En general, es el tiempo de vida de la membrana lo que determina la vida de la celda de combustible, las membrana más utilizada tiene un espesor de alrededor



de 50 μm . Las membranas más delgadas a pesar de que aumentan la eficiencia y la conductividad de protones, tienen menor fuerza física y una mayor permeabilidad de los gases, lo que acelera la degradación.

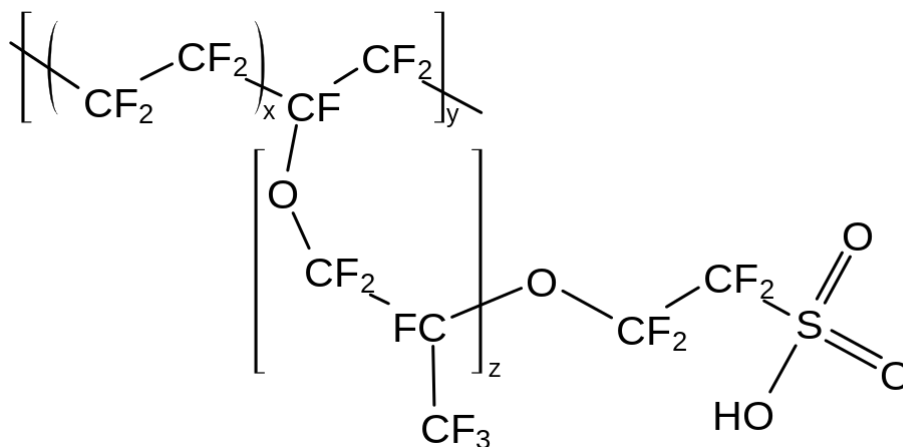


Figura 5.5. Estructura química del Nafion®.

5.4.1.2 Capas de catalizador

En una celda de combustible tipo PEM, el catalizador se encuentra en una delgada capa prensada entre la membrana polimérica y los difusores de gas, con un espesor de alrededor de 5-20 μm .^[4] En las capas de catalizador es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas entre el combustible y el oxidante (ánodo y cátodo respectivamente). Estas capas de catalizador se depositan ya sea en la membrana o en los difusores de gas, mediante diferentes técnicas (brushing, hot spray, entre otras).

El catalizador más utilizado hasta el momento es Pt soportado en carbono nanoparticulado, esto con la finalidad de disminuir la carga de catalizador utilizado y aumentar la utilización del platino que se deposita. El material soporte debe proporcionar una alta conductividad eléctrica, dar buen acceso del gas reactivo al catalizador, buena capacidad para el manejo del agua producida así como resistencia a la corrosión.^[1,4]



La capa de catalizador es la parte más importante para determinar el rendimiento electroquímico de una celda de combustible tipo PEM. El espesor de la capa de catalizador debe ser razonablemente bajo para minimizar las pérdidas de potencial debido a la velocidad de difusión de protones y a la permeabilidad del gas reactivo. Además, debe haber un buen contacto entre la capa de electrocatalizador y la membrana polimérica para que el transporte de los protones sea eficiente, para ello se opta por utilizar disoluciones de polímeros de ácido perfluorosulfónico (ionómeros) para hacer una especie de tinta (disoluciones poliméricas y electrocatalizador), y con ella depositar las capas de electrocatalizador en los MEAs.^[4]

5.4.1.3 Difusores de gas

Permiten que los reactivos (combustible y oxidante) se distribuyan de manera uniforme sobre las capas de catalizador, aunque no participan directamente en las reacciones electroquímicas. Debe cumplir con ciertas características como son, ser un buen conductor eléctrico pues es el conductor entre la capa catalítica y los platos colectores. Por otra parte, deben disipar el calor y permitir la salida del agua de manera eficiente; pues de no ser así la celda se inundaría y esto provocaría que la capacidad de difusión disminuya por bloqueo de las moléculas de agua. Generalmente se utilizan para esta labor estructuras porosas de tela de carbón o papel toray. ^[1,6]

5.4.1.4 Platos colectores de corriente

Son placas de algún material conductor eléctrico, en su mayoría grafito, con canales de flujo. El diseño de los canales de flujo tiene como finalidad que el paso de los reactivos y productos (entrada y salida respectivamente) sea eficiente, ya que es por este medio que el combustible y el oxidante llegan a los difusores de gas. Es necesario que los platos colectores sean excelentes conductores eléctricos, ligeros,



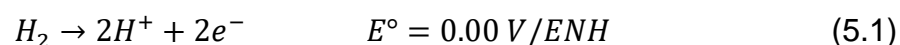
fuertes, impermeables a los gases, además de resistentes al ambiente químico de la celda de combustible.

5.4.2 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM

El funcionamiento de una celda de combustible se basa en una serie de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre la superficie del catalizador. Las semireacciones de cada electrodo se describen en seguida y se muestran de forma esquemática en la Figura 5.6.

- Procesos en el ánodo

En el ánodo ocurre la oxidación del hidrógeno (combustible), termodinámicamente esto ocurre a 0.00 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH) y en la celda de combustible realmente ocurre a un potencial muy bajo y permanece prácticamente constante durante la oxidación del hidrógeno. La reacción es: ^[4]



Con base en observaciones experimentales, se considera que los procesos que ocurren en el ánodo son los siguientes:

1. Transporte de hidrógeno molecular hacia la membrana intercambiadora de protones. Seguido de la disolución del hidrógeno molecular, la difusión y la adsorción en la superficie del electrodo.
2. Disociación e ionización del hidrógeno molecular adsorbido.
3. Eliminación de los productos de la superficie del electrodo para la restauración de los sitios catalíticos.

- Procesos en el cátodo

En el cátodo ocurre la reducción de oxígeno, proceso mucho más complejo que el que ocurre en el ánodo, debido a que ocurre a un alto potencial y hay variaciones



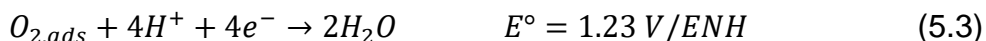
de potencial durante la reacción y es posible que ocurran procesos paralelos o simultáneos. La reacción es: ^[7]



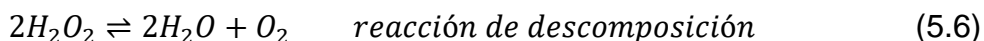
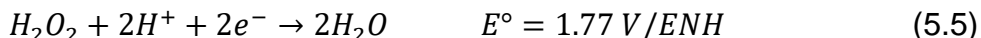
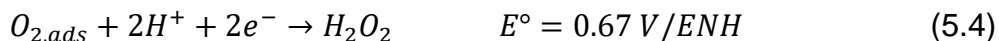
Experimentalmente se ha determinado que existen dos mecanismos principales, el mecanismo vía cuatro electrones y el mecanismo vía dos electrones (o del peróxido). Los procesos son los siguientes:

1. Para ambos mecanismos la primera etapa consiste en el transporte de oxígeno molecular del suministro gaseoso a la superficie de la membrana polimérica, su difusión y adsorción en el electrodo.

2. Mecanismo de cuatro electrones en disolución ácida:

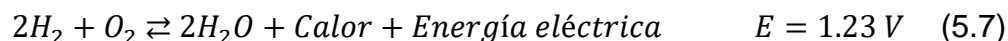


2'. Mecanismo de dos electrones en disolución ácida:



4. Eliminación de los productos de la superficie del electrodo para la regeneración de los sitios catalíticos.

Por lo tanto el hidrógeno es oxidado en el ánodo, en la interfase electrolito/catalizador, generando protones y electrones. Los protones viajan a través de la membrana, mientras que los electrones son conducidos a través de un circuito externo hacia el cátodo, generándose un flujo de corriente. En el cátodo los protones y electrones reaccionan con el oxígeno, formando H₂O. La reacción total de la celda es:



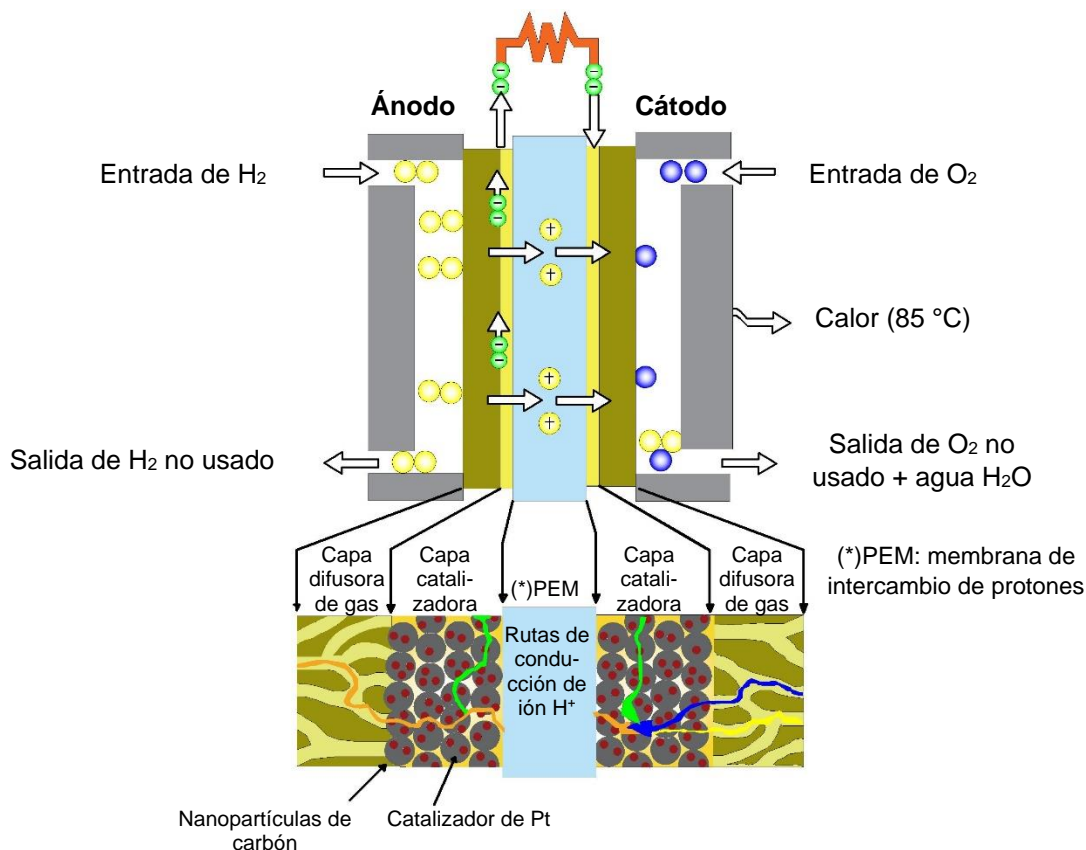


Figura 5.6. Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

5.4.3 Desempeño de una celda de combustible tipo PEM

El potencial de celda es una medida de la fuerza que lleva a los electrones desde el ánodo hasta el cátodo a través del circuito externo que conecta ambos lados de la celda de combustible. Por lo tanto, a mayor sea el potencial de celda, mayor será la potencia que la celda puede brindar. El potencial de celda es la combinación de los potenciales de los electrodos (o de media celda). Por lo tanto, para obtener la máxima potencia eléctrica de una celda de combustible debe maximizarse la diferencia entre el potencial del cátodo y el potencial de ánodo, bajo las condiciones de operación.

En las celdas de combustible el potencial y la eficiencia se obtienen en condiciones termodinámicas reversibles, lo que implica que rigurosamente haya una reacción



continua o producción de corriente eléctrica. Sin embargo, el potencial de celda y la eficiencia disminuyen sus valores reversibles correspondientes debido a pérdidas irreversibles al aumentar la corriente. El verdadero potencial de celda es menor que el potencial termodinámico y disminuye con el incremento del consumo de la corriente, esto se debe a mecanismos de polarización.

La polarización es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio, y existen tres mecanismos de polarización que afectan a las celdas de combustible. El primer mecanismo de polarización es la polarización por activación, causada por la cinética de las reacciones electroquímicas (la reacción de reducción de oxígeno es más lenta que la de oxidación de hidrógeno, por lo tanto, contribuye más a la polarización por activación) y los procesos fisicoquímicos asociados con la adsorción de las moléculas reaccionantes en la superficie del electrodo; el segundo mecanismo es la polarización óhmica, que se debe a la resistencia eléctrica entre los componentes conductores de la celda y a la resistencia en el flujo de H^+ en la membrana polimérica; y el tercer y último mecanismo consiste en la polarización por concentración, que se debe a la limitada transferencia de masa, ya que mientras se consume corriente eléctrica la concentración de los reactivos en los sitios de reacción será menor que la disponible en el seno del reactivo. [1, 4]

Si se representa el potencial de salida de una celda de combustible en función de la corriente de salida, se obtiene una curva de polarización o curva de descarga, en donde se observa el potencial real de la celda y las polarizaciones que lo afectan respecto al potencial termodinámico. En la Figura 5.7, se muestra una curva de polarización de una celda de combustible que opera con hidrógeno y oxígeno puros, en donde se identifican los principales factores que controlan el rendimiento del MEA en las diversas regiones de la celda junto con su contribución relativa a la pérdida de voltaje.

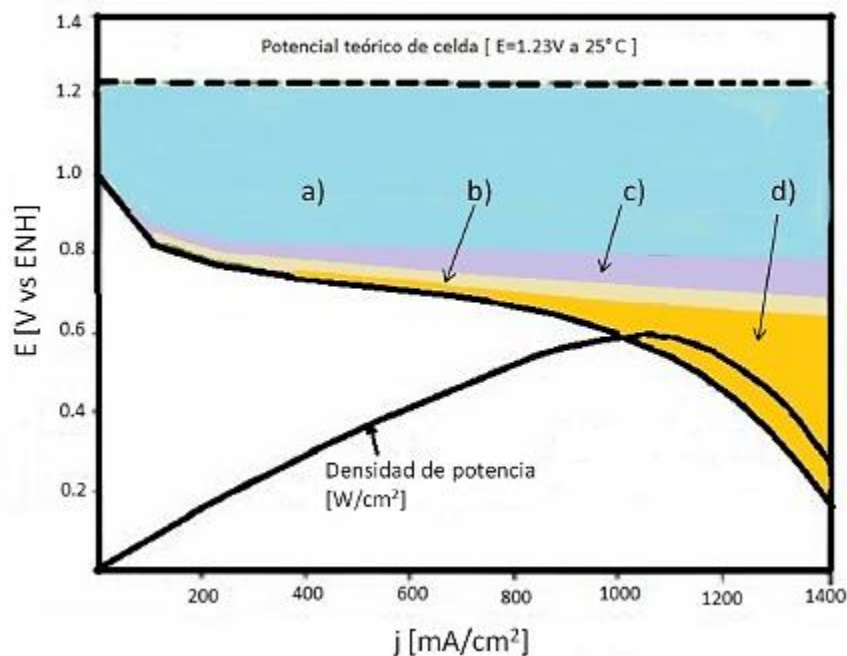


Figura 5.7 Curva de polarización de una celda de combustible tipo PEM que opera con hidrógeno y oxígeno puro. Pérdidas de voltaje por: a) activación catódica, b) activación anódica, c) resistencia óhmica y d) concentración.^[4]

5.5 Aspectos teóricos

5.5.1 Capas catalíticas: estructura y propiedades

Uno de los desafíos importantes en la investigación enfocada en celdas de combustible tipo PEM surge en las capas de catalizador, ya que estas son complejas y heterogéneas. Las capas de catalizador deben ser diseñadas con el fin de generar altos índices de las reacciones deseadas y reducir al mínimo la cantidad de catalizador necesario para alcanzar los niveles requeridos de potencia de salida. Para cumplir con este objetivo deben tomarse en cuenta ciertos requisitos, ya que el desempeño global de la capa de catalizador depende de estos factores críticos. En esta sección se describirán con detalle las propiedades y características que deben cumplir las capas de catalizador así como los factores que afectan su desempeño.



5.5.1.1 Fundamentos y principios de las capas catalíticas

En una celda de combustible, la capa de catalizador puede estar sobre los difusores de gas directamente sobre la membrana polimérica y en general consiste en una triple interfase entre el conductor iónico (ionómero), el catalizador metálico y un conductor electrónico (carbón nanoparticulado sobre el que se soporta el catalizador). Para fabricar la capa de catalizador es necesario hacer una especie de tinta, llamada tinta catalítica, que consiste en una mezcla del catalizador soportado y el ionómero en un disolvente adecuado para su dispersión. La función básica de la capa de catalizador es proporcionar un lugar para que ocurran las reacciones electroquímicas, en la Figura 5.8 se muestra un esquema de la triple interfase presente en las capas de catalizador. Los principales procesos que ocurren en la capa de catalizador incluyen el transporte de masa de los reactivos, las reacciones interfaciales de los reactivos en los sitios electroquímicamente activos, el transporte de protones a través del electrolito y el transporte de los electrones mediante el conductor electrónico. Las capas de catalizador deben mantener un equilibrio entre sus fases así como con los demás componentes del ensamble membrana-electrodo.

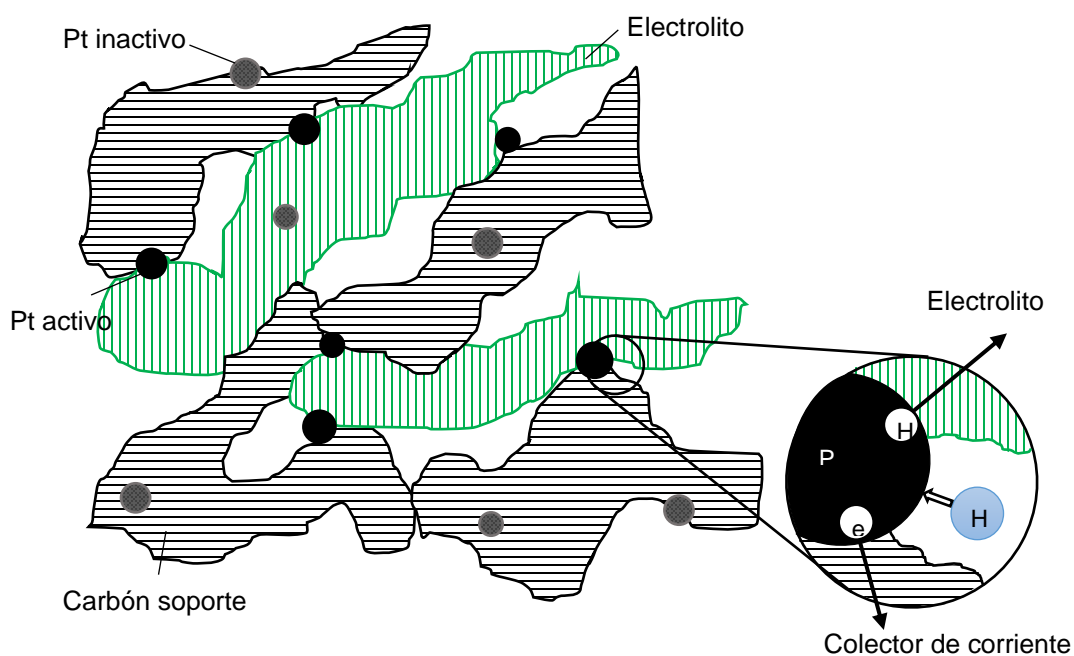


Figura 5.8. Triple interfase presente en la capa de catalizador. ^[8]



Algunos investigadores han buscado optimizar el diseño de las capas de catalizador, con el fin de obtener una alta utilización del catalizador. Para esto además de la carga de catalizador, es necesario optimizar cuidadosamente otras propiedades como el volumen de la capa de catalizador y la relación entre sus componentes para lograr un equilibrio entre la difusividad del reactivo, la conductividad iónica y eléctrica, y el nivel de hidrofobicidad. [9,10]

El análisis de los factores que afectan el rendimiento de la capa catalítica es complejo, por lo que solo se describen los principales.

1. Tipo de aglutinante y contenido en la capa de catalizador. El ionómero de Nafion® es el aglutinante más utilizado en las capas de catalizador. El contenido de este ionómero afecta simultáneamente la permeabilidad al gas, la actividad catalítica y la conductividad iónica. Por eso es importante optimizar la cantidad de ionómero utilizado en la capa catalítica.

2. El soporte del catalizador. El catalizador más utilizado es Pt soportado sobre carbón. El soporte de carbono permite la dispersión uniforme de las nanopartículas de Pt, además de retardar la aglomeración de estas. El carbono tiene buena estabilidad química y electroquímica, sin embargo, se oxida a potenciales cercanos al potencial a circuito abierto de una sola celda de combustible. La oxidación o corrosión del carbono debilitaría la unión de las partículas de Pt al soporte de carbono, además de disminuir la conductividad eléctrica (aumentando la resistencia).

4. La durabilidad del catalizador. El Pt es la clave para las celdas de combustible, debido a su alta actividad catalítica. Desafortunadamente el Pt es caro (50 US\$ por gramo) y tiene una disponibilidad limitada. Actualmente un ensamble membrana electrodo de tecnología avanzada emplea una carga de Pt total de aproximadamente $0.40 \text{ mg Pt cm}^{-2}$, que asciende a $\sim 30 \text{ g Pt}$ por celda de 100 kW; el costo de las celdas de combustible tipo PEM es demasiado alto para aplicaciones prácticas (1500 US\$ por cada celda de 100 kW). Una de las estrategias para reducir los costos es aumentar la utilización del platino, maximizando el área superficial



electroquímica y, por lo tanto, la actividad específica del catalizador, para esto se han propuesto diferentes métodos de preparación del catalizador. [11, 12]]

5. Condiciones de operación. Es evidente que las condiciones de operación tales como la temperatura, presión y humedad de los gases reactivos afectan directamente el desempeño de la capa de catalizador. El factor más importante es la limitación del transporte de masa, incluido el transporte de reactivos a los sitios activos en la capa catalítica, el transporte de los protones desde el ánodo hasta el cátodo y el transporte del agua producida. El funcionamiento a presión y temperaturas relativamente altas con gases reactivos humidificados favorece el desempeño en general de la celda de combustible.

6. Método de preparación. El método de preparación afecta a la formación de los canales de transferencia de electrones, canales de difusión de gas, canales de transporte de protones, canales de transporte de agua y lo más importante, la triple interfase de las capas de catalizador. Existen diferentes métodos para la preparación de las capas catalíticas como spraying, painting, rolling, por mencionar algunos. En estudios se ha demostrado que la deposición de la capa catalítica depende no solo del método sino también de otros factores como el disolvente de dispersión utilizado para preparar la tinta catalítica.

La selección de los componentes, las proporciones adecuadas de estos componentes, la estructura y el método de preparación de las capas de catalizador son factores críticos en el rendimiento de la celda de combustible. La estabilidad de la celda de combustible está directamente relacionada con la estabilidad de las capas de catalizador. [13-18]

5.5.1.2 Tinta catalítica

Para la fabricación de los ensambles membrana electrodo se ha estudiado diferentes técnicas con la formulación de una tinta catalítica, como precursora de las capas catalíticas. La tinta catalítica consiste, en general, en una mezcla del



catalizador y un electrolito (ionómero) dispersos en un vehículo (disolvente) adecuado, este debe rodear los componentes sólidos de la tinta y mantenerlos dispersos, además debe proporcionar a la tinta la capacidad de fácil aplicación y permitir que los depósitos sean uniformes y estables al tiempo, después del secado, este vehículo debe ser eliminado por completo y proporcionar a la capa catalítica buena conductividad eléctrica y protónica. La dispersión de los componentes de la tinta se realiza a través de agitación y/o sonicación.

Al mezclar el catalizador (Pt/C) con una disolución de Nafion[®] (ionómero) se forman los llamados aglomerados Nafion[®]-Pt/C, con diámetros que van de 100 a 1000 nm (Figura 5.9). Sin embargo, en las típicas capas de catalizador existe una parte de la superficie catalítica que tiene un mal contacto con la disolución de Nafion[®], reduciendo así el área utilizada de Pt. La aglomeración de los ionómeros en tintas catalíticas y durante el proceso de deposición de la capa de catalizador puede afectar dramáticamente el transporte de protones (H⁺) y agua a través de esta. La composición de la tinta de catalizador es crucial ya que las propiedades interfaciales de las relaciones Nafion[®]-Pt y Nafion[®]-Carbono pueden cambiar en función de esa composición, por ello se han realizado diversos estudios que sugieren formulaciones óptimas, en función del método que se utilice para fabricar la capa catalítica.

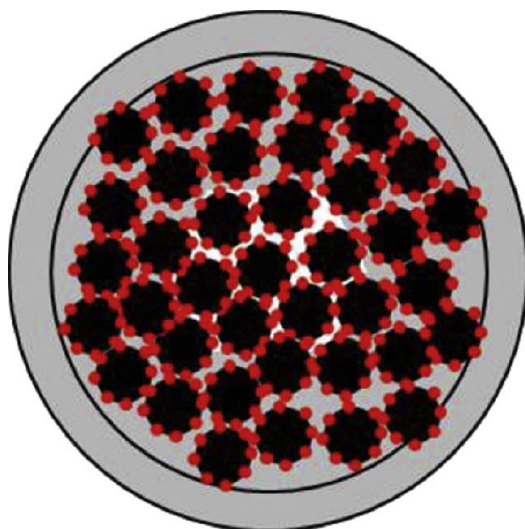


Figura 5.9. Representación esquemática del aglomerado de Nafion[®]-Pt/C, donde el gris representa al Nafion[®], el negro al carbón y el rojo al Pt. [19]



La tinta catalítica debe cumplir ciertas propiedades como son la densidad, la viscosidad, la tensión superficial y el valor de adherencia (resistencia interna que las capas de un fluido presentan contra la separación). Para darle a la tinta todas las características adecuadas se debe hacer una elección cuidadosa del disolvente, ya que, es este el primer componente de la tinta en entrar en contacto con la superficie sobre la que se aplica la tinta. Las propiedades del disolvente determinan en gran medida las características de la tinta, por lo tanto, la tensión superficial, la viscosidad y el punto de ebullición del disolvente afectan la fluidez de la tinta catalítica lo que se puede ver reflejado en las características de la capa de catalizador depositada.

El disolvente utilizado para la tinta catalítica también puede afectar la forma del ionómero, este puede encontrarse en disolución, puede formar un coloide o ser un precipitado. La propiedad del disolvente que sugiere la forma del ionómero es la constante dieléctrica (ϵ). Si se utilizan disolventes con $\epsilon > 10$, el ionómero en las tintas se encuentran en disolución; si $3 < \epsilon < 10$, el ionómero forma un coloide; y finalmente, si el disolvente tiene $\epsilon < 3$, el ionómero forma un precipitado. Therdthianwong *et al.* sugieren que la tinta de catalizador en forma de disolución produce un rendimiento mayor que las otras dos formas posibles. [20] En estudios anteriores, se han probado distintas formulaciones y diferentes disolventes como vehículos de dispersión para la tinta catalítica, coincidiendo en que el mejor candidato hasta el momento es el alcohol isopropílico, independientemente de las variaciones en la formulación. [19-27]

5.5.2 Reacción de oxidación de hidrógeno [28, 29]

La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) es una reacción muy importante que ocurre en algunos tipos de sensores electroquímicos y en las celdas de combustible. En medio ácido la catálisis de la reacción es usualmente promovida por el catalizador de platino dispersado como partículas finas sobre un soporte de carbono de gran área, como Vulcan[®] XC-72.

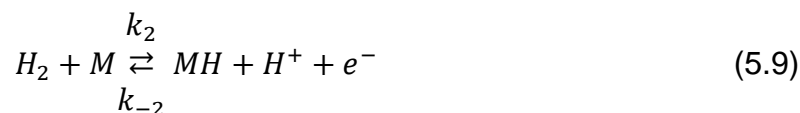


El mecanismo generalmente aceptado de la ROH es el siguiente:

1. Reacción de Tafel: se trata de una adsorción química:



y/o una adsorción electroquímica, conocida como reacción de Heyrovsky:



2. Reacción de Volmer: descarga del átomo de hidrógeno adsorbido:



Los procesos globales de electrooxidación de hidrógeno pueden ser favorecidos por dos mecanismos reconocidos y estudiados. El mecanismo Tafel/Volmer y el mecanismo Heyrovsky-Volmer. En ambos mecanismos, tanto la reacción de Volmer, como las reacciones de Tafel y Heyrovsky, respectivamente, pueden ser el paso limitante de la reacción global.

Existe una tercera posibilidad que es que las velocidades de reacción sean similares, considerándose un mecanismo concertado o de descarga directa:



En este caso la reacción es clasificada como irreversible si la diferencia entre las constantes de velocidad de reacción k_4 y k_{-4} es grande, o reversible si la diferencia entre estas constantes de velocidad es lo suficientemente pequeña como para permitir el tratamiento por la ecuación de Nernst.



Se ha encontrado en estudios anteriores que para un electrodo de Pt sólido con una película de Nafion[®] en contacto con una disolución de H₂SO₄ 0.5 M y para Pt/Vulcan[®] XC-72 en contacto con una disolución de HClO₄ 0.5 M, un proceso de ROH con un mecanismo de descarga directa reversible, con una pendiente de Tafel de aproximadamente 30 mV década⁻¹.

En la Tabla 1, se muestran las predicciones teóricas de las pendientes de Tafel (para un electrodo de Pt) para diferentes mecanismos y condiciones cinéticas, a una temperatura de 25 °C y asumiendo un coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.5.

Tabla 1. Pendientes de Tafel teóricas para diferentes mecanismos y condiciones cinéticas de la ROH, para un electrodo de Pt. ^[28]

Mecanismo	Paso determinante de la velocidad	Isoterma de adsorción	Pendiente de Tafel (mV década ⁻¹)
Descarga directa (reversible)	-	-	30
Descarga directa (irreversible)	-	-	60
Tafel/Volmer	Tafel	Temkin activado	70
Tafel/Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	120
Heyrovsky/Volmer	Heyrovsky	Temkin activado	70
Heyrovsky/Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	40
Heyrovsky/Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 1$)	120



5.5.3 Cinética electroquímica [30]

5.5.3.1 Modelo de la cinética al electrodo

Para representar las reacciones del cátodo y el ánodo se utiliza comúnmente la siguiente reacción:



Donde Ox representa la forma oxidada de la sustancia reaccionante y Rd representa la forma reducida de la misma. La velocidad de una reacción electroquímica que se lleva a cabo en la superficie de un electrodo, es la rapidez a la que los electrones son liberados o consumidos.

Como las reacciones en los electrodos son heterogéneas, sus velocidades de reacción se describen generalmente en unidades de mol s^{-1} por unidad de área. En la ecuación 5.12 ambas reacciones elementales están activas todo el tiempo, y la velocidad de la reacción de ida v_f ($\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$) es

$$v_f = k_f C_{Ox} \quad (5.13)$$

mientras que la velocidad de la reacción inversa es

$$v_b = k_b C_{Rd} \quad (5.14)$$

Las constantes de velocidad, k_f y k_b , tienen unidades de s^{-1} , C_{Ox} y C_{Rd} son las concentraciones superficiales de las especies reactivas con unidades de mol cm^{-2} . La velocidad de conversión neta de Ox en Rd es

$$v_{net} = k_f C_{Ox} - k_b C_{Rd} \quad (5.15)$$

La velocidad de una reacción electroquímica se determina por una barrera de energía de activación que la carga debe superar para pasar del electrolito al electrodo sólido o viceversa, y se describe usando la corriente eléctrica (i). Muy a



menudo se utiliza la densidad de corriente (la corriente por unidad de área de la superficie). La densidad de corriente, j , se relaciona con la carga transferida, el consumo del reactivo, y el área superficial por la ley de Faraday.

$$i = nFv \quad (5.16)$$

$$j = \frac{i}{A} = \frac{nFv}{A} \quad (5.17)$$

donde F es la constante de Faraday (96485 C/mol), y el significado físico de nF es la carga transferida, v es la velocidad con la que es consumido el reactivo con unidades de $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

La velocidad de reacción, la densidad de corriente, es fácil de medir. Pero se debe tomar en cuenta que esta densidad de corriente es una densidad de corriente neta, que es la diferencia entre las densidades de corriente de avance y de retroceso en el electrodo. En general para la reacción de la ecuación 5.12, la corriente neta se puede expresar como

$$i = nF(k_f C_{Ox} - k_b C_{Rd}) \quad (5.18)$$

Donde k_f es la constante de velocidad de la reacción de reducción (s^{-1}), C_{Ox} es la concentración en la superficie del electrodo de la especie reactiva (mol cm^{-2}), k_b es la constante de velocidad de la reacción de oxidación (s^{-1}), C_{Rd} es la concentración en la superficie del electrodo de la especie reactiva reducida (mol cm^{-2}).

En el equilibrio, la corriente neta es igual a 0. Sin embargo, esto no quiere decir que la reacción de reducción y la reacción de oxidación estén detenidas. En realidad, ambas reacciones tienen lugar en direcciones opuestas pero con la misma velocidad. La velocidad a la que se procede en el equilibrio se llama corriente de intercambio, i_0 .

$$i_0 = nFk_f C_{Ox} = nFk_b C_{Rd} \quad (5.19)$$



El valor de la corriente de intercambio, y por lo tanto, de la densidad de corriente de intercambio, depende de la velocidad inherente de la reacción en el electrodo: una reacción lenta (con una densidad de corriente de intercambio pequeña) requiere un sobrepotencial más grande para una densidad de corriente dada que una reacción más rápida (con una densidad de corriente de intercambio grande).

La ecuación de Arrhenius muestra la dependencia de la constante de velocidad de las reacciones químicas con la temperatura y la energía de activación. Su forma es

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.20)$$

donde E_a es la energía de activación, con unidades de energía. A es conocida como el factor pre exponencial o factor de frecuencia.

La E_a también puede ser entendida como el cambio en la energía interna al ir de un estado de mínima energía a uno de mayor energía, el cual es llamado estado de transición o complejo activado. De esta manera, E_a es la energía interna estándar de activación, ΔU^\ddagger , por lo que la entalpia de activación, ΔH^\ddagger , debería ser igual a $\Delta U^\ddagger + \Delta(PV)^\ddagger$, sin embargo, $\Delta(PV)$ es casi siempre despreciable en reacciones de fase condensada, por lo que $\Delta H^\ddagger \approx \Delta U^\ddagger$. Así, la ecuación de Arrhenius puede ser definida también como:

$$k = Ae^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (5.21)$$

Si $A = A'e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$, en donde el término exponencial involucra la entropía estándar de activación, ΔS^\ddagger , se tiene entonces que

$$k = A'e^{-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} \quad (5.22)$$

O bien

$$k = A'e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (5.23)$$



Donde ΔG^\ddagger es la energía libre estándar de activación. Esta relación, es otra forma de la ecuación de Arrhenius, la cual es por sí misma una generalización de la realidad.

En la teoría del estado de transición o del complejo activado, las reacciones ocurren a través de un estado de transición bien definido como se muestra en la Figura 5.10.

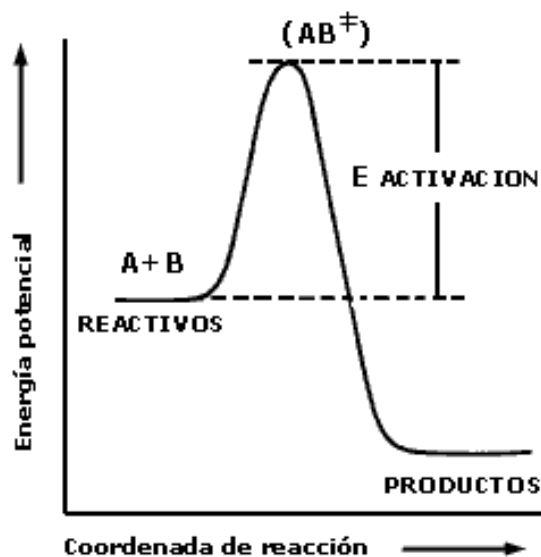


Figura 5.10. Cambios en la energía libre durante una reacción.

Se considerará ahora el proceso al electrodo más simple, en donde las especies Ox y Rd reaccionan en la interfase mediante la transferencia de un solo electrón, sin la participación de cualquier otro proceso químico:



Asumiendo que el perfil de energía libre estándar a lo largo de la coordenada de reacción tienen la forma mostrada en la Figura 5.10.

Para desarrollar una teoría cinética al electrodo, es conveniente expresar el potencial con respecto a un punto significativo de la química del sistema, en lugar de uno en función de una referencia externa arbitraria. Existen dos puntos de



referencia naturales, el potencial de equilibrio del sistema y el potencial estándar (E°) del par Ox/Rd en consideración.

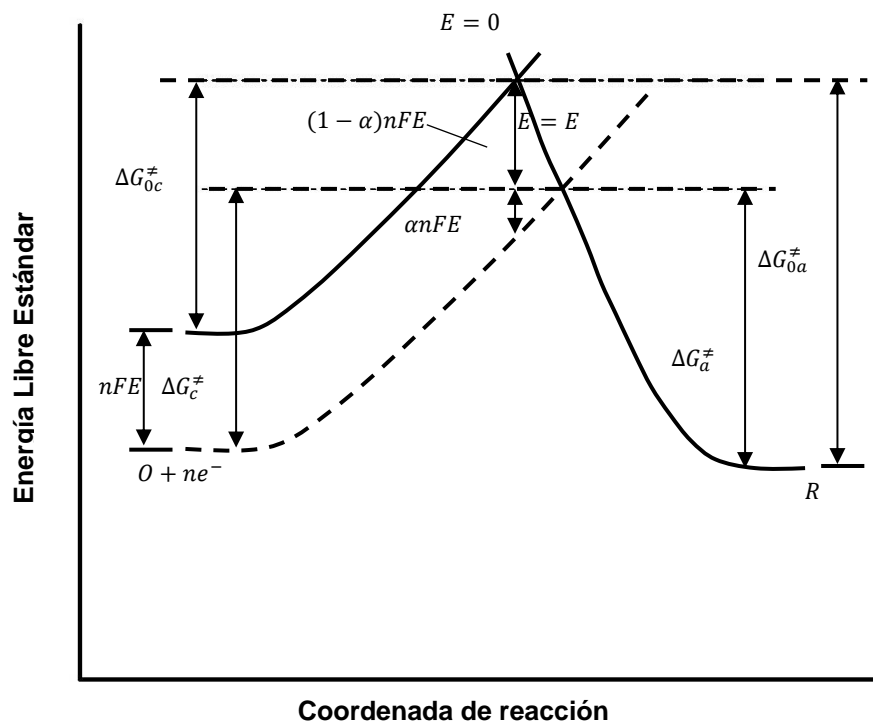


Figura 5.11. Efecto del cambio de potencial sobre la energía libre estándar de activación para un proceso de oxidación y reducción. [30]

Suponiendo el comportamiento de la curva mostrada en la Figura 5.11, el término $Ox + e^-$ es válido cuando el potencial del electrodo es igual a E° . La energía de activación catódica y anódica son ΔG_{0c}^\ddagger y ΔG_{0a}^\ddagger , respectivamente. Si el potencial es cambiado por ΔE a un nuevo valor, E , la energía relativa del electrón residente sobre el electrodo cambia por $-F\Delta E = -F(E - E')$; por lo tanto la curva $Ox + e^-$ se mueve por arriba o por debajo de esa cantidad. La curva más debajo del lado izquierdo en la Figura 5.11, muestra este efecto para un ΔE positivo. La barrera para la oxidación, ΔG_a^\ddagger , es ahora menor que ΔG_{0a}^\ddagger por una fracción del cambio de energía total, esta fracción se expresa como $(1 - \alpha)$, donde α es el coeficiente de transferencia de carga y teóricamente tiene valores entre 0 y 1, dependiendo de la intersección (para reacciones que ocurren en una superficie metálica el valor de α es alrededor de 0.5).



De esta manera

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1 - \alpha)nF(E - E^\circ) \quad (5.25)$$

La Figura 5.11 revela también que a un potencial E , la barrera catódica, ΔG_c^\ddagger , es más alta que ΔG_{0c}^\ddagger por $\alpha F(E - E^\circ)$; por lo tanto:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha nF(E - E^\circ) \quad (5.26)$$

Asumiendo que las constantes de velocidad k_f y k_b tienen la forma de Arrhenius, pueden ser expresadas como:

$$k_f = A_f e^{\frac{-\Delta G_c^\ddagger}{RT}} \quad (5.27)$$

$$k_b = A_b e^{\frac{-\Delta G_a^\ddagger}{RT}} \quad (5.28)$$

Sustituyendo las energías de activación, (5.25) y (5.26):

$$k_f = A_f e^{\frac{-\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}} e^{\frac{-\alpha nF(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.29)$$

$$k_b = A_b e^{\frac{-\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}} e^{\frac{(1-\alpha)nF(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.30)$$

Los dos primeros factores en estas ecuaciones (5.29) y (5.30), forman un producto que es independiente del potencial e igual a la constante de velocidad en $E = E^\circ$.

Por lo tanto:

$$k_f = k_f^0 e^{\frac{-\alpha F(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.31)$$

$$k_b = k_b^0 e^{\frac{(1-\alpha)F(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.32)$$



Donde k_f^0 y k_b^0 son las constantes de velocidad estándar y son igual a $A_f e^{\frac{-\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}}$ y $A_b e^{\frac{-\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}}$, respectivamente.

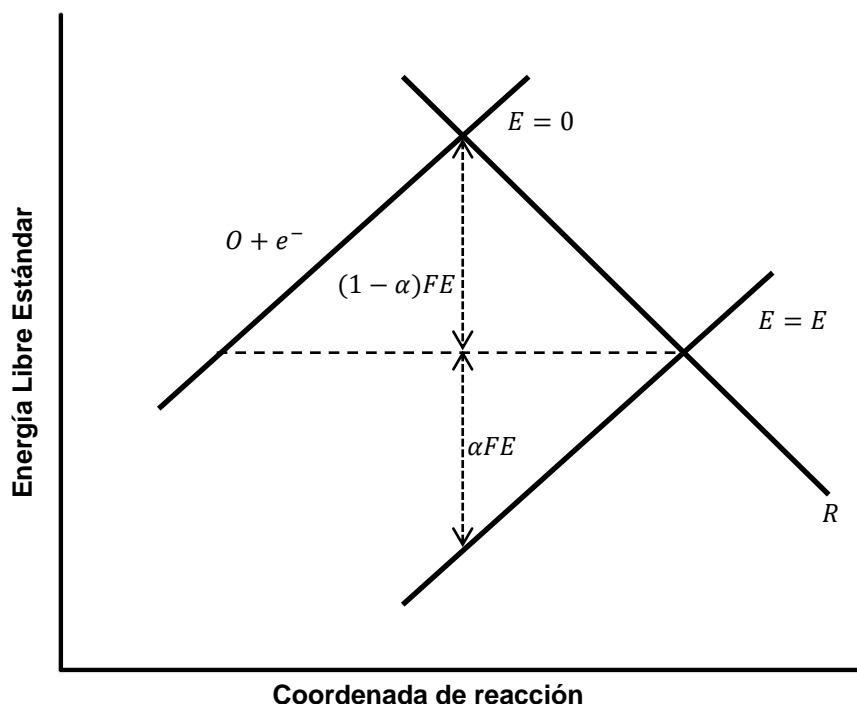


Figura 5.12. Ampliación del efecto del cambio de potencial sobre la energía libre estándar de activación para un proceso de oxidación y reducción, mostrado en la Figura 5.11. [30]

Considerando ahora el caso especial en el que la interfase está en equilibrio con una disolución, en la que $C_{ox} = C_{Rd}$. En esta situación, $E = E^\circ$ y $k_f C_{ox} = k_b C_{Rd}$, por lo tanto $k_f = k_b$.

$$k_f^0 e^{\frac{-aF(E-E^\circ)}{RT}} = k_b^0 e^{\frac{(1-a)F(E-E^\circ)}{RT}} = K^0 \quad (5.33)$$

donde K^0 es la constante de velocidad estándar global, la cual es el valor de k_f y k_b en E° . De esta manera, las constantes de velocidad pueden ser expresadas en términos de K^0 :

$$k_f = K^0 e^{\frac{-anF(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.34)$$

$$k_b = K^0 e^{\frac{(1-a)nF(E-E^\circ)}{RT}} \quad (5.35)$$



Por lo tanto, la velocidad de reacción neta es:

$$v_{net} = k_f C_{Ox} - k_b C_{Rd} = K^0 \left[C_{Ox} e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - C_{Rd} e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] = \frac{i_{neta}}{nFA} \quad (5.36)$$

Y la corriente neta o total es:

$$i_T = nFAK^0 \left[C_{Ox} e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - C_{Rd} e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (5.37)$$

En el equilibrio $C_{Ox} = C_{Rd} = C$, por lo tanto:

$$i_T = nFAK^0 C \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (5.38)$$

Si:

$$nFAK^0 C = i_0 \quad (5.39)$$

De esta forma, la ecuación (5.38) puede ser representada como:

$$i_T = i_0 \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (5.40)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación Butler-Volmer, que describe la relación corriente-potencial. El término i_0 es conocido como corriente de intercambio y se encuentra relacionado directamente con la constante de velocidad, la ventaja de trabajar con i_0 en lugar de K^0 , es que la corriente puede ser descrita en términos de la desviación del potencial de equilibrio, es decir, el sobrepotencial, $\eta = E - E^\circ$.

Aplicando la ecuación Butler-Volmer a las reacciones anódica y catódica de la celda de combustible, las corrientes anódica y catódica pueden ser expresadas como las ecuaciones 5.41 y 5.42, respectivamente, y es obvio que $i_c = -i_a$, donde la corriente catódica se define como positiva y la corriente anódica se define como negativa, cuando la celda de combustible está bajo carga. [1]

$$i_a = i_{0,H_2} \left[e^{\frac{-\alpha_H n_{\alpha,H} F \eta_{\alpha}}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_H) n_{\alpha,H} F \eta_{\alpha}}{RT}} \right] \quad (5.41)$$



$$i_c = i_{0,O_2} \left[e^{\frac{-\alpha_O n_{\alpha,O} F \eta_c}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha_O) n_{\alpha,O} F \eta_c}{RT}} \right] \quad (5.42)$$

donde:

i_c = corriente catódica (A)

i_a = corriente anódica (A)

i_{0,O_2} = corriente de intercambio aparente para la reducción de O₂ (A)

i_{0,H_2} = corriente de intercambio aparente para la oxidación de H₂ (A)

R = constante universal de los gases (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

T = temperatura en K

F = constante de Faraday (96485 C mol⁻¹)

$n_{\alpha,O}$ = número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad para la reducción catódica de O₂

$n_{\alpha,H}$ = número de electrones transferidos en la etapa determinante de la velocidad para la oxidación anódica de H₂

α_O = coeficiente de transferencia en la etapa determinante de la velocidad para la reducción catódica de O₂ ($\alpha_O = \alpha_{O,Rd}$)

α_H = coeficiente de transferencia en la etapa determinante de la velocidad para la oxidación anódica de H₂ ($\alpha_H = \alpha_{H,Ox}$)

α_O y α_H en las ecuaciones 5.41 y 5.42 son los coeficientes de transferencia de carga para la reducción de O₂ y la oxidación de H₂, respectivamente. En la literatura se informa que en un electrodo de platino α_O es dependiente de la temperatura y puede expresarse como $\alpha_O = \alpha_O^0 T$, donde $\alpha_O^0 = 0.00168 K^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 20 °C a 250 °C. Sin embargo, α_H para la oxidación de H₂ sobre un electrodo de Pt se ha reportado en la literatura que parece ser independiente de la temperatura y tener un valor de 0.5. [1]

A altos sobrepotenciales (positivos o negativos), un término de la ecuación de Butler-Volmer puede ser ignorado y la ecuación se puede simplificar. Para la reacción de reducción:



$$i = i_0 e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \quad (5.43)$$

Para la reacción de oxidación,

$$i = i_0 e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \quad (5.44)$$

Reordenando ambas ecuaciones, para la reacción de reducción queda como:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i_0) - \frac{RT}{\alpha n F} \ln(i) \quad (5.45)$$

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log(i_0) - \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log(i) \quad (5.46)$$

Asumiendo

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha n F} \log(i_0) \quad (5.47)$$

$$b = -\frac{2.303RT}{\alpha n F} \quad (5.48)$$

La ecuación 5.46 es simplificada de la siguiente forma:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (5.49)$$

A 25 °C, $a = \frac{0.059}{\alpha n} \log(i_0)$, y $b = -\frac{0.059}{\alpha n F}$. La ecuación 5.49 es conocida como la ecuación de Tafel, que indica que en determinado intervalo de corriente el sobrepotencial es linealmente dependiente del logaritmo de la corriente.

Para la reacción de oxidación:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i_0) + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln(i) \quad (5.50)$$

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log(i_0) + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log(-i) \quad (5.51)$$



Asumiendo

$$a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log(i_0) \quad (5.52)$$

$$b = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (5.53)$$

Entonces la ecuación 5.51 se simplifica como la ecuación 5.49.

La gráfica de $\log i$ vs η , conocida como gráfico de Tafel, es un instrumento muy útil para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio, tales como:

- b , la pendiente de Tafel, parámetro relacionado con el mecanismo de la reacción en estudio. Para un proceso catódico, b_c es igual a $-\frac{2.3RT}{\alpha F}$, mientras que para un proceso anódico, b_a es igual a $\frac{2.3RT}{(1-\alpha)F}$.
- α , coeficiente de transferencia de carga, parámetro cinético relacionado con la barrera de activación, entre mayor sea el valor de α menor es la barrera de activación del proceso en estudio; también se encuentra relacionado con el mecanismo de la reacción, de acuerdo a la definición de b .
- i_0 , corriente de intercambio, parámetro relacionado con la constante de velocidad de la reacción en estudio, por lo tanto, entre mayor sea i_0 , mayor es la velocidad de transferencia de carga.

En general, el gráfico de Tafel está formado por una rama anódica con una pendiente igual a $\frac{(1-\alpha)F}{2.3RT} = \frac{1}{b_a}$, así como una rama catódica con una pendiente igual a $-\frac{\alpha F}{2.3RT} = \frac{1}{b_c}$, como se muestra en la Figura 5.13. De ambos segmentos lineales haciendo un ajuste lineal, se pueden obtener los parámetros cinéticos mencionados anteriormente. Los gráficos de corriente reales se desvían fuertemente de un comportamiento lineal a medida que el η se aproxima a 0, porque la reacción inversa ya no puede ser considerada como despreciable.

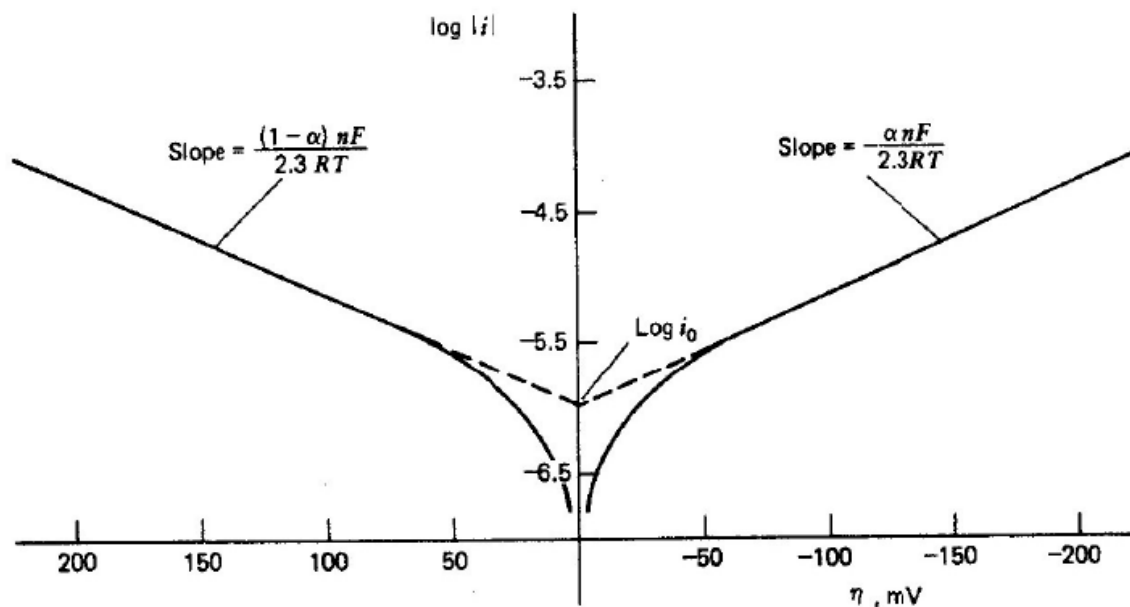


Figura 5.13. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $Ox + ne^- \rightleftharpoons Rd$ con $n = 1$, $\alpha = 0.5$, $T = 298 \text{ K}$ y $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. [30]

5.5.4 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la actividad de un catalizador [30, 31]

5.5.4.1 Introducción

Una reacción electroquímica implica al menos los siguientes pasos: transporte de los reactivos a la superficie del electrodo, la adsorción de los reactivos sobre la superficie del electrodo, transferencia de carga (ya sea de oxidación o reducción) a través de la superficie del electrodo, y el transporte de los productos de la superficie del electrodo. El propósito de la caracterización electroquímica es determinar los detalles de estos pasos.

La caracterización se lleva a cabo en diversas celdas electroquímicas, pero en este trabajo se referirá solamente a la celda convencional de 3 electrodos. En esta celda el catalizador que se caracteriza forma el electrodo de trabajo, lo que ocurre en este electrodo es el único interés de la investigación.

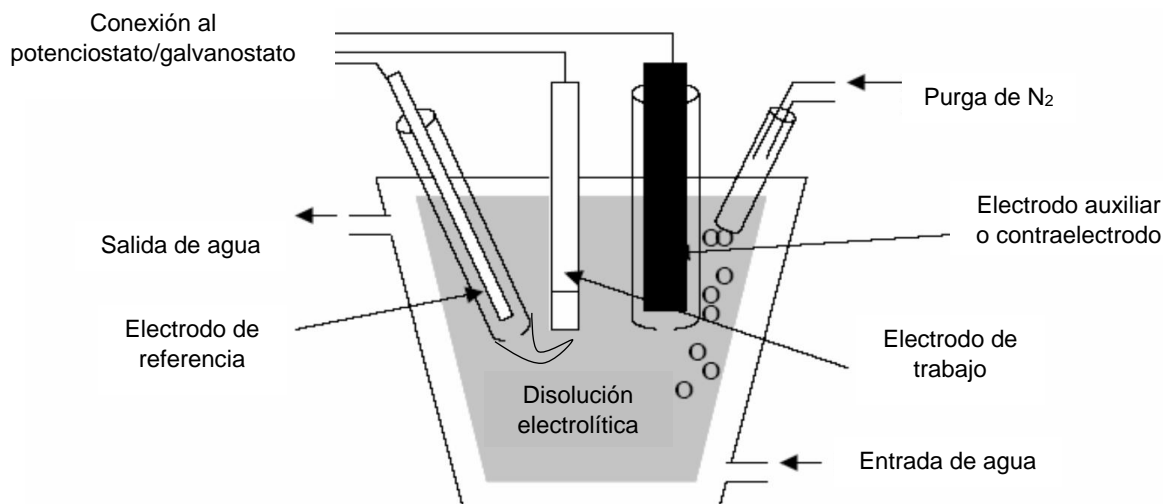


Figura 5.14. Representación de una celda convencional de 3 electrodos.

En la Figura 5.14 se representa la estructura básica de una celda convencional de 3 electrodos. La superficie expuesta de un disco conductor eléctrico como el carbón vítreo empotrado en un material inerte como teflón, es el electrodo de trabajo. Un trozo de grafito o Pt con un área superficial mucho más grande que la del electrodo de trabajo se utiliza como contraelectrodo o electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo, forman un circuito, y la corriente que fluye a través de este circuito causara algún tipo de reacción en el contraelectrodo también, por ello el propósito del contraelectrodo grande es asegurar que la reacción electroquímica producida en él es lo suficientemente rápida para que no impida la reacción electroquímica que ocurre en el electrodo de trabajo. Con el fin de minimizar el impacto de la resistencia del electrolito en el potencial del electrodo de trabajo, se utiliza un electrodo de referencia para formar otro circuito con el electrodo de trabajo, idealmente, este electrodo es no polarizable y mantiene un potencial constante. El electrodo de referencia es por lo regular alojado en un capilar de Luggin cuya punta fina se puede colocar muy cerca de la superficie del electrodo de trabajo para reducir al mínimo el impacto de la resistencia no compensada del electrolito sin impedir que los reactivos lleguen al electrodo de trabajo. Algunos de los electrodos de referencia más usados son $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (electrodo de plata/cloruro de plata) y $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ (electrodo de calomel).



Para aplicaciones en celdas de combustible, las celdas electroquímicas de 3 electrodos se utilizan para estudiar los mecanismos de reacción y la cinética de estas mediante el recubrimiento del electrodo con una capa de catalizador. Esta capa de catalizador debe ser aplicada sobre el electrodo con ayuda de la tinta catalítica (Secc. 5.5.1.2) y después permitir el secado a temperatura ambiente. La superficie del disco electrodo debe ser inerte a la reacción a estudiar, es decir, si el catalizador a estudiar es a base de Pt, el material del disco podría ser carbón vítreo. En muchos estudios se ha utilizado disoluciones acuosas (de 0.1 a 1 mol L⁻¹) de H₂SO₄ o de HClO₄ como electrolito.

Todas las técnicas electroquímicas implican el uso de electricidad, ya sea como una señal de entrada o de salida. La función de un instrumento electroquímico es general una señal eléctrica de entrada y medir la señal eléctrica de salida correspondiente.

5.5.3.2 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica utilizada comúnmente en la investigación de celdas de combustible, especialmente para describir la actividad del catalizador con mayor detalle, así como para determinar el área superficial real del electrodo. Las técnicas voltamperométricas consisten en la medición de la corriente eléctrica generada al imponer un barrido de potencial en una región de potencial determinada. Durante el experimento el potencial varía linealmente con una velocidad constante, $v = \frac{dE}{dt}$, por lo que la corriente eléctrica es medida en función del tiempo.

En voltamperometría cíclica, el barrido de potencial va de un potencial inicial, E_i (donde generalmente no hay reacciones electroquímicas), en un sentido hasta alcanzar un valor de potencial determinado que debe ser lo suficientemente alto (o bajo) para causar la oxidación (o reducción) de la especie electroactiva, E_{λ_1} , llamado potencial de inversión, , en donde se invierte el sentido del barrido de potencial hasta



alcanzar un segundo potencial de inversión, $E_{\lambda 2}$, en el que el sentido del barrido de potencial vuelve a invertirse hasta llegar al potencial final. Al graficar la corriente registrada en el experimento de voltamperometría cíclica en función del barrido de potencial, se obtiene el llamado voltamperograma, (Figura 5.15), en ambos sentidos del barrido en el voltamperograma se forman los picos anódico y catódico, respectivamente.

Dado que el barrido de potencial se realiza a una velocidad constante, el potencial de inversión se alcanza en un tiempo determinado, t_{λ} , de esta forma el barrido de potencial puede ser descrito en función del tiempo y la velocidad de barrido:

$$E = E_i \mp vt \quad (5.54)$$

El programa de perturbación de la voltamperometría cíclica se puede observar en la Figura 5.15. La voltamperometría cíclica es conocida como una técnica de régimen no convectivo, esto significa que el electrolito no es agitado y el transporte de analitos a la interfase electrodo-electrolito ocurre únicamente por difusión.

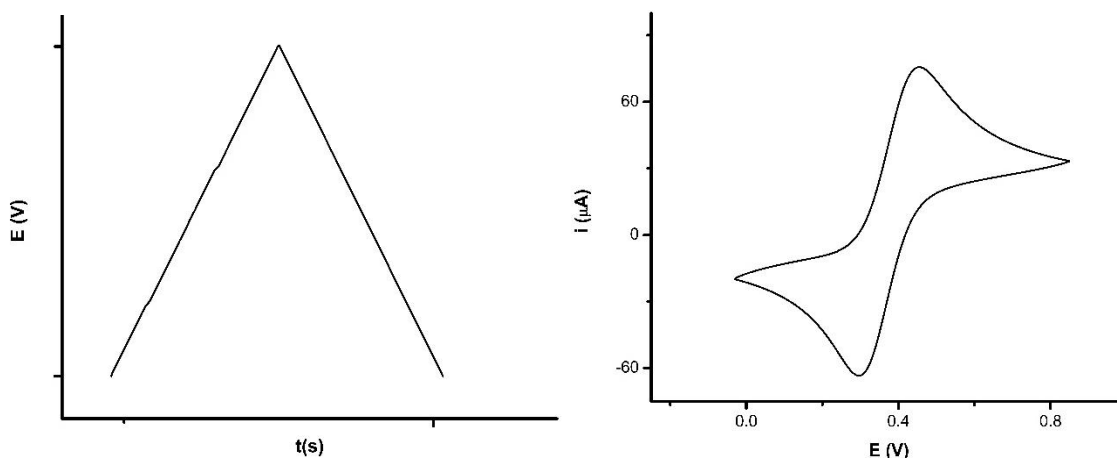


Figura 5.15. Programa de perturbación utilizado en experimentos de voltamperometría cíclica (izquierda) y voltamperograma obtenido (derecha).

Si las reacciones electroquímicas son termodinámicamente reversibles, las posiciones de los picos anódico y catódico no cambian con la velocidad de barrido



de potencial, y la altura del pico es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, de acuerdo con la siguiente ecuación ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$): [1]

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C \quad (5.55)$$

donde i_p es la corriente de pico (en Amperes), n es el número de electrones por molécula de reactivo, A es el área del electrodo (en cm^2), ν es la velocidad del barrido de potencial (en V s^{-1}), D es el coeficiente de difusión en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y C es la concentración del reactivo en el seno de la disolución (en mol cm^{-3}).

Al integrar la corriente contra el tiempo en todo el pico anódico (o catódico) se obtiene el área que da la carga total del proceso de oxidación (o reducción). A partir de esta carga se puede calcular la cantidad total de las especies electroquímicamente activas confinadas a la superficie del electrodo, de acuerdo con la ley de Faraday.

Si el barrido de potencial se hace en una sola dirección, se llama voltamperometría de barrido lineal. En este experimento, no es de interés lo que sucede durante el barrido de potencial inverso.

5.5.3.3 Electrodo de disco rotatorio

El transporte de los reactivos desde o hacia un electrodo generalmente procede a través de difusión y convección (las especies cargadas también pueden transportarse a través de la migración, bajo un campo eléctrico). La difusión es el proceso dominante para el transporte de las especies alrededor de la superficie de un electrodo sumergido en una disolución de electrolito bajo régimen no convectivo. Puede haber alguna convección natural debido al impacto de la vibración ambiental y la distribución irregular de la temperatura en el electrolito, pero su efecto es mínimo. En tales casos, solo la difusión explica el proceso de transporte de masa.

La velocidad de transporte de masa puede incrementarse significativamente cuando se introduce una convección forzada. La convección se logra creando un



movimiento relativo del electrodo con respecto al electrolito. Un método popular para crear dicho movimiento es girando el electrodo. Este método se denomina electrodo de disco rotatorio (EDR).

Cuando el electrodo gira, el reactivo es arrastrado hacia la superficie del electrodo, y el producto es centrifugado lejos de la misma. Mientras tanto, permanece una capa de reacción que cubre la superficie del electrodo, y el reactivo se transporta a través de esta capa por difusión. El espesor de esta capa es controlado por la velocidad angular del electrodo (s^{-1}), $\omega = 2\pi f$, donde f es el número de revoluciones por segundo. Una velocidad angular alta conduce a una capa de difusión más delgada. La velocidad de rotación del electrodo se controla en un intervalo tal que el flujo del reactivo a lo largo de la superficie del electrodo sigue un patrón laminar. Una velocidad de rotación típica oscila entre 5 y 10.000 revoluciones por minuto (rpm), esto depende de las condiciones experimentales, como por ejemplo del diámetro del electrodo.

Tanto la difusión como la convección determinan la velocidad neta de transporte de masa de un reactivo a la superficie del electrodo. La convección controla el espesor de la capa de difusión y la difusión controla la velocidad de transporte del reactivo a través de la capa de difusión. El flujo normal a la superficie del electrodo debido a la difusión viene dado por $D(\partial^2 C / \partial x^2)$, y el debido a la convección se da por $v_x(\partial C / \partial x)$, donde D es el coeficiente de difusión de la especie, C es la concentración de la especie en el bulbo, y v_x es la velocidad de la disolución en la dirección x , que es normal a la superficie del electrodo.

En un experimento de barrido lineal de potencial realizado sobre un EDR, se analiza el potencial del electrodo de trabajo desde un potencial donde no se produce reacción hasta un potencial en el que indudablemente procede la reacción. Se logra una corriente límite cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto para que la velocidad de reacción se determine por la velocidad de transporte de masa del reactivo, a una velocidad de rotación de electrodo dada. La concentración superficial del reactivo cae a cero, y se alcanza un perfil de transporte de masa constante como



C/L , donde L es el espesor de la capa de difusión. A una velocidad de rotación del electrodo fija, L no cambia, y por lo tanto C/L no cambia. De esta manera, se logra una corriente controlada por difusión en estado estacionario, descrita por la ecuación de Levich:

$$i_d = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (5.56)$$

donde i_d es la corriente límite (mA) conocida como corriente difusional, n es el número de electrones, A es el área (cm^2), F es la constante de Faraday (Coulomb mol^{-1}), D es el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), ν es la viscosidad cinemática ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), C es la concentración del reactivo en la disolución (mol cm^{-3}) y ω es la velocidad angular (rad s^{-1}). En los experimentos, la velocidad de barrido de potencial debería ser lo suficientemente lenta con respecto a la velocidad de rotación del electrodo para conseguir un perfil de concentración del reactivo en estado estacionario, de lo contrario la curva i vs E mostrará un pico.

La ecuación 5.56 es válida cuando el proceso electroquímico en el electrodo de disco rotatorio está controlado totalmente por transferencia de masa, y predice que la corriente difusional será proporcional a la concentración y a la velocidad de rotación, esta ecuación también puede ser escrita como

$$i_d = 0.20nAFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C \quad (5.57)$$

en donde la velocidad angular está dada en revoluciones por minuto.

Antes de que la corriente del disco alcance el valor límite, la corriente se ve afectada tanto por la cinética de reacción como por la velocidad de transporte de masa. En el potencial de inicio de reacción, la corriente es controlada por la cinética de reacción y tiene poco que ver con la velocidad de transporte de masa. La corriente cinética, i_k , se expresa como:

$$i_k = nFAk_fC \quad (5.58)$$

donde k_f es la constante de velocidad y es una función del potencial.



En toda la región del barrido de potencial, la corriente total i está relacionada con las corrientes difusional y cinética, i_d e i_k respectivamente, según la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \tag{5.59}$$

Como la corriente difusional es proporcional a la velocidad de rotación, la ecuación de Koutecky-Levich puede escribirse como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + m_{KL} \omega^{-\frac{1}{2}} \tag{5.60}$$

Donde $m_{KL} = \frac{1}{0.20nAFD^{2/3}\nu^{-1/6}C}$

La gráfica del inverso de la corriente medida ($1/i$) en función del inverso de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$) tiene un comportamiento lineal, cuya ordenada al origen es $1/i_k$ y representa la corriente debida únicamente a procesos cinéticos, sin considerar la contribución de cualquier efecto por transferencia de masa.

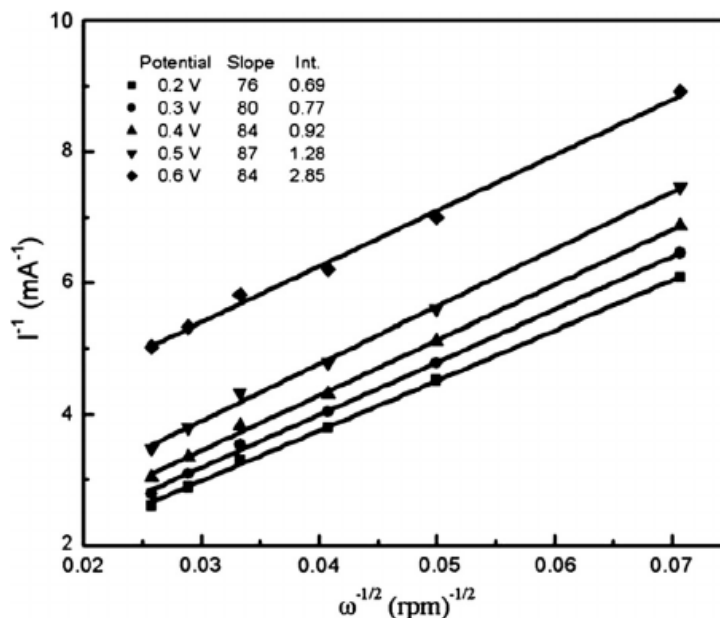


Figura 5.16. Graficas de Koutecky-Levich obtenidos en un EDR.



6. Desarrollo experimental

6.1 Preparación de las tintas catalíticas

Se utilizó un catalizador comercial de Pt soportado sobre carbono (30% Pt/Vulcan XC-72, Fuel Cell Store). Para preparar las tintas se mezclaron el catalizador, una disolución de Nafion® al 5% (Electrochem) e isopropanol (J.T. Baker, 99.9 %), en tubos de microcentrífuga, en las cantidades indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Formulación de las tintas catalíticas estudiadas.

Tinta	30% Pt/Vulcan (<i>mg</i>)	Nafion® 5% (μL)	Isopropanol (μL)
1	1	500	500
2	1	40	960
3	1	10	990
4	2	78	22
5	2	20	80
6	2	20	-

Las tintas se mezclaron con ayuda de un baño ultrasónico [42 kHz Ultrasonic 8890 (Cole-Palmer)] durante 30 minutos. La caracterización de las muestras de tintas de catalizador se realizó inmediatamente después del mezclado.

6.2 Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica del catalizador utilizado, se hizo un depósito del mismo con cada una de las tintas (Sección 6.1), formando delgadas capas del electrocatalizador sobre un disco rotatorio de carbón vítreo; las cuales fueron



sometidas a análisis mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio.

Todas las mediciones electroquímicas se repitieron al menos tres veces.

6.2.1 Preparación del electrodo de trabajo

Para preparar las capas de catalizador, con cada tinta catalítica, se tomó una alícuota de 5.0 μL con una micropipeta y se depositó sobre el electrodo de disco de carbón vítreo (Priceton Applied Research) incrustado en un cilindro de teflón (con área geométrica de 0.1963 cm^2), la tinta se dejó secar estáticamente en condiciones ambientales.

El disco de carbón vítreo se pulió previamente utilizando una suspensión de alúmina de 0.05 μm , posteriormente fue enjuagado y sonicado en agua desionizada (DI) por 30 minutos, finalmente se enjuagó con agua DI ($18.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$).

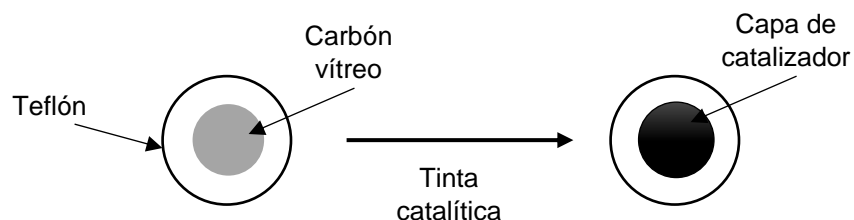


Figura 6.1. Depósito de la tinta catalítica sobre el electrodo de disco de carbón vítreo.

6.2.2 Montaje de la celda electroquímica

Se utilizó un sistema electroquímico de tres electrodos, conformado por una celda de vidrio convencional, con doble pared, y el siguiente arreglo de electrodos (Figura 6.2):



- Electrodo de trabajo (ET): 30 %Pt/Vulcan depositado sobre el disco de carbón vítreo, conectado a una unidad de control de velocidad angular (Princeton Applied Research modelo 616A).
- Electrodo de referencia (ER): Hg|HgSO₄|H₂SO₄ 0.5 M||; dentro de un capilar de Lugging, E°= 0.68 V vs ENH.
- Electrodo auxiliar (EA): Barra de grafito (C).

Como electrolito soporte se utilizó una disolución 0.5 M de H₂SO₄ (Macron Chemicals, 97.3%) en agua desionizada (18.1 Ω cm⁻¹). Los potenciales son reportados con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

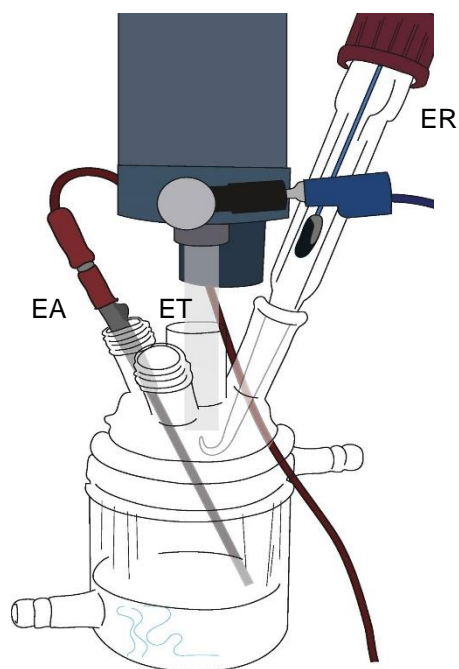


Figura 6.2. Representación de la celda electroquímica de tres electrodos utilizada.

6.2.3 Activación y limpieza del electrodo de trabajo

Previo a los estudios electroquímicos fue necesario limpiar y activar la superficie electrocatalítica, para lo cual se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. Para esto se conectaron cada uno de los electrodos de la celda electroquímica, indicada



en la sección anterior, a un potenciostato/galvanostato marca Pine Research, modelo Wavenow; con el que se aplicó el programa de perturbación indicado en la Tabla 3, hasta que el voltamperograma obtenido fuera reproducible (30 ciclos).

Tabla 3. Programa de perturbación aplicado para la limpieza y activación del electrodo de trabajo.

E_i (V/ENH)	$E_{\lambda 1}$ (V/ENH)	$E_{\lambda 2}$ (V/ENH)	E_f (V/ENH)	v (mV/s)
0.68	0.00	1.58	0.68	50

E_i : potencial de inicio, E_{λ} : potencial de inversión, E_f : potencial final y v : velocidad de barrido.

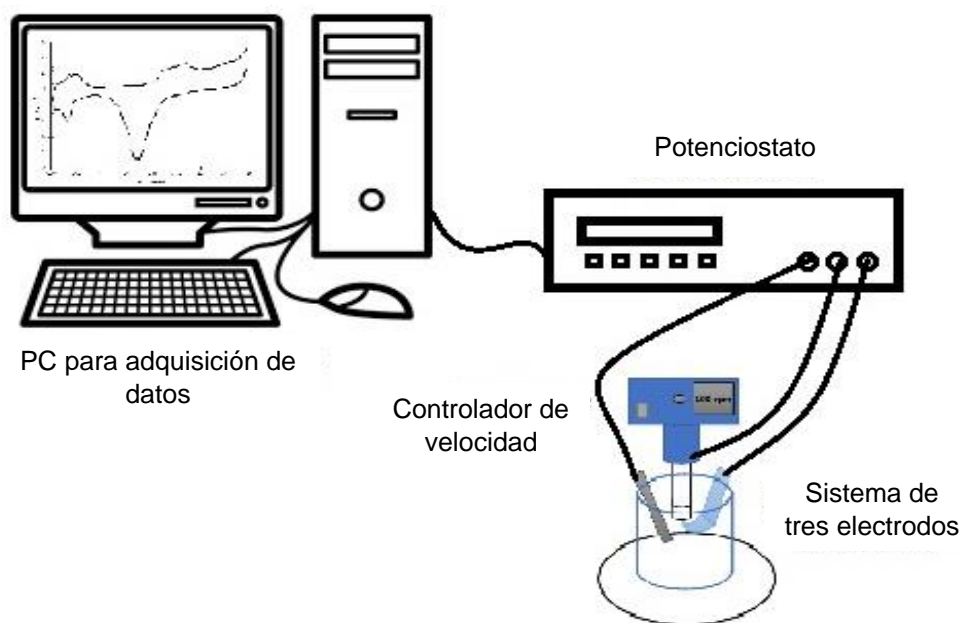


Figura 6.3. Montaje experimental para la caracterización electroquímica de las tintas catalíticas.

Antes de la limpieza y activación del electrodo, el electrolito fue burbujeado con nitrógeno (Praxair, UHP) para desplazar el oxígeno disuelto y evitar posibles interferencias durante las mediciones electroquímicas; adicionalmente durante los experimentos se mantiene una atmósfera de N_2 . Se utilizó una PC con el software AfterMath, conectada al potenciostato, para la adquisición de datos.



6.2.4 Determinación del área superficial electroquímicamente activa de los electrodos

Cuando la superficie del electrodo se encuentra limpia y activada, se obtiene el perfil electroquímico (voltamperograma cíclico) del catalizador con el mismo programa de perturbación de la Tabla 3, y utilizando el método de adsorción/desorción de hidrogeno se determina el área electroquímicamente activa del electrodo. [32]

6.2.5 Estudio de la ROH

Para estudiar la ROH, se utilizó la técnica del electrodo de disco rotatorio. Una vez limpio y activado el electrodo de trabajo, se burbujeó el electrolito con H₂ (Praxair, UHP) hasta que el potencial a circuito abierto en presencia de H₂ ($E_{CA}^{H_2}$) fuera lo más cercano al potencial estándar termodinámico ($E_{H^+/H_2}^0 = 0$ V/ENH). A partir de ese potencial se hizo un barrido lineal hasta 0.3 V/ENH a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, este procedimiento se realizó a las velocidades de rotación 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm.

Durante los experimentos se mantuvo un flujo de H₂ sobre la disolución electrolítica.

6.3 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica se realizó mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío (Thermo Scientific, modelo JEOL JSM-5600LV), operado a 20 kV.

Para llevar a cabo el análisis las tintas catalíticas se prepararon como se indica en la sección 6.1, posteriormente se tomó una alícuota de 5 µL con una micropipeta, la cual se depositó sobre un disco de aluminio (con área geométrica de 0.1963 cm²) para preparar cada una de las capas de catalizador; finalmente la tinta se dejó secar estáticamente en condiciones ambientales.



7. Resultados y discusión

Se prepararon seis diferentes tintas electrocatalíticas, las cuales fueron caracterizadas electroquímica y morfológicamente. Las cargas de cada una de las tintas se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Cargas de las capas de catalizador estudiadas, depositadas con cada una de las tintas catalíticas.

Tinta	30% Pt/Vulcan ($mg\ cm^{-2}$)	Pt ($mg\ cm^{-2}$)	Nafion® ($mg\ cm^{-2}$)	NFP (%)
1	0.025	0.0076	0.590	96
2	0.025	0.0076	0.047	65
3	0.025	0.0076	0.012	32
4	0.509	0.1527	0.934	65
5	0.509	0.1527	0.239	32
6	2.547	0.7641	1.197	32

NFP: porcentaje de Nafion®^[10]

La carga de Nafion® en porcentaje (NFP), se determinó como el porcentaje de Nafion® y el peso total del catalizador, utilizando la siguiente relación:^[14]

$$NFP = \frac{mg_{Nafion}\ cm^{-2}}{(mg_{Nafion}\ cm^{-2}) + mg_{catalizador}\ cm^{-2}} * 100 \quad (7.1)$$

El parámetro NFP se utiliza para que los resultados de este trabajo con los reportados en la literatura sean comparables.

En trabajos anteriores se utilizó la composición de la tinta 6 para la evaluación de catalizadores comerciales y catalizadores sintetizados por microondas, se observó que durante los estudios de la ROH se presentaban problemas de repetibilidad y



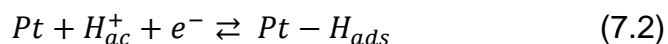
que las curvas de polarización no mostraban el comportamiento típico de este tipo de estudios; lo que dificultó la evaluación adecuada de dichos catalizadores. [33]

7.1 Caracterización electroquímica

7.1.1 Activación de los electrodos de trabajo

En la Figura 7.1 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el catalizador (30% Pt/Vulcan®) depositado como se indica en la sección 6.2.1, con las seis tintas catalíticas estudiadas. En general, los seis voltamperogramas tienen el mismo perfil característico para el Pt/C en una disolución de H₂SO₄ 0.5 mol L⁻¹ a temperatura ambiente. Cada voltamperograma exhibe cuatro regiones definidas, que son características para este tipo de electrodos y se describen como: [29, 32, 34]

1. Región del hidrógeno, que corresponde al proceso de adsorción y desorción de hidrógeno:



En esta región se observan picos de corriente relacionados a la adsorción y desorción de hidrógeno, cuyas posiciones dependen de los planos cristalográficos predominantes y están asociados a diferentes energías de enlace para átomos de hidrógeno sobre distintos sitios activos del Pt.

El proceso de adsorción de hidrógeno se caracteriza por dos picos de corriente catódica. Los cuales se han identificado en la Figura 7.1 como i' e ii', aduciendo a la naturaleza del enlace Pt-H_{ads}. El pico ii' es el primero en aparecer durante la adsorción y el último en desaparecer durante la desorción, por lo que ha sido asociado a la adsorción de hidrógeno sobre los sitios más energéticos de la superficie de Pt, generando por lo tanto el enlace Pt-H más fuerte. Cuando han sido cubiertos los sitios de mayor energía, los restantes comienzan a ser ocupados, esto se manifiesta con la aparición del pico i' que está relacionado con el enlace Pt-H más débil.

La inversión del sentido del barrido de potencial, hacia valores de potencial positivos crecientes, da lugar al proceso de desorción de hidrógeno. Los

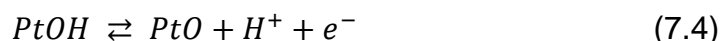
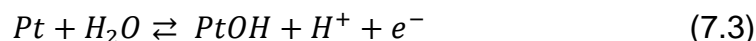


picos de corriente anódica identificados como i e ii son los homólogos a los picos de corriente catódica i' e ii,' respectivamente. El pico i está relacionado con el hidrógeno adsorbido débilmente sobre los planos (111), y el pico ii corresponde a la desorción de hidrógeno desde sitios correspondientes al plano cristalográfico (100).

El pico identificado como iii está asociado a la desorción de hidrógeno desde los sitios de Pt correspondientes al plano de bajo índice de Miller (110), cuya energía de enlace es intermedia con respecto a los sitios de planos preferenciales. Este pico no se observa en el barrido catódico debido al solapamiento entre los picos de adsorción preferenciales. El pico iii suele vincularse también a la adsorción de hidrógeno en los sitios de Pt cubiertos con oxígeno. [34]

2. Región de la doble capa eléctrica, se caracteriza por la ausencia de reacciones electroquímicas. Se observan pequeñas corrientes (positiva para el barrido anódico y negativa para el barrido catódico) asociadas a los procesos de carga y descarga de la doble capa eléctrica, la cual se considera que permanece constante en todo el intervalo de potencial estudiado.

3. Esta región está relacionada con la formación de una monocapa de óxido sobre la superficie de Pt en medio ácido, de acuerdo con el siguiente proceso:



Cuando el potencial va más allá de 1.5 V vs ENH, tienen lugar procesos de formación de óxidos y de desprendimiento de oxígeno molecular.

4. En esta región se exhibe un pico de corriente ancho y centrado alrededor de 0.68 V vs ENH, que corresponde a la reducción de la monocapa de óxido formada sobre la superficie de Pt.

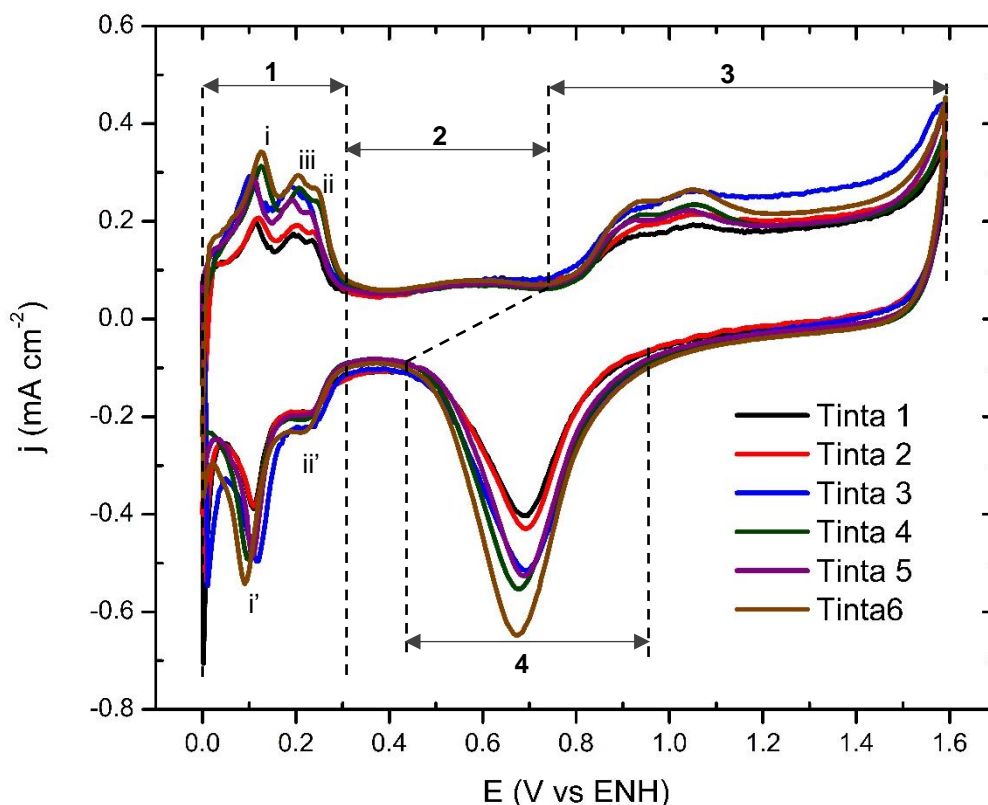


Figura 7.1. Voltamperogramas cíclicos de 30 % Pt/ Vulcan en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} a temperatura ambiente, obtenidos a 50 mV s^{-1} .

7.1.2 Determinación del área superficial electroquímicamente activa

Uno de los parámetros más importantes en la catálisis heterogénea, es el área de superficie real del catalizador o del electrodo, que determinara la actividad del catalizador. El mecanismo de electrocatálisis se basa en la transferencia de carga entre el electrodo y las especies electroactivas, a través de la superficie del electrodo. Por lo que la velocidad de reacción y consecuentemente la corriente eléctrica, es proporcional al área superficial real del electrodo.

Para medir el área superficial real del electrodo, se puede utilizar la adsorción de átomos o moléculas de gas sobre la superficie sólida, las especies gaseosas pueden ser adsorbidas en la superficie por interacciones débiles (fisisorción) o por interacciones fuertes (quimisorción). Cuando el gas es adsorbido por quimisorción,



cada átomo o molécula de gas está unido por un enlace covalente real a un sitio de adsorción; en el caso de una superficie metálica, este sitio de adsorción es un átomo. La evaluación del área de superficie real requiere de la determinación tanto de la cantidad de gas adsorbido como de la densidad de átomos superficiales del metal a partir de datos cristalográficos.^[32]

En este trabajo, utilizando la voltamperometría cíclica, se determinó el área real de los electrodos por el método de adsorción/desorción de hidrógeno. Por ello, en esta sección, la región del hidrógeno indicada en la Figura 7.1 será estudiada con más detalle.^[32, 34]

La voltamperometría cíclica se utiliza también para estudiar cualitativamente la actividad del catalizador. La actividad de un catalizador se puede comparar tanto por el potencial de inicio como por la corriente de pico. Una actividad más alta conducirá a un potencial de inicio a un sobrepotencial inferior y a una corriente límite más alta. En este sentido, en la Figura 7.2 se muestra con más detalle la región del hidrógeno de los voltamperogramas de la Figura 7.1, donde se puede apreciar que de todas, la capa de catalizador depositada con la tinta 6 muestra una mejor actividad relativamente, lo cual coincide con que es esta la capa con la mayor carga de catalizador (30% Pt/Vulcan) y de Pt (Tabla 4).

De acuerdo a la Tabla 4, al utilizar las tintas 1, 2 y 3 las respectivas capas de catalizador tienen la misma carga de catalizador (0.025 mg cm^{-2}) y de Pt ($0.0076 \text{ mg cm}^{-2}$), por lo que resulta de interés comparar cualitativamente la actividad de las tres tintas; en la Figura 7.2 se puede advertir que, de estas capas de catalizador, la que presenta mejor actividad en la región del hidrógeno es la fabricada con la tinta 3, mientras que las de las tintas 1 y 2 tienen prácticamente la misma actividad en toda la región.

Para las tintas 4 y 5 la carga de catalizador es 0.509 mg cm^{-2} y la carga de Pt es $0.1527 \text{ mg cm}^{-2}$, en cuanto a la actividad relativa en la región del hidrógeno, parece que la diferencia es poco significativa.

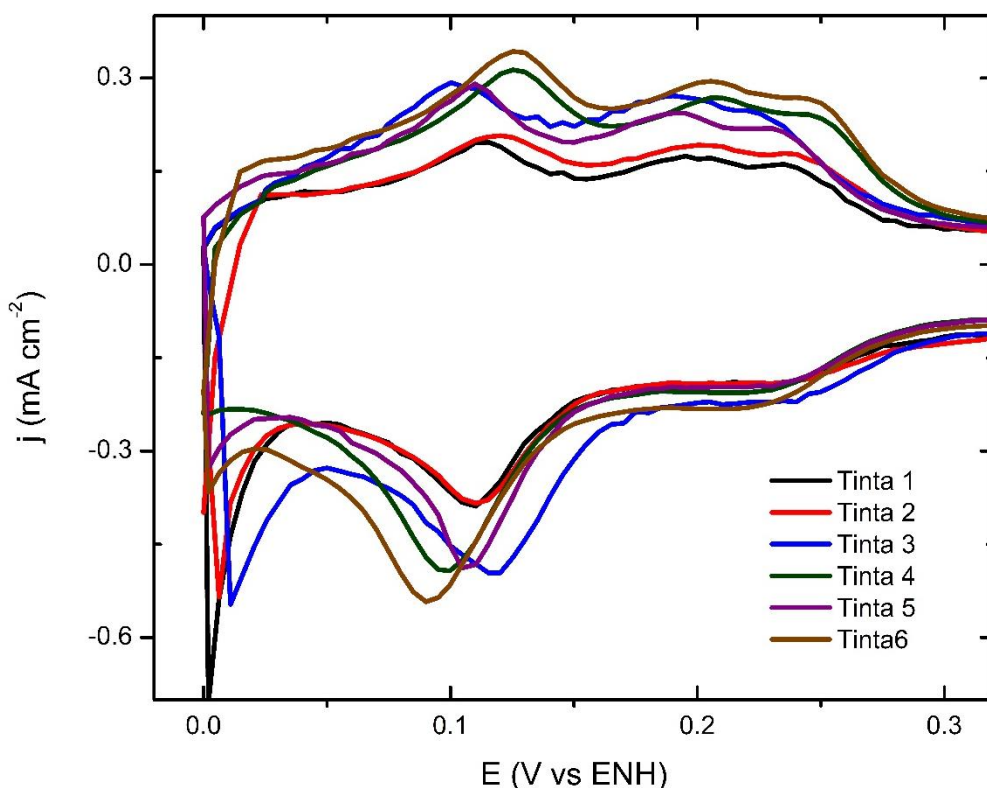


Figura 7.2. Región del hidrogeno de los voltamperogramas de la Figura 7.1.

La adsorción de hidrógeno en la superficie del electrodo de Pt se consigue mediante la aplicación de potenciales suficientemente bajos al electrodo, cuando este se encuentra en contacto con una disolución acuosa. A medida que disminuye el potencial, se incrementa la reducción de H^+ y se fortalece la adsorción de los átomos de H:

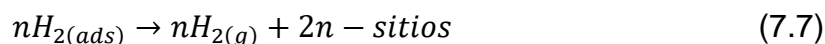


Este proceso continúa a medida que los potenciales del electrodo se vuelven más bajos, hasta que se obtiene la formación de una monocapa de $H_{(ads)}$. Cuando la superficie está completamente cubierta por átomos de hidrógeno, se produce la adsorción de moléculas de H_2 :





Estas moléculas adsorbidas se unen para formar burbujas de hidrógeno, que dejan la superficie del electrodo cuando crecen lo suficiente:



En ese momento se aplica un alto potencial catódico sobre el electrodo y muchos sitios libres se exponen a la disolución. Inmediatamente los pasos de las ecuaciones 7.5, 7.6 y 7.7 se producen sucesiva y rápidamente, dando lugar al fuerte aumento de la corriente catódica conocido como evolución de hidrógeno. La formación de la monocapa de $H_{(ads)}$ se puede detectar fácilmente en el potencial donde la corriente catódica se eleva rápidamente. Como la adsorción de hidrógeno se da por quimisorción, se puede utilizar la ecuación 7.8 para calcular el área superficial real del electrodo.

$$A_r = \frac{n_a N_A}{d_m} \quad (7.8)$$

donde A_r es el área superficial real del electrodo, n_a es la cantidad (en mol) de gas adsorbido, N_A es el número de Avogadro y d_m es la densidad de átomos superficiales. El valor de d_m puede evaluarse usando el criterio de Anderson, que propone que para superficies policristalinas predominan los planos de índice de Miller (100), (110) y (111), en una proporción de 33% cada uno, entonces para el platino d_m toma un valor de $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. [32]

Teniendo en cuenta que se trata de un proceso de transferencia de carga en el que la adsorción de un átomo de hidrógeno en un sitio de Pt implica un electrón, la cantidad en mol de átomos de hidrógeno adsorbidos se pueden calcular como:

$$n_a = \frac{Q_m}{F} \quad (7.9)$$

Donde Q_m es la carga asociada con la formación de la monocapa y F es la constante de Faraday. La ecuación 7.8 puede reescribirse como:

$$A_r = \frac{Q_m N_A}{F d_m} = \frac{Q_m}{e d_m} \quad (7.10)$$



donde e es la carga del electrón, entonces $e \cdot d_m = (1.6 \times 10^{-19} \text{ C})(1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}) = 210 \mu\text{C cm}^{-2}$. [32, 34, 35]

De los voltamperogramas de la Figura 7.1 se determinó la carga asociada a la formación de la monocapa de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, como se indica en el Apéndice A, y con ella se calculó el área de superficie real de cada electrodo, los resultados se muestran en la Tabla 5. Con los datos del área superficial real de cada electrodo se puede calcular un parámetro importante conocido como factor de rugosidad, que se define como: [1, 34]

$$f_R = \frac{A_r}{A_g} \quad (7.11)$$

donde A_g es el área geométrica del electrodo de carbón vítreo donde son depositadas las tintas catalíticas.

La carga relacionada a la formación de la monocapa de hidrógeno, sobre la superficie del electrodo, también permite conocer el área superficial electroquímicamente activa (A_{EA}) utilizando la ecuación 7.12: [35]

$$A_{EA} = \frac{Q_m}{(208 \mu\text{C cm}^{-2})W_{Pt}A_g} \quad (7.12)$$

donde W_{Pt} es la carga de platino en el electrodo. De acuerdo con los datos del fabricante, el área superficial activa del catalizador (30% Pt/Vulcan XC-72) utilizado en este trabajo es de $160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$. Considerando esta información, es posible calcular la utilización de la superficie del catalizador en cada electrodo a partir de la relación del A_{EA} calculada y el área de superficie activa reportada por el fabricante (ecuación 7.13): [35, 36]

$$\text{Utilización (\%)} = \frac{A_{EA}}{160 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}} \times 100 \quad (7.13)$$

En la Tabla 5 se muestran los valores del área superficial real (A_r), el factor de rugosidad (f_R), del área electroquímicamente activa (A_{EA}) y la utilización para cada uno de los electrodos. Adicionalmente se muestran también las cargas de Pt y el NFP para cada electrodo, con el fin de hacer más objetivo el análisis. La



determinación de A_r es significativa, a fin de normalizar la actividad electrocatalítica de los electrodos preparados con las seis diferentes tintas catalíticas estudiadas en este trabajo. Como era de esperarse, el valor de A_r es mayor para los electrodos con mayor carga de Pt.

Tabla 5. Área real (A_r), área electroquímicamente activa (A_{EA}), utilización y factor de rugosidad (f_R) para los electrodos de 30% Pt/Vulcan, fabricados con las seis tintas catalíticas. La tabla muestra también la carga de Pt y el NFP para cada electrodo.

Tinta	Pt ($mg\ cm^{-2}$)	NFP (%)	A_r (cm^2)	A_{EA} ($m^2\ g^{-1}Pt$)	Utilización (%)	f_R
1	0.0076	96	1.76	118.04	70	8.97
2	0.0076	65	2.70	128.98	81	13.75
3	0.0076	32	3.11	136.93	86	15.84
4	0.1527	65	28.26	123.72	77	143.98
5	0.1527	32	30.48	128.14	80	155.29
6	0.7641	32	41.84	93.08	59	213.13

Examinando los resultados entre los electrodos que tienen la misma carga de Pt, se puede notar que el valor de A_r aumenta considerablemente con la disminución del porcentaje de Nafion[®] (NFP) presente en cada electrodo. Como la capa de catalizador consta de ionómero de Nafion[®] y Pt/C, varios grupos de investigación han evaluado el contenido de ionómero de Nafion[®] en la capa de catalizador utilizando un análisis de voltamperometría cíclica y pruebas de celdas de combustible. El ionómero de Nafion[®] extiende la zona de reacción tridimensional de Pt y aumenta la utilización del catalizador, además la presencia del ionómero de Nafion[®] ayuda al transporte de protones en las capas de catalizador. Sin embargo, la sobrecarga de Nafion[®] en las capas de catalizador da como resultado una alta protección de las partículas de Pt por el ionómero de Nafion[®] y retarda a las



especies electroactivas para que alcancen las partículas de Pt y se lleven a cabo las reacciones electroquímicas. Algunos autores han sugerido que el óptimo contenido de Nafion® en las capas de catalizador es de alrededor del 30-33 %.^[14, 22]

En cuanto al A_{EA} , al analizar los valores obtenidos para las tintas 3, 5 y 6, en las que la carga de Pt aumenta progresivamente y la cantidad de Nafion® (NFP) es la misma, se observa una significativa disminución en los valores, que puede asociarse con la disponibilidad de los sitios activos; es decir, que a pesar de que la cantidad de Pt sea mayor, la cantidad de sitios activos disminuye con el aumento de la carga. La mejor utilización del catalizador se presenta en el electrodo de la tinta 3, por el contrario, el electrodo de la tinta 6 es el que presenta el menor porcentaje de utilización, lo que coincide con el electrodo con menor y mayor carga de Pt, respectivamente.

Los electrodos con carga de platino de $0.0076 \text{ mg cm}^{-2}$ (tintas 1, 2 y 3), tienen entre el 70-85 % de utilización y la variación entre estos valores parece estar relacionada con el contenido de Nafion®, pues se observa un aumento en la utilización de la superficie proporcional a la disminución del contenido de Nafion® (NFP) del 96 al 32 %. Entre los electrodos con carga de Pt de $0.1527 \text{ mg cm}^{-2}$, se observa que la disminución en la utilización también está relacionada con el NFP. Sin embargo, es más evidente la influencia del contenido de Nafion® en los electrodos con menos carga de Pt.

El factor de rugosidad es un parámetro importante para describir la dispersión y la estructura porosa de los componentes activos de un catalizador para celdas de combustible, como el 30% Pt/Vulcan. Para un catalizador de Pt/C, el factor de rugosidad puede ser muy alto (1 a 10^5), dependiendo de la dispersión de los componentes activos y de su microestructura. Un incremento en el factor de rugosidad se relaciona con una mayor cantidad de partículas dispersas en la capa de catalizador. En la Tabla 5 se puede apreciar que la tendencia en los valores del factor de rugosidad está relacionada al aumento en la carga de Pt y a la disminución del contenido de Nafion®.



7.1.3 Reacción de oxidación de hidrógeno: ROH

7.1.3.1 Curvas de polarización

En la Figura 7.3 se muestran las curvas de polarización de la ROH para el 30% Pt/Vulcan, con los electrodos preparados con las seis diferentes tintas catalíticas, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900 y 1600 rpm) en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} . Los resultados se normalizaron con el A_r calculada para cada electrodo.

La conducción en una disolución electrolítica es iónica, mientras que en los electrodos es electrónica, la transición de un modo de conducción a otro requiere de una transferencia de carga a través de la interfase. Además de la transferencia de carga en la superficie del electrodo, se requiere de un proceso para llevar la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo, así como para remover las especies formadas en la superficie hacia el seno de la disolución, este proceso es llamado transferencia de masa. El transporte de carga y el transporte de masa son procesos consecutivos y el más lento determina la velocidad total de proceso. [29]

En la parte inicial de la curva, cuando el potencial aplicado es pequeño la reacción es controlada principalmente por la transferencia de carga, la cual es lenta por lo que la transferencia de masa no es determinante de la corriente registrada. A medida que el potencial aplicado es mayor, la transferencia de carga se vuelve un proceso rápido y es ahora el transporte de masa quien limita la velocidad del proceso, el resultado es una corriente independiente del potencial, llamada corriente límite. Como la velocidad de rotación aumenta la transferencia de masa, la corriente límite incrementa al aumentar la velocidad de rotación.

Se puede observar en todos los casos un comportamiento típico para este tipo de estudios, es decir, que la densidad de corriente, j , incrementa con el aumento de potencial, alcanza un valor límite cuando el potencial es aproximadamente 0.07 V vs ENH, y la densidad de corriente límite incrementa con la velocidad de rotación del electrodo. [37, 38] En general se observa una mejor definición en las curvas para los electrodos de las tintas 1, 3 y 5 (Figura 7.3 a), c) y e), respectivamente). La falta



de definición en las curvas de polarización de algunos electrodos puede atribuirse a que la transferencia de masa en las capas de catalizador no es tan eficiente, lo que sugiere que esta se ve afectada por la estructura de la capa catalítica, es decir, por la carga de catalizador y el contenido de Nafion® (espesor de la capa).

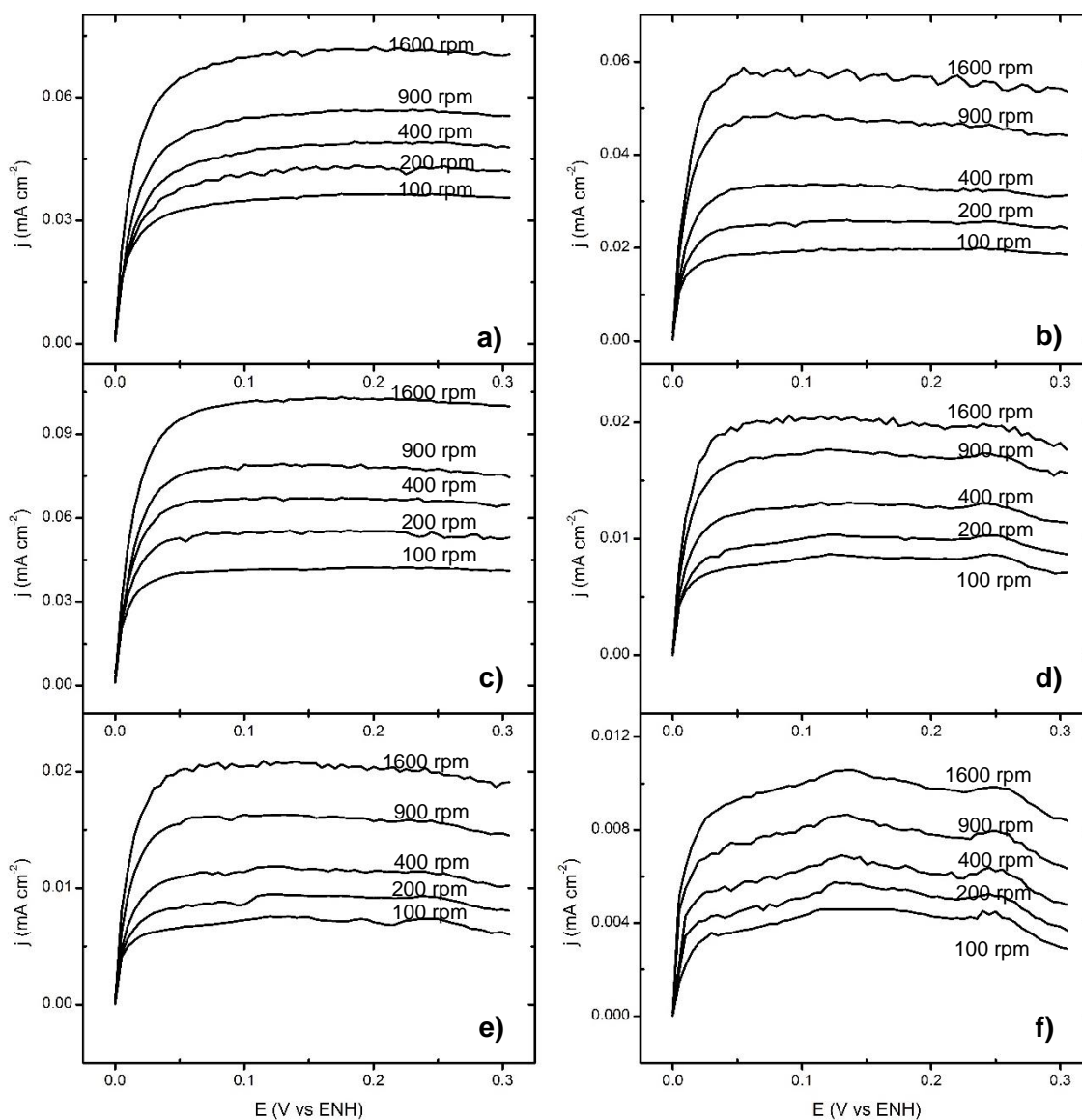


Figura 7.3. Curvas de polarización para la ROH del 30 % Pt/Vulcan a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900 y 1600 rpm), en los electrodos preparados con la tintas 1 a 6 (a-f, respectivamente). Electrolito: H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.



De acuerdo a la Figura 7.3, a una misma velocidad de rotación, existe un aumento significativo en la densidad de corriente de las curvas de polarización, en relación a la variación de la carga de Pt. Las curvas de polarización para el electrodo de la tinta 3 presentan la mayor densidad de corriente que el resto de los electrodos, siendo precisamente el electrodo que muestra la mejor utilización de la superficie del catalizador, así como la menor carga de Pt. Por el contrario, el electrodo de la tinta 6 es el que muestra las curvas de polarización con menor densidad de corriente, y es el electrodo con la menor utilización de la superficie del catalizador y la mayor carga de Pt.

Examinando las curvas de polarización a una misma velocidad de rotación, se puede notar que entre los electrodos con la misma carga de Pt existe un incremento de la densidad de corriente, relacionada con la disminución del contenido de Nafion®. Para estudiar con más detalle estas variaciones de la densidad de corriente, se presentan las Figuras 7.4 y 7.5.

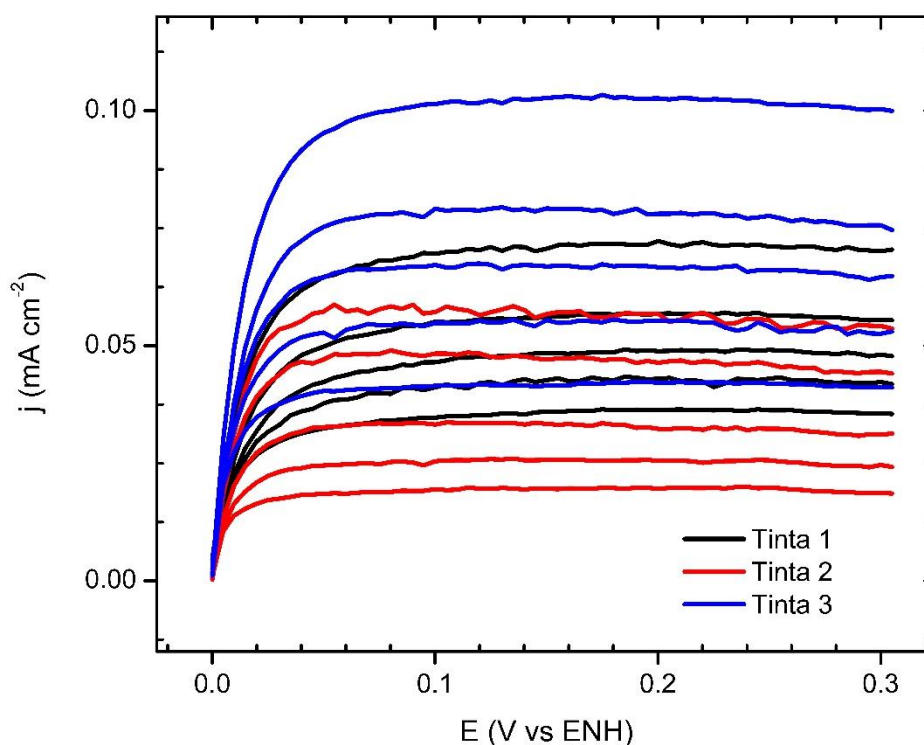


Figura 7.4. Curvas de polarización para la ROH del 30 % Pt/Vulcan a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 900 y 1600 rpm), en los electrodos preparados con la tintas 1, 2 y 3.

Electrolito: H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.



En la Figura 7.4 se muestran en el mismo cuadrante, las curvas de polarización de la ROH obtenidas con los electrodos de las tintas 1, 2 y 3. De acuerdo a la Tabla 4, estos tres electrodos tienen la misma carga de Pt ($0.0076 \text{ mg cm}^{-2}$) y valores de A_{EA} de $112.04 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $128.98 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $136.93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. En la Figura 7.5 se observan las curvas de polarización para la ROH sobre la superficie de los electrodos de las tintas 4 y 5, los cuales tienen la misma carga de Pt ($0.1527 \text{ mg cm}^{-2}$) y A_{EA} s de $123.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $128.14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. La forma en que cambia la densidad de corriente en las curvas de polarización, a una misma velocidad de rotación, en estas figuras es evidencia de que en estos electrodos las variaciones de densidad de corriente se encuentran relacionadas con la utilización de la superficie del catalizador, sin embargo, esta variación no es tan directa.

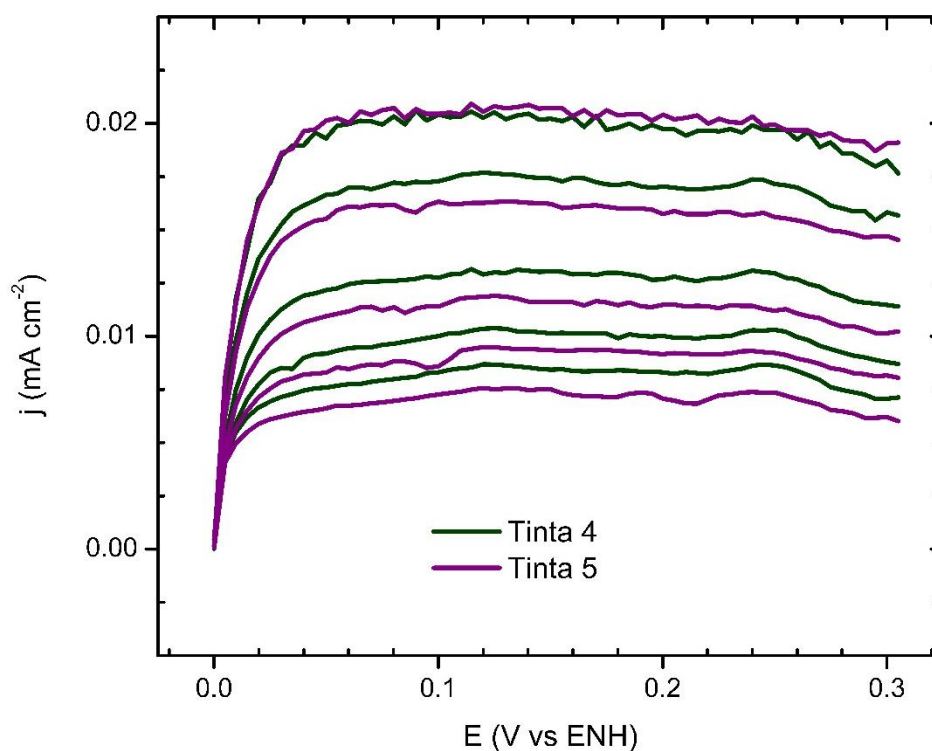


Figura 7.5. Curvas de polarización para la ROH del 30 % Pt/Vulcan a diferentes velocidades de rotación, (100, 200, 400, 900 y 1600 rpm), en los electrodos preparados con la tintas 4 y 5.

Electrolito: H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.



7.1.3.2 Gráficos de Koutecky-Levich

Para un electrodo de disco rotatorio (EDR), la densidad de corriente medida, j_m , para la reacción en el electrodo está dada por:

$$\frac{1}{j_m} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (7.14)$$

donde j_k representa la densidad de corriente cinética en ausencia del efecto de la transferencia de masa en el electrolito acuoso. La densidad de corriente limitada por difusión, j_d , puede expresarse mediante la ecuación de Levich (sección 5.5.3.3):

$$j_d = 200nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \quad (7.15)$$

donde n es el número de electrones involucrados en la reacción del electrodo, F la constante de Faraday, D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, ν es la viscosidad cinemática del electrolito, C es la solubilidad de la especie electroactiva en el electrolito, ω es la velocidad de rotación y $B = 200nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$ es conocida como la constante de Levich con unidades de $\text{mA cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$.

La ecuación 7. 14 puede escribirse como:

$$\frac{1}{j_m} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (7.16)$$

La ecuación 7.16 es conocida como la ecuación de Koutecky-Levich, y muestra que $\frac{1}{j_m}$ es función lineal de $\omega^{-1/2}$ con una pendiente igual a $\frac{1}{B}$ y una ordenada al origen igual a $\frac{1}{j_k}$.

La Figura 7.6 muestra los gráficos de Koutecky-Levich para los datos obtenidos en los electrodos de las seis tintas catalíticas. En todos los casos se observa un comportamiento lineal, y mediante un ajuste lineal de los datos se obtuvo el valor de la pendiente de donde se puede obtener la pendiente de Levich, el valor obtenido para cada electrodo se reportan en la Tabla 6. Gasteiger et al. [37] calcularon el valor



de la pendiente de Levich para la oxidación de hidrógeno sobre un electrodo de Pt puro a 298 K, utilizando $n = 2$, $D = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 1.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $C_0 = 7.24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ y obtuvieron un valor de $6.54 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$. De los resultados de la Tabla 6 se puede advertir que los valores de la pendiente de Levich más cercanos al valor teórico son los obtenidos para los electrodos de las tintas 3, 1 y 2, respectivamente.

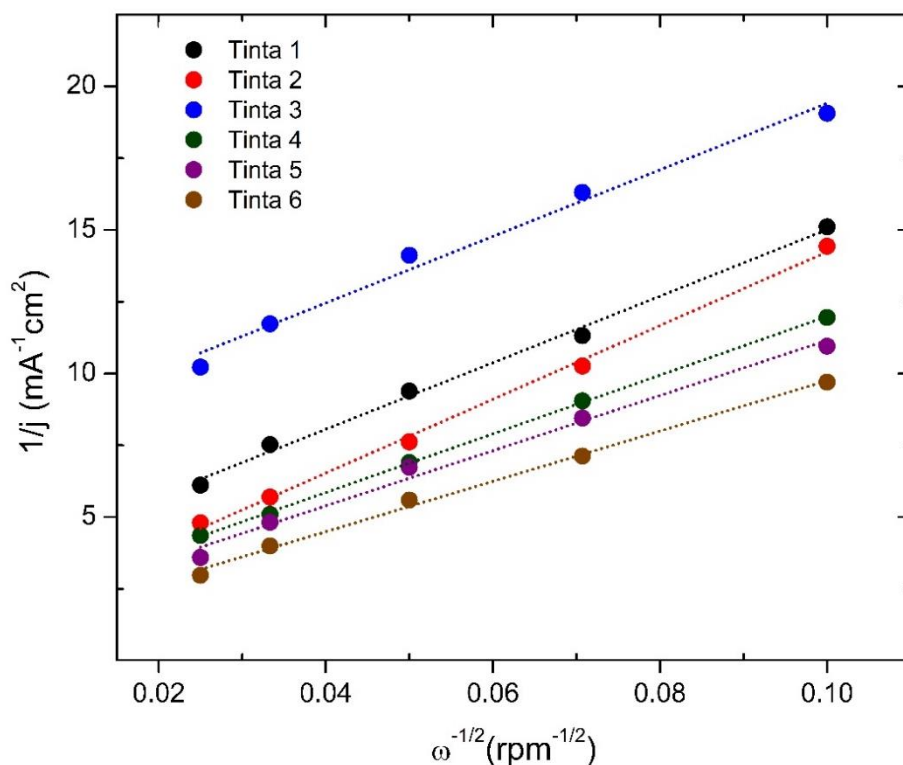


Figura 7.6. Gráficos de Koutecky Levich para la oxidación de hidrógeno a $E = 0.125 \text{ V}$ vs ENH en los electrodos de 30% Pt/Vulcan preparados con las seis tintas catalíticas.

Tabla 6. Pendientes de Levich obtenidas para cada electrodo de los gráficos de Koutecky-Levich de la Figura 7.6.

Tinta	1	2	3	4	5	6
B $(\text{mA cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2})$	7.3×10^{-2}	7.7×10^{-2}	6.2×10^{-2}	9.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	1.2×10^{-1}



7.1.3.3 Corrección por transporte de masa: gráficos de Tafel

A partir de las curvas de polarización para la ROH de los electrodos de 30% Pt/Vulcan, se construyeron los gráficos de $\log j_k$ vs E , conocidos como gráficos de Tafel (sección 5.5.3.1), de donde es posible extraer los parámetros cinéticos de la ROH en la superficie de los electrodos, como la densidad de corriente de intercambio (j_0), la pendiente de Tafel (b) y el coeficiente de transferencia de carga (α).

La densidad de corriente cinética se puede estimar por la extrapolación de los gráficos de Koutecky-Levich a $\omega^{-1/2} = 0$; sin embargo, se debe tomar en cuenta la corrección por transporte de masa. [29] En la Figura 7.7 se muestran los gráficos de Tafel para los electrodos de 30% Pt/Vulcan preparados con las seis tintas catalíticas.

En cada uno de los gráficos se observa el comportamiento típico para un proceso de oxidación, es decir, una rama anódica en la que se observan 3 regiones características que son:

1. Región de bajos sobre potenciales, son valores de potencial cercanos al potencial a circuito abierto.
2. Región de altos sobrepotenciales, es en esta región donde se hace un análisis de los datos por ajuste lineal, para obtener los parámetros cinéticos.
3. Región de control difusional.

En general, todos los gráficos de Tafel obtenidos son curvas bien definidas. En la Figura 7.7e) y f) que corresponden a los gráficos de Tafel de las tintas 5 y 6 se puede observar que la zona difusional no se encuentra perfectamente definida. Sin embargo, esto no representa mayor problema debido a que los parámetros cinéticos son extraídos del ajuste lineal de la zona a altos sobrepotenciales.

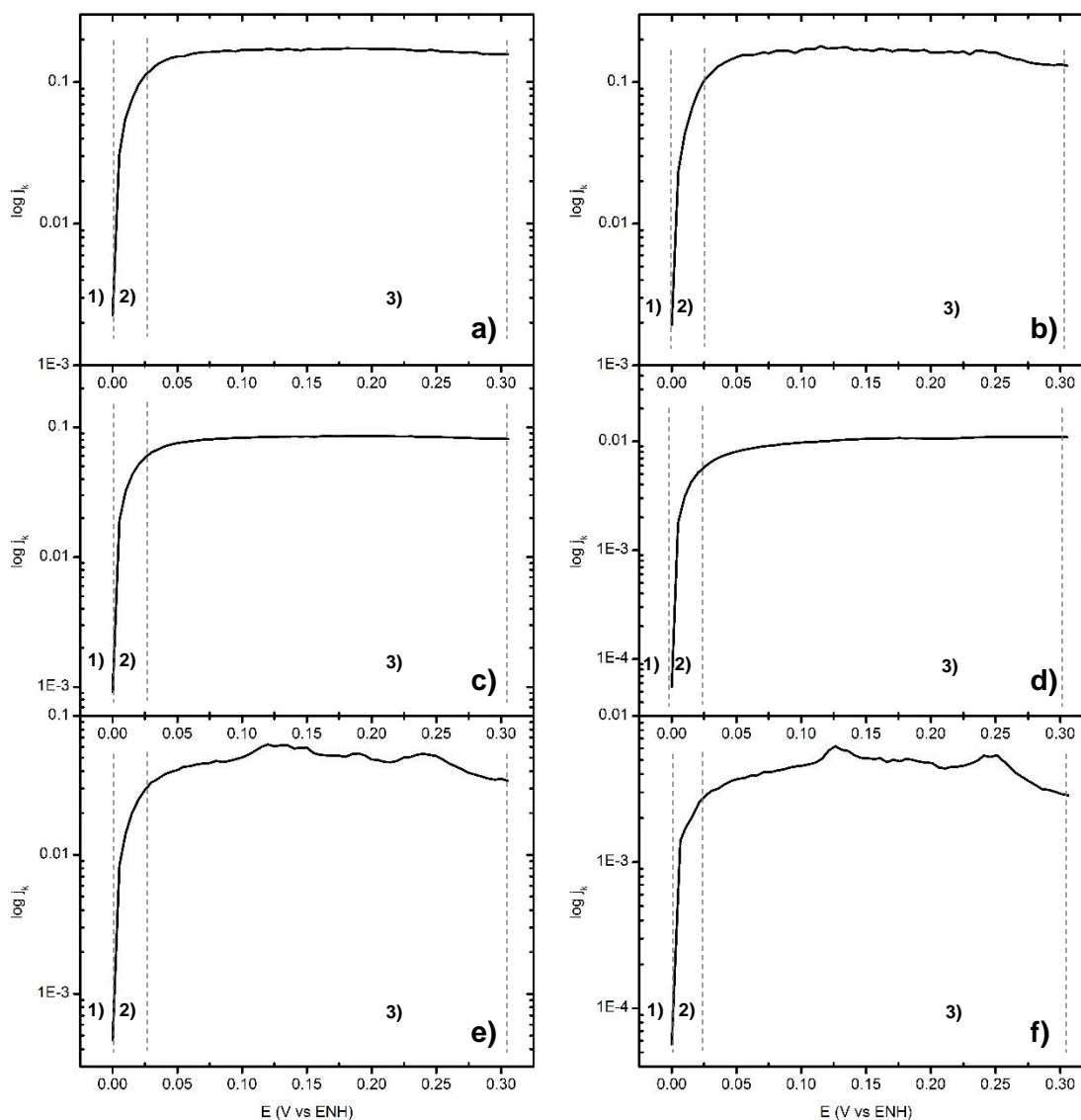


Figura 7.7. Gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa del 30 % Pt/Vulcan, en los electrodos preparados con la tintas 1 a 6 (a–f, respectivamente).

7.1.3.2 Parámetros cinéticos

En la Tabla 7 se muestran los parámetros cinéticos de la oxidación de hidrógeno sobre la superficie del 30% Pt/Vulcan, en los electrodos preparados con las seis diferentes tintas catalíticas. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos según las ecuaciones 5.51, 5.52 y 5.53.



Tabla 7. Parámetros cinéticos para la ROH sobre la superficie de los electrodos de 30% Pt/Vulcan fabricados con las seis diferentes tintas catalíticas. Se incluyen las cargas de Pt y NFP con el objetivo de hacer más práctico el análisis.

Tinta	Pt ($mg\ cm^{-2}$)	NFP (%)	B ($mV\ Década^{-1}$)	(1-α)	j_0 ($mA\ cm^{-2}$)
1	0.0076	96	36.75	0.39	0.56
2	0.0076	65	38.78	0.48	0.60
3	0.0076	32	42.90	0.62	0.67
4	0.1527	65	41.31	0.56	0.51
5	0.1527	32	40.38	0.54	0.57
6	0.7641	32	34.53	0.29	0.39

La pendiente de Tafel (b) se encuentra relacionada con el mecanismo de la reacción, para los electrodos de las tintas 2, 3, 4 y 5 la pendiente de Tafel tiene un valor de alrededor de $40\ mV\ Década^{-1}$, que de acuerdo a la Tabla 1 corresponde a un mecanismo Heyrovsky-Volmer, con la reacción de Volmer como paso limitante de la reacción (Sección 5.5.2). La pendiente de Tafel para el electrodo de la tinta 6 tiene un valor más cercano a $30\ mV\ Década^{-1}$, relacionado con un mecanismo de descarga directa reversible.

El coeficiente de transferencia de carga, se relaciona con la energía libre de activación del proceso. Como se trata de un proceso de oxidación, para que la energía libre de activación anódica sea baja, se deben tener valores de α bajos o valores altos de $(1-\alpha)$. De los valores de $(1-\alpha)$ reportados en la Tabla 7, se puede notar que el electrodo que presenta un mayor valor es el de la tinta 3 y por el contrario, es el electrodo de la tinta 6 el que exhibe el valor más bajo. Entre los valores de $(1-\alpha)$ de los electrodos de las tintas 4 y 5 prácticamente no hay variación.



Sin embargo, entre los electrodos con la carga de Pt más baja ($0.0076 \text{ mg cm}^{-2}$) el valor de $(1 - \alpha)$ disminuye en relación a la disminución del contenido de Nafion.

La densidad de corriente de intercambio, j_0 , es uno de los parámetros cinéticos más importantes porque se asocia directamente con la constante de velocidad del proceso electroquímico, es decir, que entre mayor sea su valor más rápido es el proceso de transferencia de carga. El efecto de la carga de Pt se ve reflejado en la disminución de la densidad de corriente de intercambio a medida que la carga de Pt aumenta, este resultado sugiere que en las capas de catalizador con mayor contenido de Pt (más gruesas), existe una mayor resistencia a la transferencia de masa (H_2), lo que concuerda con que el electrodo con el mayor valor de j_0 , es el de la tinta 3, mientras que el electrodo de la tinta 6 presenta el menor valor de j_0 .

Debido a la rápida velocidad de reacción intrínseca de la oxidación de hidrógeno en el catalizador, la difusión de H_2 en la capa de catalizador afecta la velocidad de reacción global en un grado mayor cuando la carga de Pt aumenta. Los resultados de j_0 también sugieren que para cargas más bajas de Pt el contenido de Nafion® tiene una mayor influencia en la velocidad del proceso electroquímico.

7. 2 Caracterización morfológica

7.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las capas electrocatalíticas, depositadas con cada una de las tintas catalíticas estudiadas en este trabajo, fueron obtenidas por microscopía electrónica de barrido. La morfología de la capa de catalizador tiene un papel muy importante en la actividad del electrocatalizador. En la Figura 7.8 se presentan las micrografías de las seis capas de catalizador obtenidas al depositar cada una de las tintas catalíticas a 25 aumentos, y en la Figura 7.9 se presentan las micrografías a 50 aumentos.

Para la capa de catalizador de la tinta 1 (Figuras 7.8a) y 7.9a)) se observan pequeñas partículas de catalizador dispersas por toda el área, en comparación con



el resto de las capas catalíticas esta tinta es donde hay una menor cantidad de partículas; es posible que debido al alto contenido de Nafion[®], algunas partículas de catalizador estén cubiertas por el ionómero de Nafion[®] y al no ser conductor electrónico las partículas no sean observadas. La capa catalítica depositada con la tinta 2 (Figuras 7.8b) y 7.9b)), muestra aglomerados de partículas sobre todo en los alrededores del electrodo, mientras que en el centro se observan partículas de catalizador relativamente más pequeñas, la dispersión de las partículas en este electrodo no es muy uniforme. En las Figuras 7.8c) y 7.9c), que corresponden a la capa de catalizador de la tinta 3, se observan partículas de menor tamaño, con una dispersión uniforme y con una ligera concentración en el centro del disco.

La capa catalítica de la tinta 4 (Figuras 7.8d) y 7.9d)) se percibe significativamente más densa que las anteriores, prácticamente todas las partículas están aglomeradas, se observa además un gran cúmulo de partículas cerca del centro del disco y una dispersión poco uniforme. Las Figuras 7.8e) y 7.9e) muestran la capa de catalizador de la tinta 5, en la que se aprecia en el centro aglomerados de partículas de mayor tamaño, los alrededores de la capa son algo uniformes con partículas pequeñas. Finalmente, la morfología de la capa de catalizador fabricada con la tinta 6 (Figuras 7.8f) y 7.9f)) presenta una gran cantidad de partículas de tamaño comparable al de las partículas de la capa de la tinta 1, la dispersión es ligeramente uniforme.

Teóricamente, en una capa de catalizador ideal, todos los sitios activos en las partículas de catalizador serían accesibles a la especie electroactiva. Para conseguir esto, las distribuciones del conductor de electrones, del conductor de protones, de los sitios activos de catalizador y de los poros deberían ser uniformes en toda la capa de catalizador. De acuerdo a los resultados, es preciso señalar que en general la cantidad relativa de partículas observadas en cada capa está relacionada con el aumento de la carga de catalizador y el aumento del valor de A_r , así como con el incremento del factor de rugosidad. La utilización aparentemente está relacionada con la dispersión de las partículas de catalizador y la actividad relativa observada en las curvas de polarización de la ROH. Precisamente las capas



de catalizador de las tintas 1 y 3 que son las que presentan mejor definición de las curvas de polarización, así como los valores más altos de densidad de corriente, y exhiben una buena dispersión y tamaños homogéneos en las partículas de catalizador

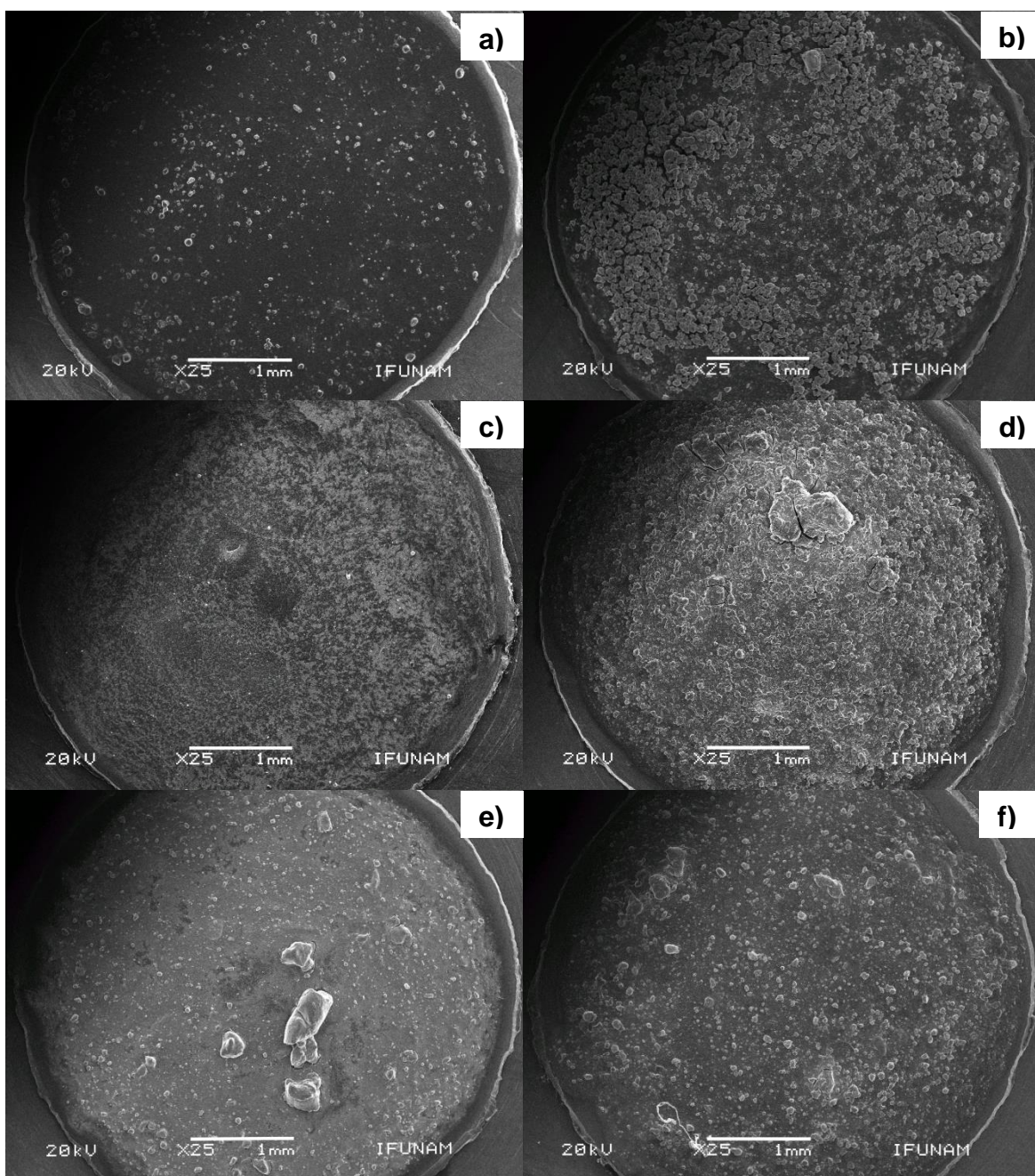


Figura 7.8. Micrografías SEM de las capas de catalizador a x25, depositadas con las tintas 1-6 (a-f, respectivamente)

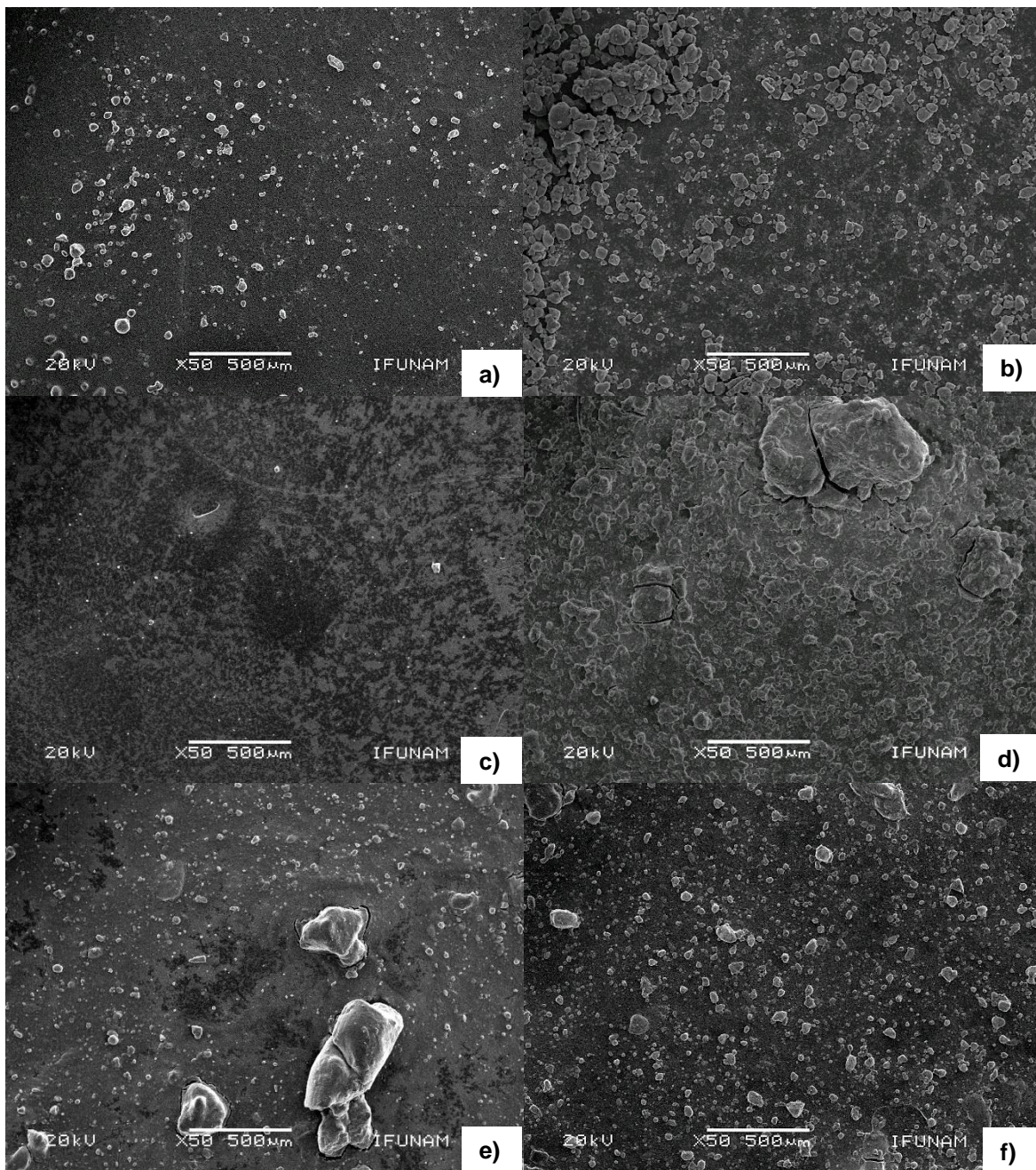


Figura 7.9. Micrografías SEM de las capas de catalizador a x50, depositadas con las tintas 1-6 (a-f, respectivamente)

En cuanto a los parámetros cinéticos, los resultados sugieren que la morfología y la microestructura de las capas de catalizador están directamente relacionadas con el proceso electroquímico, puesto que la capa catalítica (tinta 3) con menor energía de



activación anódica y la mayor densidad de corriente de intercambio, es también la que presenta la mejor dispersión y el menor tamaño de partículas. Por el contrario, la morfología de la capa catalítica fabricada con la tinta 6 sugiere que hay una mayor cantidad de partículas lo que podría verse reflejado en un mayor espesor de la capa catalítica, lo que concuerda con el menor valor de densidad de corriente de intercambio, que se puede atribuir a una mayor resistencia a la transferencia de masa en esta capa debida a su espesor.



8. Conclusiones

1. Se prepararon seis tintas electrocatalíticas con diferentes formulaciones y con ellas se fabricaron capas de catalizador sobre un electrodo de disco rotatorio, las cuales fueron caracterizadas morfológica y electroquímicamente.
2. Se calculó el área electroquímicamente activa de cada una de las capas de catalizador, se observó que el valor de A_{EA} decrece de manera significativa con el aumento de la carga de Pt. La cantidad de Nafion en la capa de catalizador también influye en la variación del A_{EA} . La tinta 3 fue la que permitió preparar la capa catalítica con mayor A_{EA} ($136.93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), lo que resultó en una utilización de la superficie del catalizador del 86 %.
3. Se estudió la ROH sobre la superficie de 30% Pt/Vulcan XC-72 con cada una de las capas de catalizador. Todas las capas catalíticas presentaron actividad sobre la ROH, pero la tinta 3 condujo a curvas de polarización con mayor densidad de corriente y mejor definición en la corriente límite.
4. A partir de las curvas de polarización se obtuvieron los gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa. Por medio de un ajuste lineal, en la zona de altos sobrepotenciales, fue posible determinar los parámetros cinéticos para la ROH sobre el 30% Pt/Vulcan depositado con cada una de las tintas catalíticas. Para la mayoría de los electrodos la pendiente de Tafel resultó de alrededor de $40 \text{ mV Década}^{-1}$, lo que se asocia con un mecanismo Heyrovsky-Volmer, con la reacción Volmer como paso limitante. Los mejores parámetros cinéticos se obtuvieron para el electrodo de la tinta 3, el valor de $(1-\alpha)$ resultó de 0.62 y la densidad de corriente de intercambio de 0.67 mA cm^{-2} .



5. La composición de la tinta catalítica influye de manera significativa en la morfología y la microestructura de las capas de catalizador. Lo que a su vez está directamente relacionado con los procesos electroquímicos en la superficie del catalizador. La capa catalítica que en general mostró mejor actividad hacia la ROH, es la fabricada con la tinta 3, misma que presenta la mejor dispersión y una buena homogeneidad en el tamaño aparente de las partículas.

6. El incremento en el factor de rugosidad está relacionado con la cantidad de partículas dispersas en las capas catalíticas. Sin embargo, esto no conduce a una mejor actividad de la capa catalítica hacia la ROH, porque la cantidad de partículas observadas en las micrografías sugieren que la morfología y la microestructura están relacionadas a la carga de catalizador y el contenido de Nafion, lo que posiblemente está asociado con el espesor de la capa. Por tanto una capa catalítica con mayor espesor podría presentar mayor resistencia a la transferencia de masa.

7. Sería muy útil determinar la resistencia de las capas de catalizador, medir el espesor de las mismas, además de hacer un mapeo químico para examinar a detalle la microestructura de las capa de catalizador y así obtener una comprensión más completa de cómo influye la composición de la tinta catalítica en la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno y la transferencia de masa en la capa de catalizador.



9. Referencias

1. Zhang, J. (Ed.). (2008). *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. Vancouver, Canadá: Springer.
2. Barbir, F. (2005). *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. San Diego, California: Elsevier Academic Press.
3. Ralph, T. R. & Hogarth, M. P. (2002). Catalysis for Low Temperature Fuel Cells Part III: Challenges for the direct methanol fuel cell. *Platinum Metals Rev.*, 46(4), 146-164.
4. Ralph, T. R. & Hogarth, M. P. (2002). Catalysis for Low Temperature Fuel Cells Part I: The cathode challenges. *Platinum Metals Rev.*, 46(1), 3-14.
5. Suárez, K., Rodríguez, A. & Solorza, O. (2008). Diseño y construcción de un go-kart híbrido pila de combustible PEM / batería recargable. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 24(4), 183-189.
6. Litster, S. & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130, 61-67.
7. Ralph, T. R. & Hogarth, M. P. (2002). Catalysis for Low Temperature Fuel Cells Part II: The anode challenges. *Platinum Metals Rev.*, 46(3), 117-135.
8. Antonio O. & Martínez, Z. (2011). Diseño y construcción de un stack de celdas de combustible tipo PEM (Tesis Licenciatura). Universidad Autónoma Chapingo. México.
9. Wilson, M. S., Valerio, J.A. & Gottesfeld, S. (1995). Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochim. Acta*, 40, 355-363.



10. Wilson, M. S. & Gottesfeld, S. (1992). High performance catalyzed membranes of ultra-low Pt loadings for polymer electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 139, L28-30.
11. Takahashi, I. & Kocha, S. S. (2010). Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes. *J. Power Sources*, 195, 6312-6322.
12. Shinozaki, K., Zack, J. W., Pylypenko, S., Pivovar, B. S. & Kocha, S. S. (2015). Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique. *J. Electrochem. Soc.*, 162(12), F1384-F1396.
13. Sasikumar, G., Ihm, J. W. & Ryu, H. (2004). Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *J. Power Sources*, 132, 11-17.
14. Passalacqua, E., Lufrano, F., Squadrito, G., Patti, A. & Giorgi, L. (2001). Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance. *Electrochim. Acta*, 46, 799-805.
15. Stevens, A. & Dahn, J. R. (2005). Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells. *Carbon*, 43, 179-188.
16. Zeng, J., Lee, J. Y., Chen, J., Shen, P. K. & Song, S. Q. (2007). Increased metal utilization in carbon-supported Pt catalysts by adsorption of performed Pt nanoparticles on colloidal silica. *Fuel Cells*, 4, 285-290.
17. Amirinejad, M., Rowshanzamir, S. & Eikani, H. M. (2006) Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 161, 872-875.
18. Fernández, R., Ferreira, P., & Daza, L. (2005) PEMFC electrode preparation: influence of the solvent composition and evaporation rate on the catalytic layer microstructure. *J. Power Sources*, 151, 18-24.
19. Jung, C. H., Kim, W. J. & Yi, S. C. (2012) Optimization of catalyst ink composition for the preparation of a membrane electrode assembly in a proton exchange



membrane fuel cell using the decal transfer. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, 18446-18454.

20. Therdthianwong, A., Ekdharmasuit, P., & Therdthianwong, S. (2010). Fabrication and Performance of Membrane Electrode Assembly Prepared by a Catalyst-Coated Membrane Method: Effect of Solvents Used in a Catalyst Ink Mixture. *Energy Fuels*, 24, 1191-1196.

21. Xie, Z., Zhao, X., Adachi, M., Shi, Z., Mashio, T., Ohma, A., Shinohara, K., Holderoft, S. & Navessin, T. (2008). Fuel cell cathode catalyst layers from “green” catalyst inks. *Energy & Environmental Science*, 1, 184-193.

22. Benziger, J., Nehlsen, J. & Blackwell, D. (2005). Water flow in the GDL of PEMFC's. *J. Membrane Science*, 261, 98-106.

23. Ngo, T. T., Yu, T. L. & Lin, H. L. (2013). Influence of the composition of isopropyl alcohol/water mixture solvents in catalyst ink solutions on proton exchange membrane fuel cell performance. *J. Power Sources*, 225, 293-303.

24. Nogueira, R., Armani, J. O., Linardi, M., Cuenca, R. ((2011). Catalyst layer optimization by surface tension control during ink formulation of membrane electrode assemblies in proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 196, 4680-4685.

25. Strong, A., Britton, B., Edwards, D., Peckham, T. J., Hsu-Feng L., Huang, W. & Holdcrofta, S. (2015). Alcohol-Soluble, Sulfonated Poly(arylene ether)s: Investigation of Hydrocarbon Ionomers for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Layers. *J. Electrochem. Soc.*, 162(6), F513-F518.

26. Subbaraman R., Strmcnik D., Stamenkovic V. & Markovic N. (2010). Three phase interfaces at electrified metal-solid systems 1. Study of the Pt(hkl)-Nafion interface. *J Phys Chem C*, 114, 8414-8422.



27. Lee, K. Y., Liu, C. Y., Sung, C. C. & Hu, L. H. (2014). Influence of ink preparation with the untreated and the burned Pt/C catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 39, 11454-11461.
28. Mello, R. M. & Ticianelli, E. A. (1997). Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion[®] covered platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 42(69), 1031-1039.
29. Borja, E. J. (2009). Desarrollo de nuevos electrocatalizadores para su aplicación como cátodos y ánodos en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno y metanol (Tesis de Doctorado). Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. Querétaro, México.
30. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications* (2^a ed.). (s. l.): Wiley&Sons.
31. Wu, J., Yuan, X. Z., Wang, H., Blanco, M., Martin, J. J. & Zhang, J. (2008). Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I electrochemical techniques. *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 1735-1746.
32. Doña, J. M., Herrera, J. A. & Pérez, J. (2000). Determination of the real surfaces area of Pt electrodes by hydrogen adsorption using cyclic voltammetry. *J. Chem. Ed.*, 77(9), 1195-1197.
33. Bernal, M. T. (2015). Síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores basados en Ru para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM (Tesis de Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Mx., México.
34. Ramos, S. G. (2013). Electrodo de tecnología avanzada para sistemas de conversión de energía (Tesis de Doctorado). Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
35. Pollet, B. G. & Goh, J. T. (2014). The importance of ultrasonic parameters in the preparation of fuel cell catalyst inks. *Electrochim. Acta*, 128, 292-303.



36. Lin, R. B., Shin, M. S. & Liu, J. L. (2011). Mass transfer effects on kinetics of the hydrogen oxidation reaction at Nafion film covered Pt/C rotating disk electrodes. *Catalysis Today*, 174, 2-9.

37. Gasteiger, H. A., Markovic, N. M. & Ross, P. N. (1995). H₂ and CO electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating disk electrode studies of the pure gases including temperature effects. *J. Phys. Chem.*, 99, 8290-8301.

38. Lin, R. B. & Shin, M. S (2008). Kinetic analysis of the hydrogen oxidation reaction at Nafion film covered Pt-black rotating disk electrodes. *J. of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 39, 475-481.



Apéndice A

Cálculo de la carga voltamperométrica [32, 34]

Conocer la carga asociada a la formación de la monocapa de hidrogeno sobre la superficie del electrodo permite conocer datos importantes como el área electroquímicamente activa de un electrodo como se menciona en la sección 7.1.2, por esto en este apéndice se describe detalladamente el cálculo de dicha carga.

Teniendo en cuenta que

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (\text{A1})$$

entonces

$$Q = \int_{t_i}^{t_f} i \cdot dt \quad (\text{A2})$$

donde t_i es el momento en que comienza la adsorción de hidrógeno y t_f es el momento en que se completa la monocapa. Para la voltamperometría cíclica, el potencial aplicado al electrodo en el barrido catódico varía como:

$$V = V_0 - vt \quad (\text{A3})$$

donde V_0 es el potencial inicial, v es la velocidad de barrido de potencial (dV/dt), y t es el tiempo. Entonces:

$$t_i = \frac{V_0 - V_i}{v}, t_f = \frac{V_0 - V_f}{v} \quad (\text{A4})$$

y

$$dt = \frac{dV}{v} \quad (\text{A5})$$

Entonces la ecuación A2 puede ser reescrita como:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{V_0 - V_i/v}^{V_0 - V_f/v} i \cdot dV \quad (\text{A6})$$



De esta manera, Q_m se puede calcular integrando el voltamperograma entre los potenciales donde la corriente catódica se desvía de la corriente de la doble capa y donde comienza la evolución del hidrógeno (parte catódica de la región del hidrógeno, Figura 7.1). Sin embargo, la corriente capacitiva no está restringida a la región capacitiva, sino que se extiende a lo largo de todo el intervalo de potencial. Por esta razón Q_m debe calcularse como:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{V_0 - V_i/v}^{V_0 - V_f/v} i \cdot dV - Q_{dl} \quad (A6)$$

donde Q_{dl} es la carga asociada a los procesos capacitivos de la doble capa eléctrica en la región de adsorción de hidrógeno. La carga de la doble capa puede ser eliminada para el cálculo de Q_m , a través de la extrapolación del voltamperograma en la zona no faradaica. La exactitud de la extrapolación se basa en el hecho de que la capacidad de la doble capa es constante en el intervalo de potencial donde tiene lugar el proceso de adsorción de hidrógeno. En la Figura A1 se muestra como efectuar esta corrección.

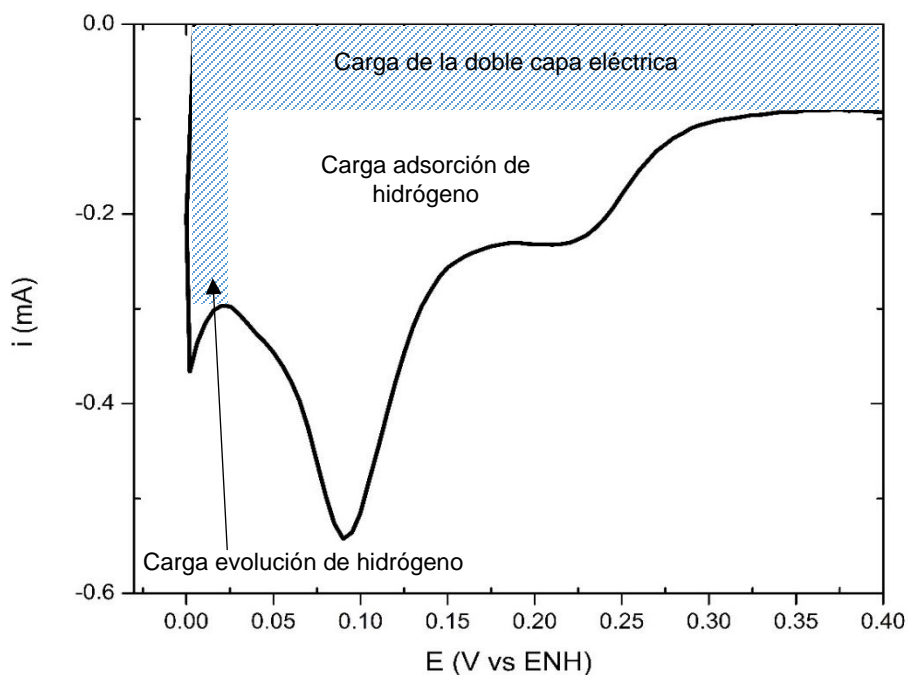


Figura A1. Zona catódica de la región de hidrógeno de un voltamperograma de 30% Pt/Vulcan en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} , donde se muestran las diferentes contribuciones de carga.