

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de:

**Doctor en Química**

En el campo de: **Electroquímica**

Título de la Tesis:

**Síntesis, caracterización y comportamiento electrocatalítico de nanopartículas metálicas**

Unidad de Investigación donde se realizó:

**Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE)**

Nombre y apellido del autor:

**María de los Angeles Montero**

Nombre y apellido del Director de la Tesis:

**Dr. Abel César Chialvo**

Nombre y apellido del Codirector de la Tesis:

**Dra. María Rosa Gennero de Chialvo**

Nombre y apellido de los miembros titulares del Jurado de la Tesis:

**Dra. María Elisa Martins (INIFTA - UNLP)**

**Dra. Beatriz Alicia Lopez de Mishima (UNSE)**

**Dr. José Luis Fernández (PRELINE - UNL)**

Nombre y apellido de los miembros alternos del Jurado de la Tesis:

**Dra. Ana María Castro Luna (INIFTA - UNLP)**

**Dra. María Alicia Ulla (INCAPE - UNL)**

Año de presentación: **2009**



## **Gracias...**

A mis directores de tesis, Dr. Abel Chialvo y Dra. María Rosa Gennero de Chialvo. No me alcanzan las palabras para expresar mi gratitud hacia ellos por darme la oportunidad de formarme a su lado y por el esfuerzo volcado a la realización de esta tesis. Me siento muy afortunada de compartir los días de trabajo con estas personas a quienes admiro profundamente no sólo por su capacidad intelectual y vocación docente sino también por su bondad, rectitud, generosidad, tolerancia, tenacidad y dedicación.

A mi papá y a mi mamá por su generosidad, entusiasmo, cariño, apoyo incondicional y por enseñarme que con persistencia y ganas de llegar no hay metas imposibles.

A Augusto y Joaquín, mis hermanos, y a Diana, mi amiga del alma, con quienes compartí los primeros años en Santa Fe cuando se me hacía difícil estar lejos de casa. Gracias Agu, Jo y Di por las horas de estudio, por sus ricos mates, sus consejos, su alegría, sus palabras de aliento y, especialmente, su compañía que ha hecho que el tiempo pase rápido y que, para mi sorpresa, haya encontrado en Santa Fe un buen lugar para vivir.

A Romi, "dueña de un corazón 5 estrellas", por ser mi amiga.

A mis compañeros del PRELINE, por colaborar conmigo en todo lo que estuviera a su alcance y por un ambiente de trabajo tan cálido. Es muy grato ir al laboratorio todos los días.

A CONICET por la beca otorgada.

A Ezequiel y Viviana por enseñarme a operar el DRX y socorrerme cuando no lo pude hacer funcionar y a Juan Carlos por su infinita ayuda en el manejo del AFM.

Y gracias a Gusti por todo su amor, comprensión y paciencia, por estar siempre conmigo y ser "mi tintín, mi yoyo y mi azulete".

María de los Angeles Montero.



**Síntesis,  
caracterización y  
comportamiento  
electrocatalítico  
de nanopartículas  
metálicas**

**María de los Angeles Montero**



## Resumen

El presente trabajo de tesis abordó como tema central el estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) sobre nanopartículas de platino y nanopartículas de oro recubiertas con platino. El mismo apuntó por un lado a la búsqueda de un procedimiento experimental que permitiese incrementar la contribución faradaica en las dependencias corriente-potencial, de modo que del procesamiento de dichas dependencias se pudiese acceder a parámetros cinéticos elementales más confiables. Como resultado de ello se desarrolló un método que aprovecha las altas densidades de corrientes difusionales propias de los microelectrodos en un arreglo regular o aleatorio de nanopartículas depositadas sobre un soporte, el cual es incrementado por el aporte de un flujo difusional convectivo originado en la rotación del mismo. Por otra parte, para poder realizar la evaluación de los parámetros cinéticos elementales se requirió de la reformulación de las ecuaciones cinéticas previamente deducidas para electrodos lisos, ya que para los electrodos en estudio es necesario tener en cuenta la diferencia entre el área activa y el área de difusión. Además se debió describir la dependencia de la densidad de corriente límite difusional sobre el electrodo, en base a las características geométricas del arreglo de nanopartículas, distancia media entre partículas ( $d$ ), radio medio de las partículas ( $r$ ) y la velocidad de rotación del electrodo ( $\omega$ ).

Resueltos los problemas básicos, se procedió a la preparación de arreglos de nanopartículas soportadas sobre un disco rotante de material inerte tanto sea mediante la dispersión de nanopartículas metálicas coloidales, como a través de una nueva metodología desarrollada para dicho

fin. De la misma se establecieron dos variantes denominadas *spray con reducción térmica* y *spray pirólisis directa*, donde se utilizaron como soportes de las nanopartículas tanto carbón vítreo como oro.

A través de las diferentes técnicas se desarrollaron electrodos de nanopartículas de platino soportadas sobre oro, carbón vítreo o HOPG, nanopartículas de oro con recubrimientos de platino soportadas sobre carbón vítreo y nanopartículas bimetálicas tipo core-shell de Au@Pt soportadas sobre oro. Sobre estos electrodos se realizaron las determinaciones de las dependencias experimentales corriente-sobrepotencial para la oxidación de hidrógeno en un gran número de configuraciones superficiales. Para ello se requirió de procedimientos específicos para la purificación de gases, obtención de agua ultra pura, limpieza de material etc., que son descriptos y analizados detalladamente en cada caso.

Los resultados fueron procesados mediante el formalismo desarrollado y los parámetros cinéticos elementales (velocidades de equilibrio de las etapas elementales de reacción, cubrimiento superficial de equilibrio, etc.) fueron evaluados. El empleo del procedimiento propuesto posibilitó, por primera vez, observar sobre nanopartículas de Pt y de Au@Pt la presencia de una meseta en la dependencia corriente-potencial que caracteriza la transición entre la ruta de Volmer-Tafel y la de Volmer-Heyrovsky.

Finalmente, se pudo verificar que nanopartículas de oro recubiertas con platino presentan una actividad electrocatalítica superior a las observadas en nanopartículas de platino.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>CAPITULO 1</b> .....	<b>1</b>
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>3</b>
1.1. Electrocátalisis .....	4
1.2. Electrocátalisis en celdas de combustible tipo PEMFC	7
1.3. Reacción de Oxidación de Hidrógeno (hor) .....	10
1.4. Nanocatalizadores .....	16
1.5. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas	19
1.5.1. Nanopartículas coloidales .....	19
1.5.2. Microemulsión agua-aceite .....	22
1.5.3. Nanopartículas soportadas sobre un sustrato .....	23
1.6. Objetivos de la Tesis .....	25
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>27</b>
<b>2. NANOPARTÍCULAS DE ORO Y DE ORO-PLATINO</b>	<b>29</b>
2.1. Antecedentes .....	30
2.2. Preparación de nanopartículas coloidales de oro ....	32
2.2.1. Microemulsión agua-aceite .....	32
2.2.2. Reducción con Citrato de sodio .....	34
2.2.3. Método Sonoquímico .....	36
2.2.4. Método electroquímico .....	37
2.3. Preparación de depósitos nanoestructurados de oro ..	39
2.4. Fijación de nanopartículas coloidales a un sustrato conductor .....	42
2.5. Obtención de partículas Au(core) - Pt(shell) .....	43
<b>CAPITULO 3</b> .....	<b>47</b>

<b>3. BASES PARA EL ESTUDIO CINÉTICO DE LA HOR</b>	<b>49</b>
.....	
<b>3.1. Consideraciones previas acerca del estudio cinético de la HER</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2. Caracterización cinética de la HER</b> .....	<b>50</b>
3.2.1. Parámetros cinéticos experimentales .....	50
3.2.2. Parámetros cinéticos elementales .....	54
3.2.3. Aspectos particulares de la <i>hor</i> .....	57
<b>3.3. Análisis de la dependencia <math>j(\eta)</math> sobre arreglos de micro/nano electrodos</b> .....	<b>57</b>
3.3.1. Aspectos básicos .....	57
3.3.2. Electrodos inertes modificados con partículas activas	59
3.3.2.1. Configuraciones posibles de electrodos.....	60
3.3.2.2. Electrodo rotante de nanopartículas dispersas.....	62
3.3.2.3. Descripción analítica de $j_L$ .....	65
3.3.2.4. Contribución convectiva y radial en la ecuación (3.25) .	68
3.3.2.5. Análisis de la ecuación (3.25) .....	70
<b>3.4. Evaluación de parámetros cinéticos</b> .....	<b>70</b>
3.4.1. Caracterización de áreas activas y de flujo .....	71
3.4.2. Deducción de expresiones cinéticas para electrodos con arreglos de nanopartículas .....	73
3.4.3. Análisis de las dependencias $j(\eta, j_L)$ .....	75
3.4.3.1. Ruta de Volmer-Tafel.....	76
3.4.3.2. Ruta de Volmer-Heyrovsky.....	77
3.4.3.3. Ocurrencia simultánea de ambas rutas.....	78
3.4.4. Influencia de $f_{aa}$ en $j(\eta)$ .....	79
3.4.5. Análisis de la dependencia Levich - Koutecky .....	81
3.4.5.1. Aplicación al electrodo de disco rotante.....	83
3.4.5.2. Evaluación del parámetro A en la ecuación (3.25) .....	83
3.4.6. Formas alternativas para la dependencia $j(\eta)$ .....	84
 <b>CAPITULO 4</b> .....	 <b>87</b>
 <b>4. DESARROLLO DE ELECTRODOS PARTICULADOS SOPORTADOS</b> .....	 <b>89</b>
 <b>4.1. Consideraciones previas</b> .....	 <b>89</b>
 <b>4.2. Descomposición Térmica</b> .....	 <b>91</b>
4.2.1. Aspectos termodinámicos .....	91
4.2.1.1. Descomposición térmica de $NiCl_2$ .....	92

4.2.1.2. Descomposición térmica de $\text{HAuCl}_4$ .....	93
4.2.1.3. Descomposición térmica de $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .....	95
<b>4.3. Tamaño de partícula.....</b>	<b>95</b>
<b>4.4. Alternativas para el desarrollo de nanopartículas metálicas soportadas.....</b>	<b>99</b>
<b>4.5. Spray seguida de reducción térmica.....</b>	<b>99</b>
4.5.1. Dispositivos y técnicas experimentales .....	100
4.5.1.1. Spray de soluciones precursoras.....	100
4.5.1.2. Condiciones de preparación de electrodos soportados...	103
4.5.1.3. Celda electroquímica.....	104
4.5.1.4. Electrodo de referencia.....	107
4.5.1.5. Otros detalles experimentales.....	108
4.5.2. Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas soportadas .....	110
4.5.2.1. Caracterización electroquímica.....	110
4.5.2.2. Caracterización morfológica.....	111
4.5.3. Resultados experimentales .....	111
4.5.3.1. Electrodos soportados de platino.....	112
4.5.3.2. Electrodos soportados de paladio.....	114
4.5.3.3. Electrodos soportados de níquel.....	115
4.5.4. Evaluación del método .....	116
<b>4.6. Spray pirólisis directa.....</b>	<b>117</b>
4.6.1. Descomposición térmica de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	117
4.6.2. Caracterización del producto de descomposición térmica del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .....	119
4.6.3. Dispositivos y técnicas experimentales .....	123
4.6.3.1. Dispositivo de spray pirólisis directa.....	123
4.6.3.2. Condiciones para la preparación de electrodos soportados de oro.....	125
4.6.3.3. Otros detalles experimentales.....	126
4.6.4. Caracterización de las nanopartículas de Au .....	126
4.6.4.1. Caracterización mediante SEM.....	126
4.6.4.2. Caracterización mediante AFM.....	132
4.6.4.3. Evaluación del método.....	134
4.6.5. Electrodo de oro soportado con electrodeósitos de platino .....	135
4.6.5.1. Caracterización electroquímica.....	135
4.6.5.2. Evaluación del método.....	135
<b>4.7. Electrodos basados en nanopartículas coloidales... </b>	<b>136</b>
4.7.1. Dispositivos y técnicas experimentales .....	137
4.7.1.1. Nanopartículas coloidales de Platino.....	137
4.7.1.2. Nanopartículas bimetalicas coloidales.....	138
4.7.1.3. Preparación del electrodo de nanopartículas coloidales soportadas.....	140
4.7.1.4. Caracterización voltamperométrica.....	142

4.7.1.5. Evaluación del método.....	143
<b>CAPITULO 5.....</b>	<b>145</b>
<b>5. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO (HOR).....</b>	<b>147</b>
<b>5.1. Dispositivos y técnicas experimentales.....</b>	<b>147</b>
5.1.1. Celda electroquímica.....	147
5.1.2. Otros detalles experimentales.....	149
<b>5.2. Verificación de conductas previstas para la hor... </b>	<b>151</b>
5.2.1. Transición de la ruta V-T a V-H durante la hor.....	151
5.2.2. Verificación de la ecuación (3.51).....	154
5.2.2.1. Evaluación del área activa.....	154
5.2.2.2. Dependencia experimental de la pendiente de la gráfica de Levich - Koutecky con el factor de área activa.....	156
5.2.3. Verificación de la ecuación (3.52).....	164
5.2.3.1. Evaluación del factor de área activa de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au.....	165
5.2.3.2. Dependencia $j_L^{-1}$ vs. $f_{aa}^{-1}$ .....	166
5.2.3.3. Densidad de corriente vs. actividad electrocatalítica.....	168
<b>5.3. Evaluación de los parámetros cinéticos de la hor.. </b>	<b>169</b>
5.3.1. hor sobre nanopartículas de Pt soportadas sobre Au con $f_{aa} > 0.5$ .....	172
5.3.2. hor sobre platino electrodepositado sobre nanopartículas de oro obtenidas por spray pirólisis.....	179
5.3.2.1. Caracterización y evaluación de la hor.....	179
5.3.2.2. Evaluación de los parámetros cinéticos de la hor.....	187
5.3.2.3. Dependencia de la actividad electrocatalítica con $f_{aa}$ .....	195
5.3.3. Evaluación de la hor sobre nanopartículas bimetálicas Au@Pt soportadas sobre oro.....	195
5.3.3.1 Actividad electrocatalítica.....	199
5.3.4. Aplicación del análisis cinético alternativo.....	200
5.3.5. Actividad electrocatalítica: estudio comparativo.....	202
<b>CAPITULO 6.....</b>	<b>199</b>
<b>6. CONCLUSIONES.....</b>	<b>207</b>
<b>6.1 Contribuciones al desarrollo de nanopartículas soportadas.....</b>	<b>207</b>
<b>6.2 Contribuciones al desarrollo de una metodología para el estudio cinético de la hor.....</b>	<b>208</b>

6.3 Validación de la metodología desarrollada.....	209
6.4. Actividad electrocatalítica.....	210
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>211</b>



# Capítulo 1

## Antecedentes



## 1. ANTECEDENTES

La Electroquímica brinda una alternativa sencilla para modificar la naturaleza química de compuestos a través de las denominadas reacciones electródicas (electrosíntesis) o inversamente, a partir de la energía almacenada en estos compuestos, obtener energía eléctrica. Estos procesos consisten básicamente en la transferencia electrónica a través de la interfase conductor electrónico - solución electrolítica, la que necesariamente implica una reacción química que a su vez, por la naturaleza particular del electrón, da lugar al término *reacción electroquímica*. Cuando el conductor electrónico cede electrones, a una especie receptora en solución, tiene lugar el proceso de reducción. En caso contrario, cuando el conductor electrónico capta los electrones que ceden las especies en solución, se está frente a un proceso de oxidación de las mismas.

Si bien el concepto de reacción electroquímica pareciera indicar una categoría especial, en verdad se trata de una reacción química que al involucrar al electrón como especie reaccionante da lugar a nuevas alternativas para el análisis cinético. Se utiliza una nueva variable experimental, el potencial eléctrico, y además es fácilmente medible el flujo de electrones hacia o desde la interfase, lo que permite la lectura directa e instantánea de la velocidad de reacción. Estos dos hechos marcan una profunda diferencia entre las metodologías utilizadas para el estudio y análisis de la cinética de las reacciones electroquímicas cuando se las compara con las reacciones químicas convencionales. Básicamente en este caso el procedimiento más común (aunque no el único) se basa en el análisis de la dependencia de la concentración de reactivos

y/o productos con el avance de la reacción, manteniendo las constantes específicas de velocidad de reacción invariantes. Contrariamente, la forma usual (aunque no excluyente) de abordar los estudios experimentales en cinética electroquímica consiste en evaluar la dependencia de la constante específica de velocidad de reacción con el potencial, manteniendo la concentración de reactivos y productos invariante.

Por otra parte y del mismo modo que en las reacciones químicas convencionales, la presencia de determinados compuestos (denominados catalizadores) puede producir un incremento sustantivo de la velocidad de reacción. En electroquímica la naturaleza del electrodo juega un rol similar, transformándose en un factor determinante de la velocidad de reacción.

### ***1.1. Electrocatalisis***

En general cuando una sustancia diferente de los reactivos y productos de una reacción se encuentra presente en la misma fase o en contacto a través de una interfase y provoca un aumento de la velocidad de reacción, se denomina catalizador. En el caso de las reacciones que implican la transformación de reactivos en productos con transferencia de electrones desde o hacia el electrodo, puede resultar que la naturaleza química del mismo represente un factor determinante para la velocidad de reacción, en tal caso se está frente a una reacción electrocatalizada. Básicamente, para que la fenomenología descrita precedentemente se verifique, al menos una etapa elemental de la reacción electródica deberá involucrar la quimiadsorción (sin transferencia de carga) o la electroadsorción (adsorción con transferencia de carga) de algún intermediario de

reacción, de modo que la naturaleza del electrodo (sustrato) determine la magnitud de la interacción y por ende éste influya en la velocidad de reacción [1-3].

La electrocatálisis es el fenómeno dominante en los procesos de electrosíntesis, donde juega un rol esencial permitiendo a través de la adecuada selección del electrocatalizador direccionar la selectividad hacia un producto de reacción deseado [2]. Por otra parte, los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, en particular las celdas de combustible, requieren de materiales que presenten elevada actividad electrocatalítica, además de estabilidad química en las condiciones operativas. Precisamente ésta es la línea que abordará la presente tesis, la de sintetizar y caracterizar electrocatalizadores más eficientes y económicos para su uso en celdas de combustible.

La implementación de esta tecnología permite convertir energía química en electricidad de manera no contaminante para el medio ambiente, con las ventajas que implica el empleo de recursos energéticos renovables y bajas temperaturas de operación [4-8]. Entre las celdas de combustible más avanzadas en cuanto a desarrollo puede mencionarse la de membrana de electrolito polimérico (PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell) de  $H_2/O_2$ , un dispositivo en el que el hidrógeno, a través de su reacción con oxígeno, produce agua, calor y electricidad. La reacción global es:



En este sentido, si el hidrógeno es además producido desde fuentes de energía renovables, la potencia eléctrica producida puede ser verdaderamente sustentable.

Los dos productos principales de la reacción de combustión de un combustible fósil son agua y dióxido de

carbono. A medida que el hidrógeno en el combustible se incrementa, la formación de agua se vuelve más significativa, resultando en una disminución proporcional de las emisiones de dióxido de carbono (Figura 1.1). Puede observarse que los diferentes tipos de combustible que se fueron utilizando a través del tiempo contienen una proporción cada vez mayor de hidrógeno. Se desprende como una proyección natural que el combustible del futuro contenga 100% de hidrógeno.

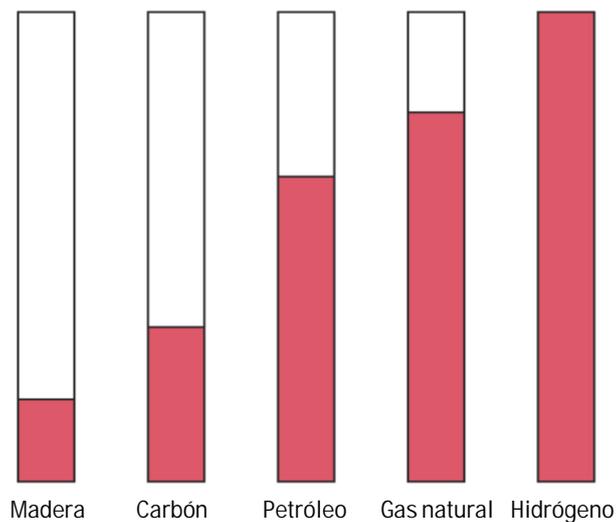


Figura 1.1: Tendencias en el uso de combustible a través del tiempo y proporción de hidrógeno en cada uno de ellos.

Sin embargo, para lograr que los sistemas energéticos basados en el hidrógeno se conviertan en una fuerza competitiva existen muchos problemas que aún hay que resolver, algunos de carácter básico como los que serán abordados en la presente tesis y otros de diseño, que son típicamente ingenieriles y por lo tanto están fuera de los objetivos de este trabajo.

## 1.2. Electrocatalisis en celdas de combustible tipo PEMFC

En general, una celda de combustible se compone de dos electrodos que actúan como fuente (ánodo) y sumidero (cátodo) de electrones y es en la superficie de contacto de éstos con el electrolito el lugar donde se verifican las reacciones. En las celdas PEMFC el electrolito es una membrana polimérica intercambiadora de iones (PEM, polymer electrolyte membrane), la reacción anódica consiste en la oxidación de hidrógeno (*hor*, hydrogen oxidation reaction) y la reacción catódica implica la reducción de oxígeno (*orr*, oxygen reduction reaction) [6]. Los gases son suministrados a través de conductos (FF, flow fields), atraviesan la capa de difusión de gases (GDL, gas diffusion layer) y la película de electrocatalizador (CL, catalyst layer), produciéndose la reacción en la interfase entre ésta y el PEM (Figura 1.2) [9].

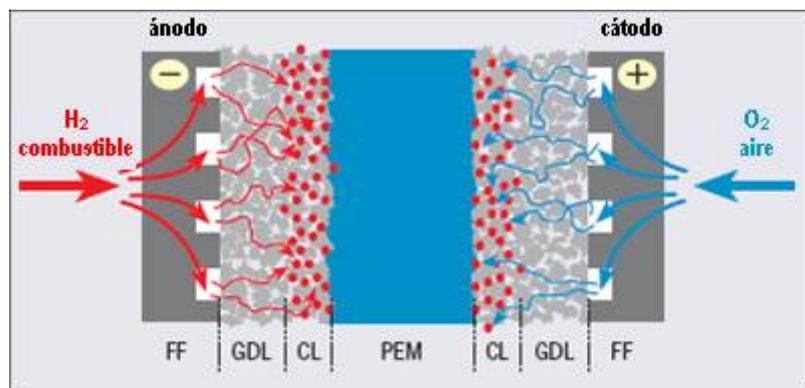


Figura 1.2: Esquema de una celda de combustible PEMFC  $H_2/O_2$

El flujo de electrones originados en el ánodo se aprovecha a través de un conductor externo en forma de corriente eléctrica y se los retorna al cátodo para que reaccionen con el oxígeno y los protones que migraron a través de la membrana, conduciendo a la formación de agua para completar el circuito.

La actividad electrocatalítica de un electrodo está determinada no sólo por la naturaleza del material de electrodo sino también por la composición y estructura de la superficie en la cual tiene lugar la reacción electroquímica [10]. Estos parámetros dependen, entre otros factores, del método de preparación del electrodo y/o de la naturaleza y tipo de pretratamientos que reciba el mismo [11].

Un punto importante en la mejora de la eficiencia de una celda PEM radica en el material empleado para fabricar los electrodos [7]. Tanto la reacción catódica como la anódica involucran intermediarios adsorbidos, lo que provoca que la velocidad de las etapas de adsorción dependa marcadamente del material utilizado como electrocatalizador [6]. Por otra parte, para que la celda de combustible genere la mayor energía por unidad de peso posible, se requiere de una elevada área de reacción, lo que conduce a la dispersión del material electroactivo sobre un soporte conductor adecuado [5]. Se hace notar que la configuración de la celda de combustible no permite el uso de electrodos masivos, por lo que la utilización de material disperso como electrocatalizador, además de hacer más eficiente el proceso, abarata notablemente los costos ya que magnifica la relación área/volumen. El material electródico más comúnmente usado en las celdas PEMFC está basado en platino disperso sobre un sustrato de carbón de alta área superficial (por ejemplo Vulcan XC72), donde el tamaño medio de las partículas de Pt se ubica en el dominio de la nanodimensión [12].

Al momento de diseñar un electrocatalizador hay que considerar la relación entre la estructura superficial y su actividad para la reacción de interés. También es importante considerar el costo del material. En este

sentido, el platino es un metal caro y además relativamente poco abundante en la naturaleza. Como consecuencia, ha ganado interés la implementación de catalizadores bimetalicos, constituidos por platino y otro metal, para las reacciones electródicas de las celdas de combustible. Con ello se pretende por un lado disminuir la cantidad de platino utilizada a la vez que reducir (o al menos no incrementar) el sobrepotencial necesario para obtener los valores de densidad de corriente deseados. Esto último es especialmente importante en el cátodo, dado que la reacción de reducción de oxígeno (*orr*) involucra el intercambio de cuatro electrones y los sobrepotenciales correspondientes son mayores a 400 mV a valores de densidad de corriente moderados [13-16]. En este sentido, se ha reportado que electrocatalizadores bimetalicos platino-cobalto y platino-cromo de concentraciones atómicas cercanas a 1:1 soportados sobre carbón altamente disperso poseen propiedades electrocatalíticas para la *orr* similares al platino puro [17]. Por otra parte, también se ha encontrado que el electrocatalizador de platino puede lograr una mayor estabilización en condiciones oxidantes, como es el caso de la *orr*, y bajo variación cíclica del potencial, a través de la modificación de las partículas de Pt por deposición de clusters de oro [18].

Por otro lado, el hidrógeno utilizado como reactivo en el ánodo, si bien puede producirse a partir de fuentes renovables de energía por electrólisis de agua, en la actualidad sólo puede obtenerse en cantidades adecuadas para alimentar celdas de combustible a través del reformado de combustibles carbonosos. Por lo tanto contiene pequeñas cantidades de monóxido de carbono, el que produce una fuerte inhibición en la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre platino [19-21]. Por esta

razón en este caso se reemplazan las partículas de platino puro por una aleación de platino con un metal M, típicamente rutenio [22, 23]. Una explicación sencilla para el posible incremento de la performance respecto del Pt puro estaría dada por el denominado mecanismo bifuncional, según el cual átomos de diferentes metales actúan independientemente y llevan a cabo diferentes funciones [24]. En el caso de la *hor*, la oxidación del hidrógeno tendría lugar sobre el platino al igual que la adsorción del CO, mientras que el otro metal proveería los sitios para la adsorción de un agente oxidante del CO.

Un tipo de nanopartícula bimetálica que ha comenzado a ser estudiado como electrocatalizador para celdas de combustible son las que poseen una estructura "core-shell" [25]. Este tipo de estructura posee diversas aplicaciones, pero en electrocátalisis básicamente interesa porque en principio permitiría utilizar como metal "core" un material más económico y abundante (por ejemplo oro), aunque no tenga buenas propiedades catalíticas, y utilizar el catalizador como "shell" (Au@Pt, Au@Pd, Au@Os) [26]. Dado que la interacción del electrocatalizador con el intermediario adsorbido comprende básicamente la primera y segunda monocapa de átomos metálicos, con esta estructura se lograría un ahorro considerable de material electroactivo a través del empleo de núcleos metálicos más económicos sin disminución de las propiedades electrocatalíticas.

### **1.3. Reacción de Oxidación de Hidrógeno (*hor*)**

La reacción del electrodo de hidrógeno sobre platino ha sido objeto de numerosos estudios. Sin embargo la mayoría de ellos corresponden a la región de sobrepotenciales

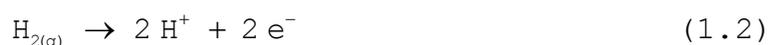
catódicos, es decir la reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*, hydrogen evolution reaction). Por el contrario, el número de trabajos relacionados con la reacción anódica de oxidación de hidrógeno ha sido considerablemente menor. Este número se ha incrementado en los últimos años debido a la importancia que adquirió el desarrollo de celdas de combustible  $H_2/O_2$ . Sin embargo, la mayoría de los trabajos se han focalizado en el estudio de la reacción catódica de reducción de oxígeno, debido a que su cinética lenta produce elevados sobrepotenciales y mayor pérdida de eficiencia [27].

Por otra parte, otros trabajos estudian la *hor* en las condiciones experimentales correspondientes a la celda de combustible. Por lo tanto, las determinaciones se llevan a cabo en un ensamble membrana-electrodo (MEA, membrane electrode assembly) [28, 29]. Esta consiste en la membrana polimérica intercambiadora de iones (generalmente de Nafion) que constituye el electrolito, el ánodo y el cátodo, formados básicamente por una película de papel o tela de carbón que soporta las partículas de catalizador. En estas condiciones, para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio a partir de los datos experimentales se requeriría la modelización de todos los procesos involucrados (distribución de corriente, transferencia de masa, etc.), utilizando un gran número de parámetros geométricos y propiedades de los materiales del sistema, lo que implicaría modelos extremadamente complejos para obtener resultados inciertos. Por lo tanto, para conocer la actividad electrocatalítica de los materiales electródicos se deben diseñar experiencias donde las variables operativas puedan ser controladas. Para ello es necesario llevar a cabo el estudio en condiciones experimentales más sencillas y mejor definidas, utilizando

soluciones electrolíticas líquidas, un diseño de celda que minimice caídas óhmicas, condiciones de difusión controlada, etc.

Las herramientas básicas usuales en la descripción y modelado del comportamiento cinético de los electrodos de una celda electroquímica son los denominados parámetros cinéticos experimentales. La reacción de electrodo está caracterizada por los parámetros denominados pendiente de Tafel ( $b$ ) y densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ). Si bien desde un punto de vista ingenieril puede ser una aproximación de cálculo válida la utilización de estos parámetros para describir la densidad de corriente local, sin duda no lo es desde una perspectiva que intenta comprender los factores que rigen la cinética de la reacción. Para ello se requiere establecer de qué modo cada etapa elemental contribuye a la reacción electródica y de qué manera pueden modificarse las propiedades cinéticas elementales con el objeto de aumentar la velocidad del proceso global.

Es bien sabido que el estudio cinético de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*)



requiere condiciones hidrodinámicas bien definidas durante las determinaciones experimentales debido a la fuerte contribución de la difusión del hidrógeno molecular, razón por la cual en general los estudios se han llevado a cabo con un electrodo de disco rotante. En estas condiciones se puede considerar que el proceso difusional alcanza un estado estacionario. Varios trabajos realizados en solución ácida sobre electrodos metálicos lisos concluyeron que la misma es infinitamente rápida (reversible) o como se suele decir habitualmente, que la misma está controlada difusionalmente [30-35]. Por el contrario, se ha demostrado

que existe una densidad de corriente límite cinética ( $j_L^{cin}$ ) que da lugar a un control cinético mixto, a través de la resolución rigurosa de las expresiones cinéticas bajo el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel [36-38]. El proceso de adsorción disociativa del hidrógeno molecular (etapa de Tafel) define dicha corriente límite cinética cuando el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido  $H_{ad}$  se anula. El hecho de que la *hor* opere bajo el régimen difusional significa que las constantes cinéticas de las respectivas etapas elementales de reacción son muy grandes o bien que la densidad de corriente límite cinética satisface la condición  $j_L^{cin} \gg j_L^{dif}$ , siendo  $j_L^{dif}$  la densidad de corriente límite difusional. En este contexto, se pueden describir dos situaciones límites para el caso en que la reacción opere a sobrepotencial ( $\eta$ ) constante, las que ilustrarán adecuadamente la situación planteada. En el caso de que el proceso de difusión de hidrógeno molecular se realice hacia un electrodo plano en un medio en reposo, el mismo no lograría definir una corriente límite difusional de estado estacionario, ya que ésta decaería permanentemente en el tiempo hasta hacerse nula. Sin embargo, si en la misma situación anterior se hiciera aislante el electrodo plano permitiendo que solo una partícula semiesférica de radio  $r$  actúe como electrodo, entonces se lograría una corriente límite difusional de estado estacionario proporcional a la inversa del radio de la misma [39]:

$$j_L^{dif} = nFD C_o / r \quad (1.3)$$

Tomando a modo ilustrativo los siguientes valores en la ecuación (1.3): concentración de hidrógeno molecular en medio acuoso  $C_o \cong 7 \cdot 10^{-3}$  M (1 atm, 25 °C), coeficiente de difusión  $D = 3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (25 °C) y un radio de partícula  $r$

= 20 nm y siendo además el número de electrones intercambiados  $n = 2$  y  $F = 96484.6 \text{ C eq}^{-1}$ , se obtiene  $j_L^{dif} = 47.5 \text{ A cm}^{-2}$ . Si se tiene en cuenta que la densidad de corriente con que opera un electrodo en condiciones reales es al menos dos órdenes de magnitud más pequeña ( $< 0.40 \text{ A cm}^{-2}$ ), se concluye que en esas condiciones y aún con constantes de velocidad de reacción elevadas, el comportamiento de la reacción está básicamente determinado por el control activado. Por otra parte, esta geometría es comparable a la configuración del ánodo de la celda de combustible, donde nanopartículas de electrocatalizador se encuentran dispersas sobre carbón poroso.

Otro elemento de juicio que permite cuestionar la percepción clásica respecto de la reacción de oxidación de hidrógeno surge de comparar los parámetros cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno obtenidos mediante estudios de la reacción catódica de desprendimiento de hidrógeno, los que están bien documentados en la literatura. Los valores muchísimo mayores que implícitamente se le estarían asignando a los parámetros cinéticos de la *hor* controlada difusionalmente no serían compatibles con los que se conocen para la *her*, siendo que las constantes cinéticas deben ser las mismas.

Por otra parte el estado estacionario del proceso difusional, que se logra básicamente mediante un electrodo de disco rotante, da lugar a la utilización del método de Levich-Koutecky [40] para evaluar la contribución activada y luego procesar los resultados en forma tradicional. Este método, originalmente desarrollado para su implementación en reacciones no catalizadas, fue extendido para el estudio de la *hor* [41, 42] así como de otras reacciones catalizadas, aunque tal procedimiento no es rigurosamente válido [37]. La alternativa a este método aproximado es el

desarrollo de las expresiones que describen la cinética de la *hor* contemplando las contribuciones activadas de las etapas elementales y la contribución difusional del reactivo. El primer intento para obtener parámetros cinéticos de la reacción (1) mediante este procedimiento fue realizada por Wang *et al.* [43], aunque estos autores recurrieron a una descripción aproximada del proceso activado de la reacción. La solución cinéticamente rigurosa permitió obtener por primera vez los parámetros cinéticos elementales de la HER a partir de determinaciones experimentales de la *hor* [37]. La misma se llevó a cabo considerando simultáneamente los siguientes aspectos: a) la contribución difusional del hidrógeno molecular hacia la superficie del electrodo, b) las velocidades de reacción directa e inversa de todas las etapas involucradas y c) una adsorción tipo Frumkin del intermediario adsorbido. Se dedujeron expresiones cinéticas para la dependencia  $j(\eta)$  y para la dependencia del cubrimiento superficial del intermediario adsorbido  $\theta(\eta)$ . Estos resultados permitieron analizar e interpretar los aspectos cinéticos y difusionales que rigen la *hor* y a partir de éstos el desarrollo de un método generalizado para la obtención de los parámetros cinéticos elementales de la reacción de oxidación de hidrógeno. El mismo fue aplicado para analizar resultados experimentales obtenidos en un electrodo de disco rotante de platino policristalino [38]. También permitió correlacionar resultados experimentales obtenidos por S. Chen y A. Kucernak, quienes evaluaron la *hor* sobre microelectrodos de platino de diferentes radios [44, 45]. Como la densidad de corriente límite difusional sobre estos electrodos es suficientemente alta, la reacción puede alcanzar un valor de densidad de corriente que se mantiene constante durante un cierto rango de sobrepotenciales

( $j_{max}$ ). Para valores mayores de  $\eta$ ,  $j$  vuelve a aumentar hasta alcanzar el valor correspondiente a la densidad de corriente límite difusional cuando la concentración de  $H_2$  se anula en la superficie del electrodo [45].

En este contexto, es objeto del presente trabajo de tesis estudiar las propiedades electrocatalíticas de nanopartículas metálicas para la reacción de oxidación de hidrógeno. Para ello, una vez sintetizadas las partículas, se aplicarán técnicas experimentales y métodos de correlación de los resultados que permitan la evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la reacción.

#### **1.4. Nanocatalizadores**

Desde que se comenzaron a desarrollar los electrocatalizadores para celdas de combustible, consistentes en metales nobles (básicamente platino y aleaciones de platino) altamente dispersos sobre un soporte de alta área real como negro de carbón, se llevaron a cabo numerosos estudios tendientes a entender los efectos de tamaño y estructurales sobre su actividad electrocatalítica. Al respecto, experimentos de microscopía electrónica realizados en las décadas 40 y 50 del siglo pasado mostraron que dichos catalizadores soportados presentan estructura cristalina, disipando las dudas que existían acerca de su posible amorficidad. Sin embargo, en la práctica, estos materiales no son uniformes y exhiben distribución de tamaño de partículas, defectos de red, dislocaciones, etc. Entonces cabe preguntarse si toda la superficie será igualmente activa, si la actividad catalítica depende del tamaño de las partículas y si existe un tamaño o distribución óptima. En general, las investigaciones llevadas a cabo tienen resultados

diferentes y a menudo contradictorios. Estos se deben mayoritariamente a diferencias en la preparación de los electrocatalizadores, en pretratamientos aplicados a los electrodos, diferentes condiciones experimentales y también en los métodos aplicados para interpretar los resultados [46].

En este contexto, lo que se puede afirmar es que las propiedades físicas y químicas de materiales de tamaño nanométrico son diferentes a aquellas del material masivo y que se producen cambios en las propiedades del sistema que van mucho más allá del simple incremento del área superficial [47]. Esto ha provocado un interés cada vez mayor en esta área de investigación, en particular en el desarrollo de nuevos métodos de preparación y campos de aplicación novedosos. Efectos del tamaño de las partículas se han observado desde hace mucho tiempo (existen recetas muy antiguas que documentan cambios en el color del oro al moler el metal en un mortero hasta obtener un fino polvo rojizo), pero ha sido recién en las últimas décadas que se ha dispuesto de la tecnología necesaria para su observación y caracterización. Los principales efectos en las propiedades del sistema al reducir el tamaño se pueden resumir en:

Efectos electrónicos: Cuando la superficie específica aumenta, el tamaño de las partículas disminuye y el número de coordinación promedio de los átomos en las mismas también disminuye debido a que un número creciente de átomos están localizados en la superficie. Debido a esta reducción en el número de coordinación promedio y a los enlaces no satisfechos, los átomos superficiales están menos estabilizados. Cuanto más pequeña es la partícula, mayor será la fracción de átomos que se encuentren en esta situación y más alto el valor promedio de energía

electrónica por átomo. Esto produce un cambio significativo en las propiedades continuas asociadas a los metales masivos, de forma tal que las reacciones electrocatalíticas en las que los intermediarios adsorbidos producen cambios en la banda de conducción de la superficie del metal, ya sea por inyección o sustracción de electrones, deberían ser sensibles al tamaño de la partícula [48].

Efectos morfológicos: los átomos que se encuentran en bordes, esquinas, dislocaciones y otros defectos superficiales también se incrementan a medida que el tamaño de las cristalitas disminuye. Se ha demostrado que existen reacciones que son sensibles a este tipo de sitios activos, las que se verían favorecidas con la disminución del tamaño [49]. Basado en consideraciones geométricas, el número de átomos en bordes, vértices y terrazas para los diferentes planos cristalográficos fueron calculados para cristalitas metálicas con estructuras cúbicas, octaédricas y cubo-octaédricas [50]. Este último tipo de estructura, que se observa en partículas de Pt, consiste en planos (100) y (111) limitados por átomos de bajo número de coordinación (bordes y esquinas). Se demostró que en este caso los átomos superficiales ubicados en estas posiciones cambia dramáticamente con el tamaño de la cristalita [51].

La utilización de partículas de tamaño nanométrico introduce otros fenómenos además del efecto de tamaño, relacionados con la interacción metal-soporte, difusión superficial de adátomos ("spillover"), etc. Existen numerosos trabajos orientados a caracterizar estos efectos, aunque no se dispone actualmente de información precisa acerca de cómo influyen sobre los parámetros cinéticos elementales [12, 52-54].

## **1.5. Métodos de preparación de nanopartículas metálicas**

Las extraordinarias propiedades de los nanomateriales han sido motivo para que sus métodos de preparación merezcan varias décadas de estudio en diferentes campos de la física y de la química. Entre los numerosos métodos existentes para la preparación de nanopartículas metálicas, sólo se analizarán aquellos que exhiban algún grado de aplicabilidad para la preparación de electrodos de celdas de combustible. De manera concisa, se describen a continuación los más comunes.

### **1.5.1. Nanopartículas coloidales**

La formación de coloides metálicos puede realizarse por reducción química de sales precursoras en presencia de compuestos estabilizantes, dando lugar a numerosas opciones que permiten un amplio rango de tamaños y morfologías de las partículas.

Un trabajo pionero en este tipo de preparación es el de Rampino y Nord [55], en el que se basan la mayoría de las aplicaciones actuales de esta técnica. Dichos autores prepararon catalizadores de platino a través de la mezcla de una solución de  $K_2PtCl_6$  con una solución de un polímero que cumple la función de mantener disperso el catalizador ("capping polymer") una vez que se produjo la reducción de los iones  $Pt^{+4}$  con un agente reductor, generalmente hidrógeno. Los mismos fueron utilizados para catalizar reacciones de hidrogenación en fase líquida. Para reacciones que ocurren en agua o mezclas agua-etanol, el polímero utilizado fue polivinil alcohol (PVA) en diversos grados de polimerización y ácido poliacrílico. Para

reacciones de hidrogenación que transcurren en solventes orgánicos, los autores utilizaron un polímero del metil metaacrilato (MMA) y otro del metil éster del ácido poliacrílico (PAME).

Otro trabajo importante para la obtención de catalizadores nanoparticulados en suspensión coloidal es el desarrollado por Aika *et al.* [56]. En él se describe la preparación de partículas de platino monodispersas a través de la reducción del ion cloroplatinato por iones citrato. Este método es una variante de la técnica publicada por Turkevich *et al.* para la obtención de soles de oro [57]. En este trabajo los autores describen también experiencias utilizando acetona, ácido oxálico, acetileno y ácido cítrico como agentes reductores. Diversos autores realizaron modificaciones de las técnicas descritas en los párrafos anteriores [52, 58].

El método de preparación sonoquímica es otra variante para conseguir partículas nanométricas en solución. Este se basa en la generación de iones radicales muy reactivos, por aplicación de radiación en la frecuencia del ultrasonido, que reducen sales precursoras dando lugar a las partículas coloidales en suspensión. Nagata *et al.* describen la obtención de nanopartículas de oro mediante este método [59].

Varios estudios se focalizaron en la obtención de partículas metálicas coloidales, particularmente de oro, con tamaño de partícula controlado y en analizar la influencia del mismo sobre la actividad catalítica para diferentes reacciones. En este sentido, el trabajo de Leff *et al.* intenta demostrar la importancia del material polimérico protector en el control del tamaño de partícula en términos de un modelo termodinámico [60].

Otro aspecto que ha sido estudiado es el que se refiere a la obtención de nanopartículas coloidales de una forma determinada. Distintas formas geométricas producen diferentes proporciones de planos cristalinos y consecuentemente diferentes fracciones de átomos superficiales en esquinas y bordes. Por lo tanto, la morfología de la nanopartícula debería tener influencia en la actividad catalítica del material. Al respecto existen numerosos trabajos realizados por el grupo dirigido por M.A. El-Sayed, relacionados con la síntesis de nanopartículas de platino coloidales de morfología controlada. En los primeros trabajos [53, 61], los autores utilizan básicamente el método de Rampino y Nord con diferentes relaciones de concentraciones iniciales de la sal de platino  $K_2PtCl_4$  y del polímero poliacrilato de sodio. Para observar la morfología de las partículas, éstas son dispersadas sobre películas delgadas de C amorfo y observadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). En estas condiciones, se obtuvieron nanopartículas de platino con las diferentes geometrías (cúbicas, tetrahédricas, polihédricas, etc.) a través de la modificación de la relación de concentración entre el polímero y el catión metálico. Lo que determinaría la forma final de las partículas sería la velocidad de crecimiento relativo de las caras cristalinas (100) y (111). En trabajos posteriores [62-67] se fueron introduciendo cambios en las técnicas de obtención de las diferentes formas geométricas, con el objetivo de optimizar la proporción de una dada geometría. Para ello, los autores modificaron el tipo de polímero protector, el pH de las soluciones, los tiempos de las diferentes etapas del proceso de obtención, etc.

Otros autores utilizaron un polímero termosensible, el poli-N-isopropilacrilamida (NIPA), para la obtención de nanopartículas de platino [68]. La temperatura de transición de fase (TF) de este polímero es de 306 K, es decir una temperatura cercana a la ambiente. Para temperaturas menores que la TF, las cadenas del polímero NIPA son hidrofílicas y se estiran libremente. En cambio, cuando la temperatura supera dicho valor, las cadenas del polímero se vuelven hidrofóbicas, se deshidratan y comienzan a encogerse. Estos cambios son reversibles. Por lo tanto, el NIPA permitiría controlar el proceso de obtención de las nanopartículas variando la temperatura en lugar de modificar la concentración del polímero.

Otro tipo de solución coloidal de nanopartículas metálicas (platino, rodio y rutenio) sin polímero protector fue obtenido utilizando solventes orgánicos (etilénglicol, etc.) [69].

### **1.5.2. Microemulsión agua-aceite**

Las mezclas de agua y aceite son naturalmente inestables, pero se pueden estabilizar por la adición de surfactantes, dando lugar a micelas y micelas inversas. Estas moléculas contienen un grupo polar (soluble en agua) y uno alifático (soluble en aceite). Estos se ubican en la interfase agua-aceite disminuyendo drásticamente la energía interfacial [70]. A través de la selección adecuada de uno o más surfactantes puede obtenerse, en un amplio rango de composiciones, un líquido transparente, no viscoso, llamado microemulsión. En estos sistemas la solución acuosa está dispersada como gotas de dimensión nanoscópica rodeadas por una capa de moléculas de surfactante en una fase orgánica no polar continua [71]. Es por ello que se lo suele denominar un sistema de "micela inversa", en contraposición

a los sistemas de "micela normal" en los cuales la fase continua es la acuosa. Un procedimiento típico para obtener nanopartículas de platino utiliza una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , n-heptano como fase oleosa, polietilenglicol-dodecil-éter (BRIJ 30) como surfactante e hidracina o borohidruro de sodio como agente reductor [72].

El método de microemulsión ha sido utilizado para obtener nanopartículas de metales puros y también nanopartículas bimetálicas como ser Pt-Pd [73], Pt-Ru [74-76]. El trabajo de I. Capek [77] revisa la literatura existente sobre el tema e indica que han sido preparadas nanopartículas de Pt, Pd, Au, Ag, Ni, Fe, Cd y Cu. En el mismo se analizan los efectos del tipo y concentración de surfactante, también llamado estabilizador o emulsificador, del tipo de fase continua, del agente reductor y del posible agregado de aditivos sobre la formación de la nanopartícula metálica. Se concluye que la naturaleza del surfactante, la actividad superficial de los aditivos y la estabilidad coloidal de las gotas de microemulsión juegan un rol decisivo en la distribución y tamaño de las partículas.

### **1.5.3. Nanopartículas soportadas sobre un sustrato**

Una alternativa para la preparación de nanopartículas metálicas es la electrodeposición, la que puede llevarse a cabo en forma potencioestática, galvanostática o bien a través de la aplicación de barridos potenciodinámicos cíclicos, que tiene la ventaja de que permite el seguimiento del proceso de deposición a través del registro del respectivo voltamperograma. Un grupo que ha sido pionero en el uso de esta técnica es el que dirige R.M. Penner, el que ha reportado la obtención de nanopartículas

altamente monodispersas de plata [78, 79], cadmio [80] y platino [81], entre otros, a través de pulsos potencioestáticos sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Los planos basales del carbón HOPG tienen una baja energía libre superficial. Debido a ello, el proceso de deposición sobre estas superficies ocurre preferentemente a través del mecanismo de Volmer-Weber. El mismo involucra la rápida formación de islas tridimensionales con un crecimiento de las mismas limitado por difusión [82]. El tamaño se puede modificar variando tanto la amplitud del pulso como su duración. Sin embargo, la dispersión en tamaño es relativamente grande, la que aumenta a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta. Este comportamiento podría explicarse a través de una nucleación progresiva, en la cual las partículas individuales comienzan a crecer a tiempos diferentes y por lo tanto crecen durante distintos lapsos de tiempo. Es sabido que para la obtención de partículas monodispersas en tamaño a partir de dispersiones coloidales, es esencial que la nucleación sea instantánea. Sin embargo, esta es una condición necesaria pero no suficiente para la obtención de partículas dimensionalmente uniformes sobre la superficie de un electrodo. La razón sería que la velocidad de crecimiento de una partícula individual es proporcional a su distancia a las otras partículas. Si una partícula se encuentra a menos de 10 veces su radio de otra que crece, puede recibir menor cantidad de reactivo en relación con una partícula que se encuentra más aislada sobre la superficie. Esto significa que aún cuando las nanopartículas nucleen en forma instantánea, existirá una distribución de velocidades de crecimiento.

Otro grupo que ha realizado interesantes aportes a la electrodeposición de partículas sobre carbón HOPG es el de

A. J. Arvia y colaboradores [83, 84]. Ellos estudiaron las etapas iniciales de la electrodeposición potenciostática de platino [85], mostrando que se produce en primer lugar la nucleación y crecimiento 3D en defectos superficiales, particularmente bordes de escalones. También obtuvieron clusters de platino facetados a través de la aplicación de técnicas de electrólisis pulsante [86]. Investigaron además la electrodeposición de otros metales sobre HOPG, tales como oro [87], paladio [88, 89] y plata [90].

Es importante resaltar que para que las nanopartículas metálicas puedan ser utilizadas como catalizadores en los electrodos de las celdas de combustible deben estar libres de contaminantes y residuos que pudieran permanecer adsorbidos en su superficie luego de la síntesis. En particular, cuando se utilizan métodos de preparación de microemulsión agua-aceite o polímeros protectores para evitar la aglomeración de cristalitas, suele ser muy difícil la purificación de las mismas sin modificar su morfología.

## **1.6 Objetivos de la Tesis**

El trabajo de tesis se abocará al desarrollo de metodologías y procedimientos que permitan la adecuada caracterización y cuantificación de los parámetros cinéticos de la reacción del electrodo de hidrógeno sobre nanopartículas metálicas, particularmente la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*). En este sentido se hace hincapié en que, si bien los catalizadores que se estudiarán están orientados específicamente para su utilización en celdas de combustible, las técnicas y procedimientos de caracterización cinética que se emplearán

difieren de la evaluación de la actividad electrocatalítica que usualmente se realiza a partir de la respuesta corriente-potencial de un electrodo construido con la configuración requerida en la celda de combustible, como fue descrita en el ítem 1.2. Ello se debe a que la reacción se verifica sobre nanopartículas de catalizador dispersas sobre la denominada capa catalítica porosa donde la concentración de reactivos y el sobrepotencial son inhomogéneos a lo largo del electrodo.

En este contexto, se abordará (i) el desarrollo de métodos de preparación de electrodos de nanopartículas soportadas sobre sustratos inactivos frente a la *hor*, (ii) el estudio experimental de la *hor* sobre este tipo de electrodos, (iii) el desarrollo del formalismo adecuado para la interpretación de la evidencia experimental obtenida previamente y por último (iv) el procesamiento, análisis y discusión de los resultados en base al formalismo desarrollado. Todos estos aspectos están orientados al logro del objetivo principal de esta tesis, que es el de establecer un mecanismo apropiado para valorar la actividad electrocatalítica de nanopartículas metálicas y nanopartículas bimetálicas, particularmente las denominadas core-shell de oro recubiertas con platino.

# Capítulo 2

## Nanopartículas de oro y oro- platino



## 2. NANOPARTÍCULAS DE ORO Y DE ORO-PLATINO

El desarrollo de catalizadores para celdas de combustible que operan a baja temperatura requiere de metales costosos altamente dispersos. Clásicamente se recurre al platino (o platino-rutenio) para el ánodo y platino (o platino-indio, etc.) para el cátodo. Estos metales son caros y escasos, por lo que una demanda masiva de celdas de combustible produciría en un plazo más o menos breve el agotamiento de los mismos. En este contexto, podría obtenerse una reducción significativa del contenido de estos metales preciosos si se considera la relación entre los átomos superficiales y volumétricos en las partículas metálicas en función del tamaño de las mismas. La Figura 2.1 muestra dicha dependencia.

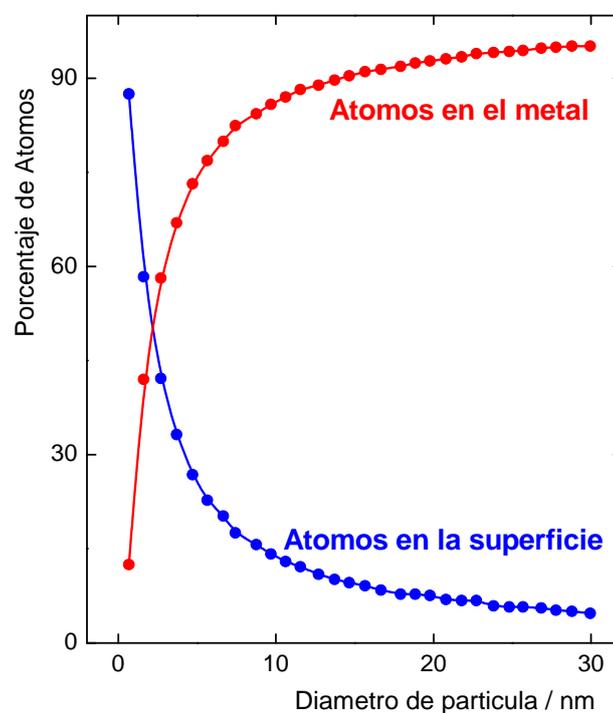


Figura 2.1: % de átomos en el metal y sobre su superficie en función del tamaño

Puede apreciarse que partículas de 10 nm poseen el 15 % de sus átomos en la superficie y el 85 % restante en el volumen metálico. Consecuentemente, si se pudiese reemplazar el núcleo central por átomos de otro metal se lograría una reducción sustantiva del mismo. Para ello se piensa en un carozo o núcleo central metálico que presente en su superficie una capa (preferentemente monocapa) o coraza del metal electrocatalizador (Pt, Ru, et.). En este estudio se recurrirá al oro, ya que este metal es electroquímicamente estable en el dominio de potenciales de interés y además puede considerarse, respecto del platino, como un metal inerte frente a la reacción de oxidación de hidrógeno. Es decir que su actividad electrocatalítica para esta reacción puede considerarse despreciable. Además, el oro tiene un precio menor y una mayor disponibilidad que los metales del grupo del platino [91].

## **2.1. Antecedentes**

La búsqueda de mejores catalizadores ha dirigido los estudios hacia la minimización de la utilización de material catalítico. Una disminución en el tamaño de partícula lleva a una mayor superficie específica del catalizador y a una alta densidad de puntos activos efectivos para la reacción catalítica, aunque como se verá más adelante se debe analizar también la distribución de las partículas y cuál es su efecto sobre la reacción en estudio. Ello implica además un notable abaratamiento del costo del electrodo, ya que se reduce significativamente la cantidad de metal utilizado, lo que no es un detalle menor. J.V. Zoval et al. [81] enumeran las características de debería tener un catalizador ideal para aplicaciones en electrocatálisis. Entre las condiciones más favorables se

encuentra la monodispersión en tamaño y forma de las nanopartículas. También es conveniente que estén bien separadas unas de otras y distribuidas uniformemente sobre un sustrato conductor inerte. Los autores mencionan además que la respuesta del catalizador se puede ver modificada si las partículas están funcionalizadas con ligandos provenientes de compuestos utilizados como estabilizantes en el proceso de síntesis para evitar la aglomeración de las partículas. En el caso específico de la reacción de oxidación de hidrógeno en general estas especies producen inhibición.

Si bien el oro no ha mostrado buenas propiedades electrocatalíticas para la *hor*, las aplicaciones de nanopartículas de oro se han incrementado notablemente en las últimas décadas. Existen diversas reacciones en fase gaseosa en las que se ha encontrado que las partículas de oro dispersas sobre diversos óxidos (de Ti, Al, Mn, Mg, etc.) son buenos catalizadores. Entre ellas se puede mencionar la oxidación de CO e hidrocarburos [92], reducción de óxidos de nitrógeno [93], etc. También tienen bioaplicaciones, por ejemplo como sensores en detección de analitos, transporte de drogas en el interior de las células, etc. [94]. En el área de electroquímica, también se han encontrado buenas propiedades electrocatalíticas de nanopartículas de oro para la reacción de reducción de oxígeno [95, 96]. Por ello, también se han incrementado los estudios relacionados con métodos para su obtención como pequeñas partículas de tamaño nanométrico. Estos métodos se pueden dividir en dos grandes grupos: uno incluye aquellos en los que se obtienen nanopartículas metálicas dispersas en soluciones coloidales y el otro a los procedimientos que las consiguen como nanoestructuras sobre soportes conductores. En el primer grupo se debe considerar también

la manera en que las cristalitas serán adheridas al sustrato conductor al momento de armar el electrodo para su aplicación en electrocatálisis.

Como se indicó previamente, en esta tesis se dedica particular atención a la preparación de nanopartículas de oro debido a que se tiene especial interés en su empleo como núcleo en nanopartículas bimetálicas de estructura tipo core - shell, cuyas propiedades electrocatalíticas para la reacción de oxidación de hidrógeno serán evaluadas.

## **2.2. Preparación de nanopartículas coloidales de oro**

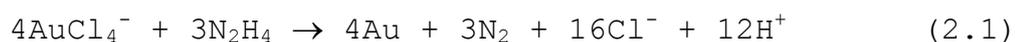
Los coloides de oro han sido usados desde tiempos remotos para colorear el vidrio. Hermosos ejemplos de estas aplicaciones se pueden observar en los vitrales de antiguas catedrales góticas de Europa. Existen muchos métodos para preparar soles de oro, ya en desuso pero que resulta interesante mencionar, como por ejemplo el sol de Faraday (1857)[97], que utiliza una solución de fósforo blanco en dietiléter como agente reductor y el sol de Bredig (1898)[98] que utiliza dos electrodos de oro en solución alcalina diluida, entre los que se aplica una diferencia de potencial de 115 V.

### **2.2.1. Microemulsión agua-aceite**

Una microemulsión se puede definir como una dispersión de dos líquidos inmiscibles estabilizados por un surfactante. Estas dispersiones, caracterizadas por ser transparentes, isotrópicas y termodinámicamente estables, consisten en pequeñas gotas de una fase acuosa rodeadas por

moléculas de surfactante dispersadas en una fase orgánica no polar.

Un procedimiento para obtener nanopartículas de oro por este método es el propuesto por J. Hernández *et al.* [99]. Este consiste en mezclar dos microemulsiones (agua / polietilenglicoldodeciléter / n-heptano), una conteniendo la sal precursora ( $\text{HAuCl}_4$ ) y la otra el agente reductor ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). La relación agua/surfactante es la misma en las dos microemulsiones, así ambas micelas tienen el mismo tamaño. La síntesis de las nanopartículas se lleva a cabo mezclando volúmenes iguales de las dos microemulsiones, lo que permite la ocurrencia de la reacción:



Una vez finalizada la síntesis, se produce la separación de fases con el agregado de acetona. El precipitado formado por las nanopartículas metálicas se lava varias veces con acetona y agua y luego se redispersa en agua ultra pura, en la que permanece en suspensión. Para la preparación de los electrodos, se coloca una o varias gotas de la suspensión sobre discos de carbón vítreo (previamente pulidos) y se evapora el exceso de agua en atmósfera de argón.

Uno de los aspectos que estos autores describen con detalle es el procedimiento empleado para "limpiar" las partículas. Las cristalitas obtenidas por este método están recubiertas con moléculas de surfactante que bloquean sitios activos y modifican sus propiedades. Para estudiar su respuesta electrocatalítica es importante eliminar esta película evitando cualquier reorganización superficial que pudiera modificar las propiedades cristalinas de las nanopartículas. La técnica consiste en realizar un barrido voltamperométrico del electrodo preparado con las nanopartículas de oro en una solución alcalina conteniendo iones  $\text{Pb}^{2+}$  en un rango de potenciales comprendido entre

0.25 y 1.7 V vs. ERH. A altos potenciales se deposita una película de  $\text{PbO}_2$  que, debido a sus propiedades oxidantes, ayuda a remover especies orgánicas que pudieran haber quedado adsorbidas sobre la superficie de oro. Este método presenta la ventaja adicional de permitir la caracterización superficial por deposición UPD de iones  $\text{Pb}^{2+}$  a bajos potenciales. El material resultante fue utilizado como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno [99].

### **2.2.2. Reducción con Citrato de sodio**

El método original, propuesto por J. Turkevich *et al.* [57] en el año 1951, contiene dos variantes, una utiliza ácido cítrico como agente reductor y la otra citrato de sodio. La primera consiste en llevar a ebullición una solución de ácido cloroáurico y agregarle ácido cítrico mientras se agita enérgicamente. La solución permanece translúcida por 15 segundos y luego repentinamente cambia a un color azul púrpura. Los autores examinan el coloide resultante por microscopía electrónica de barrido y reportan partículas triangulares y hexagonales con un tamaño entre 10 y 50 nm. En la segunda propuesta los autores siguen un procedimiento similar al anterior pero reemplazando el ácido cítrico por citrato de sodio. Describen una diferencia significativa en el color de la dispersión coloidal. El cambio de color es gradual, desde un rosa grisáceo o azul grisáceo a un color borgoña oscuro. Este procedimiento resultó más reproducible, dando partículas esféricas con un diámetro medio de  $20 \pm 1,5$  nm. Para este método analizaron también el efecto de la temperatura y de la concentración de reactivos.

K. Grabar *et al.* [100] desarrollaron dos variantes del método anterior. Las diferencias entre éstas y la receta original son cantidades y concentraciones de reactivos. Como resultado, los autores obtuvieron soluciones coloidales con tamaño medio de partículas de 14 nm para una preparación y 20 nm para la otra.

Por otra parte, T. Inasaki y S. Kobayashi [101] prepararon nanopartículas de oro en presencia de citrato, pero utilizando borohidruro de sodio como agente reductor. De esta forma es posible trabajar a temperatura ambiente, actuando el citrato únicamente como estabilizante. Con el objeto de obtener las partículas soportadas sobre un sustrato conductor, en la experiencia se agregó una solución alcohólica de negro de carbón, se agitó y se filtró. Una gota de esta suspensión se depositó sobre un disco de carbón vítreo y se dejó secar a temperatura ambiente. Luego se realizó un tratamiento térmico a 80°C en aire. Previo al estudio de su actividad catalítica, los electrodos así obtenidos son tratados voltamperométricamente para limpiar la superficie. El tamaño medio de partícula se determinó por microscopía electrónica de transmisión y resulta igual a 5 nm. En el mismo trabajo, los autores comunican que la utilización de clorotrifenílfosfato áurico como precursor metálico lleva a la obtención de nanopartículas monodispersas de menor tamaño (1-2 nm) debido a que el grupo trifenílfosfato evita la aglomeración.

A partir de nanopartículas de oro esféricas obtenidas por la técnica de citrato-borohidruro, C. J. Murphy y colaboradores lograron obtener partículas de oro de diversas formas geométricas [102]. Utilizan las partículas obtenidas con el método de citrato como semillas en una solución de crecimiento que contiene bromuro de

cetiltrimetilamonio (CTAB), ácido ascórbico y ácido cloroáurico. De este modo, dependiendo de variaciones en la concentración de los diferentes reactivos y de otras variables experimentales logran obtener partículas cilíndricas (nanorods) [103, 104] y cúbicas [102]. Otros autores utilizaron estas últimas como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno en medio alcalino [95]. Para ello siguieron el procedimiento descrito anteriormente [99] para depositar las partículas sobre carbón vítreo y eliminar los surfactantes.

### **2.2.3. Método Sonoquímico**

Esta técnica permite la preparación de partículas mono y bimetalicas de manera sencilla. Consiste en aplicar ultrasonido a mezclas de soluciones de sales metálicas en presencia de surfactantes que evitan la aglomeración. Y. Nagata y colaboradores han sido pioneros en dedicarse al estudio de la aplicación de este método para la preparación de nanopartículas metálicas y han conseguido la preparación de coloides de oro [105], paladio [106], platino [107], plata y rodio [108]. También han logrado la preparación y caracterización de nanopartículas bimetalicas con estructura core-shell de oro-paladio aprovechando el hecho que la reducción de las dos especies es sucesiva y no simultánea [109]. Estos autores proponen tres caminos de reacción que pueden llevar a la reducción de los iones metálicos: 1) reducción por átomos de hidrógeno, 2) reducción por radicales libres formados por reacción de radicales hidroxilos o átomos de hidrógeno con aditivos y 3) reducción por radicales formados por reacción térmica de los aditivos en la región interfacial entre las burbujas de cavitación y la solución. En la mayoría de los casos, el

orden de contribución a la reducción de estos tres caminos es: 3) > 2) > 1).

Los surfactantes juegan un rol principal en la síntesis por vía sonoquímica, ya que colaboran aumentando la velocidad de reacción y favoreciendo la estabilidad de las partículas resultantes. El surfactante aniónico más comúnmente empleado es el dodecilsulfato de sodio y entre los no iónicos el más popular es el monoestearato de polietilenglicol. En el estudio llevado a cabo por M. Nakanishi et al. [110] sobre el efecto del surfactante en la preparación sonoquímica de nanopartículas bimetálicas se encontró que, dependiendo del agente estabilizante empleado, se obtienen nanopartículas individuales de oro y platino o partículas bimetálicas con estructura core-shell.

#### **2.2.4. Método electroquímico**

Las técnicas electroquímicas son tan amplias y versátiles que se podrían ubicar en la intersección de los dos grandes grupos de preparación de nanopartículas mencionados anteriormente, ya que permiten tanto la obtención de nanopartículas coloidales en suspensión como la electrodeposición de metales sobre un sustrato conductor.

Para la obtención electroquímica de coloides nanoestructurados, los experimentos se llevan a cabo en una celda de dos electrodos y se los puede dividir en seis pasos [111]: 1) Disolución oxidativa del ánodo, 2) Migración de estos iones hacia el cátodo, 3) Reducción de los iones en el cátodo y formación de adátomos, 4) Generación de partículas metálicas por nucleación y crecimiento, 5) encapsulamiento y estabilización de las

partículas por agentes coloidales y 6) Precipitación de los coloides metálicos nanoestructurados (Figura 2.2).

Entre las ventajas que se pueden adjudicar a este método se puede mencionar la ausencia de coproductos indeseables, alto rendimiento, fácil aislamiento de las partículas y posibilidad de controlar el tamaño de la cristalita. Los primeros registros que se tienen de esta forma de preparación de nanopartículas datan del año 1994 a cargo del grupo dirigido por M. T. Reetz y W. Helbig [112]. Los autores prepararon nanopartículas de paladio y níquel utilizando bromuro de tetraalquilamonio como agente estabilizante y sus resultados demuestran que con una densidad de corriente adecuada se pueden obtener cristalitas de 1.5 nm de diámetro.

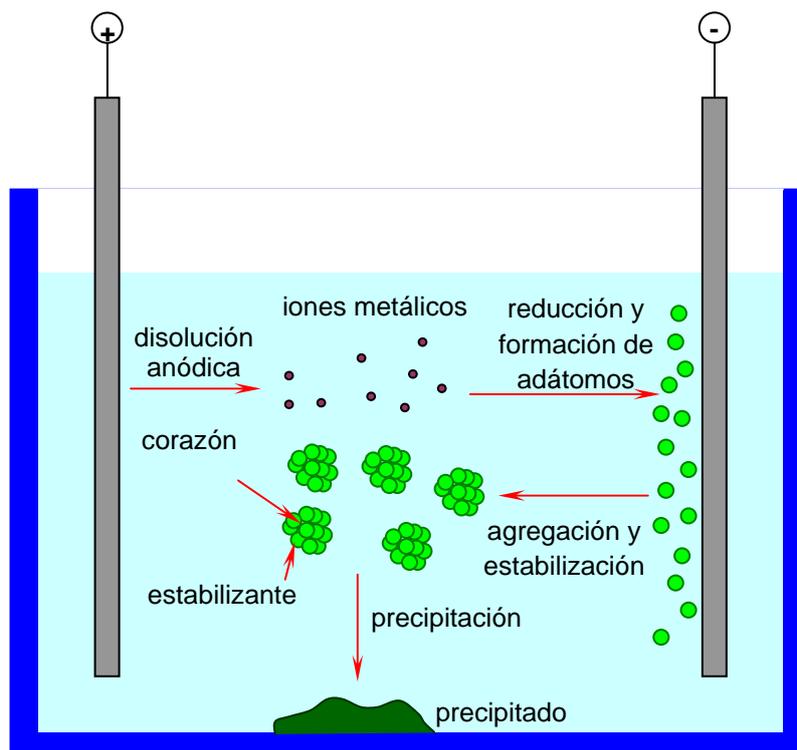


Figura 2.2: Obtención electroquímica de nanopartículas metálicas coloidales

Basados en esta idea, C.J. Huang *et al.* [113] proponen un método que les permite la preparación electroquímica de

nanocubos de oro coloidales. El experimento se lleva a cabo en una celda de dos electrodos donde láminas de oro y platino actúan como ánodo y cátodo, y la solución de crecimiento está compuesta por una mezcla de una solución acuosa de un surfactante catiónico (bromuro de cetiltrimetilamonio, CTAB) y un cosurfactante catiónico más hidrofóbico (bromuro de tetradeciltrimetilamonio, TTAB). En este caso, la generación electroquímica de nanopartículas de oro consiste en la oxidación del ánodo de oro masivo, los iones así producidos migran hacia el cátodo donde ocurre la reducción y formación de adátomos de oro en la superficie. Estos adátomos son capturados por el surfactante formando nanopartículas. El surfactante y el estabilizador son considerados un molde (template) para controlar el tamaño y la forma de las partículas. En este trabajo se estudia además el efecto de la acetona como solvente en la solución electrolítica, que lleva a la formación de estructuras nanocúbicas.

M. J. Rodríguez-Vázquez et al. [114] reportan la preparación de pequeños nanoclusters de oro con menos de 11 átomos por este mismo método, aunque utilizando bromuro de tetrabutilamonio (TBABr), y prueban su respuesta electrocatalítica para la orr dispersando los nanocristales sobre carbón vítreo. Los autores no aclaran si realizan algún pretratamiento al electrodo para evitar la interferencia de los surfactantes que estabilizan a las partículas en la respuesta electroquímica.

### **2.3. Preparación de depósitos nanoestructurados de oro**

La electrodeposición es una buena alternativa para la preparación de nanopartículas metálicas, ya que permite

controlar las características de las partículas resultantes mediante el ajuste de la densidad de corriente, composición del baño de electrodeposición y temperatura [115]. La morfología de las partículas es muy dependiente de la naturaleza del sustrato y de la presencia de aditivos en el baño de deposición (L-cisteína, iones ioduro, etc.) [116]. Puede llevarse a cabo de manera galvanostática, potenciostática o potenciodinámica, esta última cuenta con la ventaja de permitir el seguimiento del proceso de deposición a través del registro del voltamperograma. Como sustrato en general se utiliza un material obviamente conductor y a la vez inerte para la reacción que se pretende estudiar. Entre los más populares se encuentran el carbón vítreo, el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y distintos metales (policristalinos o monocristales).

La electrodeposición de diversos metales (Au, Pt, Ni, etc.) sobre carbón HOPG con una baja dispersión en tamaño fue estudiada por H. Liu *et al.* [117]. El experimento consiste en un doble pulso potenciostático, uno para generar núcleos metálicos y otro para producir su crecimiento. Para la preparación de nanopartículas de oro se utilizó una solución de  $\text{AuCl}_3$  en NaOH, pulso de nucleación de 5 ms a -500 mV (vs. SCE) y pulso de crecimiento a 550 mV durante diferentes tiempos. El fundamento de la técnica se basa en la consideración de que el crecimiento controlado por difusión conduce rápidamente a una población de partículas con una gran dispersión en el diámetro debido al acoplamiento difusional interpartícula (Figura 2.3). El tamaño de la capa de difusión (parte blanca en la figura) alrededor de cada partícula se puede disminuir reduciendo el sobrepotencial de crecimiento hasta un valor por debajo del que corresponde al control

difusional, donde el crecimiento pasa a estar controlado cinéticamente.

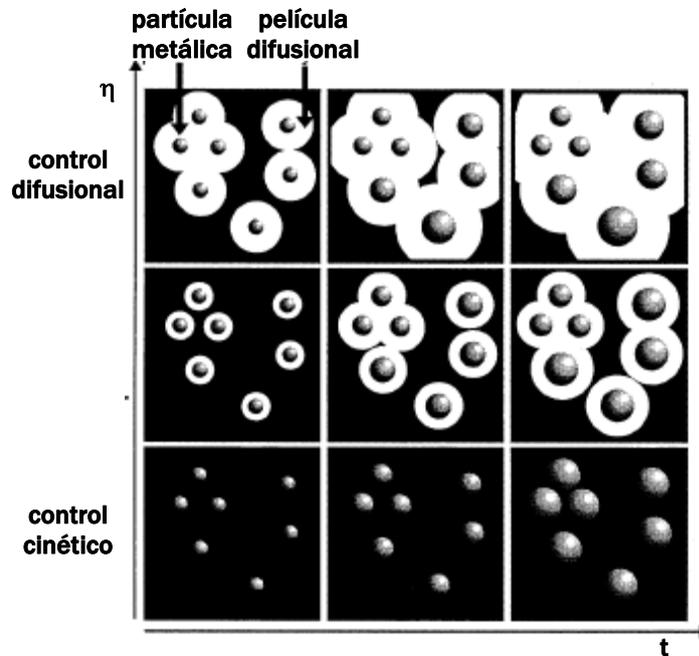


Figura 2.3: Efecto del sobrepotencial de deposición sobre el espesor de la película difusional alrededor de la partícula y su efecto sobre la dispersión en el tamaño de partícula

Por otra parte, M. El-Deab y T. Ohsakahan han diseñado otra manera de realizar la electrodeposición de oro y la han probado sobre distintos sustratos, como ser platino [118] [21] y carbón vítreo [119]. La experiencia consiste en la aplicación de un pulso potencioestático desde 1.1 a 0 V (vs. Ag/AgCl) de distintos tiempos de duración, a partir de una solución ácida de  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ . Los autores concluyen que tanto el tamaño de las partículas de oro como su orientación cristalográfica están muy influenciados por el tiempo del pulso de deposición aplicado.

#### **2.4. Fijación de nanopartículas coloidales a un sustrato conductor**

Uno de los aspectos más controversiales de la utilización de nanopartículas coloidales como electrocatalizadores es su fijación al sustrato conductor para completar la construcción del electrodo.

En primer lugar se requiere de un proceso para eliminar el exceso de reactivos, que generalmente consiste en centrifugar la solución coloidal. El residuo con las partículas se redispersa en agua y se lava varias veces. Luego, el método más sencillo al que generalmente se recurre para armar un electrodo es el de dispersión-evaporación. El mismo consiste en depositar una gota de la dispersión coloidal metálica sobre la superficie del sustrato conductor y su posterior evaporación. Esta se puede realizar en aire o en vacío. En algunos casos, para mejorar la adherencia, se le agrega una solución de Nafion, que también se somete a un proceso de secado.

A.R. Despic y M.G. Pavlovic [120] obtuvieron nanopartículas de oro coloidales y a continuación las fijaron a un electrodo rotante de grafito pirolítico aplicando pulsos de potencial durante distintos tiempos. Obtuvieron una distribución homogénea de las partículas y el tamaño de las cristalitas es el determinado por el método de síntesis de las mismas. No obstante, en algunas zonas, observan partículas más grandes que corresponderían a aglomeración de clusters más pequeños.

Otra manera de adherir nanopartículas metálicas a superficies conductoras inertes es a través de su funcionalización. Si bien este método no resulta apropiado para la preparación de los electrodos de nuestro interés, vale la pena mencionar el empleo de ligandos con el grupo SH como puente. M. Porter et al [14] lo hacen a través de

un film de mercaptobenceno que es anclado a la superficie del carbón vítreo mediante un barrido voltamperométrico. A continuación una gota de la solución de oro coloidal se deposita sobre el electrodo modificado y se la mantiene 24 hs en atmósfera saturada con vapor de agua. Finalmente los electrodos se enjuagan y secan.

### **2.5. Obtención de partículas Au(core) - Pt(shell)**

Como se indicó al inicio del Capítulo, una vez obtenidas las partículas de oro, se pretende recubrirlas con una coraza de platino para completar la preparación del electrocatalizador para la reacción de oxidación de hidrógeno.

Es importante aclarar que este tipo de estructura es diferente de la de una partícula bimetalica formada por una aleación, en la que átomos de ambos metales se encuentran en la superficie de la partícula.

La bibliografía relacionada con este tipo de partículas bimetalicas es muy reciente y escasa, especialmente la que se relaciona con la obtención de electrocatalizadores.

El trabajo realizado por L. Lu [121] describe un método para la obtención de partículas de Au-Pt consistente en la preparación en primer lugar de nanopartículas de oro por el método del citrato. Una vez fría la solución coloidal, se mezcla con una solución de ácido cloroplatínico y a continuación se agrega una solución de ácido ascórbico como reductor. Las nanopartículas fueron soportadas sobre una placa de silicio modificada con aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). Para confirmar la formación de la estructura core-shell utilizaron la técnica EDX (energy dispersive X ray), en la cual se detecta Au y Pt en el centro de la partícula y solamente Pt en el borde. También utilizaron XPS (X ray

photoelectron spectroscopy), en la que no se detecta Au en las partículas como fueron obtenidas, pero se comienza a detectar luego de someterlas a un proceso de ataque (etching).

Con leves variantes respecto de la técnica anterior en cuanto a las concentraciones y temperatura de los diferentes pasos, se reporta la obtención de partículas Au(core) - Pt (shell) con aspecto de "erizo" (Figura 2.4) [122].

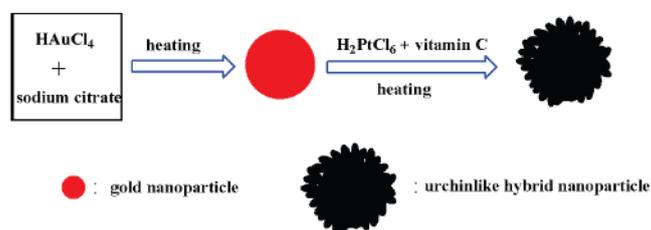


Figura 2.4: Procedimiento para la preparación de nanopartículas de Au@Pt a partir de soluciones coloidales

Una vez obtenida la solución coloidal de Au@Pt por un método similar al anterior, N. Kristian y X. Wang optaron por utilizar como soporte carbón Vulcan XC-72 para preparar el electrodo con el fin de analizar su actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de metanol [26]. Para ello se mezcla el carbón con la solución y se deja con agitación durante un día. Luego se filtra, se enjuaga y el precipitado resultante se seca durante 12 hs. a 70°C en vacío.

Un trabajo reciente describe la obtención de partículas Au(core) - Pt(shell) sobre nanotubos de carbono modificados con sílice y su aplicación como electrocatalizador para la orr [123]. El proceso implica muchos pasos, como puede observarse en la Figura 2.5, los que pueden resumirse como sigue. Se parte de nanotubos de carbono (CNT), los que en primer lugar son dispersados en una solución de polivinilpirrolidona (PVP) en etanol. Luego se agrega una

solución acuosa de amoníaco y a continuación una solución de tetraetoxisilano (TEOS). De esta forma se obtienen los nanotubos de carbono recubiertos con una película de sílice. Estos se sometieron luego a una funcionalización con aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). El producto resultante fue centrifugado y lavado varias veces con etanol y con agua. A continuación se mezclaron con la solución coloidal de oro obtenida por el método de citrato. Después de centrifugar y lavar, se redispersaron en agua las nanopartículas de oro soportadas sobre los nanotubos.

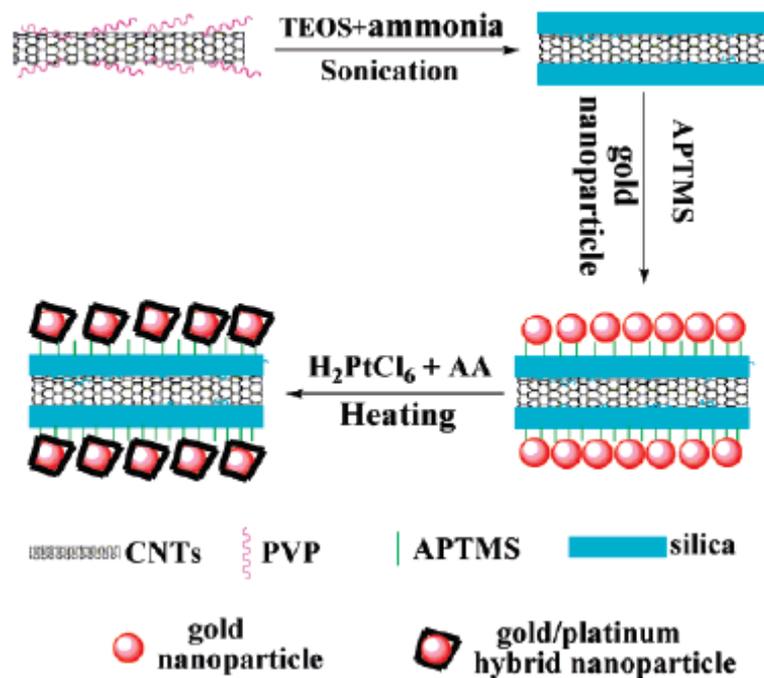


Figura 2.5: Procedimiento para la preparación de nanopartículas de Au@Pt sobre nanotubos de carbono

Finalmente, se agrega en caliente la solución precursora de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> y ácido ascórbico (AA) como agente reductor. Después de nuevas centrifugaciones y lavados, se arriba finalmente a la obtención de una solución acuosa de GP-CSCN (gold/platinum-core/shell carbon nanotubes). Para preparar el electrodo, se depositan gotas de esta solución

sobre carbón vítreo, se deja secar y luego se agregan gotas de una solución de Nafion y se deja secar.

La conclusión que se obtiene del análisis de la bibliografía es que, por un lado, existe una activa investigación en el área de preparación de nanopartículas de oro y de oro recubierto con platino, orientadas a diversas aplicaciones. En el caso particular de la aplicación en electrocatálisis, la necesidad de que las mismas estén soportadas sobre un sustrato conductor le agrega una dificultad adicional. En general se observan muchos trabajos, con leves cambios en la aplicación de determinadas técnicas experimentales de preparación, consistentes en una serie de etapas (muchas) con un alto contenido empírico. Por otro lado, en general se aplican sofisticadas técnicas de caracterización de los materiales obtenidos, pero con un menor desarrollo de la evaluación de los mismos para la aplicación propuesta. Tanto las determinaciones cinéticas como la interpretación mecanística de los resultados obtenidos en general carecen de la rigurosidad necesaria para poder sacar conclusiones acerca de su actividad electrocatalítica, así como efectuar comparaciones.

# Capítulo 3

Bases para el  
estudio cinético  
de la hor



### 3. BASES PARA EL ESTUDIO CINÉTICO DE LA *hor*

#### 3.1. Consideraciones previas acerca del estudio cinético de la HER

El estudio de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) ha sido realizado dentro de un contexto de numerosas aproximaciones, las que han limitado el avance en la comprensión de los aspectos mecanísticos y su vinculación con la naturaleza del material electrodo. En este sentido, es muy común observar discusiones o análisis de resultados de las denominadas densidades de corriente de intercambio ( $j_0$ ) que tratan de establecer la relación entre este parámetro y la naturaleza del electrocatalizador usado. Un ejemplo bien conocido es la denominada "Curva Volcán", donde se intenta vincular la actividad electrocatalítica del material electrodo con la energía libre de adsorción estándar del hidrógeno ( $H_{ad}$ ), intermediario de la reacción [124-130].

Para comprender la afirmación precedente se debe tener en cuenta que está muy generalizada la idea de que la HER cuando se manifiesta en dirección catódica (*her*) es una reacción activada y contrariamente cuando lo hace en dirección anódica (*hor*) se la considera operando bajo control difusional puro. Esta es la razón por la cual casi todos los estudios orientados a la obtención de los parámetros cinéticos de la HER fueron obtenidos a partir de la *her*, lo que implica que los parámetros evaluados en estos estudios se asienten en un cúmulo de aproximaciones (cinéticas, etc.) y por lo tanto difícilmente pueden reflejar la propiedad que intentan describir. Estos conceptos se desarrollan más precisamente a continuación.

## 3.2. Caracterización cinética de la HER

### 3.2.1. Parámetros cinéticos experimentales

La caracterización de las reacciones electroquímicas ha sido realizada históricamente bajo la hipótesis de que a potenciales apartados del equilibrio la dependencia del logaritmo de la densidad de corriente con el sobrepotencial es lineal. Esta variación lineal fue observada experimentalmente por primera vez por Tafel [131]:

$$\eta = a + b \log j \quad (3.1)$$

donde la densidad de corriente  $j$  es igual a la corriente dividida por el área electroactiva del electrodo ( $A_a$ ). La ecuación (3.1) permite generar los parámetros que históricamente se utilizaron para describir la cinética de la reacción electródica y que en esta tesis se denominarán parámetros cinéticos experimentales. Éstos son la densidad de corriente de intercambio  $j_0$  y la pendiente de Tafel  $b$ . La densidad de corriente de intercambio se define a partir del valor obtenido por extrapolación de la dependencia experimental  $\log(j(\eta))$  cuando  $\eta \rightarrow 0$ . De la ecuación (3.1) resulta:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \log j = -\frac{a}{b} = \log j_0 \quad (3.2)$$

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \log j} \quad (3.3)$$

Desarrollos posteriores dieron lugar a la denominada ecuación de Butler-Volmer [132, 133], cuya dependencia  $j(\eta)$  para una reacción sin limitaciones de transporte de masa puede expresarse como:

$$j = j_o \left( e^{\frac{n \alpha F \eta}{RT}} - e^{-\frac{-n(1-\alpha)F\eta}{RT}} \right) \quad (3.4)$$

donde  $\alpha$  es el factor de simetría y  $n$  el número de electrones intercambiados.

Esta ecuación permite justificar las expresiones dadas en (3.2) y (3.3) para  $|\eta| \gg 0$ .

$$j(\eta \gg 0) = j_o e^{\frac{n \alpha F \eta}{RT}} \quad (3.5)$$

de donde surge la pendiente de Tafel definida como:

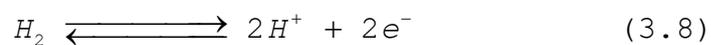
$$b = \frac{2.3026 RT}{n \alpha F} \quad (3.6)$$

La ecuación (3.4) permite obtener otra alternativa para acceder a la evaluación de  $j_o$ . Analizando la dependencia lineal de la ecuación (3.4) alrededor del equilibrio se concluye que:

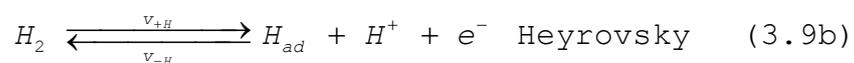
$$j = j_o \frac{n F}{RT} \eta \quad (3.7)$$

Las ecuaciones (3.2-3.7) fueron utilizadas para evaluar los parámetros cinéticos  $j_o$  y  $b$  para la HER sobre los más diversos materiales de electrodo.

Para aplicar estas expresiones en la interpretación de la reacción del electrodo de hidrógeno:



se consideró clásicamente el mecanismo de Volmer - Heyrovsky:



o bien el de Volmer - Tafel:



Estos mecanismos permiten interpretar comportamientos experimentales pseudolineales de la dependencia  $\log j$  vs.  $\eta$ . Sin embargo, las aproximaciones y simplificaciones realizadas para justificar dicha dependencia difícilmente se aproximen a la realidad experimental. Las diferentes expresiones aproximadas de los parámetros experimentales  $b$  y  $j_o$  se resumen en la Tabla 3.1 para la *her* y para la *hor* [134].

Tabla 3.1: Expresiones para los parámetros cinéticos  $b$  y  $j_o$  de la HER.

RUTA	Etapa limitante	$\theta(\eta)$	<i>her</i>		<i>hor</i>	
			$b$	$j_o$	$b$	$j_o$
Volmer-Heyrovsky	Volmer	$\cong 0$	$\frac{2,3026 RT}{\alpha_v F}$	$2 j_v^o$	$\frac{2,3026 RT}{(1 + \alpha_v) F}$	$2 j_v^o$
		$\cong 1$	$\frac{2,3026 RT}{(1 - \alpha_v) F}$	$2 j_v^o$	$\frac{2,3026 RT}{\alpha_v F}$	$2 j_v^o$
	Heyrovsky	$\cong 0$	$\frac{2,3026 RT}{(2 - \alpha_H) F}$	$2 j_H^o$	$\frac{2,3026 RT}{\alpha_H F}$	$2 j_H^o$
		$\cong 1$	$\frac{2,3026 RT}{(1 - \alpha_H) F}$	$2 j_H^o$	$\frac{2,3026 RT}{(1 - \alpha_H) F}$	$2 j_H^o$
Volmer-Tafel	Volmer	$\theta^e$	$\frac{2,3026 RT}{(1 - \alpha_v) F}$	$j_v^o$	$\frac{2,3026 RT}{\alpha_v F}$	$j_v^o$
	Tafel	$\cong 0$	$\frac{2,3026 RT}{2F}$	$2Fv_T^e$	$-\infty$	$2Fv_T^e$
		$\cong 1$	$-\infty$	$2Fv_T^e$	$\frac{2,3026 RT}{2F}$	$2Fv_T^e$

Cuando se intentó evaluar los parámetros cinéticos experimentales a partir de la *hor* se implementó el método de Levich-Koutecky. De este modo se buscó acceder a la dependencia activada de  $j(\eta)$  [40, 135]. Este método considera una dependencia lineal entre la recíproca de la densidad de corriente experimental ( $j^{exp}$ ) y la recíproca de la densidad de corriente límite difusional ( $j_L$ ), a  $\eta = \text{cte}$ :

$$\frac{1}{j^{exp}(\eta, \delta)} = \frac{1}{j^{act}(\eta)} + \frac{1}{j_L(\delta)} \quad (3.10)$$

donde  $j_L$  está definido por unidad de área de flujo difusional, usualmente denominada área geométrica ( $A_g$ ). El valor de  $j_L$  está determinado por el espesor de la capa límite difusional ( $\delta$ ), la que se puede modificar a través del uso de un electrodo de disco rotante, variando la velocidad de rotación ( $\omega$ ), o bien recurriendo a microelectrodos, variando el radio del mismo.

La ecuación (3.10) ha sido utilizada para interpretar resultados de estudios de la *hor* realizados mediante un electrodo de disco rotante [43, 136-138], partiendo de la base que en este caso se cumple [139]:

$$j_L = B \omega^{1/2} \quad (3.11)$$

donde B es la constante de Levich, la que depende de la concentración y del coeficiente de difusión del hidrógeno molecular y de la viscosidad cinemática de la solución electrolítica. De este modo, aplicando la ecuación (3.10) para un dado sobrepotencial ( $\eta_i = \text{cte}$ ) se obtiene la densidad de corriente activada [ $j^{act}(\eta_i)$ ] y luego a partir de la dependencia  $j^{act}(\eta)$  se evalúan los parámetros cinéticos experimentales en la forma usual.

### 3.2.2. Parámetros cinéticos elementales

Las dependencias mostradas en la Tabla 3.1 permiten interpretar  $j_0$  para casos extremos. Sin embargo, las aproximaciones y consideraciones realizadas están lejos de la realidad experimental. Así por ejemplo, se consideró que la *hor* sólo se verifica a través de una de las rutas (V-H o V-T). A su vez para cada una de ellas se consideró a una de las etapas elementales en equilibrio y a la restante como la etapa determinante de la velocidad de reacción. Estas aproximaciones implican que el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido ( $\theta$ ) resulte independiente del potencial, siendo nulo o bien unitario.

Recientemente, estudios cinéticos más rigurosos permitieron establecer la dependencia de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, describiendo con una única expresión tanto la dirección catódica (*her*) como la anódica (*hor*) [37, 38, 45, 140-142]. Para ello se recurrió a la descripción de la HER mediante el mecanismo de Volmer - Heryrovsky - Tafel, o sea la ocurrencia simultánea de las tres etapas elementales de reacción (3.9a), (3.9b) y (3.9c).

La ocurrencia simultánea de dichas etapas elementales en estado estacionario impone la siguiente condición entre las velocidades de cada etapa elemental ( $v_i$ ,  $i = V, H, T$ ) y la velocidad de reacción neta ( $V$ ):

$$2V = (v_V + v_H) = 2(v_H + v_T) = 2(v_V - v_T) \quad (3.12)$$

donde cada una de las  $v_i$  está definida como  $v_i = v_{+i} - v_{-i}$ , siendo  $v_{+i}$  y  $v_{-i}$  las velocidades en el sentido directo e inverso respectivamente. Para resolver (3.12) y obtener la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial se debe tener en cuenta que:

$$2F V = j \quad (3.13)$$

y que cada una de las velocidades de las etapas elementales requiere describir el proceso de adsorción del intermediario de reacción  $H_{ad}$ . Este fue desarrollado en base a un comportamiento tipo Langmuir [37, 141] o tipo Frumkin [140, 142]. Las siguientes expresiones, desarrolladas en dichos trabajos, describen las  $v_i$ :

$$v_V = v_V^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_V f \eta} - v_V^e \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad (3.14a)$$

$$v_H = v_H^e \frac{c_{H_2}^s}{c_{H_2}^e} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} - v_H^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad (3.14b)$$

$$v_T = v_T^e \frac{c_{H_2}^s}{c_{H_2}^e} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-2\lambda u(\theta-\theta^e)} - v_T^e \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{2(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \quad (3.14c)$$

siendo  $c_{H_2}$  la concentración de hidrógeno molecular,  $u$  el parámetro de adsorción de Frumkin,  $\alpha_i$  ( $i = V, H$ ) el factor de simetría de la etapa  $i$ ,  $\lambda$  el factor de simetría de adsorción y  $f = F/RT$ . El supraíndice  $e$  corresponde a la condición de equilibrio y el  $s$  a la superficie del electrodo.

Sustituyendo estas ecuaciones en (3.12) y teniendo en cuenta (3.13) se arriba a las expresiones generales que permiten describir la HER. Estas resultan de reemplazar la relación entre las concentraciones del hidrógeno molecular en términos de  $j$  y  $j_L$ , explicitando la contribución difusional de esta especie:

$$j = \frac{v_V^e \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V f \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} - \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] + v_H^e \left[ \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]} \quad (3.15a)$$

$$j = \frac{v_T^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{\rho-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right] + v_H^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H \varepsilon \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} + \frac{v_H^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H \varepsilon \eta} + \frac{v_T^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} \quad (3.15b)$$

$$j = \frac{v_V^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V \varepsilon \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta} \right] - v_T^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{\rho-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_T^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} \quad (3.15c)$$

En cuanto a la variación del cubrimiento con el sobrepotencial, se demostró que la dependencia  $\theta(\eta)$  está dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} & 2v_T^e \left[ e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - e^{\rho-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + [v_H^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} + v_V^e e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta}] \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \\ & - [v_H^e e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} + v_V^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta}] e^{u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \frac{2Fv_T^e}{j_L} [v_H^e e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} - v_V^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta}] e^{(1-2\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \\ & + \frac{2Fv_T^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left[ v_V^e e^{-2\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - v_H^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} e^{2(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \\ & + \frac{2Fv_V^e v_H^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left[ e^{-(1-\alpha_V-\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - e^{(\alpha_V+\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Como puede apreciarse, en las ecuaciones (3.15) y (3.16) aparecen las siguientes constantes: las velocidades de equilibrio de las etapas elementales  $v_i^e$  ( $i = V, H, T$ ), el cubrimiento de equilibrio  $\theta^e$ ,  $u$ ,  $\lambda$  y los  $\alpha_i$ . Este conjunto de parámetros que caracterizan la HER tanto en dirección anódica como catódica y que están determinados por la naturaleza de la interfase (medio, electrodo, etc.) se denominan parámetros cinéticos elementales. Es importante resaltar que conocidos estos se puede, a diferencia de los parámetros cinéticos experimentales, reproducir la HER en todo su dominio experimental ( $-0.4 < \eta / V < 0.6$ ).

Es primordial, a los efectos del presente trabajo de tesis, notar que estas expresiones son válidas para el caso

donde el área geométrica del electrodo es igual al área real del mismo (factor de rugosidad unitario).

### **3.2.3. Aspectos particulares de la *hor***

Como fue mencionado previamente, el análisis cinético de la HER se realiza usualmente bajo la presunción de que se verifica a través de una única ruta. La aparición de un cambio en la pendiente de Tafel se asocia al cambio en la etapa determinante de la velocidad de reacción (Tabla 3.1). Los estudios realizados en nuestro laboratorio mostraron que en realidad el criterio antes mencionado no es correcto y la ocurrencia simultánea de ambas rutas es posible. Así por ejemplo se demostró que en el caso de la *hor* sobre platino a bajos sobrepotenciales prevalece la ruta de Volmer - Tafel. Sin embargo, el aumento del sobrepotencial conduce al crecimiento de la velocidad de la ruta de Volmer - Heyrovsky, la cual termina determinando el comportamiento de la reacción a altos sobrepotenciales [37, 38, 45], en desmedro de la contribución de la ruta de Volmer-Tafel, la cual finalmente se anula.

## **3.3. Análisis de la dependencia $j(\eta)$ sobre arreglos de micro/nano electrodos**

### **3.3.1. Aspectos básicos**

Debido a que la reacción de oxidación de hidrógeno presenta una elevada contribución difusional, para la obtención de sus parámetros cinéticos elementales se requiere de procedimientos especiales. En este sentido, se

debe hacer notar que el medio más usual está basado en la aplicación del método de Levich - Koutecky (L-K) [39]. Sin embargo, fue demostrado [37, 38] que el mismo no es válido para obtener la dependencia activada de la *hor*, a pesar de que la misma exhibe una dependencia experimental lineal con la inversa del espesor de la película difusional. La razón de ello es que la dependencia L-K es rigurosamente aplicable cuando no hay intermediarios de reacción adsorbidos, el que obviamente no es el caso de la HER. Por otra parte, el método cinético riguroso permite mostrar algunas conductas impensadas desde la perspectiva clásica, como por ejemplo que se anule el cubrimiento superficial del intermediario de reacción sin que se anule la presión parcial de H<sub>2</sub> en la interfase de reacción [37, 38]. Ello se debe a que la etapa de Tafel alcanza su máxima velocidad (velocidad límite cinética) siendo la contribución de la etapa de Heyrovsky muy pequeña aunque ésta, a diferencia de la de Tafel, crecerá con el aumento del sobrepotencial.

Es de hacer notar que en el caso en que la cinética de la etapa de Heyrovsky fuese lenta a bajos sobrepotenciales es posible observar una meseta en la dependencia  $j(\eta, \delta)$ , la cual vuelve a aumentar con el incremento del sobrepotencial. Esta corriente límite, como se mencionó anteriormente, tiene orígenes cinéticos aunque se demostró que depende del espesor de la película difusional de forma similar a la corriente límite difusional, lo cual da lugar a errores de interpretación asignándose equivocadamente carácter difusional a la meseta. Por otra parte, con el incremento de la velocidad de la etapa de Heyrovsky al aumentar el sobrepotencial, se produce una reducción mayor de la concentración superficial de H<sub>2</sub>, lo cual se refleja en una disminución de la velocidad de la etapa de Tafel, que se hace cero al momento en que se alcanza la densidad

de corriente límite difusional, produciéndose la *hor* exclusivamente a través de la ruta V-H [45].

La forma de visualizar nítidamente si un dado material de electrodo presenta la característica antes mencionada es elevar significativamente la densidad de corriente límite difusional, es decir reducir el espesor de la película difusional. Para ello se cuenta con dos alternativas: la primera consiste en producir un flujo de la solución paralelo a la superficie del electrodo, con lo cual el incremento de la velocidad de flujo se traducirá en un menor espesor de la película difusional y consecuentemente un incremento del gradiente de concentración en la interfase. Usualmente estas condiciones se logran mediante un electrodo de disco rotante [38, 140, 142] o un electrodo tubular de flujo [141]. La segunda opción consiste en recurrir a microelectrodos, los cuales presentan difusión radial y por lo tanto, sin necesidad de producir el desplazamiento del fluido se logra un estado estacionario de difusión con densidades de corriente límites significativamente mayores al caso anterior [45]. La reducción del tamaño del microelectrodo produce una disminución del espesor de la película difusional y por ende un aumento de la densidad de corriente límite difusional.

### **3.3.2. Electrodo inertes modificados con partículas activas**

Uno de los objetivos del presente trabajo de tesis es el de evaluar la actividad catalítica de electrodos formados por un sustrato con baja actividad catalítica (por ejemplo oro o carbón) que actúa como soporte de nanopartículas, monocapas o fracciones de monocapas de

otros metales que presentan elevada actividad electrocatalítica frente a la *hor*.

Este tipo de electrodos puede prepararse por electrodeposición [117], deposición espontánea [143], desplazamiento de un metal menos noble depositado a subpotenciales ( $M_{UPD}$ ) [144], reducción de precursores metálicos adsorbidos [145], etc. En cualquier caso se puede variar la fracción de superficie electródica cubierta por el electrocatalizador. En este contexto cabe preguntarse cómo evaluar la actividad electrocatalítica de este tipo de electrodos. Las razones básicas de dicho cuestionamiento son por un lado la diferente área de flujo que rige los fenómenos difusionales respecto del área de reacción y en segundo lugar cómo este hecho afecta a la densidad de corriente límite difusional.

### **3.3.2.1. Configuraciones posibles de electrodos**

Si se considera un sustrato conductor con escasa o nula actividad electrocatalítica frente a la HER y sobre el mismo se ubican nanopartículas de un material con elevada actividad electrocatalítica frente a esa reacción, un análisis cualitativo indica que se podrían tener diferentes alternativas (Figura 3.1).

Siguiendo la nomenclatura de la Figura 3.1, el caso (a) correspondería a un conductor plano inerte con micro o nanopartículas de electrocatalizador dispersos con una distancia media de separación mayor a unos cinco diámetros de partículas. En este caso, debido a la distancia de separación entre ellas, la respuesta electroquímica del sistema correspondería a microelectrodos con difusión radial [146].

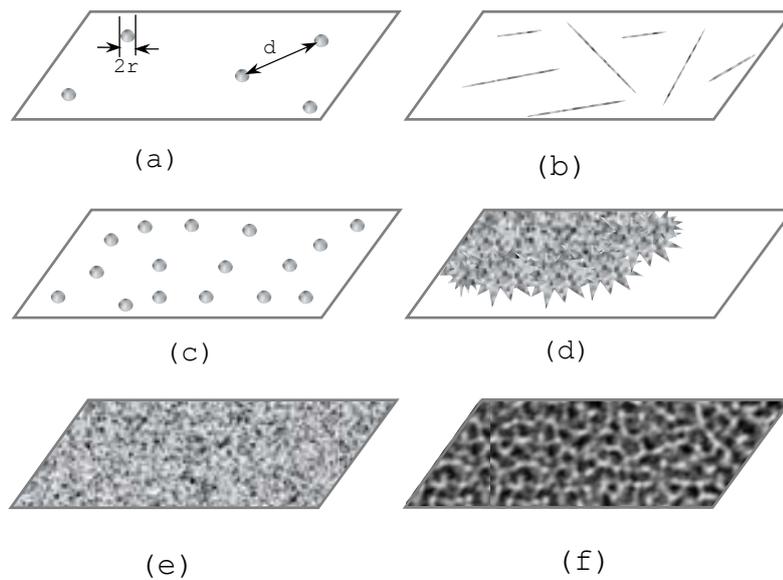


Figura 3.1: Diferentes configuraciones posibles de electrodos formados por nanopartículas metálicas soportadas sobre un sustrato conductor. (a) partículas altamente dispersas ( $d \gg r$ ); (b) alambres dispersos; (c) partículas dispersas ( $d \cong r$ ); (d) cubrimiento homogéneo parcial del sustrato; (e) liso; (f) altamente rugoso

La representación (b) corresponde a la formación de nanoalambres. En el caso (c) la distancia media entre las nano o micropartículas es menor a cinco diámetros. Como consecuencia se producirá el solapamiento de las capas difusionales, disminuyendo el flujo difusional a cada partícula en la misma medida que se incrementa la superposición. Aquí el electrodo se encuentra en una situación intermedia entre el caso (a) y el caso (e), que corresponde a una superficie plana con factor de rugosidad unitario con difusión lineal. El esquema (d) representa el caso donde parte de la superficie del sustrato inerte está cubierta por una capa lisa del catalizador, donde el proceso difusional se acerca mucho al lineal, característico del caso (e). Por último, el caso (f) corresponde a la formación de núcleos tridimensionales que definen un factor de rugosidad mayor que la unidad.

### 3.3.2.2. Electrodo rotante de nanopartículas dispersas

Como se mencionó anteriormente, estas diferentes relaciones entre áreas geométricas y reales afectan la densidad de corriente de la reacción. La razón está en el hecho de que el arribo de hidrógeno molecular al electrodo está limitado por el área geométrica de flujo y no por el área real, como ocurre con las velocidades de reacción que se verifican sobre la superficie del catalizador. Para ilustrar este hecho se analizará con mayor detalle el caso de un arreglo de nanopartículas soportadas sobre un disco rotante (Figura 3.2).

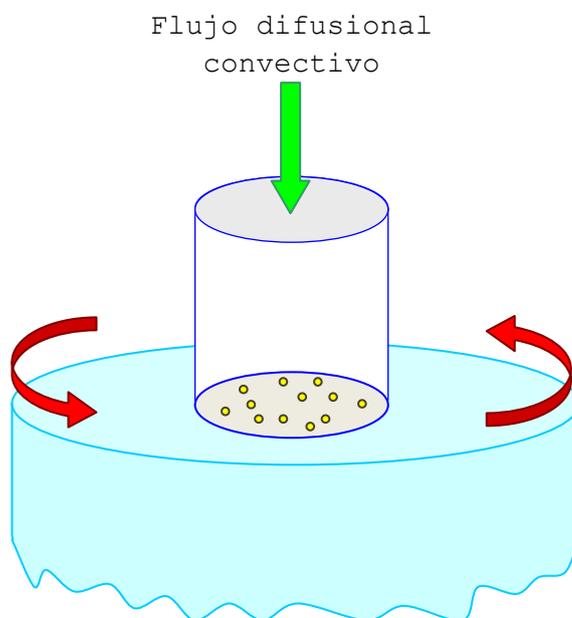


Figura 3.2: Esquema ilustrativo del tubo de corriente correspondiente al flujo de hidrógeno hacia un arreglo de nanopartículas en un electrodo de disco rotante.

Se puede apreciar que la rotación del electrodo generará una capa difusional de origen convectivo, donde las líneas de corriente serán perpendiculares a la superficie y paralelas entre sí. El flujo de hidrógeno molecular estará regido por el gradiente de concentración, el que está determinado por la velocidad de rotación del electrodo ( $\omega$ ). Por otra parte cuando se acercan a la

superficie electródica, las líneas de corriente convergen sobre las partes activas (microelectrodos) presentando en este caso difusión radial, la que está determinada básicamente por el radio de la partícula. En este contexto cabe preguntarse cuál es el efecto de la distancia entre las partículas.

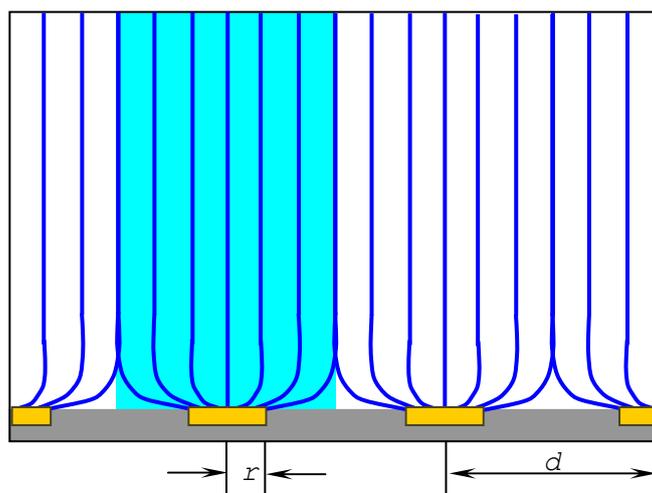


Figura 3.3: Representación esquemática de las líneas de corriente del flujo de hidrógeno desde la solución hasta los microelectrodos. La región sombreada representa el tubo de corriente correspondiente al microelectrodo  $i$

Para una mejor comprensión del problema se representan en la Figura 3.3 las líneas de corriente correspondientes al flujo del hidrógeno molecular hacia un electrodo plano constituido por microelectrodos de radio  $r$  separados entre sí una distancia  $d$ . Sobre estos microelectrodos se produce la reacción de oxidación de hidrógeno en estado estacionario. Se considera que el espacio interelectródico no es activo frente a la *hor*. Para valorar este hecho se extrajo de la Figura 3.3 un tubo de corriente correspondiente a un microelectrodo, el cual se muestra en la Figura 3.4.

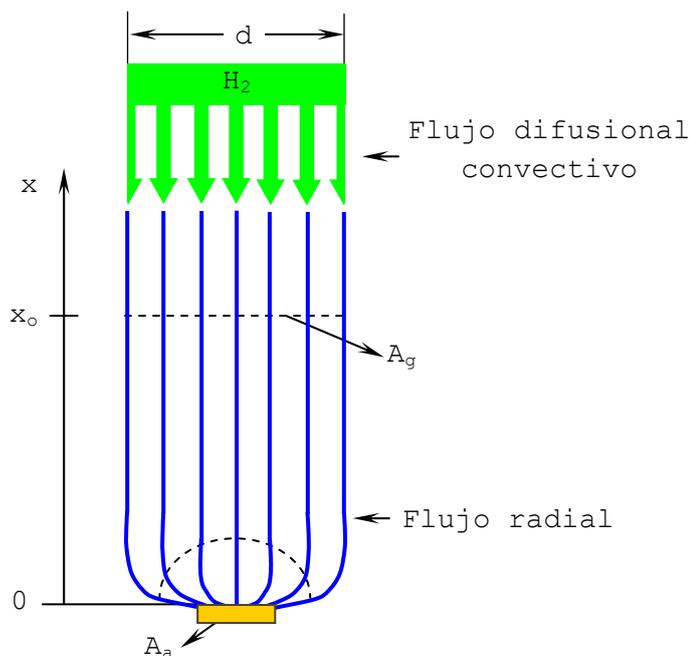


Figura 3.4: Representación detallada del tubo de corriente correspondiente al microelectrodo genérico *i*.

En la Figura 3.4 puede apreciarse claramente que en la medida que crece la distancia interelectródica, la cual es igual al ancho del tubo de corriente, el flujo radial se desarrolla cada vez más completamente aproximándose al comportamiento característico de un microelectrodo. La variable que se requiere describir para resolver las ecuaciones (3.15a-3.16) es la densidad de corriente límite difusional del tubo de corriente, la cual deberá reflejar la contribución convectiva y la radial. Por lo tanto cabe esperar una dependencia de la corriente límite difusional del tipo  $I_L(\omega, r, d)$ , debiéndose verificar que se cumplen las siguientes condiciones límites:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \left. \frac{I_L}{A_a} \right)_{\omega} \propto \frac{1}{r} \quad (3.17)$$

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{I_L}{A_g} \propto \omega^{1/2} \quad (3.18)$$

### 3.3.2.3. Descripción analítica de $j_L$

La dependencia analítica para  $j_L(\omega, r, d)$  puede desarrollarse siguiendo el formalismo propuesto por C.P. Andrieux y J. M. Saveant [147], quienes describieron el proceso de transferencia de masa hacia un arreglo de microelectrodos rotantes mediante un modelo aproximado que contempla dos capas difusionales (una convectiva lineal y otra radial), como se esquematiza en la Figura 3.5.

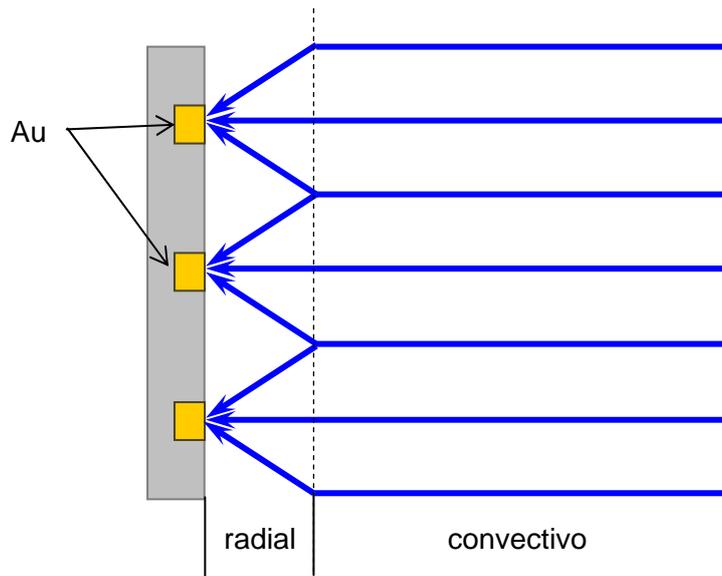


Figura 3.5: Esquema simplificado utilizado por C.P. Andrieux y J. M. Saveant [147]

Para un modelo de dos capas se demostró que la densidad de corriente límite está dado por [148]:

$$\frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_L^{rad}} + \frac{1}{j_L^{conv}} \quad (3.19)$$

Es decir que la inversa de la densidad de corriente límite resulta de la suma de las inversas de las corrientes límites de cada capa difusional. Es importante hacer notar que todas las densidades de corriente están referidas al área geométrica de flujo  $A_g$ .

La corriente límite difusional hacia un microelectrodo de disco puede expresarse como [39]:

$$I_L^{rad} = 8FC_{H_2}^o D_{H_2} r \quad (3.20)$$

La ecuación (3.20) usualmente se expresa en términos del área activa y conduce a  $j_L \propto r^{-1}$  (ecuación (1.3)). Sin embargo, en este caso se requiere la densidad de corriente referida al área geométrica. Para su evaluación se considera el tubo de corriente ilustrado en la Figura 3.3 y una distribución regular de discos de radio  $r$  como la que se muestra en la Figura 3.6.

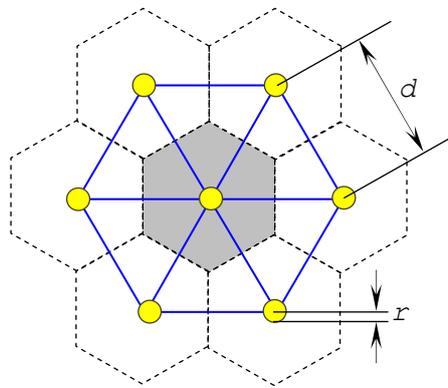


Figura 3.6: Vista superior de un arreglo de microelectrodos. Parte sombreada: proyección de la sección del tubo de corriente correspondiente al microelectrodo  $i$

Teniendo en cuenta que las líneas de corriente ocupan la totalidad del volumen del electrolito, los tubos de corriente correspondientes a cada microelectrodo deberán ser hexagonales. Considerando el tubo de corriente sombreado, se puede evaluar el área geométrica  $A_{g_i}$  como seis veces la tercera parte del área de un triángulo equilátero de lado  $d$ :

$$A_{g_i} = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2 \quad (3.21)$$

Consecuentemente, la densidad de corriente límite radial expresada en términos del área geométrica resulta de dividir la ecuación (3.20) por la ecuación (3.21):

$$\frac{I_L^{rad}}{A_{g_i}} = j_L^{rad} = \frac{16 F C_{H_2}^o D_{H_2} r}{\sqrt{3} d^2} \quad (3.22)$$

La ecuación (3.22) puede escribirse como:

$$j_L^{rad} = A \frac{r}{d^2} \quad (3.23)$$

Por otra parte, siguiendo las propuesta de C.P. Andriex y J. M. Saveant [147], la densidad de corriente límite convectiva queda expresada por la ecuación de Levich (ecuación 3.11):

$$j_L^{conv} = B \omega^{1/2} \quad (3.11)$$

Consecuentemente, reemplazando las ecuaciones (3.23) y (3.11) en la ecuación (3.19) resulta:

$$\frac{1}{j_L(\omega, r, d)} = \frac{d^2}{A r} + \frac{1}{B \omega^{1/2}} \quad (3.24)$$

La expresión final buscada para  $j_L(\omega, r, d)$  resulta:

$$j_L(\omega, r, d) = \frac{A B \omega^{1/2} r}{A r + B d^2 \omega^{1/2}} \quad (3.25)$$

Para evaluar la autoconsistencia de la ecuación (3.25) se verificarán los límites establecidos en las ecuaciones (3.17) y (3.18). En el primer caso se debe tener en cuenta que la ecuación (3.25) está referida al área geométrica y la ecuación (3.17) al área activa:

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \left( \frac{I_L}{A_a} \right)_{\omega} = \lim_{d \rightarrow \infty} j_L(\omega, r, d) \frac{A_g}{A_a} = \lim_{d \rightarrow \infty} \left[ \frac{A B \omega^{1/2} r}{A r + B d^2 \omega^{1/2}} \frac{\sqrt{3}/2 d^2}{\pi r^2} \right] \quad (3.26)$$

que permite verificar la condición dada en la ecuación (3.17). Por otra parte, tomando límite para  $d \rightarrow 0$  a la ecuación (3.25) se obtiene la ecuación (3.18).

### 3.3.2.4. Contribución convectiva y radial en la ecuación (3.25)

Se analizará a continuación la influencia de las contribuciones convectiva y radial sobre la densidad de corriente límite difusional en base a la ecuación (3.25) para diferentes valores de las variables  $r$  y  $d$ .

El valor de la constante  $B$  se adoptará de resultados obtenidos en el laboratorio sobre electrodos lisos (factor de rugosidad cercano a la unidad),  $B = 6.88 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  [38].

La constante  $A$  se estimará a partir de la ecuación (3.22), aunque es razonable pensar que dicha constante es en realidad función de la velocidad de rotación. Para ello se utilizarán los valores  $C_{H_2}^o = 7 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$  y  $D_{H_2} = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [149], siendo además  $F = 96484.6 \text{ A s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ :

$$A = 9.24 \times 96484.6 \text{ A s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 7 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3} \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ = 6.24 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-1}$$

Reemplazando  $A$  y  $B$  en la ecuación (3.25) se tiene:

$$j_L(\omega, r, d) = \frac{4.3 \times 10^{-9} \omega^{1/2} r}{6.24 \times 10^{-5} r + 6.88 \times 10^{-5} d^2 \omega^{1/2}} \quad (3.27)$$

donde  $r$  y  $d$  se expresan en cm.

Para ilustrar la dependencia dada en la ecuación (3.27), se evaluó  $j_L$  para  $r = 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $\omega = 900$  y  $8100 \text{ rpm}$  y la distancia interpartícula variando en el rango  $0 \leq d/r \leq 100$ . Los resultados se muestran en la Tabla 3.2 y también se ilustran en la Figura 3.7.

Tabla 3.2: Valores de la densidad de corriente límite difusional evaluada mediante la ecuación (3.27), que tiene en cuenta las contribuciones convectiva y radial, en función de la distancia interpartícula y la velocidad de rotación, para un radio de partícula de  $10^{-5}$  cm.

$d / \text{cm}$	$d / r$	$j_L / \text{A cm}^{-2}$	
		$\omega = 900 \text{ rpm}$	$\omega = 8100 \text{ rpm}$
0.00003	3	0.00206	0.00615
0.00005	5	0.00205	0.00605
0.00008	8	0.00202	0.00583
0.0001	10	0.002	0.00564
0.0002	20	0.00183	0.00444
0.0004	40	0.00135	0.0024
0.0006	60	0.000944	0.00136
0.0008	80	0.000663	0.000844
0.001	100	0.00048	0.000568

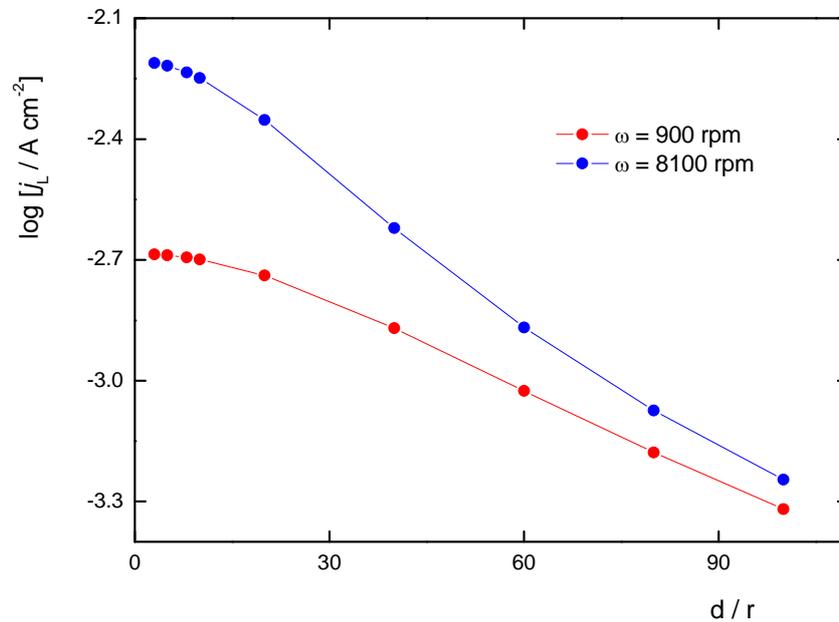


Figura 3.7: Dependencia teórica del logaritmo de la densidad de corriente límite difusional con la relación entre la distancia interpartícula y el radio. Calculado para partículas de 100 nm.

Puede observarse que para  $d/r < 10$ ,  $j_L$  es prácticamente invariante e igual al valor correspondiente al electrodo liso. Esto equivale a decir que para estos casos la difusión convectiva prevalece sobre la radial.

### **3.3.2.5. Análisis de la ecuación (3.25)**

La ecuación (3.25) fue originalmente deducida por C.P. Andriex y J. M. Saveant [147] para interpretar el fenómeno de transferencia de masa de una película porosa rotante, inmersa en una solución electrolítica. La aplicación al presente caso es directa, ya que los poros pueden ser reemplazados por las nanopartículas dispersas donde al igual que los poros confluyen las líneas de corriente. Se debe tener presente que ésta es una aproximación para la descripción de la densidad de corriente límite difusional. Consecuentemente el parámetro  $A$  utilizado en la ecuación (3.25) no sería rigurosamente una constante. En base a estudios realizados sobre sistemas más sencillos, como el de un electrodo desplazado rotante [150, 151], se debería esperar una dependencia con  $\omega$ , la cual es aún desconocida. Sin embargo, puede recurrirse a la ecuación (3.25) evaluando experimentalmente  $A$  manteniendo  $\omega$  constante, como se ilustrará en el Capítulo 5.

## **3.4. Evaluación de parámetros cinéticos**

Como ya fue mencionado, la evaluación de los parámetros cinéticos de la *hor* es un problema complejo, ya que la dependencia experimental de la corriente con el sobrepotencial está limitada por la transferencia del hidrógeno molecular desde el seno de la solución hasta la

interfase. Obviamente que, si este proceso tuviera resistencia nula, las corrientes serían significativamente más elevadas y la respuesta sería puramente activada.

La forma usualmente adoptada ha sido la de correlacionar la dependencia experimental con las expresiones dadas previamente (ítem 3.2.2.). Sin embargo, existen dos problemas que no han sido planteados y obviamente resueltos hasta el presente y que dan lugar a errores de interpretación acerca de la actividad de los electrocatalizadores. Uno de los problemas radica en que a diferencia de los análisis preexistentes, el área de reacción difiere del área geométrica y por lo tanto el uso de expresiones del tipo de las descritas previamente no es válido. El otro problema radica en la correcta caracterización de la densidad de corriente límite difusional requerida en las ecuaciones (3.15-3.16).

### **3.4.1. Caracterización de áreas activas y de flujo**

En este punto se hace necesario establecer una definición general que permita caracterizar la relación entre el área geométrica o proyectada del electrodo ( $A_g$ ), que corresponde al área de flujo del reactivo hidrógeno molecular y el área electroactiva del electrodo ( $A_a$ ), es decir los sitios donde se verifica la reacción. En principio, la relación  $A_a/A_g$  es conocida como factor de rugosidad, aunque este concepto tiene sentido cuando  $A_a \geq A_g$ , lo cual no se corresponde con los casos (a-d) de la Figura 3.1. Por otra parte, es usual para los casos (a-c) recurrir al concepto de fracción de área activa o sea la fracción de la superficie del electrodo que presenta actividad electrocatalítica. En este contexto, se define la

relación entre el área activa y el área geométrica como el factor de área activa ( $f_{aa}$ ).

$$f_{aa} = \frac{A_a}{A_g} \quad (3.28)$$

donde se cumple que  $0 \leq f_{aa} \leq \infty$ .

Como se mencionó previamente, las expresiones conocidas hasta el presente corresponden exclusivamente al caso en que  $f_{aa} = 1$ . Para avanzar en el desarrollo de las expresiones necesarias para  $f_{aa} \neq 1$ , se establecerán algunas hipótesis básicas inherentes a fenómenos de difusión sobre un electrodo de disco rotante con las características descritas en la Figura 3.1. En primer lugar, la aplicabilidad de las expresiones que caracterizan la densidad de corriente límite difusional convectiva está regida por la existencia de un flujo laminar. Para tal fin se debe suponer que la naturaleza de las nanopartículas soportadas sobre el disco conductor no activo no afectan el flujo laminar. En este sentido, es importante resaltar que las condiciones de flujo laminar se desarrollan perfectamente en un disco pulido (por ejemplo con polvo de alúmina de 1  $\mu\text{m}$ ). Esto equivale a decir que rugosidades superficiales del orden del micrón no afectan la fluidodinámica en la interfase electrodo-solución. Consecuentemente, en el dominio de trabajo que involucre electrodos rotantes con nanopartículas o agrupamientos de nanopartículas con rugosidades superficiales como las mencionadas, se tendrá un comportamiento acorde a la ecuación (3.25). Es de hacer notar que electrodos con factores de rugosidad elevados no satisfacen esta ecuación.

Finalmente puede establecerse una relación entre el factor  $f_{aa}$  y los parámetros que caracterizan el arreglo de nanopartículas, descritos en la Figura 3.6. Reemplazando las expresiones de  $A_{gi}$  y  $A_{ai}$  en la ecuación (3.28) resulta:

$$f_{aa} = \frac{A_{a_i}}{A_{g_i}} = \frac{2\pi r^2}{\sqrt{3} d^2} = 3.63 \frac{r^2}{d^2} \quad (3.29)$$

con lo cual puede establecerse una relación del tipo  $d = d(f_{aa}, r)$ :

$$d = 1.90 \frac{r}{\sqrt{f_{aa}}} \quad (3.30)$$

la que permite evaluar  $d$ , conocido el radio de la partícula y el factor de área activa.

### 3.4.2. Deducción de expresiones cinéticas para electrodos con arreglos de nanopartículas

En la deducción rigurosa original de las expresiones cinéticas para la HER [37] se aceptó implícitamente que  $f_{aa} = 1$  y fue utilizada reiteradamente para el estudio cinético de la reacción sobre electrodos lisos [38, 45, 140-142]. En este contexto, se considera adecuado recurrir al trabajo original e introducir las modificaciones inherentes al hecho de que  $f_{aa} \neq 1$ , de modo de generar las expresiones cinéticas necesarias para analizar dichos casos. Las ecuaciones (3.14a-c) reflejan la velocidad de reacción referida al área activa del electrodo. Por otra parte, la relación  $C_{H_2}^s / C_{H_2}^e$  se describió a través del modelo de la película difusional de Nernst, la cual está referida al área geométrica. La correspondiente expresión puede escribirse como:

$$\frac{C_{H_2}^s(\eta)}{C_{H_2}^e} = \left( 1 - \frac{I(\eta)}{I_L} \right) \quad (3.31)$$

Multiplicando y dividiendo la corriente  $I(\eta)$  por  $A_a$  y la corriente  $I_L$  por  $A_g$  se tiene:

$$\frac{C_{H_2}^S(\eta)}{C_{H_2}^e} = \left( 1 - \frac{\frac{I(\eta) A_a}{A_a A_g}}{\frac{I_L}{A_g}} \right) \quad (3.32)$$

donde la relación  $I(\eta)/A_a$  representa la densidad de corriente referida al área activa, cuya dependencia con el sobrepotencial, etc. se describe mediante las ecuaciones (3.15a-c) para el caso en que  $f_{aa} = 1$ . Como se mencionó previamente, la densidad de corriente límite difusional está dada por  $j_L = I_L/A_g$ , por lo que con la ecuación (3.28) en la ecuación (3.32) se puede escribir:

$$\frac{C_{H_2}^S(\eta)}{C_{H_2}^e} = \left( 1 - f_{aa} \frac{j(\eta)}{j_L} \right) \quad (3.33)$$

Es extremadamente importante hacer notar que  $j_L$  está dado por la ecuación (3.19), por lo que deberá ser utilizada en todas las expresiones que se desarrollen para electrodos con arreglo de nanopartículas. Sustituyendo (3.33) en (3.14b-c) se obtienen las expresiones generales para la descripción de  $j(\eta)$  para  $f_{aa}$  mayor, menor o igual a 1:

$$j = \frac{v_V^e \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1 - \alpha_V) \eta} \right] + v_H^e \left[ \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha_H \eta} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1 - \alpha_H) \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{F} + \frac{f_{aa} v_H^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H \eta} \right]} \quad (3.34a)$$

$$j = \frac{v_T^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2 - \lambda) u(\theta - \theta^e)} \right] + v_H^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1 - \alpha_H) \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{2F} + \frac{f_{aa} v_H^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H \eta} + \frac{f_{aa} v_T^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (3.34b)$$

$$j = \frac{v_V^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V \varepsilon \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{-\alpha_V \varepsilon \eta} \right] - v_T^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{2 - \lambda u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{2F} - \frac{f_{aa} v_T^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (3.34c)$$

Nótese que las ecuaciones (3.34a-c) son similares a las (3.15a-c) salvo que aparece el factor  $f_{aa}$  multiplicando a la recíproca de la densidad de corriente límite difusional. Del mismo modo, la expresión necesaria para obtener  $\theta(\eta)$  a partir de las ecuaciones (3.34a-c) resulta:

$$\begin{aligned} & 2v_T^e \left[ e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - e^{2 - \lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + [v_H^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} + v_V^e e^{-\alpha_V \varepsilon \eta}] \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \\ & - [v_H^e e^{-\alpha_H \varepsilon \eta} + v_V^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta}] e^{u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \frac{2f_{aa} F v_T^e}{j_L} [v_H^e e^{-\alpha_H \varepsilon \eta} - v_V^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta}] e^{(1 - 2\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \\ & + \frac{2f_{aa} F v_T^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \left[ v_V^e e^{-2\lambda u(\theta - \theta^e)} e^{-\alpha_V \varepsilon \eta} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - v_H^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} e^{2(1 - \lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \\ & + \frac{2f_{aa} F v_V^e v_H^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \left[ e^{-\alpha_V \varepsilon \eta} e^{-\alpha_H \varepsilon \eta} e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) - e^{(\alpha_V + \alpha_H) \varepsilon \eta} e^{(1 - \lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

De este modo, a partir de las ecuaciones (3.34) y (3.35) se pueden evaluar los parámetros cinéticos elementales de la HER a partir de la dependencia experimental  $j(\eta, j_L)$  o inversamente, conocidas éstas simular la dependencia  $j(\eta, j_L)$ .

### 3.4.3. Análisis de las dependencias $j(\eta, j_L)$

Las ecuaciones (3.34) y (3.35) han sido deducidas contemplando el efecto del factor de área activa (factor que, multiplicado por el área geométrica, brinda el área activa), lo cual nunca antes había sido tenido en cuenta. Consecuentemente, resta ver de qué manera este factor afecta las conductas conocidas para  $j(\eta, j_L, f_{aa}=1)$  [152].

En primer lugar, se analizará la dependencia  $j(\eta, j_L, f_{aa} \neq 1)$  para las rutas de Volmer-Tafel y de Volmer-Heyrovsky y finalmente la ocurrencia simultánea de ambas rutas.

### 3.4.3.1. Ruta de Volmer-Tafel

Si se aplica la condición  $v_H^e = 0$  en (3.34) resultan las expresiones:

$$j = \frac{F v_V^e}{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_v f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1 - \alpha_v) f \eta} \right] \quad (3.36a)$$

$$j = \frac{v_T^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2 - \lambda)u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{2F} + \frac{f_{aa} v_T^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (3.36b)$$

y la expresión  $\theta(\eta)$  resulta ahora:

$$\begin{aligned} & 2v_T^e \left[ e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 - e^{(2 - \lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + v_V^e e^{-(1 - \alpha_v) f \eta} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) \\ & - v_V^e e^{\alpha_v f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) - \frac{2f_{aa} F v_T^e}{j_L} v_V^e e^{\alpha_v f \eta} e^{(1 - 2\lambda)u(\theta - \theta^e)} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \\ & + \frac{2f_{aa} F v_T^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) v_V^e e^{-2\lambda u(\theta - \theta^e)} e^{-(1 - \alpha_v) f \eta} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 = 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Como fue establecido anteriormente [37], la ruta V-T puede presentar la particularidad de que el cubrimiento del intermediario adsorbido se anule antes que la concentración superficial de hidrógeno molecular. En tal caso con el incremento del sobrepotencial se alcanza la condición  $\theta \rightarrow 0$ , la que reemplazada en la ecuación (3.36b) define una densidad de corriente máxima ( $j_{max}$ ), que tiene una contribución mixta, activada y difusional, y está dada por la siguiente expresión:

$$j_{\max} = \frac{2FV_T^e e^{2\lambda u \theta^e}}{(1 - \theta^e)^2 + f_{aa} \frac{2FV_T^e e^{2\lambda u \theta^e}}{j_L}} \quad (3.38)$$

Nótese que  $j_{\max}$  depende de  $j_L$  de modo que si se considera el caso en que  $j_L \rightarrow \infty$  se estará frente a una densidad de corriente límite activada (es decir de origen cinético), la cual queda expresada como:

$$j_{\max}^{cin} = \frac{2FV_T^e e^{2\lambda u \theta^e}}{(1 - \theta^e)^2} \quad (3.39)$$

Es importante resaltar (aunque resulta obvio) que  $j_{\max}^{cin}$  no depende del factor de área activa. Finalmente, se puede reescribir la ecuación (3.38) como:

$$j_{\max} = \frac{j_{\max}^{cin} j_L}{j_L + f_{aa} j_{\max}^{cin}} \quad (3.40)$$

la cual coincide con los resultados previos para  $f_{aa} = 1$ .

#### 3.4.3.2. Ruta de Volmer-Heyrovsky

Si a diferencia del caso anterior, se considera ahora  $v_T^e = 0$  en (3.34) resultan las expresiones:

$$j = \frac{V_H^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1 - \alpha_H) f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{2F} + \frac{f_{aa} V_H^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} \right]} \quad (3.41a)$$

$$j = \frac{2FV_V^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{-(1 - \alpha_V) f \eta} \right]}{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}} \quad (3.41b)$$

y el cubrimiento resulta de la dependencia:

$$\begin{aligned}
& \left[ v_H^e e^{\alpha_H f \eta} + v_V^e e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - \left[ v_H^e e^{-(1-\alpha_H) f \eta} + v_V^e e^{\alpha_V f \eta} \right] e^{u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \\
& + \frac{2f_{aa} F v_V^e v_H^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left[ e^{-(1-\alpha_V-\alpha_H) f \eta} e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - e^{(\alpha_V+\alpha_H) f \eta} e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] = 0
\end{aligned}
\tag{3.42}$$

La dependencia  $j(\eta, j_L, f_{aa})$  exhibe un crecimiento continuo con el sobrepotencial y para valores grandes ( $\eta \rightarrow \infty$ ) se alcanza la densidad de corriente límite difusional:

$$j(\eta \rightarrow \infty, f_{aa}, j_L) = \frac{j_L}{f_{aa}} \tag{3.43}$$

Esta última expresión refleja la corrección de la densidad de corriente límite difusional (expresada por unidad de área geométrica) para el área activa.

### 3.4.3.3. Ocurrencia simultánea de ambas rutas

Del análisis de la ecuación (3.34) surge que cualquiera sean los parámetros cinéticos  $v_i^e$  y  $\theta^e$  siempre se alcanzará la condición dada en (3.43), es decir que indefectiblemente con el incremento del potencial se alcanzará una corriente límite originada en la difusión del hidrógeno. Sin embargo, la ecuación (3.34) permite describir un amesetamiento de la dependencia  $j(\eta, j_L, f_{aa})$ . Esta conducta puede tener lugar cuando el cubrimiento del intermediario de reacción se anula como resultado de la cinética de la etapa de Tafel, presentando una concentración no nula de hidrógeno superficial. En este caso, en el dominio de sobrepotenciales positivos en el que se cumple:

$$\frac{v_H^e}{1-\theta^e} e^{\alpha f \eta} e^{\lambda u \theta^e} = \frac{v_T^e}{(1-\theta^e)^2} e^{2\lambda u \theta^e} \tag{3.44}$$

se producirá una meseta de corriente, con un valor  $j \leq j_{\max}^{cin}$ . En otras palabras, cuando la *hor* se inicia con muy baja o

nula contribución cinética de la etapa de Heyrovsky y por ende prevalece la etapa de Tafel, se puede alcanzar la corriente máxima dada por la ecuación (3.38), sin una contribución significativa de la etapa de Heyrovsky. Sin embargo, un ulterior incremento del sobrepotencial incrementará la velocidad de la etapa de Heyrovsky en desmedro de la de Tafel, alcanzándose a mayores sobrepotenciales el predominio de la ruta de Volmer-Heyrovsky por sobre la de Volmer-Tafel.

#### 3.4.4. Influencia de $f_{aa}$ en $j(\eta)$

Cuando se analiza la dependencia  $j(\eta, j_L, f_{aa})$  se observa que el factor de área activa siempre se ubica como un factor de corrección de la densidad de corriente límite difusional. De este modo, si en las ecuaciones (3.34a-c) se considera la relación  $j_L/f_{aa}$  como un  $j_L'$ , se concluye rápidamente que cuando  $f_{aa} < 1$  entonces es como si se incrementara artificialmente  $j_L$  y por ende se hace crecer la influencia del control activado. Teniendo en cuenta que en la respuesta de la *hor*, si bien opera en condiciones de control mixto, la contribución difusional es preponderante y por ende todo incremento de la contribución activada redundará en una mayor calidad en la determinación de los parámetros cinéticos.

Con el objeto de ilustrar el efecto descrito se simuló las dependencias  $j(\eta, j_L, f_{aa})$ , referidas al área activa, correspondientes a una velocidad de rotación de 8100 rpm, para el conjunto de parámetros cinéticos obtenidos para platino liso a 25°C:  $v_v^e = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $v_H^e = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $v_T^e = 7.7 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\theta^e = 0.18$ ,  $u/RT = 0.34$  y  $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$  [38]. El factor de

área activa se varió en el rango  $0.01 \leq f_{aa} \leq 0.5$ . Las dependencias se ilustran en la Figura 3.8.

Puede apreciarse inmediatamente que  $j(\eta, f_{aa} = 0.01)$  exhibe entre  $0.1 < \eta / V < 0.4$  una meseta con  $j(\eta) \cong 0.172$  A cm<sup>-2</sup>, seguida de un incremento comprendido en el dominio  $0.4 < \eta / V < 0.9$  y finalmente alcanza el valor límite igual a 0.64 A cm<sup>-2</sup>. Este comportamiento es absolutamente diferente al observado cuando  $f_{aa} \cong 1$ , donde parecería que existe una única meseta con un valor  $j(\eta) \cong 0.0064$  A cm<sup>-2</sup>.

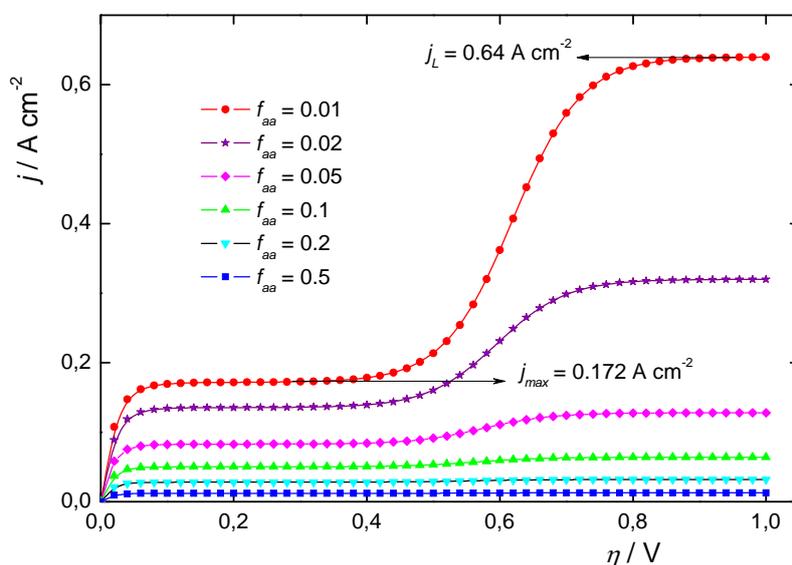


Figura 3.8: Efecto del factor de área activa sobre la *hor*. Parámetros cinéticos:  $v_V^e = 1.9 \times 10^{-5}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $v_H^e = 2.1 \times 10^{-11}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $v_T^e = 7.7 \times 10^{-7}$  mol cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>,  $\theta^e = 0.18$ ,  $u/RT = 0.34$  y  $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ .  $\omega = 8100$  rpm.  $j_L(f_{aa}=1) = 0.0064$  A cm<sup>-2</sup>.

Estudios previos [37, 38] permitieron demostrar que en realidad a bajos sobrepotenciales, cuando prevalece la ruta de Volmer-Tafel sobre la de Volmer-Heyrovsky, se puede definir una meseta de densidad de corriente de origen cinético, como fue explicado en el ítem 3.4.3.1, dada por la ecuación (3.38). Para verificar esto se evaluará la

densidad de corriente  $j_{max}$  para ambos casos ( $f_{aa} = 0.01$  y 1). Los valores obtenidos son:

$$j_{max}(f_{aa} = 0.01) = 0.1718 \text{ A cm}^{-2}$$

$$j_{max}(f_{aa} = 1) = 0.00623 \text{ A cm}^{-2}$$

Por otro lado, la densidad de corriente límite difusional (referida al área activa real) resulta:

$$j_L(f_{aa} = 0.01) = 0.6399 \text{ A cm}^{-2}$$

$$j_L(f_{aa} = 1) = 0.006399 \text{ A cm}^{-2}$$

En la Figura 3.8 se ilustran los valores de  $j_{max}$  y  $j_L$  respectivamente, observándose una marcada diferencia. Sin embargo, en el caso de  $f_{aa} = 1$ , la diferencia es casi imperceptible. Precisamente este es el aspecto central del desarrollo de electrodos con nanopartículas soportadas, ya que permiten discernir en el caso de que así ocurriese, la transición entre la ruta de Volmer-Tafel y la de Volmer-Heyrovsky, como tiene lugar en el caso del platino. En este sentido, todo material electródico en el que prevalezca la etapa de Tafel sobre la de Heyrovsky, con el aumento del sobrepotencial conducirá indefectiblemente al dominio absoluto de la etapa de Heyrovsky y la anulación de la etapa de Tafel.

Por otra parte cuando  $f_{aa} > 1$ , el efecto descrito es el inverso, es decir se incrementa la preeminencia de la contribución difusional, menguando más aún la contribución activada y por ende se aleja de las condiciones deseadas para acceder a los parámetros cinéticos.

#### 3.4.5. Análisis de la dependencia Levich - Koutecky

Los estudios realizados previamente [38, 45, 140-142] permiten concluir que la dependencia de Levich - Koutecky sólo es aplicable a la *hor* si se cumple que  $\theta(\eta, j_L) = 0$ . Aplicando el mismo razonamiento que el realizado en dicha

bibliografía, se puede arribar rápidamente a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{j(\eta_i, j_L)} = a(\eta_i, j_L) + b(\eta_i, j_L) \frac{f_{aa}}{j_L} \quad (3.45)$$

donde:

$$a(\eta_i, j_L) = \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{2FV_T^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta - \theta^e)} \right] + 2FV_H^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (3.46)$$

$$b(\eta_i, j_L) = \frac{\left[ V_H^e \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} + V_T^e \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} \right]}{2FV_T^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta - \theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta - \theta^e)} \right] + 2FV_H^e \left[ \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]} \quad (3.47)$$

Se puede apreciar de las ecuaciones (3.45-3.47) que sólo cuando  $\theta(\eta, j_L) = 0$  y en el dominio de  $\eta > 0$  donde se cumple la desigualdad dada en la ecuación (3.44), se arriba a:

$$\frac{1}{j(\theta = 0, j_L)} = \frac{(1 - \theta^e)^2}{2FV_T^e e^{2\lambda u \theta^e}} + f_{aa} \frac{1}{j_L} \quad (3.48)$$

La ecuación (3.48) es exactamente la recíproca de la expresión dada en (3.38), es decir que  $j(\theta=0, j_L) = j_{max}$ . Por otra parte, considerando la ecuación (3.39) en (3.48) resulta:

$$\frac{1}{j_{max}} = \frac{1}{j(\theta = 0, j_L)} = \frac{1}{j_{max}^{cin}} + f_{aa} \frac{1}{j_L} \quad (3.49)$$

Esta ecuación es de fundamental importancia, ya que además de establecer la existencia de una ordenada al origen no nula, permite concluir que la pendiente de la dependencia  $[j(\theta=0, j_L)]^{-1}$  vs.  $j_L^{-1}$  corresponde al *factor de área activa*.

La ecuación (3.49) brinda una inmejorable oportunidad para verificar la validez del formalismo planteado.

#### 3.4.5.1. Aplicación al electrodo de disco rotante

La ecuación (3.49) involucra la densidad de corriente límite difusional  $j_L$ , la cual para el caso del electrodo de nanopartículas soportadas sobre un disco rotante es descripta por la ecuación (3.25). Reemplazando se tiene:

$$\frac{1}{j_{\max}} = \frac{1}{j_{\max}^{cin}} + f_{aa} \frac{Ar + B\omega^{1/2}d^2}{AB\omega^{1/2}r} \quad (3.50)$$

Para los casos en que  $f_{aa} > 0.5$  ( $d \rightarrow 0$ ) la ecuación (3.50) puede reducirse a la forma más sencilla:

$$\frac{1}{j_{\max}} = \frac{1}{j_{\max}^{cin}} + f_{aa} \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (3.51)$$

según se infiere de los resultados obtenidos en el ítem 3.3.2.4. La dependencia  $j_{\max}^{-1} = g(\omega^{-1/2})$  puede ser evaluada experimentalmente y por lo tanto es posible verificar la linealidad establecida en la ecuación (3.51), como se mostrará en el Capítulo 5.

#### 3.4.5.2. Evaluación del parámetro A en la ecuación (3.25)

Como se mencionó al introducir el modelo aproximado de C.P. Andrieux y J. M. Saveant [147] (ítem 3.3.2.3.), parece razonable que el parámetro A de la ecuación (3.25) sea en realidad una función de la velocidad de rotación angular. Algún indicio es conocido [150, 151], por lo que si la velocidad de rotación es constante se puede evaluar  $A(\omega_i)$  a partir de la dependencia experimental  $j_L(\omega_i, r, d)$ .

Las dependencias experimentales de  $I^{exp}(\eta, \omega_i, r, d)$  permiten evaluar  $I_L^{exp}(\omega_i, r, d)$ . Dividiendo por el área

geométrica se obtiene  $j_L^{\text{exp}}(\omega_i, r, d)$ , la cual debe reproducir la dependencia dada en la ecuación (3.24). Sustituyendo la ecuación (3.30) en la ecuación (3.24) resulta:

$$\frac{1}{j_L^{\text{exp}}(\omega_i, r, d)} = \frac{3.63r}{A f_{aa}} + \frac{1}{B \omega_i^{1/2}} \quad (3.52)$$

La ecuación (3.52) define una dependencia lineal de  $[j_L^{\text{exp}}(\omega_i, r, d)]^{-1}$  vs.  $f_{aa}^{-1}$ , de cuya pendiente se obtiene el valor de A para una dada velocidad de rotación  $\omega_i$ , como se mostrará en el Capítulo 5.

### 3.4.6. Formas alternativas para la dependencia $j(\eta)$

Cuando no es posible calcular el área activa, tampoco es posible evaluar los parámetros cinéticos de las etapas elementales por correlación directa de la dependencia  $j(\eta)$  utilizando las ecuaciones (3.34-3.35). Una opción para este caso se obtiene reescribiendo la ecuación (3.34a) como:

$$j_g = \frac{\frac{V_V^e}{A_a} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V \epsilon \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1 - \alpha_V) \epsilon \eta} \right] + \frac{V_H^e}{A_a} \left[ \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha_H \epsilon \eta} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1 - \alpha_H) \epsilon \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{F} + \frac{V_H^e}{A_g j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H \epsilon \eta} \right]} \quad (3.53)$$

donde  $v_i^e = V_i^e / A_a$  (i: V, H, T) representa la velocidad extensiva de equilibrio de la etapa elemental i. Si se multiplica la ecuación (3.53) por  $A_a / A_g$  se obtiene:

$$j_g = \frac{\frac{V_{Vg}^e}{A_g} \left[ \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V \epsilon \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} - \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{-(1 - \alpha_V) \epsilon \eta} \right] + \frac{V_{Hg}^e}{A_g} \left[ \frac{(1 - \theta)}{(1 - \theta^e)} e^{\alpha_H \epsilon \eta} - \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1 - \alpha_H) \epsilon \eta} e^{u(\theta - \theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta - \theta^e)}}{F} + \frac{V_{Hg}^e}{j_L} \left( \frac{1 - \theta}{1 - \theta^e} \right) e^{\alpha_H \epsilon \eta} \right]} \quad (3.54)$$

siendo  $v_{ig}^e = V_i^e / A_g$  la velocidad de equilibrio de la etapa i referida al área geométrica. A través del mismo

procedimiento se pueden reescribir las ecuaciones (3.34b), (3.34c) y (3.35), las que resultan:

$$j_g = \frac{v_{Tg}^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \right] + v_{Hg}^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H \varepsilon \eta} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} + \frac{v_{Hg}^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H \varepsilon \eta} + \frac{v_{Tg}^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} \quad (3.55)$$

$$j_g = \frac{v_{Vg}^e \left[ \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V \varepsilon \eta} e^{u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta} \right] - v_{Tg}^e \left[ \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} - \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \right]}{\left[ \frac{e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}}{2F} - \frac{v_{Tg}^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \right]} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} & 2v_{Tg}^e \left[ e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - e^{(2-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + \left[ v_{Hg}^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} + v_{Vg}^e e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta} \right] \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \\ & - \left[ v_{Hg}^e e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} + v_{Vg}^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta} \right] e^{u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) + \frac{Fv_{Tg}^e}{j_L} \left[ v_{Hg}^e e^{-(1-\alpha_H)\varepsilon \eta} - v_{Vg}^e e^{\alpha_V \varepsilon \eta} \right] e^{(1-2\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \\ & + \frac{Fv_{Tg}^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left[ v_{Vg}^e e^{-2\lambda u(\theta-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V)\varepsilon \eta} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - v_{Hg}^e e^{\alpha_H \varepsilon \eta} e^{2(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \\ & + \frac{Fv_{Vg}^e v_{Hg}^e}{j_L} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left[ e^{-(1-\alpha_V-\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{-\lambda u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) - e^{(\alpha_V+\alpha_H)\varepsilon \eta} e^{(1-\lambda)u(\theta-\theta^e)} \left( \frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.57)$$

Las dependencias dadas en las ecuaciones (3.54-3.57) difieren de las dadas originalmente en las ecuaciones (3.34-3.35), ya que las primeras involucran densidades de corriente referidas a áreas geométricas y no requieren del factor de área activa ni del área activa que, como se mencionó, en algunos casos no es posible su evaluación.

Estas expresiones resultan útiles ya que permiten correlacionar los resultados experimentales y obtener los parámetros cinéticos  $v_{ig}^e$ . Si bien éstos no reflejan las propiedades cinéticas reales del electrodo, permiten evaluar su relación  $v_{ig}^e/v_{jg}^e$ , la cual es invariante con el área electródica empleada en su correlación. Consecuentemente, se puede establecer una condición de borde apropiada para la evaluación de los parámetros

cinéticos reales mediante las ecuaciones (3.34-3.35) en aquellos casos donde  $A_a$  es posible de ser evaluada correctamente.

# Capítulo 4

## Desarrollo de electrodos particulados soportados



## **4. DESARROLLO DE ELECTRODOS PARTICULADOS SOPORTADOS**

### ***4.1. Consideraciones previas***

En los capítulos previos se mostraron las formas más comunes de obtención de nanopartículas. Sin embargo, para realizar cualquier estudio electroquímico, se requiere que las mismas estén adosadas a un sustrato conductor electrónico, químicamente estable y electroquímicamente inerte en las condiciones operativas. Dentro de las alternativas están las nanopartículas coloidales que pueden ser "adsorbidas" sobre un sustrato o el método de electrodeposición, donde las nanopartículas son originadas a través de un proceso de electrocristalización.

Cualquiera sea el método de preparación del electrocatalizador, en los estudios relacionados con las reacciones que tienen lugar en una celda de combustible existe la propensión a evaluar la actividad electrocatalítica en condiciones similares a las que se llevan a cabo en una celda real. Ello implica la dispersión tridimensional de las nanopartículas soportadas sobre partículas de carbón (Vulcan, etc.). Desafortunadamente este tipo de configuración no permite la correcta evaluación de los parámetros cinéticos de ninguna reacción electródica.

Por otra parte, es frecuente que se vincule la actividad electrocatalítica con la naturaleza del método de preparación. En realidad, a través de esta relación se pone de manifiesto el desconocimiento de los factores que rigen la cinética de la reacción, los cuales están asociados a la naturaleza de la interacción de los intermediarios

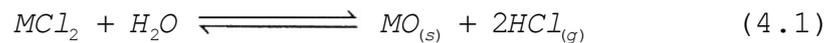
adsorbidos con el sustrato. En este sentido, es conveniente recordar que existe catálisis si y sólo si la reacción involucra al menos a un intermediario adsorbido. Un análisis más detallado permite concluir que en realidad la configuración electrónica de los átomos metálicos y sus modificaciones originadas en adátomos, defectos cristalográficos, etc. son los factores que determinan para un dado material una variación de la actividad electrocatalítica. Consecuentemente, las conclusiones obtenidas acerca de la actividad electrocatalítica en base a diferentes metodologías de preparación deberían cambiarse por una mejor caracterización del material. En este contexto es que se propone definir condiciones experimentales adecuadas para la correcta evaluación de la actividad electrocatalítica de la reacción de oxidación de hidrógeno. Sin embargo se hace notar que ésta es sólo la mitad del problema, ya que aún quedan por verificar las expresiones propuestas para  $j_L$  (capítulo 3) compatibles con el diseño del electrodo adoptado.

En este contexto, en la presente tesis se privilegiará el desarrollo y estudio de nanopartículas soportadas sobre sustratos inertes a la *hor* que posibiliten una rápida preparación y que su aplicación resulte general, es decir que no se limite a un material en particular. Como resultado, se detallarán dos procedimientos utilizados para satisfacer este objetivo. El primero es un método general desarrollado específicamente para este fin que está basado en la descomposición térmica de microgotas de soluciones precursoras y el segundo, ya conocido, recurre a la fijación de nanopartículas dispersas en un medio líquido. En ambos casos, las nanopartículas son soportadas sobre un sustrato conductor inerte.

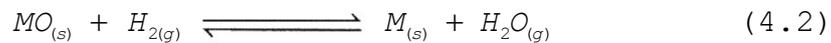
## 4.2. Descomposición Térmica

### 4.2.1. Aspectos termodinámicos

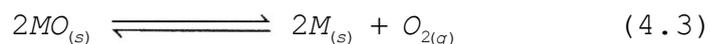
El proceso de spray pirólisis implica la proyección de microgotas de una solución salina (precursores) sobre una superficie calefaccionada a una dada temperatura. Como resultado de ello puede producirse la descomposición parcial del precursor y/o reaccionar con el medio gaseoso que lo circunda. En general, si por ejemplo el precursor es un cloruro de un metal  $M$ ,  $MCl_2$ , y el proceso de descomposición se realiza en presencia de vapor de agua y aire, la reacción más importante es [153]:



En general, la descomposición de una sal disuelta en una solución acuosa genera un óxido y gases ( $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $N_2$ , etc.) cuya naturaleza depende de la sal empleada [153]. De este modo, cada microgota que impacte sobre la superficie dará lugar a una partícula de óxido. Para obtener la partícula metálica se puede recurrir a dos alternativas. Una opción es la reducción térmica con hidrógeno molecular:



La segunda opción es calefaccionar en aire a una temperatura lo suficientemente elevada para que se verifique la descomposición térmica del óxido:



Para valorar las situaciones planteadas, se analizarán algunos casos.

#### 4.2.1.1. Descomposición térmica de $\text{NiCl}_2$

Es bien conocido que el producto de la descomposición térmica del  $\text{NiCl}_2$  es el óxido de níquel  $\text{NiO}_{(s)}$  [153]. Para que las partículas de óxido sean a su vez descompuestas térmicamente según la reacción (4.3) se requiere establecer la temperatura mínima para que ello ocurra. La misma puede evaluarse rápidamente si se conoce la dependencia de la energía libre de reacción con la temperatura  $\Delta G(T)$ . Esta puede ser evaluada a partir de las energías libres de formación, los calores de formación y las capacidades caloríficas de los reactivos y productos, los que pueden ser obtenidos de bibliografía [154]. Considerando  $P_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$ , se arribó a la siguiente expresión:

$$\Delta G(T) = 59331.4 - 50.57 T + 3.9925 T \ln T - 2.938 10^{-3} T^2 + 8.47 10^{-8} T^3 \text{ [cal mol}^{-1}] \quad (4.4)$$

cuya dependencia con la temperatura se ilustra en la Figura 4.1.

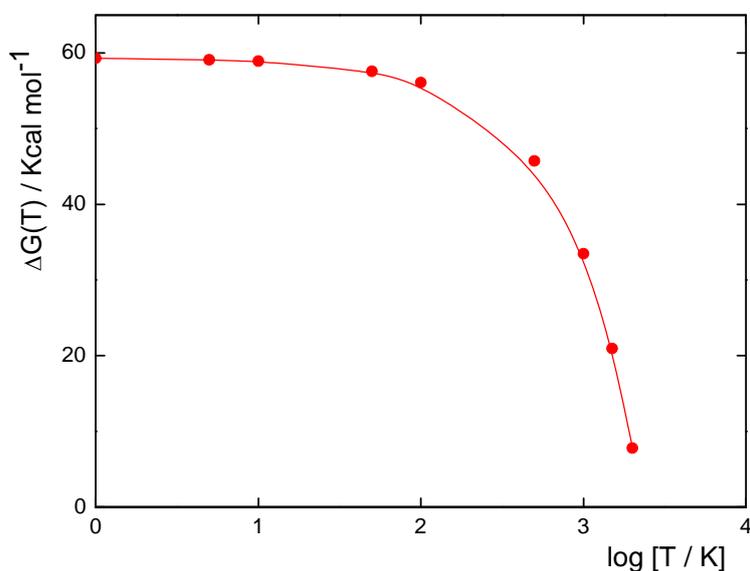
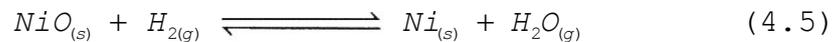


Figura 4.1: Variación de la energía libre de la reacción de reducción de  $\text{NiO}$  con la temperatura

Puede observarse que para todo el dominio de temperaturas analizado ( $0 < T / \text{K} < 2000$ ) el óxido es estable ( $\Delta G > 0$ ).

Consecuentemente no es posible, al igual que para otros elementos tales como cobalto, hierro, etc. obtener partículas metálicas por spray pirólisis directa. Como resultado de la aplicación de esta técnica se obtendrán partículas de óxido soportadas sobre el sustrato, las que requerirán de una ulterior reducción para alcanzar la condición metálica. Para ello se propone recurrir a la reducción térmica con hidrógeno. En el caso del óxido de níquel con hidrógeno seco ( $y_{H_2O} = 0$ ) se tiene:



En estas condiciones la energía libre de reacción es  $\Delta G(T) = -\infty$  para cualquier temperatura y por lo tanto la reacción es posible termodinámicamente. Sin embargo, la velocidad de reacción puede ser muy baja y se requiere de temperaturas altas para que proceda a velocidad razonable.

Es interesante hacer notar además que si la reacción (4.5) se realizase sumergiendo el óxido en agua líquida a temperatura ambiente, en la cual se burbujea hidrógeno, se tendría:

$$\Delta G(298K) = \Delta G^\circ(298K) + RT \ln a_{H_2O} = -4.99 \text{ Kcal mol}^{-1} \quad (4.6)$$

considerando que la actividad de agua es  $a_{H_2O} \cong 1$ . Por lo tanto la reacción también se verifica en estas condiciones.

#### 4.2.1.2. Descomposición térmica de $HAuCl_4$

En el caso del oro, se sabe que las sales se descomponen en presencia de aire [155]. Aunque en este caso también el óxido ( $Au_2O_3$ ) es inestable a temperaturas mayores a  $345^\circ\text{C}$  [156, 157], liberando oxígeno y produciendo oro metálico, tal como se describe en la

reacción (4.3). En este contexto, es conveniente establecer el dominio de temperaturas donde el  $Au_2O_3$  es estable:



La variación de energía libre de reacción está dada por:

$$\Delta G(T) = \Delta G^\circ(T) + 1.5RT \ln P_{O_2} \quad (4.8)$$

donde  $\Delta G^\circ(T)$  representa la energía libre de descomposición del óxido áurico (igual a menos la energía libre de formación) y está dada por la siguiente expresión [158]:

$$\Delta G^\circ(T) = 2160 - 95.14 T + 10.36 T \log T \quad [cal mol^{-1}] \quad (4.9)$$

con lo que resulta:

$$\Delta G(T) = 2160 - 99.79 T + 10.36 T \log T \quad [cal mol^{-1}] \quad (4.10)$$

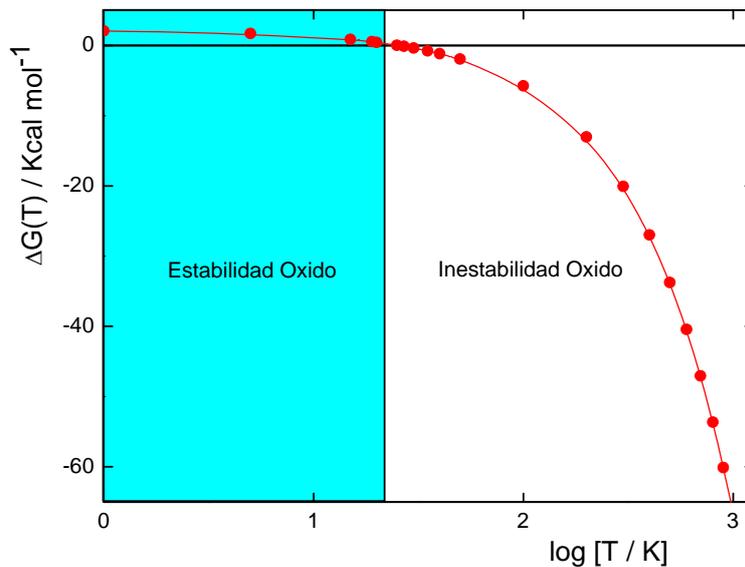


Figura 4.2: Variación de la energía libre de la reacción de reducción de  $Au_2O_3$  con la temperatura

Se concluye que el óxido áurico es inestable a partir de  $T > 25.5$  K, tal como surge de la Figura 4.2. Este resultado es extremadamente interesante ya que si el  $AuCl_4H$  o cualquier otra sal de oro se descompone a baja temperatura terminará produciendo Au metálico. Esta

hipótesis será verificada experimentalmente, ya que brinda una alternativa sencilla y novedosa de preparar nanopartículas de oro soportadas sin necesidad de recurrir a la reducción térmica con hidrógeno.

#### **4.2.1.3. Descomposición térmica de $H_2PtCl_6$**

Existen al menos dos estudios termogravimétricos que muestran que la descomposición térmica del ácido cloroplatínico en aire conduce a la formación de platino elemental cuando  $T > 510\text{ °C}$  [159, 160]. Esto indicaría que el platino no puede oxidarse en presencia de aire a temperaturas superiores a  $510\text{ °C}$ . Más recientemente se ha logrado sintetizar nanopartículas de platino mediante descomposición térmica de  $H_2PtCl_6$  en atmósfera de argón a  $460\text{ °C}$  [161].

Todos estos resultados indicarían que es factible obtener nanopartículas de platino soportadas sobre un sustrato conductor. Para verificar termodinámicamente este hecho se requiere de información de las energías libres y entalpías de formación de los compuestos, la cual sorprendentemente es muy escasa e inclusive para muchos compuestos básicos no existe, por lo que esta evaluación no puede llevarse a cabo.

### **4.3. Tamaño de partícula**

El proceso de generación de las partículas soportadas consiste en la proyección de microgotas de diámetro  $D_g$  y de concentración molar  $C_g$  sobre el sustrato calefaccionado a una temperatura lo suficientemente elevada como para que al menos se vaporice todo el solvente. El residuo resultante se transforma (vía descomposición in situ o por ulterior

reducción con hidrógeno) en una partícula metálica de radio  $r_p$ . El estado inicial y final del proceso se ilustra en la Figura 4.3. Los mismos permiten establecer un nexo entre el tamaño y la concentración de la microgota con el tamaño final de la partícula metálica.

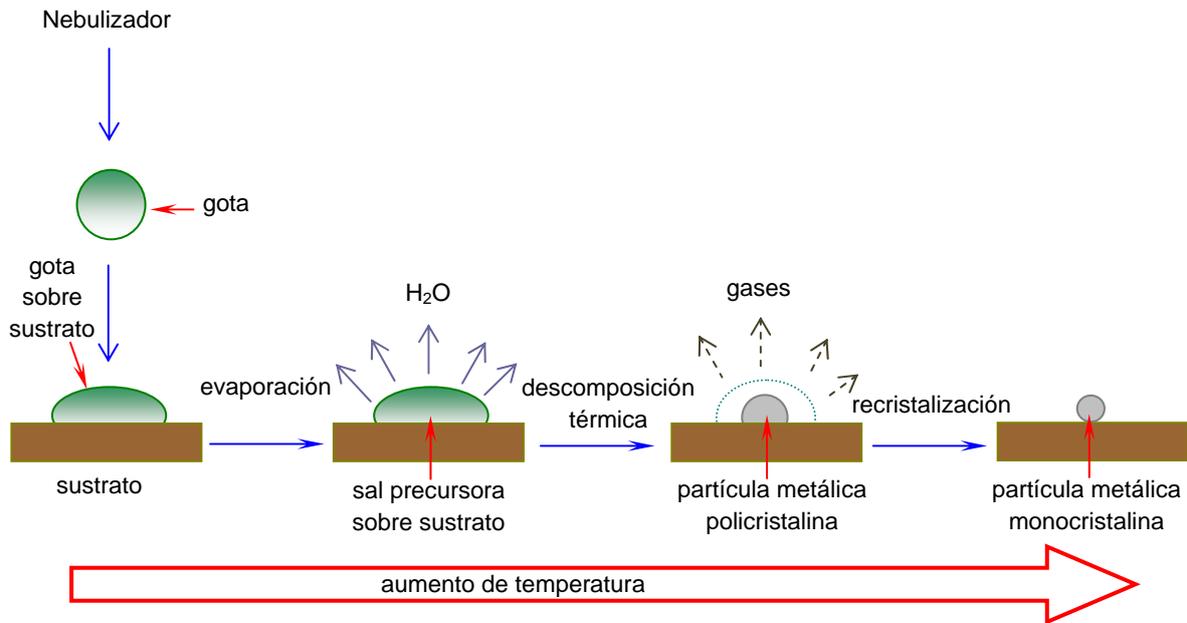
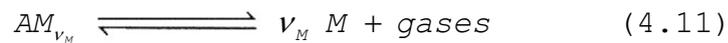


Figura 4.3: Esquema de las diferentes etapas del proceso de generación de partículas metálicas soportadas sobre un sustrato por descomposición térmica de una solución precursora

Planteando una reacción de descomposición genérica:



es posible evaluar los moles de metal por mol de unidad formular precursora  $AM_{\nu_M}$ . El número de moles de sal precursora en la microgota ( $n_g$ ) está dado por:

$$n_g = C_g V_g = C_g \frac{\pi D_g^3}{6} \quad (4.12)$$

Por lo tanto, el número de moles de metal  $M$  originados en la descomposición o reducción térmica será:

$$n_p = \nu_M n_g = \frac{\pi}{6} \nu_M C_g D_g^3 \quad (4.13)$$

y el volumen de la partícula:

$$V_p = \frac{n_p M_p}{\rho_p} = \frac{\pi}{6} \frac{M_p}{\rho_p} v_M C_g D_g^3 \quad (4.14)$$

siendo  $M_p$  y  $\rho_p$  el peso atómico y la densidad del metal. Considerando que la partícula metálica es esférica, el radio de la misma será:

$$r_p = \left[ \frac{3}{4\pi} V_p \right]^{1/3} = 0.5 \left[ \frac{M_p v_M C_g}{\rho_p} \right]^{1/3} D_g \quad (4.15)$$

Teniendo en cuenta que pueden prepararse microgotas de diámetro uniforme y conociendo la naturaleza de la sal precursora se puede definir una constante específica  $K_p$ :

$$r_p = K_p C_g^{1/3} \quad (4.16)$$

donde:

$$K_p = 0.5 \left[ \frac{M_p v_M}{\rho_p} \right]^{1/3} D_g \quad (4.17)$$

En la Tabla 4.1 se ilustran datos de  $K_p$  para diferentes metales (níquel, paladio, oro y platino) a partir en cada caso de una determinada sal precursora, considerando un diámetro de microgota de 4  $\mu\text{m}$ , que es el valor promedio en el caso de la técnica de ultrasonido.

Tabla 4.1: Valores de constante específica de tamaño de partículas metálicas.

<b>Metal</b>	<b>Sal Precursora</b>	$v_M$	$M_p$ $g \text{ mol}^{-1}$	$\rho_p$ $g \text{ cm}^{-3}$	$K_p$ $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1/3}$
Ni	NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	58.69	8.90	$3.750 \times 10^{-4}$
Pd	PdCl <sub>2</sub>	1	106.4	11.40	$4.211 \times 10^{-4}$
Au	HAuCl <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	1	197.0	19.31	$4.337 \times 10^{-4}$
Pt	H <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	1	195.1	21.45	$4.174 \times 10^{-4}$

Conocida la constante  $K_p$  se puede evaluar el tamaño de partícula en función de la concentración de la sal precursora. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de  $r_p$  obtenidos para los metales y sales precursoras utilizados en la Tabla 4.1 en función de la  $C_g$  correspondiente. Las gráficas  $r_p$  vs.  $\log(C_g)$  se ilustran en la Figura 4.4.

Tabla 4.2: Valores de los radios de partícula de diferentes metales.

$C_g$ $\text{mol l}^{-1}$	$r_{Ni}$ $\text{nm}$	$r_{Pd}$ $\text{nm}$	$r_{Au}$ $\text{nm}$	$r_{Pt}$ $\text{nm}$
$10^{-1}$	174.0	195.4	201.3	193.7
$10^{-2}$	80.8	90.7	93.4	89.9
$10^{-3}$	37.5	42.1	43.37	41.74
$10^{-4}$	17.4	19.54	20.13	19.37
$10^{-5}$	8.08	9.07	9.34	8.99
$10^{-6}$	3.75	4.21	4.33	4.17
$10^{-7}$	1.74	1.95	2.013	1.93

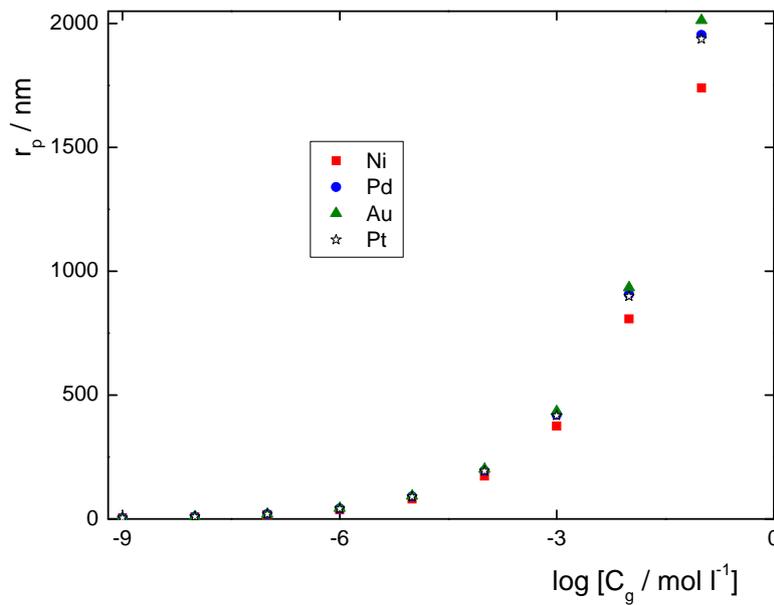


Figura 4.4: Variación del radio de partícula metálica con la concentración de la solución acuosa de la sal precursora.

#### ***4.4. Alternativas para el desarrollo de nanopartículas metálicas soportadas***

El análisis de las conclusiones obtenidas en los ítems anteriores permite vislumbrar dos opciones para la preparación de electrodos de nanopartículas soportadas. Una alternativa consiste en generar sobre el sustrato a temperatura ambiente micro/nanopartículas de sales precursoras, las que una vez deshidratadas pueden ser sometidas a un proceso de descomposición térmica en presencia de hidrógeno, lo cual conduciría a la formación de las nanopartículas metálicas soportadas. Es importante hacer notar que el procedimiento se puede aplicar a cualquier sal precursora, pura o en mezcla y obviamente incluye a los metales preciosos (Au, Pt, Pd, etc.). La segunda alternativa queda reservada para aquellos metales que son termodinámicamente estables frente al aire, como es el caso del oro (ítem 4.2.1.2) y del platino (ítem 4.2.1.3). En este caso se proyectan microgotas de solución precursora sobre el sustrato calefaccionado a una temperatura lo suficientemente alta para lograr la descomposición a la forma metálica. Este método se denominará spray pirólisis directa. Las dos opciones serán analizadas a continuación.

#### ***4.5. Spray seguida de reducción térmica***

El método spray consiste básicamente en la dispersión de una solución de sales precursoras en forma de un aerosol, en una atmósfera gaseosa seca que favorezca la deshidratación de las mismas. Para que este proceso permita finalmente acceder a nanopartículas metálicas soportadas se

debió desarrollar un procedimiento específico que se detalla a continuación.

#### 4.5.1. Dispositivos y técnicas experimentales

##### 4.5.1.1. Spray de soluciones precursoras

La preparación mediante este método de nanopartículas metálicas soportadas sobre un sustrato conductor requirió de la construcción de un dispositivo para permitir el control del proceso de deposición, particularmente para poder lograr una baja densidad de partículas sobre el sustrato ( $f_{aa} < 1$ ).

La generación de las microgotas de la solución precursora se consiguió mediante el empleo de un nebulizador ultrasónico de uso medicinal marca Respirex que opera con una frecuencia de 17 MHz, lo que permite estimar el diámetro de las microgotas a partir de la ecuación de Lang [162]:

$$D_g = 0.34[8\pi\gamma / \rho f^2]^{1/3} \quad (4.18)$$

donde  $D_g$  es el diámetro medio de gota,  $\gamma$  la tensión superficial de la solución acuosa,  $\rho$  la densidad de dicha solución y  $f$  la frecuencia de ultrasonido. Dado que las soluciones precursoras utilizadas son diluidas se pueden considerar las propiedades del agua;  $\gamma = 0.00729 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\rho = 0.001 \text{ kg m}^{-3}$  y la frecuencia de 17 MHz. Con estos valores resulta un diámetro de partícula de aproximadamente 4.9 Åm.

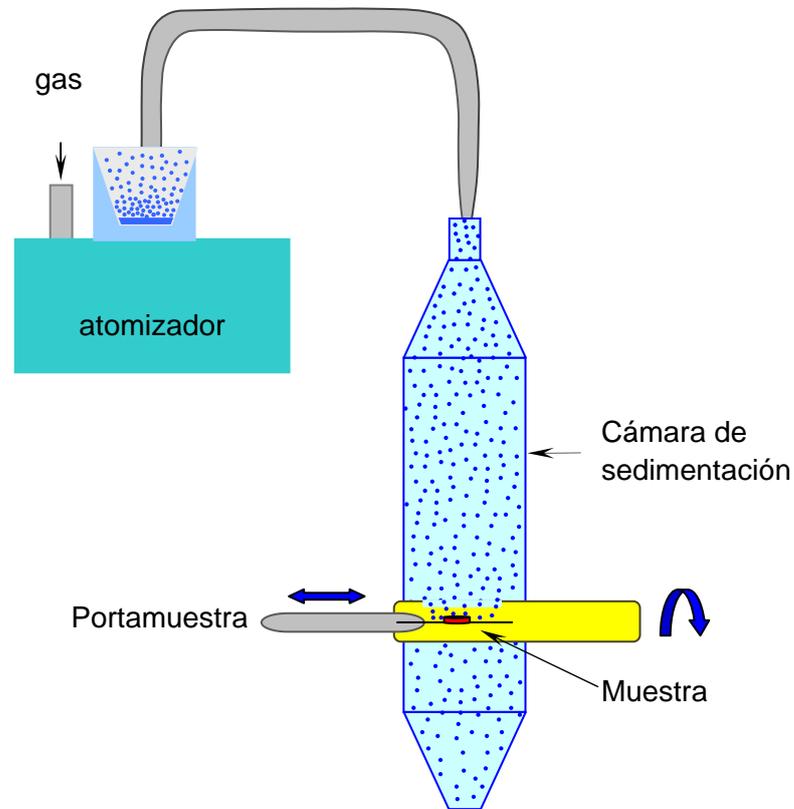


Figura 4.5: Esquema del dispositivo spray para depositar microgotas de solución precursora sobre un sustrato

La nube de microgotas generada en el nebulizador ultrasónico fue conducida mediante corriente de aire hacia una cámara de sedimentación (Figura 4.5), donde se ubica el portamuestras que soporta el sustrato de carbón vítreo. Dicho portamuestras consiste en dos tubos concéntricos, uno fijo con una ventana superior y en cuyo interior se ubica el sustrato. Un segundo cilindro con otra ventana de igual dimensión que la anterior, aunque con capacidad de rotación, lo que permite regular el tiempo de exposición del sustrato a la nube de microgotas de solución precursora, mediante la rotación de  $180^\circ$  del mismo.

Una vez colocado el sustrato en el portamuestras de la cámara de sedimentación se abre la ventana, permitiendo la deposición de las microgotas sobre el mismo durante el tiempo deseado y luego se cierra la ventana. Posteriormente el sustrato es retirado del portamuestras de la cámara de sedimentación y colocado en un desecador como paso previo a su reducción térmica. La misma se realiza en un horno tubular de cuarzo, con flujo de hidrógeno a temperatura controlada, como se ilustra en la Figura 4.6.

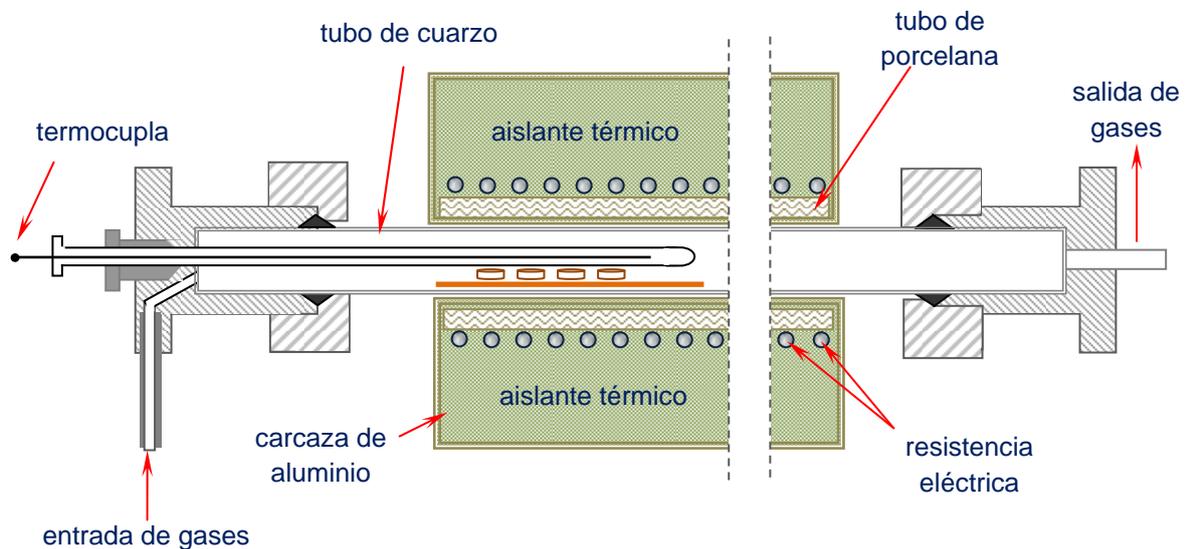


Figura 4.6: Esquema del dispositivo para producir la reducción de las microgotas de sal precursora en un horno de cuarzo

El mismo está compuesto por un tubo cuarzo que se ubica ajustadamente dentro de un tubo de porcelana, el que se encuentra rodeado por una resistencia eléctrica alimentada con corriente alterna, cuya potencia se regula mediante el empleo de un autotransformador variable. Estos dos tubos se ubican dentro de una carcasa de aluminio de mayor diámetro, con el espacio intermedio relleno con un material aislante térmico. En ambos extremos de este reactor de reducción se colocaron sendos cabezales de acero inoxidable, los cuales poseen las conexiones de ingreso y

egreso de gases (nitrógeno o hidrógeno) y permiten el adecuado cierre del reactor. Por otra parte, en uno de los cabezales se ubica un tubo de sección reducida que avanza hacia el interior del reactor y que permite la colocación de una termocupla para la evaluación de la temperatura de operación, mientras que la salida de gases se hace pasar por un burbujeador para aislar el reactor del medio ambiente y controlar el flujo de gases. Las muestras se colocan sobre este tubo de cuarzo en un portamuestras de porcelana.

#### **4.5.1.2. Condiciones de preparación de electrodos soportados**

Para la aplicación de este método se empleó carbón vítreo provisto por SPI Supplies (4306 GCP Glass 22) de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Previamente a su uso éste fue pulido a espejo mediante una secuencia formada por lijas al agua 1200 y 1500, pasta de diamante marca Prazis de 1  $\mu\text{m}$  y finalmente alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$ . Cumplida esta instancia el sustrato fue sonicado en agua ultrapura durante 10 min. Posteriormente y antes de ser sometido al proceso de sedimentación, el mismo fue caracterizado voltamperométricamente en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M en un rango de potenciales de 0 a 1.8 V vs. RHE a una velocidad de barrido de 0.1  $\text{V s}^{-1}$ . Finalmente, en algunos casos el carbón fue sometido a un pulso de oxidación de 2 V durante diferentes tiempos.

La Figura 4.7 muestra el programa de temperatura y flujo de gases que fue implementado para el proceso de reducción de las sales precursoras dispersas sobre el sustrato de carbón vítreo. En el intervalo inicial hasta el tiempo  $t_1$  se purga el reactor con nitrógeno a la temperatura ambiente ( $T_a$ ). Con el cambio de nitrógeno a

hidrógeno se inicia el calentamiento hasta la temperatura deseada ( $T_f$ ), a un tiempo  $t_2$ . Alcanzado el tiempo  $t_3$ , se corta la calefacción y la temperatura decrece rápidamente. Cuando llega a  $100^\circ\text{C}$  se retorna al flujo de  $\text{N}_2$  hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.

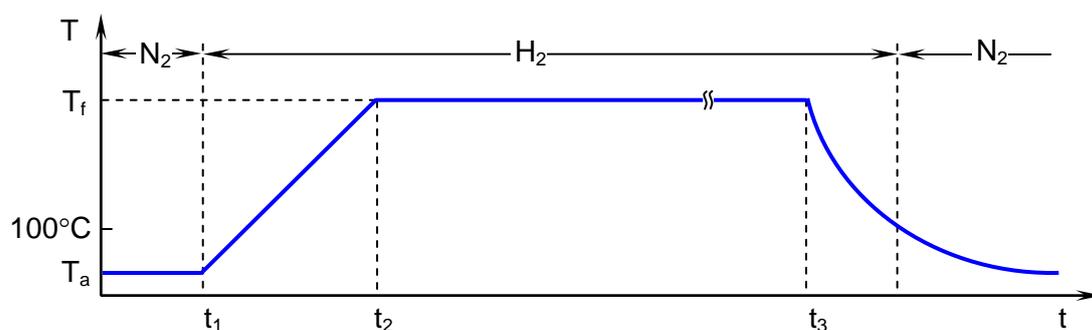


Figura 4.7: Programa de temperaturas y de flujo de gases usados en la reducción térmica de los precursores

Esta técnica se empleó para la preparación de electrodos de nanopartículas de níquel, paladio y platino soportados sobre carbón vítreo. Para tal fin se emplearon soluciones precursoras de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-4}$  M;  $\text{NiCl}_2$  0.1 M en  $\text{HCl}$  de concentración comprendida en el rango de  $1 \leq C_{\text{HCl}} / \text{mol l}^{-1} \leq 5$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.0019 M en  $\text{HCl}$  0.05 M. El tiempo de exposición en la cámara de sedimentación se varió en el rango  $10 \leq t / \text{s} \leq 200$ .

#### 4.5.1.3. Celda electroquímica

La caracterización electroquímica de los electrodos se realizó en una celda de tres electrodos diseñada para evitar la acumulación de burbujas sobre la superficie del mismo (Figura 4.8). Por este motivo se empleó un portaelectrodo de teflón que se ubica en el fondo de la celda de vidrio, el capilar de Luggin está soportado en la tapa de teflón, al igual que el contraelectrodo y el burbujeador de gases.

Para llevar a cabo las medidas electroquímicas se debió diseñar un dispositivo que permita soportar el electrodo y brindar el contacto eléctrico evitando filtraciones de solución. Un factor de diseño esencial que se debe tener en cuenta es el calentamiento a alta temperatura ( $\cong 300^{\circ}\text{C}$ ) del sustrato con las microgotas deshidratadas de la solución precursora. Por lo tanto, no puede usarse un portaelectrodos de teflón durante este proceso. Consecuentemente se requiere de un sistema donde el sustrato pueda colocarse y retirarse libremente del soporte.

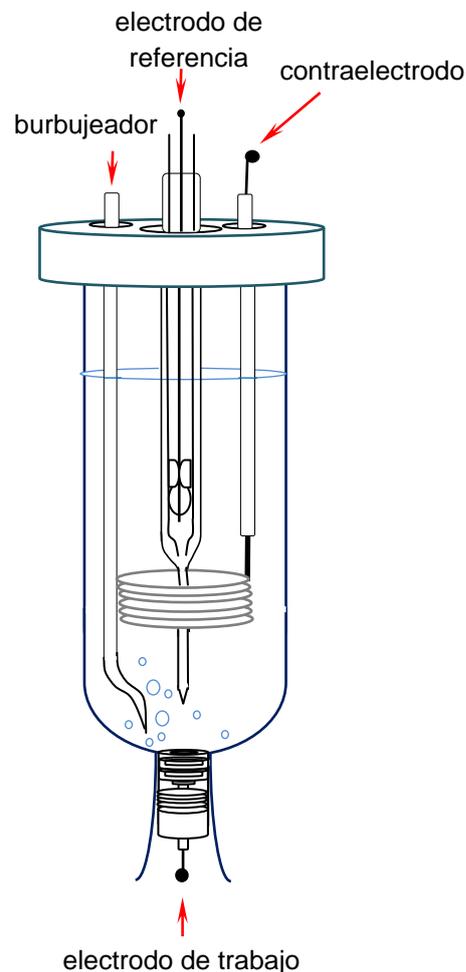


Figura 4.8: Esquema de la celda de tres electrodos utilizada para la caracterización electroquímica de los electrodos obtenidos por reducción térmica

Además se debe tener en cuenta que el mismo sea adaptable para su uso como electrodo de disco rotante. Con estos requisitos se diseñó un portaelectrodos constituido por dos elementos.

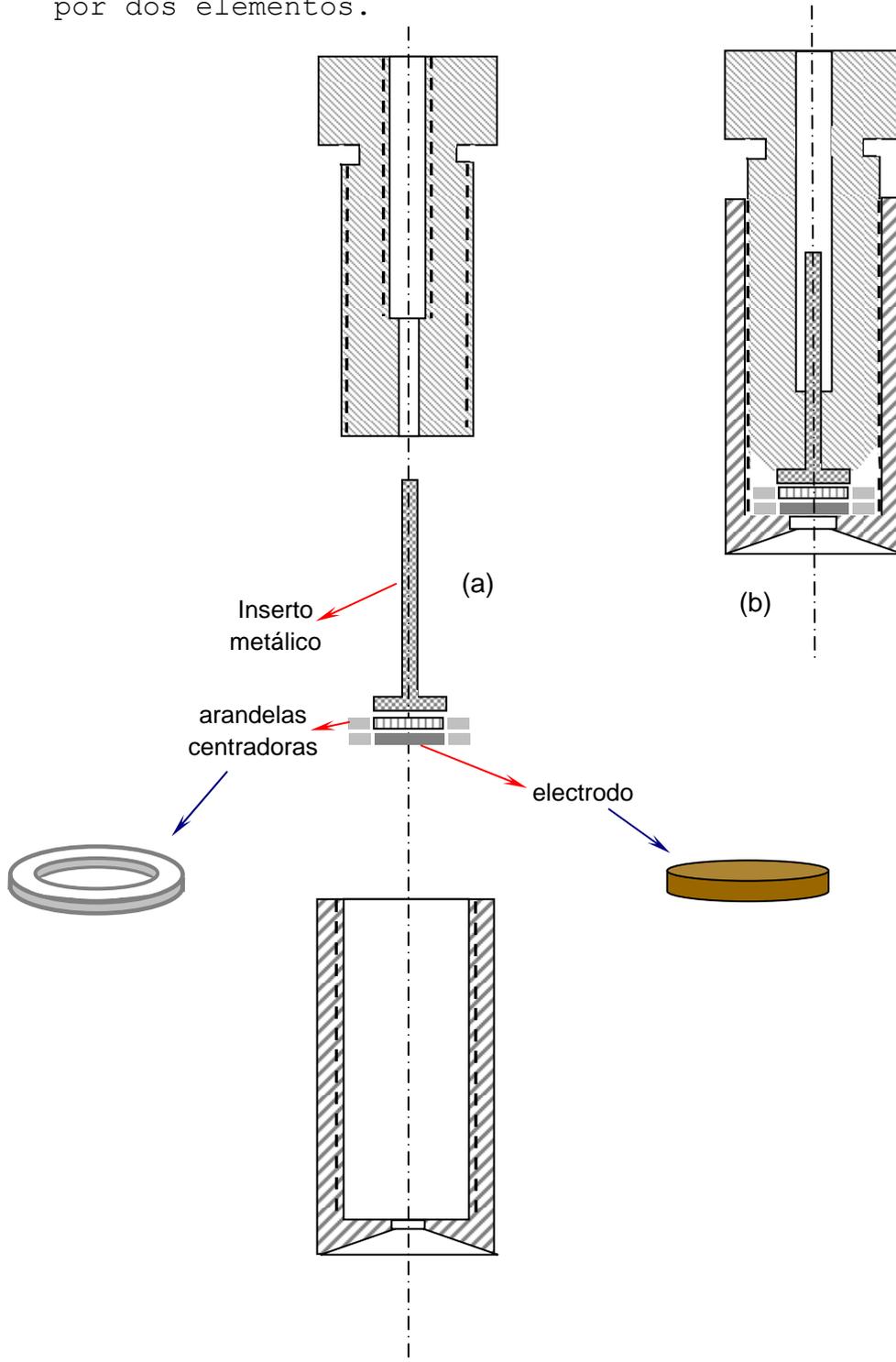


Figura 4.9: Esquema del diseño del soporte de electrodos sometidos a tratamiento térmico para su uso como disco rotante.

(a) Vista de las diferentes piezas; (b) portaelectrodo ensamblado.

Uno de ellos consiste en un cilindro hueco de teflón roscado interiormente, con un orificio circular de 5 mm de diámetro en su base que permite la exposición de una área de 0.20 cm<sup>2</sup> de electrodo. En este cilindro se enrosca el segundo elemento, un manguito de teflón con un inserto metálico en su extremo inferior que permite la conexión eléctrica del electrodo y un orificio roscado en el otro extremo que permite su conexión al disco rotante. Los detalles de estos elementos se ilustran en la Figura 4.9.

Para ubicar el electrodo en el portaelectrodo se coloca una arandela de tygon alrededor del disco de carbón (arandela centradora), cuyas funciones son centrar el carbón y evitar cualquier movimiento del mismo. A continuación se coloca otra pieza de carbón con su correspondiente arandela centradora y se procede a enroscar el manguito hasta que el inserto metálico hace contacto con el carbón, ajustándose suavemente para asegurar un cierre hermético del contacto electrodo-teflón (Figura 4.9b). El electrodo así armado está en condiciones de ser utilizado en la celda descrita en la Figura 4.8, donde se ubica a presión en la parte inferior de la misma o se enrosca en el extremo del dispositivo de disco rotante EDI10000 (ver ítem 5.2.1.1.).

#### **4.5.1.4. Electrodo de referencia**

El electrodo de referencia utilizado fue el de burbuja de hidrógeno (RHE), el que define el potencial reversible de hidrógeno en forma muy simple y estable en el tiempo. Básicamente éste consiste en un tubo de vidrio con un extremo capilar y una pequeña estrangulación, donde se asienta un electrodo de platino a 2 cm del extremo. Se llena el interior del tubo con la solución electrolítica a utilizar en la celda y se coloca el electrodo de platino

hasta hacer contacto con el estrangulamiento del tubo de vidrio. De este modo se logra un recinto cerrado en la parte superior, completamente lleno de solución y sin burbujas. Posteriormente, haciendo uso de un electrodo auxiliar, se procede a formar una burbuja de hidrógeno gaseoso por electrólisis mediante una corriente del orden de 1 mA durante el tiempo necesario para que la burbuja ocupe aproximadamente dos tercios de la longitud del electrodo de platino. Esta configuración para el electrodo de referencia resulta muy práctica y eficiente.

#### **4.5.1.5. Otros detalles experimentales**

La realización de las actividades descriptas previamente requiere de elementos y procedimientos complementarios que se detallan a continuación.

Agua: El agua utilizada en la preparación de las soluciones, cualquiera sea la finalidad de ésta, es de ultra alta pureza. La misma es obtenida en el laboratorio a través de una serie de etapas de purificación. Se parte de agua de red sometida a un tratamiento de deionización, la que a continuación es destilada en un proceso de dos etapas. La primera consiste en una destilación del agua deionizada con agregado de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaHO}$ , operando con un elevado reflujo, que asegure un tiempo de residencia prolongado para permitir la destrucción de la materia orgánica presente. La segunda etapa es una destilación por evaporación (no hay ebullición) la cual es muy lenta (~ 1 litro diario de agua). El agua bidestilada obtenida es luego utilizada para alimentar un purificador de agua PureLab (Elga LabWater) que permite obtener en las condiciones mencionadas agua ultra pura.

Gases: Los gases empleados durante el trabajo de tesis corresponden a la denominación 5 ceros, es decir con una pureza 99.999 %. Sin embargo, a los fines de asegurar la minimización de la contaminación de la solución debido a vestigios de aceite, etc., que se acumularían en la celda como resultado del burbujeo continuo, los gases son conducidos a través de un tren purificador (Figura 4.10), como etapa previa al ingreso a la celda electroquímica.

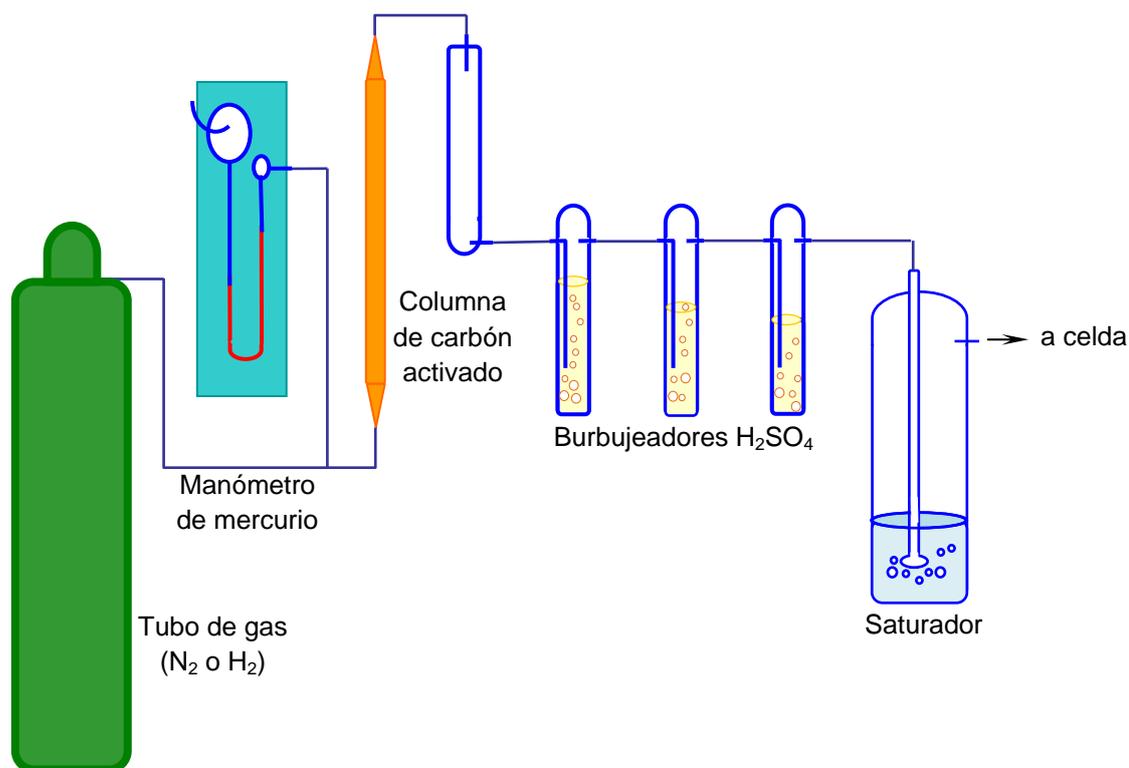


Fig. 4.10: Esquema representativo del tren de purificación de gases

El gas pasa en primer lugar por una columna de carbón activado y a continuación se lo hace burbujear en ácido sulfúrico concentrado para eliminar rastros de aceite (sulfatación de enlaces dobles). De esta manera se tiene un gas ultraseco, el cual requiere ser saturado con agua ultrapura para evitar la evaporación de la solución de la celda durante el burbujeo. Otras precauciones asociadas a

evitar que ocurran reflujos han también tenidas en cuenta en el diseño del tren. En paralelo y en el ingreso al tren purificador se colocó un manómetro para medir la presión del gas, actuando además como válvula de seguridad por excesos de presión. Además, todas las conexiones se realizaron con tuberías de teflón, ya que éste es el material más inerte que se dispone y no reacciona con los gases que se utilizan en las medidas.

Limpieza del material de vidrio: Todo el material de vidrio utilizado en las experiencias se limpió con solución alcalina de  $\text{KMnO}_4$  preparada con agua ultrapura. Cuando la celda no está en operación, siempre se la deja sumergida en esta solución. Al momento de realizar las medidas se enjuaga el material con solución ácida de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para eliminar los óxidos de manganeso que se pudieran haber formado y luego repetidas veces con agua ultrapura.

Limpieza de las piezas de teflón: Las piezas de teflón se limpian en solución sulfocrómica ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado saturado con  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), se las enjuaga y se les hace un curado en agua ultrapura por 20 minutos.

#### **4.5.2. Caracterización fisicoquímica de las nanopartículas soportadas**

##### **4.5.2.1. Caracterización electroquímica**

La caracterización electroquímica se realizó a partir de la dependencia corriente-potencial de cada uno de los electrodos frente a un barrido potenciodinámico en un medio (ácido o alcalino) y entre límites anódicos y catódicos que dependen de la naturaleza del mismo. Las experiencias se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos (Figura 4.8) mediante el uso de un potencióstato - galvanostato

Wenking POS2, controlado por una interfase Advantech PCI1710HG y el software Labview 6i.

Las soluciones electrolíticas empleadas en cada determinación se saturaron con nitrógeno gaseoso purificado.

#### **4.5.2.2. Caracterización morfológica**

El seguimiento y control del proceso de preparación de los electrodos soportados fue realizado mediante el empleo de microscopía óptica mediante un microscopio trinocular Nikon modelo Optiphot. La caracterización microscópica que implica la distribución de partículas sobre el sustrato y la evaluación del tamaño fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido. Para tal fin se recurrió al microscopio JEOL modelo JSM-35C perteneciente al CCT-CONICET-Santa Fe. También se utilizó el microscopio ZEISS modelo LEO 1450V perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis de la Universidad Nacional de San Luis. Las micrografías fueron obtenidas bajo el modo de imágenes de electrones secundarios, utilizando una tensión de aceleración de 20kV. Por otra parte, las evaluaciones a nivel nanoscópico fueron realizadas en un microscopio AFM/STM NanoTec SPM, en modo "tapping" utilizando puntas de silicio NCH.

#### **4.5.3. Resultados experimentales**

Se realizaron numerosos ensayos con soluciones precursoras de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{NiCl}_2$  y  $\text{PdCl}_2$  variando las condiciones operativas (concentración, electrolito soporte, tiempo de sedimentación, etc.). Se dará a continuación un resumen de los resultados obtenidos que muestran

acabadamente la viabilidad del método, particularmente para preparar electrodos altamente dispersos.

#### **4.5.3.1. Electrodos soportados de platino**

La Figura 4.11 muestra el resultado que se obtiene cuando un sustrato de carbón vítreo con partículas provenientes de la deshidratación de las microgotas de solución precursora de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  se trató térmicamente con hidrógeno a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 min. La dispersión de la sal precursora se obtuvo exponiendo el sustrato a la niebla de microgotas de una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  0.0019 M y HCl 0.05 M durante 15 s.

La micrografía de la Figura 4.11a permite apreciar la presencia de partículas con un tamaño  $500 \leq D_p / \text{nm} \leq 800$  altamente dispersas. La forma más sencilla de verificar la naturaleza de dichas partículas es mediante voltamperometría cíclica, por lo que el sustrato fue montado en el portaelectrodo descrito en el ítem 4.5.1.3., lo que permitió caracterizarlo electroquímicamente en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

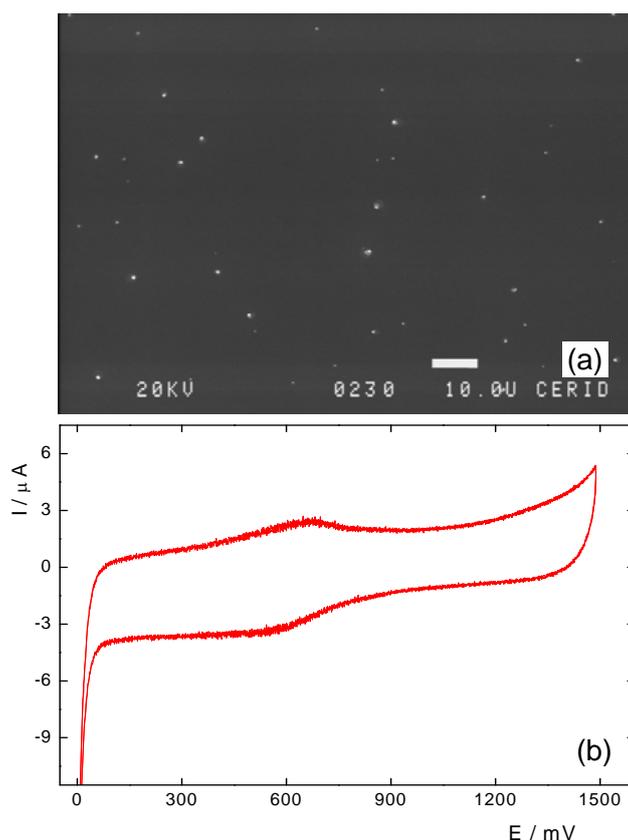


Figura 4.11: Electrodo de partículas de Pt soportadas sobre carbón vítreo obtenido por el método de spray y reducción térmica. (a) micrografía SEM; (b) voltamperograma en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

La respuesta voltamperométrica obtenida en el dominio  $0.0 \leq E / \text{V} \leq 1.5$  (vs. electrodo de referencia de hidrógeno reversible, RHE) a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  se muestra en la Figura 4.11b. La misma exhibe una dependencia corriente-potencial dominada por la contribución pseudocapacitiva del carbón vítreo, lo cual es razonable ya que el factor de área activa es extremadamente pequeño y por ende la contribución pseudocapacitiva del Pt pasa desapercibida. En este caso la evidencia de la presencia del platino proviene del crecimiento exponencial de la corriente faradaica catódica correspondiente a la reacción de desprendimiento de hidrógeno que se observa a  $E < 0.05 \text{ V}$ , la cual no se presenta en carbón vítreo.

#### 4.5.3.2 Electrodo soportados de paladio

La Figura 4.12 muestra el resultado que se obtiene cuando un sustrato de carbón vítreo con partículas provenientes de la deshidratación de las microgotas de solución precursora de  $\text{PdCl}_2$  se trató térmicamente con hidrógeno a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. La dispersión de la sal precursora se obtuvo exponiendo el sustrato a la niebla de microgotas de una solución precursora de  $\text{PdCl}_2$   $10^{-4}$  M durante 120 s.

La micrografía mostrada en la Figura 4.12a permite apreciar la presencia de dos tamaños medio de partícula bien definidos. Las más grandes tienen un tamaño medio de  $50\ \mu\text{m}$  y las partículas más pequeñas aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$ .

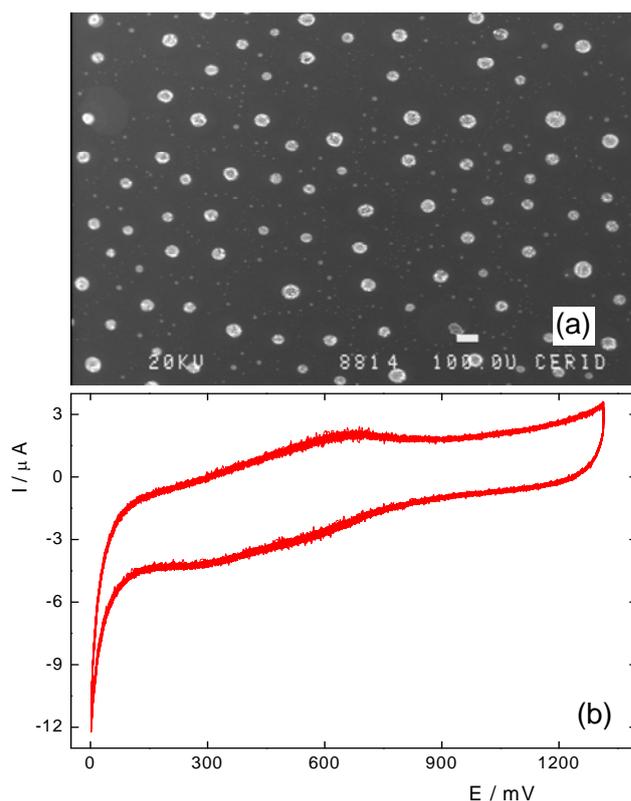


Figura 4.12: Electrodo de partículas de Pd soportadas sobre carbón vítreo obtenido por el método de spray y reducción térmica. (a) micrografía SEM; (b) voltamperograma en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a  $0.1\ \text{V s}^{-1}$ .

Un análisis más detallado alrededor de las partículas más grandes permite observar cordones alejados de partículas pequeñas. Este resultado implica que durante el proceso de sedimentación de las microgotas de la solución precursora se ha producido el solapamiento de la microgotas adheridas al sustrato, lo que resultó en el incremento del tamaño de algunas a expensas de las que la rodeaban.

La respuesta voltamperométrica obtenida en el dominio  $0.0 \leq E / V \leq 1.3$  (vs. RHE) a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  se muestra en la Figura 4.12b. Nuevamente se revela, como en el ítem anterior, la presencia de la forma metálica del precursor, en este caso paladio, por la fuerte contribución faradaica de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

#### **4.5.3.3. Electrodos soportados de níquel**

Los dos casos mostrados precedentemente correspondían a metales preciosos. En este contexto resulta de interés práctico verificar la aplicabilidad del método para acceder a partículas metálicas de metales no nobles.

La Figura 4.13 muestra el resultado que se obtiene cuando un sustrato de carbón vítreo con partículas provenientes de la deshidratación de las microgotas de solución precursora de  $\text{NiCl}_2$  se trató térmicamente con hidrógeno a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 minutos. La dispersión de la sal precursora se obtuvo exponiendo el sustrato a la niebla de microgotas de una solución precursora de  $\text{NiCl}_2$   $10^{-4}$  M en HCl 1 M durante 15 s. La micrografía de la Figura 4.13a muestra una distribución bastante homogénea de partículas con un tamaño medio de  $2 \mu\text{m}$ .

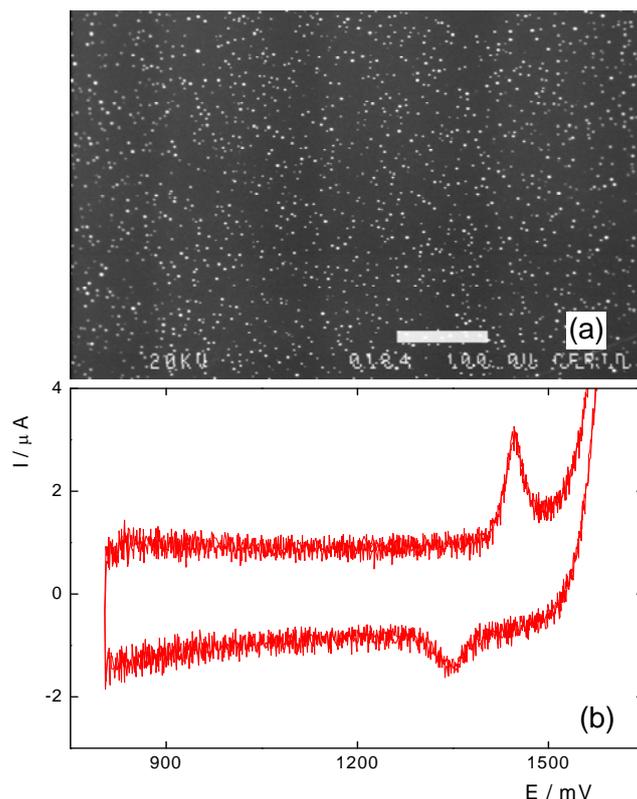


Figura 4.13: Electrodo de partículas de Ni soportadas sobre carbón vítreo obtenido por el método de spray y reducción térmica. (a) micrografía SEM; (b) voltamperograma en NaOH 1 M a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

La caracterización electroquímica del electrodo resultante fue realizada mediante voltamperométrica cíclica en NaOH 1 M en el dominio  $0.8 \leq E / \text{V} \leq 1.6 \text{ V}$  (vs. RHE) a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ . El voltamperograma resultante se muestra en la Figura 4.13b. En este caso la contribución pseudocapacitiva de la cupla  $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+3}$  es claramente visible y característica del níquel en este medio.

#### 4.5.4. Evaluación del método

Si bien se muestran algunos pocos resultados, se realizaron innumerables experiencias. Como conclusión se puede afirmar que el método es muy sencillo y práctico para

preparar electrodos soportados dispersos, tanto de metales puros como aleados. En este sentido, es importante hacer notar que un exceso de exposición de la muestra a la nube de solución precursora produce indefectiblemente la coalescencia de las microgotas adheridas al sustrato. Consecuentemente éste es un método recomendable para factores de área activa menores que la unidad.

#### **4.6. *Spray pirólisis directa***

El método, que aquí se denominará spray pirólisis directa, consiste básicamente en la generación de microgotas de solución precursora, la cual al descomponerse térmicamente da lugar a la formación de gases y partículas metálicas. Este método será empleado para la preparación de nanopartículas de oro soportadas sobre carbón vítreo. Sin embargo, en primer lugar se requiere verificar experimentalmente si las conclusiones obtenidas en el ítem 4.1.1.2. son correctas. Para ello se realizaron una serie de experiencias que se detallan a continuación.

##### **4.6.1. Descomposición térmica de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Se evaluó la descomposición térmica del ácido tetracloroáurico trihidratado (Sigma Aldrich) mediante análisis termogravimétrico. Para ello se utilizó una balanza termogravimétrica Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, operado con un flujo de aire de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y una velocidad de calentamiento de  $1^\circ\text{C min}^{-1}$  desde temperatura ambiente hasta  $450^\circ\text{C}$ .

La Figura 4.14 muestra el termograma correspondiente a la descomposición de una muestra de aproximadamente 34 mg.

Puede apreciarse un primer proceso con una pérdida de masa continua que culmina en 110°C (A) con una masa de ca. 29.1 mg (pérdida de peso de  $\cong$  13.4%). Aquí se inicia otro proceso con mayor pérdida de masa que el anterior y que culmina a los 210°C (B), con una masa de ca. 19.1 mg (pérdida de peso de  $\cong$  33.0%). Finalmente, el incremento de la temperatura muestra un último proceso de descomposición que define una meseta (C) correspondiente a una masa de ca. 16.0 mg a partir de los 300°C (pérdida de peso de  $\cong$  43.1%). Los resultados obtenidos mostrados en la Figura 4.14 permiten inferir que a 110°C la masa aproximada de 29.1 mg se correspondería con el compuesto  $\text{HCl}_4\text{Au}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (masa teórica 29.06 mg) o con  $\text{AuCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (masa teórica 29.03 mg).

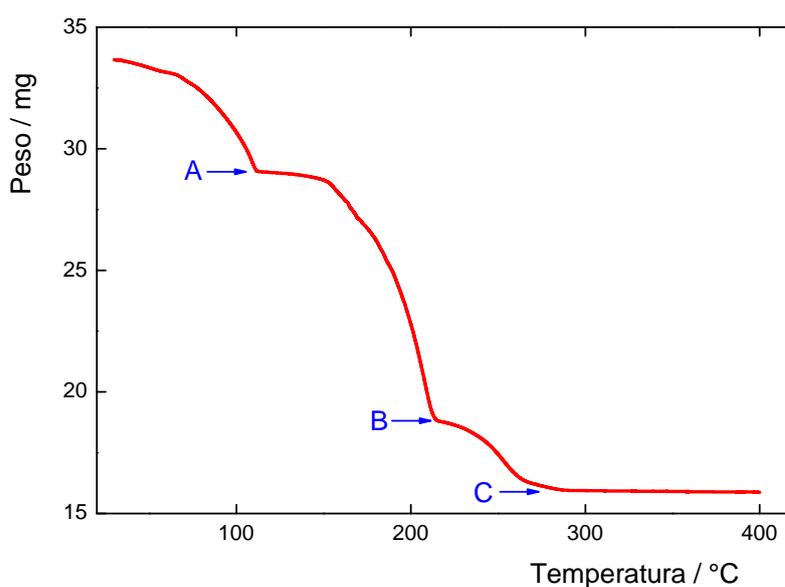


Figura 4.14: Termogrrama de una muestra sólida de ácido tetracloroáurico trihidratado. Velocidad de calentamiento:  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ . Flujo de aire:  $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ .

Del mismo modo, a 210°C la masa de ca. 18.9 mg sólo se podría asignar a la formación de  $\text{AuCl}$  (masa teórica 18.88 mg). En cuanto al proceso de descomposición del  $\text{AuCl}$  a  $\text{Au}$  elemental, que se completa a los 300°C, parece más simple que los procesos anteriores, los cuales involucrarían

varias etapas aunque su análisis escapa al presente trabajo.

#### 4.6.2. Caracterización del producto de descomposición térmica del $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

El difractograma correspondiente al producto obtenido de la descomposición térmica a  $300^\circ\text{C}$  del ácido cloroaúrico trihidratado se muestra en la Figura 4.15. El mismo se realizó en un difractómetro Shimadzu DX-1 con radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) en el rango  $30^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$  barrido en etapas de  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ .

Pueden apreciarse claramente picos de difracción a  $2\theta$ :  $38.2^\circ$ ,  $44.4^\circ$ ,  $64.6^\circ$ ,  $77.5^\circ$  y  $81.7^\circ$ , los cuales corresponden a la difracción de los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente del oro metálico.

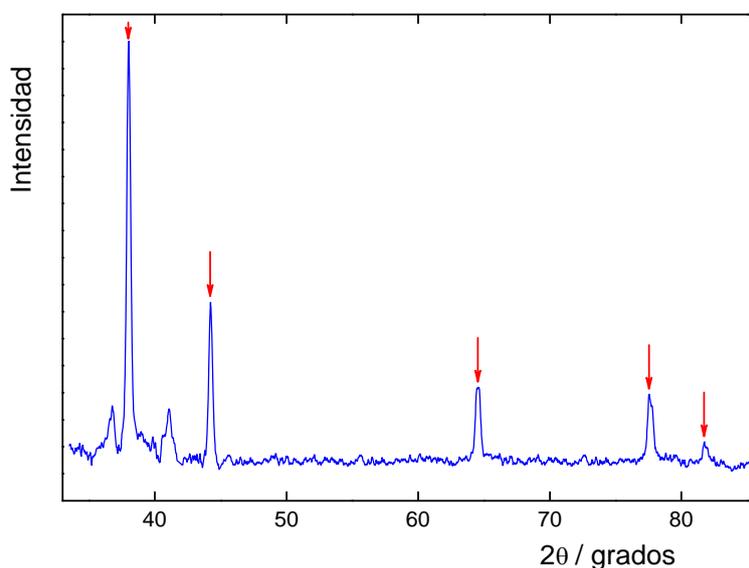


Figura 4.15: Difractograma del producto de descomposición térmica. Radiación  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ). V:  $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ .

Por otra parte el análisis voltamperométrico en medio ácido del mismo material soportado sobre carbón vítreo permitió verificar nuevamente que la respuesta obtenida

corresponde al oro metálico, como se aprecia en la Figura 4.16.

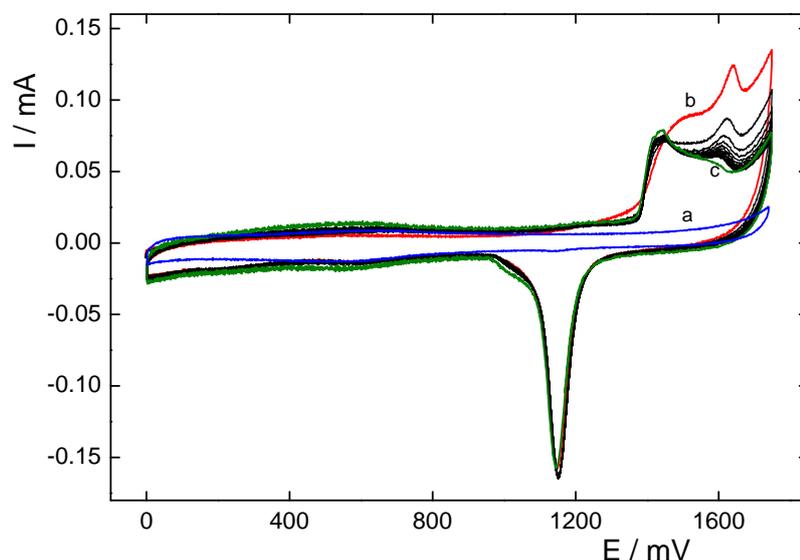


Figura 4.16: Perfil voltamperométrico del material obtenido por spray pirólisis. (a) voltamperograma del carbón vítreo, (b) primer ciclo, (c) perfil estable.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

El voltamperograma fue registrado en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturada con nitrógeno a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  en el rango de potenciales comprendido entre 0 y 1.7 V (vs. RHE). La Figura 4.16 (curvas b y c) muestra la respuesta correspondiente al material obtenido por descomposición térmica de una solución precursora de  $\text{HAuCl}_4$  de concentración 5 mM. El primer ciclo (curva b) muestra un perfil característico y reproducible con un proceso anódico que comienza a 1.4 V y un pico de corriente a 1.64 V. En el barrido catódico, el pico correspondiente a la reducción del óxido está centrado en 1.16 V. Los ciclos subsiguientes producen un cambio en la zona de oxidación anódica mientras que el pico catódico permanece prácticamente invariante. Después de una serie de ciclos se arriba al perfil característico de un electrodo de oro policristalino (Figura 4.16, curva c) [163]. El voltamperograma

correspondiente al sustrato de carbón vítreo también se muestra en la Figura 4.16, curva a.

La caracterización de las nanopartículas de oro se realizó mediante deposición a subpotenciales (UPD) de plomo. Para ello se siguió el procedimiento establecido por J. Hernández et al. [99], llevándose a cabo en una solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1 mM en NaOH 0.1 M. En estas condiciones el proceso de adsorción UPD se verifica en el rango de potenciales (vs. RHE)  $0.3 \text{ V} \leq E \leq 0.65 \text{ V}$  (Figura 4.17).

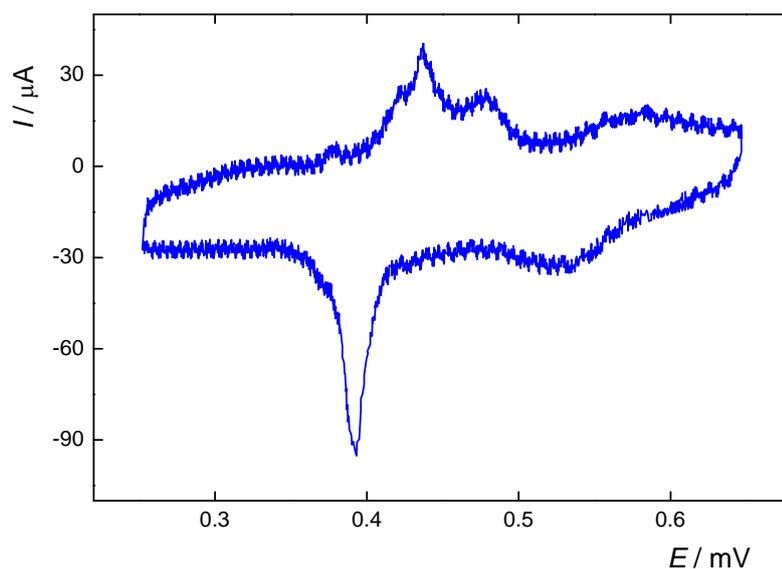


Figura 4.17: Perfil voltamperométrico de deposición de Pb UPD sobre nanopartículas de Au soportadas sobre carbón vítreo obtenidas por spray pirólisis directa.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1 mM, NaOH 0.1 M,  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

Las contribuciones correspondientes a cada uno de los planos cristalinos fueron obtenidos de J. Hernández et al. [99], las cuales se ilustran en la Figura 4.18 superpuestas con la respuesta voltamperométrica anódica de las nanopartículas de oro. Luego se procedió a la deconvolución de los picos, proceso que se ilustra en la Figura 4.19.

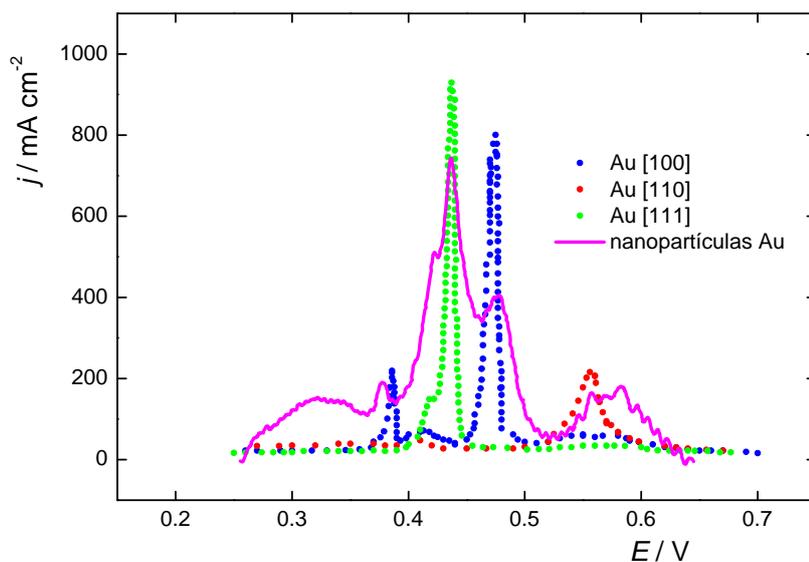


Figura 4.18: Perfil voltamperométrico anódico de deposición de Pb UPD sobre nanopartículas de Au soportadas sobre carbón vítreo y contribuciones de los planos cristalinos obtenidos de J. Hernández et al. [99].  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1 mM, NaOH 0.1 M,  $0.05 \text{ V s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

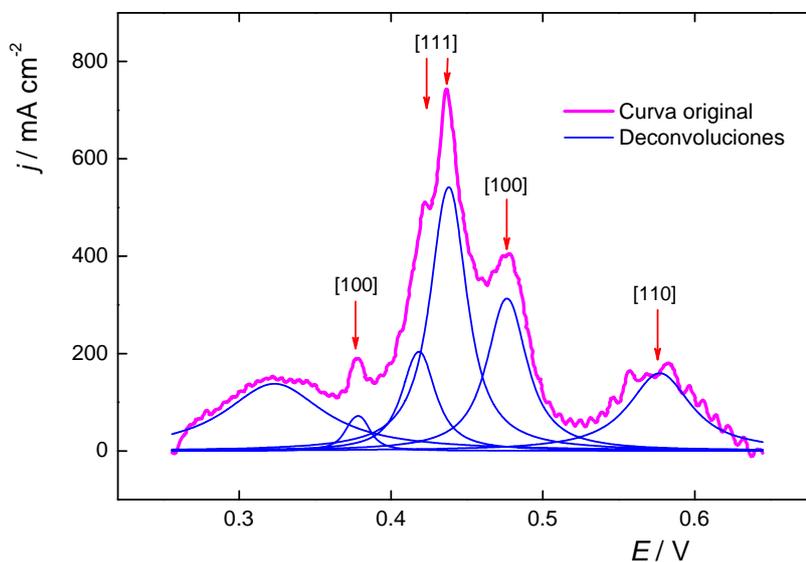


Figura 4.19: Deconvolución de los picos del perfil voltamperométrico anódico de deposición de Pb UPD sobre nanopartículas de Au soportadas sobre carbón vítreo.

Como puede apreciarse se tiene un fuerte predominio de las facetas de Au [111], con una menor contribución de los planos cristalinos [100] y [110].

#### **4.6.3. Dispositivos y técnicas experimentales**

La spray pirólisis directa requiere de la formación de una nube de microgotas de solución precursora, las cuales son arrastradas por medio de una corriente gaseosa (aire en este caso) y direccionada mediante una boquilla, para que impacten sobre la superficie del sustrato que se encuentra a una temperatura elevada. Para su correcto funcionamiento se requiere de la descomposición inmediata de las microgotas cuando las mismas impactan sobre el sustrato, lo que da lugar a especies gaseosas y forma sobre la superficie nanopartículas metálicas.

Teniendo en cuenta que existe un fuerte proceso endotérmico, fruto de la evaporación del solvente al que se le suma el calor de reacción (endotérmica), el mantenimiento de la temperatura constante requirió de dispositivos y procedimiento experimentales específicos, los cuales se detallan a continuación.

##### **4.6.3.1. Dispositivo de spray pirólisis directa**

Básicamente se recurrió al mismo nebulizador ultrasónico empleado en el método anterior, por lo que las características de las microgotas son exactamente las mismas que en aquel caso. La diferencia surge al reemplazar la cámara de sedimentación, donde la velocidad de flujo era prácticamente nula, por una tobera que acelera el flujo y lo hace impactar sobre el sustrato calefaccionado a alta temperatura ( $200 \leq T / ^\circ\text{C} \leq 500$ ).

Cuando las microgotas de solución precursora corresponden a una sal de oro o de platino, como fue explicado en los ítems 4.1.1.2 y 4.1.1.3 respectivamente, aun en presencia de aire se descomponen para producir gases y partículas de Au o Pt, cuyo tamaño fácilmente puede corresponder al dominio de las nanopartículas, como se mostró en el ítem 4.1.2. Para lograr mantener la temperatura constante en un valor preestablecido se recurrió a un bloque de acero inoxidable cuadrado de 100 mm de lado y un espesor de 30 mm. Al mismo se le realizaron seis perforaciones laterales, cuatro de ellas en un nivel levemente inferior a la superficie y los dos restantes alternados y por debajo de los primeros. En dichas perforaciones se insertaron seis resistencias eléctricas tipo vainas de 70 mm de longitud y con una potencia de 250 vatios cada una, las que permiten el calentamiento uniforme del bloque.

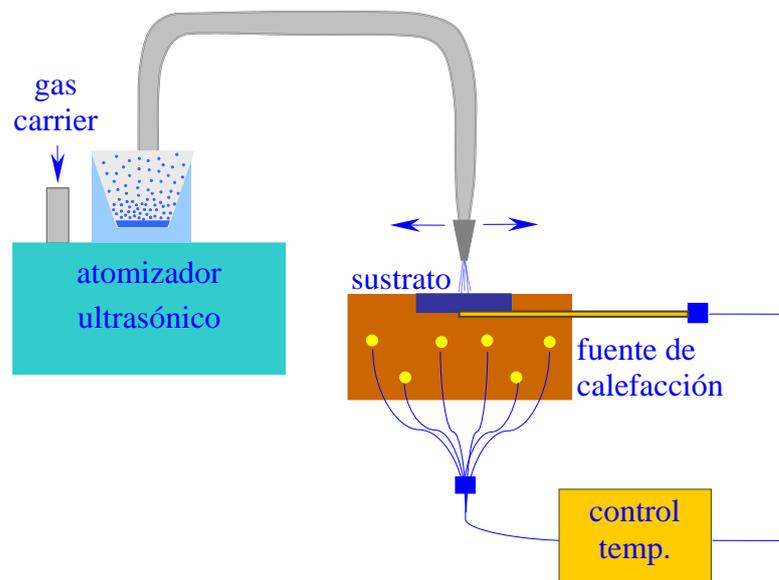


Figura 4.20: Diagrama esquemático del equipamiento para spray pirólisis directa.

Una perforación más reducida perpendicular a las anteriores, apenas por debajo de la superficie del bloque donde se coloca el sustrato a calefaccionar, fue utilizada para colocar una termocupla de cromel-alumel. Esta se conecta con el controlador de temperatura, marca Cole Parmer modelo Digi-Sense R/S, que permite fijar la temperatura de calefacción del bloque. Este presenta además una aislación térmica en la base inferior y en las cuatro caras laterales, de modo que aún con el flujo de microgotas evaporándose la temperatura permanece constante. La Figura 4.20 muestra un esquema del aparato desarrollado para esta aplicación. Este dispositivo fue empleado para preparar nanopartículas de oro o bien recubrimientos compactos de oro sobre sustratos de carbón vítreo.

#### **4.6.3.2. Condiciones para la preparación de electrodos soportados de oro**

Se emplearon como sustrato discos de carbón vítreo similares a los empleados en el caso anterior. Los mismos fueron colocados sobre el bloque de acero, previamente calefaccionado a la temperatura deseada. Transcurridos unos minutos, necesarios para que el carbón alcance la temperatura del bloque, se está en condiciones de realizar la deposición. Para ello se usa el nebulizador ultrasónico con soluciones precursoras de  $\text{HAuCl}_4$  de concentraciones comprendidas entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M. A través de un tubo flexible se procede a desplazar la nube de aerosol a una boquilla ubicada a 2 mm del sustrato, la que puede desplazarse paralelamente a la superficie a una velocidad de barrido aproximada de  $5 \text{ cm s}^{-1}$ . La preparación de electrodos se realizó mediante uno o más barridos de la boquilla, dejando transcurrir entre cada una de ellas 3 min.

#### **4.6.3.3. Otros detalles experimentales**

La realización de estas actividades requirieron otras técnicas experimentales (voltamperometría, microscopía electrónica, etc.) y elementos (celdas, agua ultra pura, etc.) complementarios, los que fueron descriptos en el ítem 4.5.1.4.

#### **4.6.4. Caracterización de las nanopartículas de Au**

Las nanopartículas de oro obtenidas mediante el método de spray pirólisis directa, con soluciones precursoras de  $\text{HAuCl}_4$  de diferentes concentraciones, utilizando carbón vítreo como sustrato y operando a  $300^\circ\text{C}$ , fueron caracterizadas mediante microscopía SEM y AFM.

##### **4.6.4.1. Caracterización mediante SEM**

La observación mediante microscopio electrónico de barrido permitió evaluar el tamaño de partícula de los electrodos de oro soportados sobre carbón vítreo obtenidos mediante el método de spray pirólisis. A continuación se muestran las micrografías y los correspondientes histogramas para diferentes condiciones de preparación.

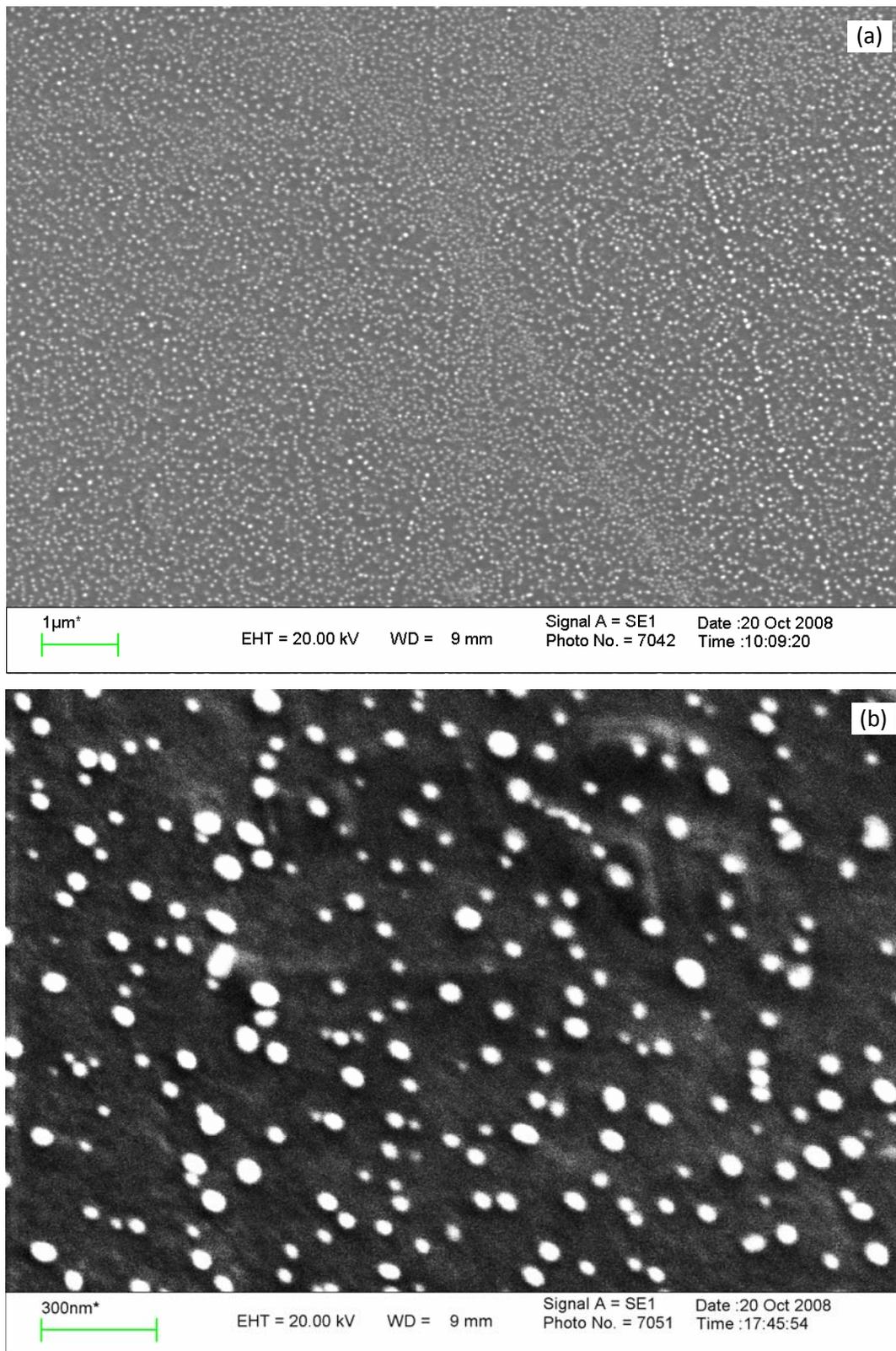


Figura 4.21: Micrografía SEM de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.03 M a  $300^\circ\text{C}$ . (a) 10000x, (b) 50000x.

La Figura 4.21 muestra las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondientes a un electrodo obtenido a partir de una solución precursora de  $\text{HAuCl}_4$  0.030 M con una sola pasada de spray. La Figura 4.21a corresponde a un aumento de 10.000x, donde se aprecia la uniformidad y homogeneidad del depósito. Por su parte, la micrografía mostrada en la Figura 4.21b corresponde a un aumento de la magnificación hasta 50.000x, la que permitió evaluar el tamaño de partícula. A partir de ésta se pudo realizar un histograma del tamaño de partícula, el que se ilustra en la Figura 4.22, donde se puede apreciar que presentan un tamaño medio de 47 nm.

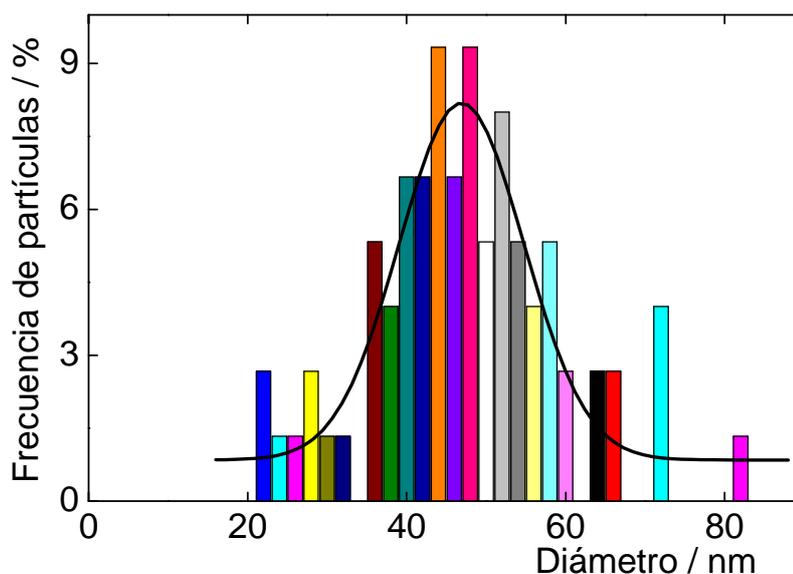


Figura 4.22: Histograma de tamaño de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.030 M a 300°C.

Cuando la concentración de la solución precursora de  $\text{HAuCl}_4$  se redujo a 0.005 M y al igual que el caso anterior se realizó una sola pasada de spray, también se obtuvo una superficie homogénea, como puede observarse en las micrografías de la Figura 4.23.

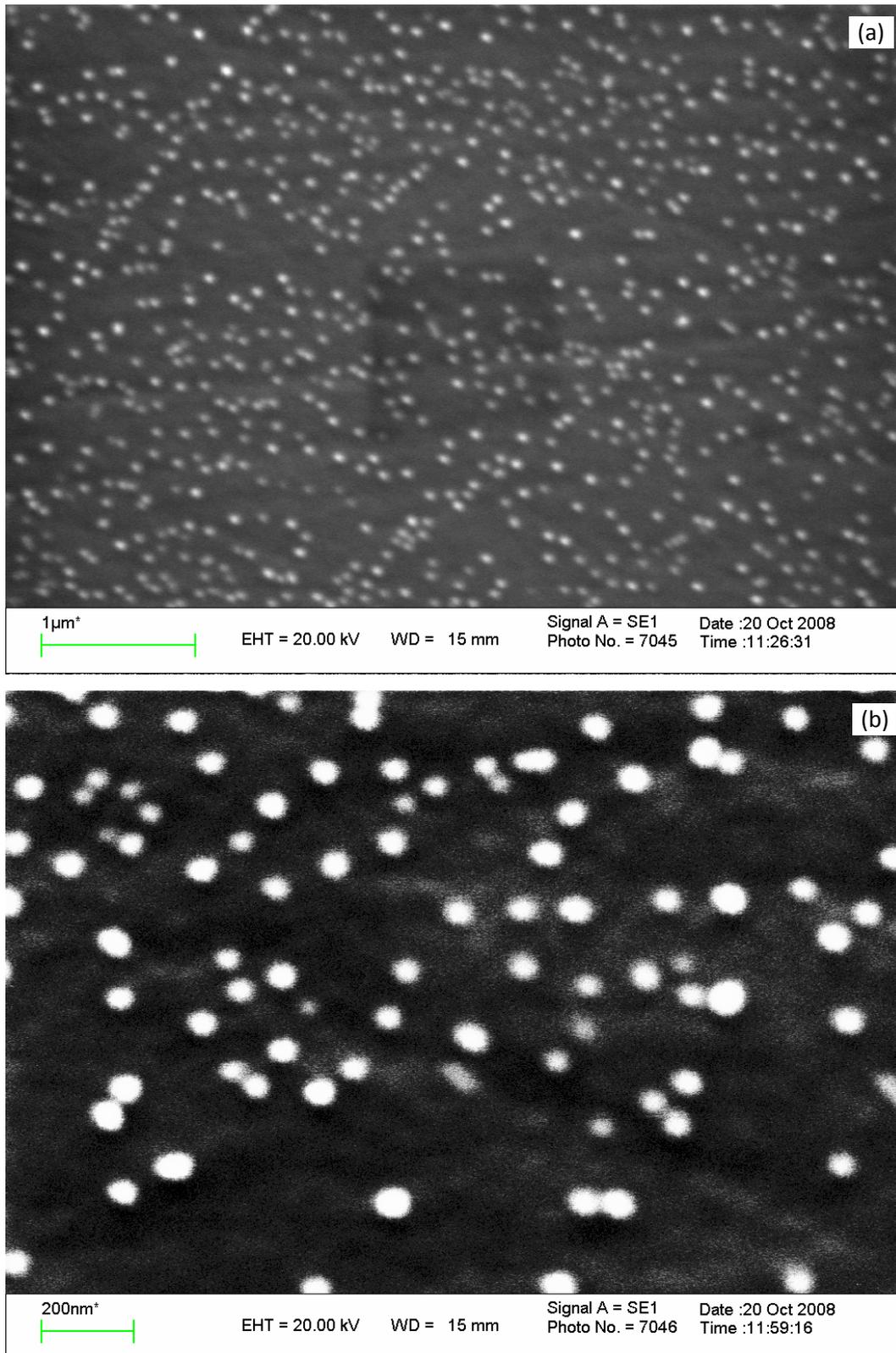


Figura 4.23: Micrografía SEM de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.005 M a  $300^\circ\text{C}$ . (a) 20000 $\times$ , (b) 60000 $\times$ .

La Figura 4.23a corresponde a una micrografía SEM del depósito obtenida con un aumento de 20000 $\times$ , mientras que la micrografía mostrada en la Figura 4.23b corresponde a una magnificación de 60000 $\times$ , la que permitió evaluar el tamaño de partícula.

El histograma del tamaño de partícula se ilustra en la Figura 4.24, de donde surge un tamaño medio de partícula de 32 nm.

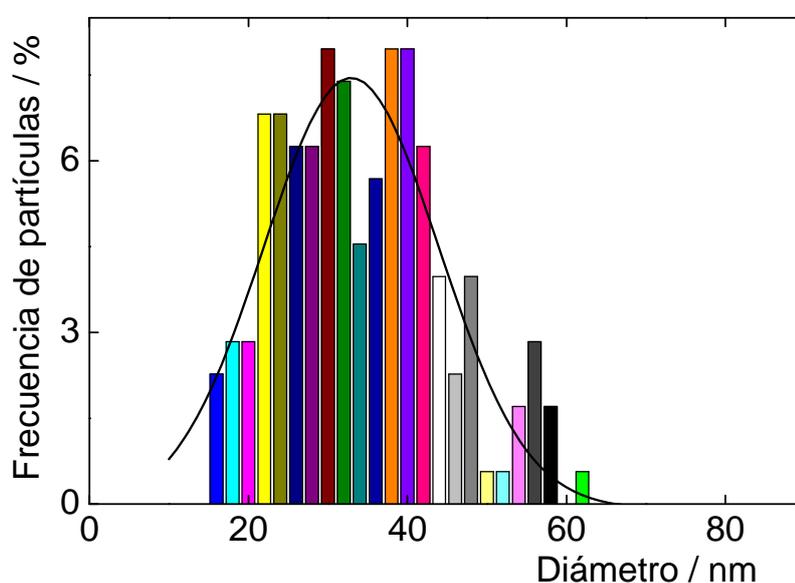


Figura 4.24: Histograma de tamaño de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.005 M a 300 $^\circ\text{C}$ .

Finalmente, en condiciones similares a las anteriores en cuanto a la temperatura de la descomposición, pero utilizando una concentración de precursor de  $\text{HAuCl}_4$   $10^{-3}$  M y repitiendo la pasada de spray diez veces, se obtuvo un electrodo cuya superficie se ilustra en las micrografías SEM de la Figura 4.25. En este caso, la Figura 4.25a fue obtenida con una magnificación de 20000 $\times$  y la Figura 4.25b corresponde a una magnificación de 50000 $\times$ . El correspondiente histograma de la Figura 4.26 indica que se arribó a un tamaño medio de partícula de 17 nm.

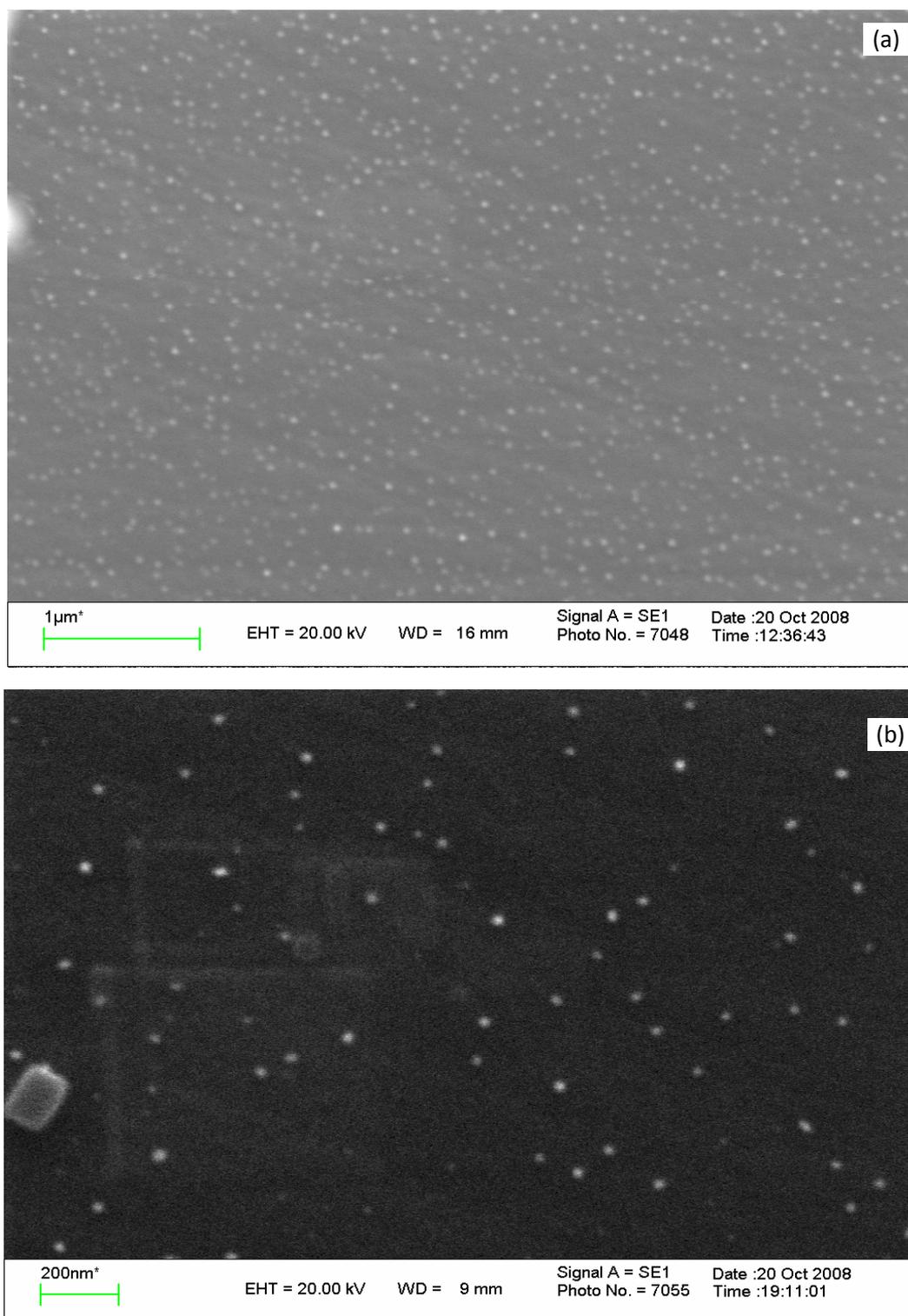


Figura 4.25: Micrografía SEM de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.001 M a  $300^\circ\text{C}$ . (a) 20000 $\times$ , (b) 50000 $\times$ .

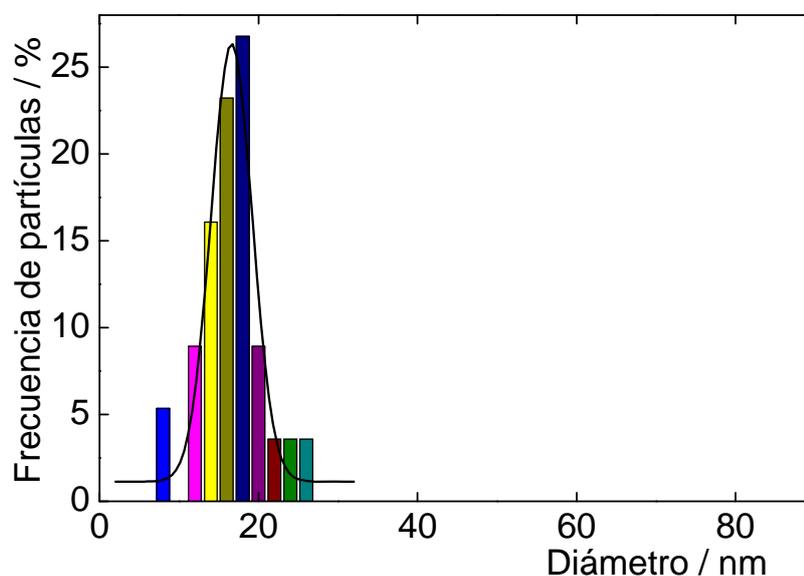


Figura 4.26: Histograma de tamaño de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.001 M a  $300^\circ\text{C}$ .

Estos resultados permiten verificar la validez del método propuesto, observándose claramente que la reducción de la concentración de la solución precursora produce una disminución del tamaño medio de partícula y de su dispersión alrededor de dicho valor.

#### 4.6.4.2. Caracterización mediante AFM

Los electrodos de oro soportados sobre carbón vítreo obtenidos mediante la técnica de spray pirólisis directa también fueron caracterizados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) en el modo "tapping". Con esta técnica se intentó evaluar la altura de los depósitos, aunque se ha observado algún grado de dificultad para obtener imágenes adecuadas de los depósitos. Las mismas se muestran en las Figuras 4.27, 4.28 y 4.29 para los electrodos obtenidos a

partir de las soluciones precursoras de  $\text{HAuCl}_4$  de concentraciones 0.03 M, 0.005 M y 0.001 M respectivamente.

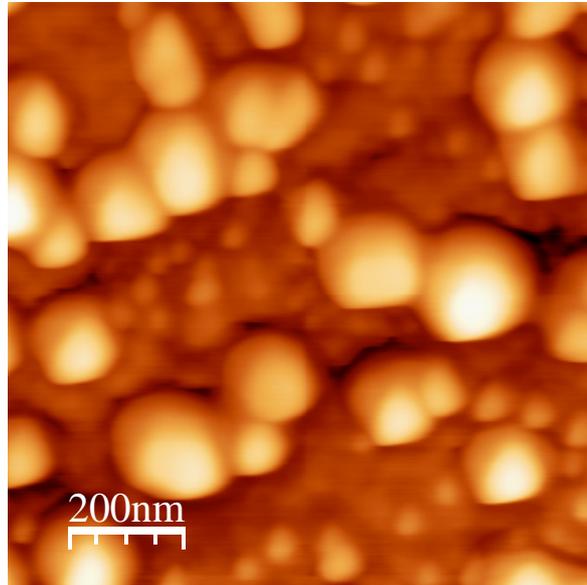


Figura 4.27: Imagen AFM modo "tapping" de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.03 M a 300°C.

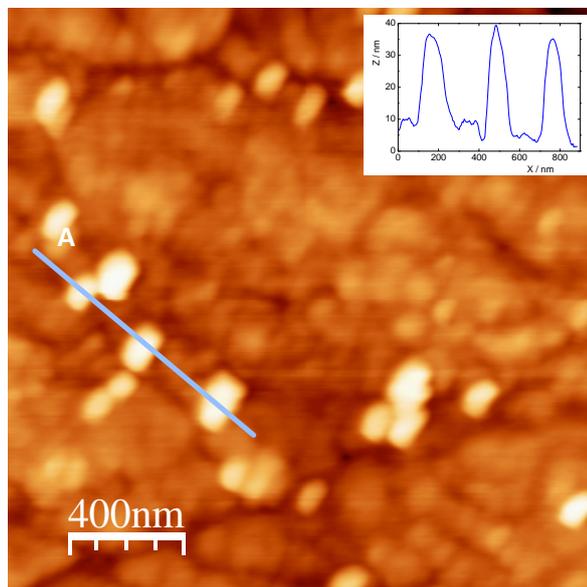


Figura 4.28: Imagen AFM modo "tapping" de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.005 M a 300°C.

Para el caso de la imagen correspondiente al depósito obtenido a partir de la solución precursora de  $\text{HAuCl}_4$  0.005 M (Figura 4.28) se obtuvo el histograma de altura, el que se ilustra en el inserto de la misma Figura. El mismo indica una altura promedio de unos 30 nm, que está de acuerdo con el tamaño promedio obtenido para este caso (histograma de la Figura 4.24).

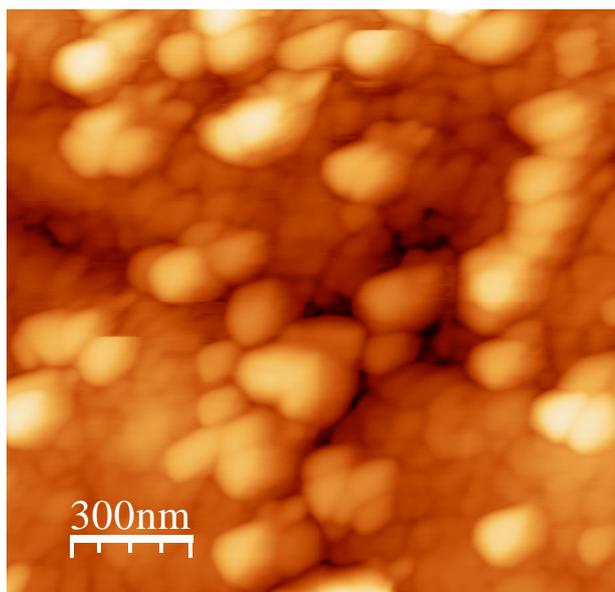


Figura 4.29: Imagen AFM modo "tapping" de partículas de oro sobre carbón vítreo obtenidas a partir de una solución de  $\text{HAuCl}_4$  0.001 M a 300°C.

#### 4.6.4.3. Evaluación del método

Los resultados obtenidos con este método muestran la factibilidad de producir nanopartículas de oro con tamaños de 15 a 100 nm, soportadas sobre un sustrato de carbón vítreo, en forma sencilla y directa mediante la aplicación del método de spray pirólisis en aire. Por otra parte y a diferencia del método desarrollado anteriormente, la descomposición *in situ* del precursor hace viable la obtención de electrodos con factores de área activa mayores a la unidad.

#### **4.6.5. Electrodo de oro soportado con electrodepósitos de platino**

Discos de carbón vítreo pretratados durante una hora en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a 2 V (vs. RHE) fueron recubiertos en forma compacta (30 pasadas) con nanopartículas de oro mediante spray pirolisis directa. Sobre esta superficie se realizó la deposición del platino a partir de soluciones de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  de concentraciones comprendidas entre  $0.01 \text{ mM} \leq c \leq 0.1 \text{ mM}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05 M. Para tal fin se aplicó un programa de potencial partiendo de un valor inicial  $E_0 = 0.95 \text{ V}$  (vs. RHE), en el que no se produce electrodeposición de Pt, seguido de un pulso hasta un valor de potencial de deposición comprendido en el rango  $0.65 \text{ V} \leq E_{\text{dep}} \leq 0.75 \text{ V}$ . El correspondiente tiempo de electrodeposición se varió entre  $30 \text{ s} \leq t \leq 120 \text{ min}$ .

##### **4.6.5.1. Caracterización electroquímica**

Los electrodos fueron caracterizados mediante voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M saturado con nitrógeno a temperatura ambiente. Se utilizó una velocidad de barrido de potencial de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  entre 0.0 y 1.8 V respecto de RHE. La Figura 4.30 ilustra un perfil potenciodinámico típico.

##### **4.6.5.2. Evaluación del método**

El presente método para obtener nanopartículas de oro recubiertas parcialmente con platino ha mostrado ser muy sencillo y comparativamente fácil de realizar. Asimismo presenta una particularidad, que es la forma muy simple de controlar la cantidad de platino adicionado.

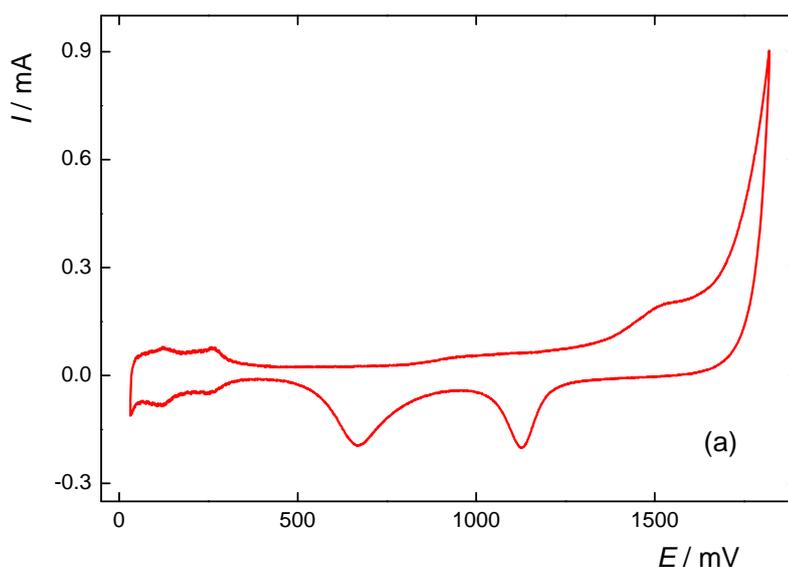


Figura 4.30: Perfil voltamperométrico de nanopartículas de Au soportadas sobre carbón vítreo obtenidas por spray pirólisis directa y con electrodeposición de Pt.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

#### **4.7. Electrodo basado en nanopartículas coloidales**

Una opción sumamente interesante consiste en adherir nanopartículas coloidales sobre un sustrato conductor inerte. Esta alternativa en general está limitada por la presencia de agentes estabilizantes adsorbidos sobre la nanopartícula coloidal, los que se utilizan para evitar su precipitación por coalescencia (aglomeración), pero presentan el inconveniente que inhiben sitios de reacción de la *hor*. Sin embargo, entre las muchas alternativas para preparar partículas coloidales existe una, denominada método del citrato, que en principio no presenta dicho inconveniente y que fue utilizada en este trabajo de tesis.

#### **4.7.1. Dispositivos y técnicas experimentales**

Las nanopartículas metálicas coloidales fueron caracterizadas por los métodos fisicoquímicos antes descritos (AFM, DRX, SEM) pero los resultados más notables, y que son expuestos en el presente Capítulo, corresponden a imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de transmisión Philips EM 310 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN) de la Universidad de Buenos Aires (UBA). Las observaciones fueron realizadas con una tensión de aceleración de electrones de 60 kV.

##### **4.7.1.1. Nanopartículas coloidales de Platino**

Partículas de platino coloidales se obtuvieron por medio del método del citrato [56, 164]. El mismo consiste en reducir iones  $\text{Pt}^{+6}$  por reacción con citrato de sodio. Para ello, una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  5% en peso se llevó a ebullición con buena agitación y luego se le agregó citrato de sodio 1% en peso. El calentamiento se mantuvo por 4 horas. Al enfriarse, la solución se puso en contacto con una resina de intercambio iónico (Amberlite MB1) de manera de eliminar el exceso de iones citrato. A continuación, la solución se filtró para eliminar la resina. Como resultado se obtuvo una dispersión coloidal de platino cuya observación TEM (Figura 4.31) permite visualizar agregados de nanopartículas de 30 nm de diámetro, aunque no se pudo establecer el tamaño de cada una de ellas.

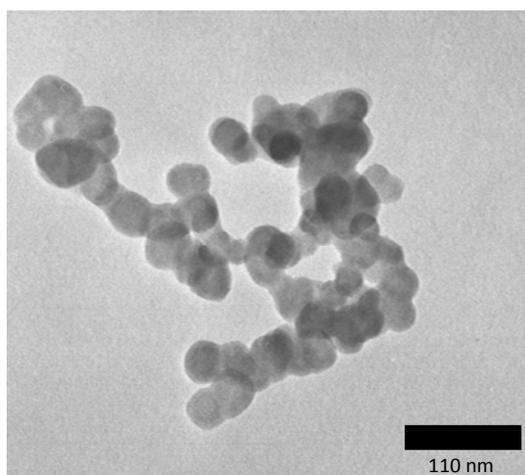


Figura 4.31: Micrografía TEM de nanopartículas coloidales de platino obtenidas por el método del citrato [56, 164].

#### 4.7.1.2. Nanopartículas bimetálicas coloidales

Una meta importante del presente trabajo es la evaluación de la actividad electrocatalítica de nanopartículas bimetálicas del tipo core-shell. Por ello se prepararon nanopartículas formadas por un núcleo de oro recubierto con una capa de platino.

Para preparar las partículas se siguió la técnica originalmente descrita por G. Schmid *et al.* [165]. En una primera etapa se preparan nanopartículas coloidales de oro mediante el método del citrato [57, 100]. El mismo consiste en llevar a ebullición una solución de  $\text{HAuCl}_4$  1 mM con buena agitación y agregarle citrato de sodio 38 mM. El color de la solución cambió de amarillo pálido a rojo borgoña. El calentamiento se mantuvo durante 10 minutos y la agitación media hora más. Una vez que la solución alcanzó la temperatura ambiente se filtró con papel Microclar 0.2  $\mu\text{m}$ . Una muestra de la dispersión de nanopartículas de oro fue observada en el microscopio TEM (Figura 4.32), la que permitió establecer un tamaño medio de partícula de 14.2 nm.

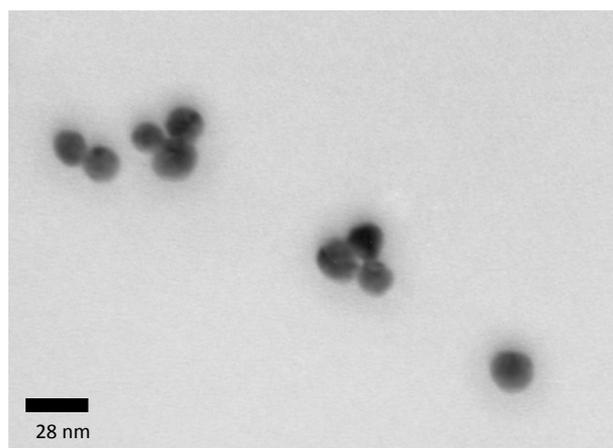


Figura 4.32: Micrografía TEM de nanopartículas coloidales de oro obtenidas por el método del citrato [57, 100].

Posteriormente se realizó el revestimiento de las mismas con platino por reducción de su sal con hidroxilamina. Para esto, se mezclaron 35 ml de una solución de oro coloidal con 190 ml de agua, 2.3 ml de solución de  $\text{NH}_2\text{OH}$  0.1% y 0.84 ml de solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  3.2%. Se agitó energicamente durante 15 min y luego se calentó en un baño maría a  $65^\circ\text{C}$ . La solución se mantuvo a esta temperatura durante 4 horas. Luego se permitió que alcance la temperatura ambiente. La ulterior observación mediante TEM permitió establecer un tamaño medio de partícula de 15.1 nm (Figura 4.33). Este resultado permite inferir que el espesor medio de la capa de platino sobre la nanopartícula de oro es de aproximadamente 0.5 nm.

Para preparar los electrodos de trabajo se tomó una gota de la solución original o diluciones de ésta ( $\approx 5 \mu\text{l}$ ), se la colocó sobre el sustrato y se dejó evaporar en desecador o sonicador. A los electrodos así preparados se los estudió siguiendo la rutina descrita anteriormente, la que consiste en un primer barrido voltamperométrico y a continuación la evaluación de la respuesta frente a la *hor.*

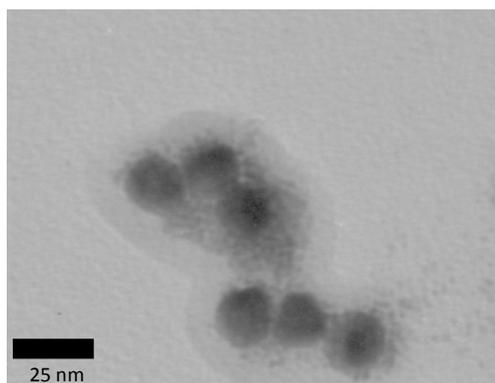


Figura 4.33: Micrografía TEM de nanopartículas coloidales de oro recubiertas con platino obtenidas por el método de G. Schmid et al. [165].

#### **4.7.1.3. Preparación del electrodo de nanopartículas coloidales soportadas**

Para estudiar el comportamiento electroquímico de las nanopartículas metálicas o bimetálicas se debe lograr su adhesión a un sustrato conductor inerte. Dado que las experiencias electroquímicas requieren de la configuración de disco rotante, se optó por un electrodo de carbón vítreo o de oro que permita ser utilizado en el equipamiento de disco rotante disponible en el laboratorio. Por tal razón se construyeron electrodos de carbón y oro bajo la configuración de disco rotante (Figura 4.34).

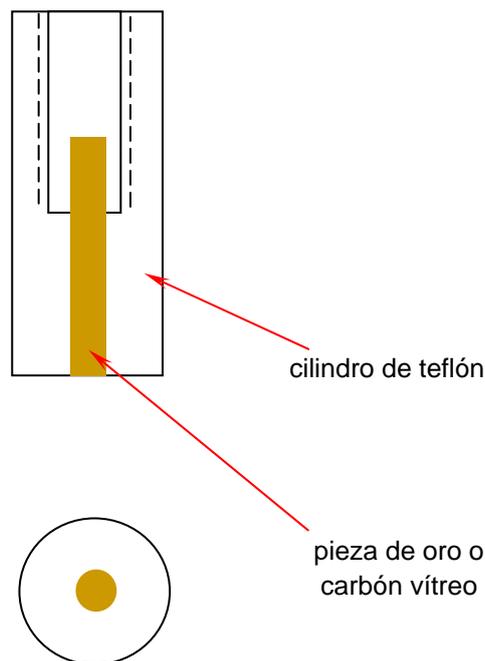


Figura 4.34: Electrodo de oro o carbón vítreo con configuración de disco rotante para soporte de nanopartículas obtenidas por el método de citrato.

El mismo consiste en un cilindro de teflón que presenta una perforación cilíndrica central en cuyo extremo inferior se inserta a presión un cilindro de carbón vítreo. En el extremo superior la perforación es de mayor diámetro y presenta una rosca interior para su unión al motor del disco rotante.

Este tipo de configuración de electrodo es sencilla y no presenta problemas de retención o adherencia de burbujas durante su utilización.

Para el armado del electrodo de nanopartículas coloidales se depositó sobre el sustrato una gota de la dispersión obtenida según los métodos descritos en los ítems 4.7.1.1 y 4.7.1.2 y se dejó que se evapore el líquido en un desecador. La cantidad de nanopartículas se puede regular muy fácilmente repitiendo esta operación tantas veces como se considere necesario, incluyendo el hecho de

que por dilución de la dispersión coloidal se pueden preparar electrodos con bajísimos factores de área activa. Los sustratos utilizados fueron oro y carbón vítreo. La dimensión de los cilindros es de 3.0 mm de diámetro y 20 mm de longitud.

#### **4.7.1.4. Caracterización voltamperométrica**

La caracterización voltamperométrica de los electrodos obtenidos por el método del citrato, metálicos y bimetálicos, se realizó en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a una velocidad de barrido de  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ , refiriéndose los potenciales al electrodo de hidrógeno en el mismo medio (RHE).

En la Figura 4.35 se ilustran los perfiles voltamperométricos correspondientes a nanopartículas bimetálicas Au@Pt con diferentes diluciones. La curva a corresponde a la deposición de una gota de la solución coloidal original, la curva b a la dilución 1:10, la c es la respuesta obtenida con una dilución 1:100, mientras que la curva d corresponde a una dilución 1:1000. Esta última es idéntica a la respuesta del sustrato de oro masivo. En todos los casos se hace evidente la presencia del platino, ya que se observa una corriente faradaica muy marcada a 0.0 V, la que no se aprecia en el voltamperograma del oro masivo. Además, la zona de electroadsorción de hidrógeno se ve claramente en el voltamperograma correspondiente al electrodo con mayor número de nanopartículas (Figura 4.35a).

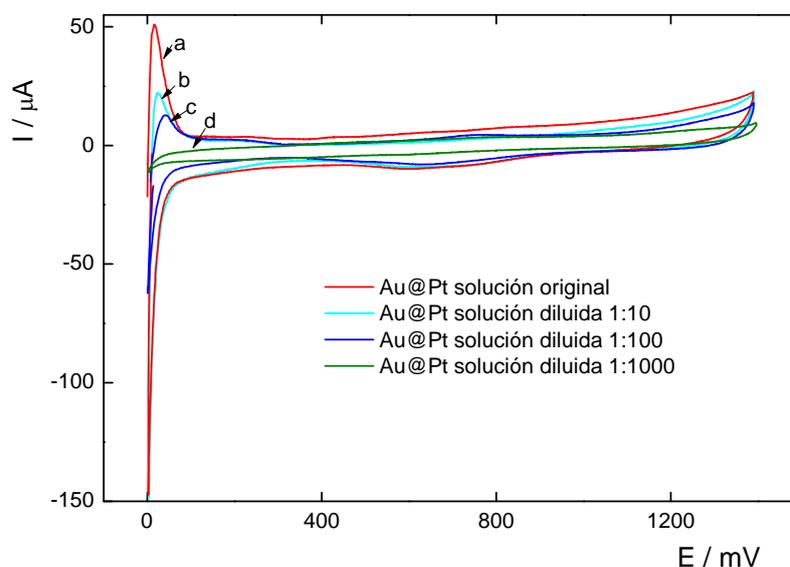


Figura 4.35: Voltamperogramas de un electrodo de nanopartículas de Au@Pt core-shell soportadas sobre oro con diferentes diluciones de la solución coloidal: a) solución original, b) 1:10, c) 1:100, d) 1:1000.  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

#### 4.7.1.5. Evaluación del método

Este método es extremadamente sencillo cuando se dispone de la dispersión coloidal del material deseado. En el caso del método del citrato que se ha utilizado en este trabajo de tesis también es muy simple y reproducible. Además permite preparar electrodos con factores de área activa variables simplemente cambiando el número de gotas de solución evaporadas sobre el sustrato. La experiencia a lo largo del presente trabajo de tesis mostró además que no es necesario agregar ningún adherente (usualmente Nafion) para retener las partículas sobre el sustrato, aun rotando a la máxima velocidad del equipo disponible.



## Capítulo 5

**Estudios cinéticos  
de la reacción de  
oxidación de  
hidrógeno (*hor*)**



## 5. ESTUDIOS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO (*hor*)

### 5.1. *Dispositivos y técnicas experimentales*

#### 5.1.1. Celda electroquímica

Para la evaluación de la dependencia experimental de la corriente ( $I$ ) con el sobrepotencial ( $\eta$ ) y con la velocidad de rotación ( $\omega$ ) se recurrió a una celda de tres electrodos cuya particularidad es el especial diseño del saturador de hidrógeno. Un esquema ilustrativo de la celda se muestra en la Figura 5.1.

Esta celda de electrólisis se diseñó de manera muy cuidadosa, prestando especial atención al modo de burbujeo de los gases ya que se debe evitar que las burbujas se peguen en la superficie del electrodo. La base de la celda es un cilindro de teflón al cual se conectan un tubo de vidrio por arriba y en la parte inferior, un manguito roscado de teflón. El tubo de vidrio hace de contenedor de la solución electrolítica y el manguito roscado de teflón tiene la función de sostener el capilar de Luggin cuyo receptáculo para el electrodo de referencia es externo a la celda. En la base de teflón se realizó un orificio que permitió la entrada de gases ( $N_2$  o  $H_2$  según corresponda). La tapa, también de teflón, sostiene al contraelectrodo y al dispositivo saturador de gas.

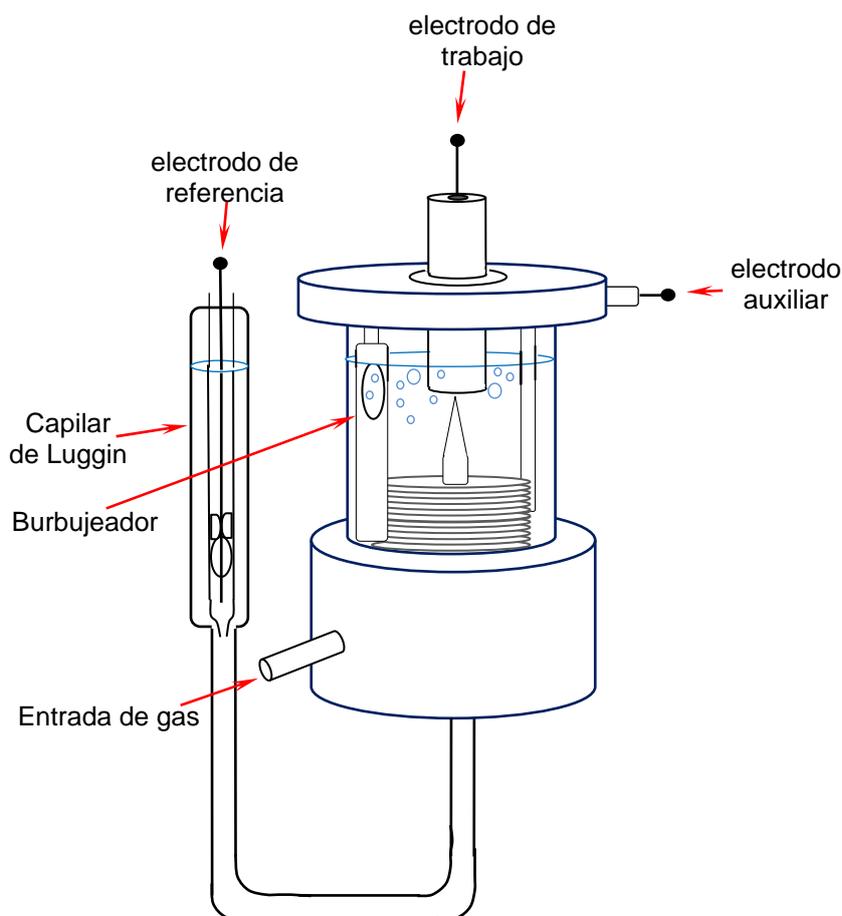


Figura 5.1: Diagrama representativo de la celda utilizada para la evaluación de la dependencia experimental corriente-potencial

En este tipo de estudio es esencial alcanzar y mantener la condición de saturación con hidrógeno de la solución y de ello depende la correcta evaluación de la *hor*. A través del tiempo se fue perfeccionando el diseño del saturador, el cual consiste en un tubo de vidrio vertical fijado a la tapa superior de teflón en cuya parte inferior se ubica, fijado a la base, el burbujeador de hidrógeno. El tubo de vidrio del saturador posee en la parte superior un orificio por donde salen las burbujas, después de emerger del burbujeador y ascender por su interior, evitando así la dispersión de las mismas.

Se utilizó un electrodo de referencia del tipo de burbuja de hidrógeno en el mismo medio, el que fue

descrito en el Capítulo 4 (ítem 4.5.1.4.). Por lo tanto, el potencial de electrodo coincide con el sobrepotencial. El contraelectrodo es un alambre de platino enrollado en forma helicoidal. En determinados casos se utilizó un contraelectrodo de oro. El soporte del electrodo de trabajo adopta dos configuraciones diferentes dependiendo del procedimiento de preparación (spray pirólisis o deposición de partículas coloidales), como se explicó en el Capítulo 4.

Finalmente el electrodo de trabajo se conecta con la unidad motora Radiometer Analytical EDI 10000, la que a su vez es accionada por la Unidad de control de velocidad Radiometer Hach Tachyprocesseur, que permite alcanzar una máxima velocidad de rotación de 10000 rpm. Las experiencias han sido realizadas variando la velocidad de rotación del electrodo en el rango de  $100 < \omega / \text{rpm} < 8100$ .

### **5.1.2. Otros detalles experimentales**

Todas las experiencias han sido realizadas en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M preparadas a partir de ácido sulfúrico MERCK y agua de alta pureza (ver ítem 4.5.1.5) a temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), bajo constante burbujeo de hidrógeno purificado según se describe en el ítem 4.5.1.5. Las experiencias fueron realizadas mediante un Potenciostato-Galvanostato Wenking POS2 controlado mediante una interfase Advantech PCI 1710HG y el software Labview 6.1.

Con el objetivo de medir la respuesta corriente-potencial de los electrodos preparados según las diferentes técnicas descritas en el Capítulo 4, se aplicó un programa de potenciales común a todas las velocidades de rotación evaluadas. El programa consistió en la aplicación de un pulso a 1.2 V durante 1 s, de manera de limpiar la superficie y eliminar cualquier contaminante que pudiera

estar adsorbido, seguido de un escalón de 20 s a 0 V. A continuación se aplicó el escalón al potencial de medida con una duración de 30 s. Los valores de potencial asignados fueron: 0.005, 0.015, 0.025, 0.035, 0.050, 0.075, 0.1, 0.2 y 0.3 V. En la Figura 5.2 se muestra el programa de potenciales aplicado.

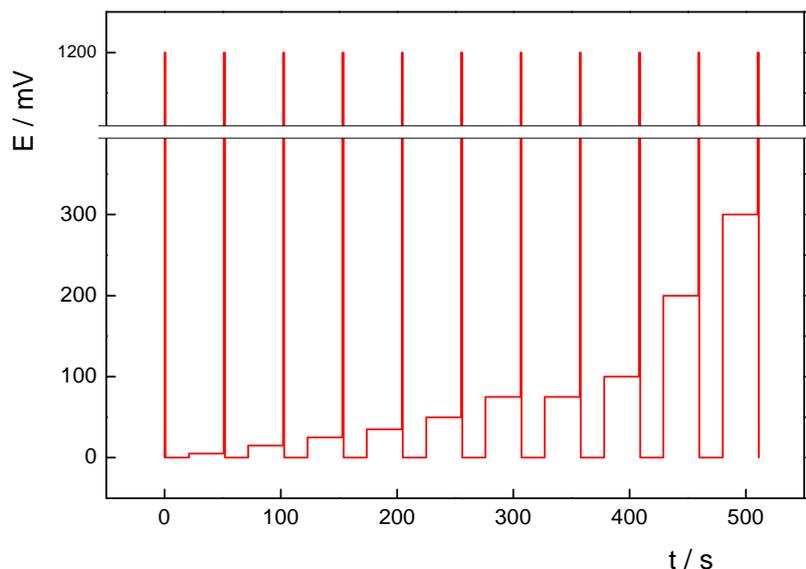


Figura 5.2: Programa de potenciales utilizados para el estudio de la hora.

La respuesta corriente-potencial es automáticamente adquirida y almacenada en un archivo de la PC, para su posterior tratamiento.

Finalizada la determinación experimental se procede a reemplazar el burbujeo de hidrógeno por nitrógeno hasta el total desplazamiento del hidrógeno disuelto. Logrado esto se procede a realizar un voltamperograma a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  entre un límite catódico de 0.05 V y un límite anódico de 1.4 V, que permitirá evaluar el área activa en base a la carga de electroadsorción de hidrógeno como se describirá en el ítem 5.2.2.1.

## **5.2. Verificación de conductas previstas para la *hor***

El desarrollo del formalismo para el estudio de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre electrodos de nanopartículas dispersas sobre sustratos conductores inertes permitió establecer algunas conductas novedosas, que pueden ser verificadas experimentalmente para validar el mismo. Entre las más importantes puede citarse por un lado la que se relaciona con el proceso de transición desde el predominio a bajos  $\eta$  de la ruta de Volmer-Tafel (V-T) hacia el predominio a altos  $\eta$  de la ruta de Volmer-Heyrovsky (V-H), el que se manifiesta a través de una meseta u onda en la dependencia  $j(\eta)$  (ver ítem 3.2.3.). Por otra parte, otro aspecto importante lo constituye la modelización de la contribución difusional del hidrógeno molecular, la que puede ser verificada a través del cumplimiento de las dependencias establecidas en las ecuaciones (3.51) y (3.52). Todas estas conductas serán analizadas en el marco de experiencias realizadas para tal fin, las que se detallarán en los próximos ítems.

### **5.2.1. Transición de la ruta V-T a V-H durante la *hor***

Durante el estudio experimental de la *hor* se observó que cuando  $f_{aa} < 0.5$  no es posible cuantificar la contribución pseudocapacitiva del hidrógeno adsorbido sobre el platino mediante voltamperometría cíclica. Por otro lado, estas son las condiciones de trabajo más interesantes ya que la densidad de corriente real sobre el Pt es extremadamente alta y aumenta significativamente la contribución activada en la *hor*. Obviamente como las áreas son pequeñas, las corrientes de oxidación de hidrógeno

también lo son. Sin embargo, se puede encontrar una situación de compromiso donde las corrientes pueden ser medidas precisamente y la respuesta del electrodo se corresponde con elevadas densidades de corrientes difusionales. El problema es que en principio no es posible conocer el área activa real y por ende no es posible evaluar la densidad de corriente requerida en las ecuaciones (3.34-3.35).

Por otra parte, bajo estas condiciones extremas se ha observado experimentalmente que el electrodo de platino presenta una onda en la dependencia corriente-sobrepotencial, la cual sólo es observable cuando la densidad de corriente límite difusional es muy elevada. Este aspecto fue predicho teóricamente con anterioridad [37] y sólo se conoce una única evidencia experimental directa hasta el presente [44]. Esta conducta fue explicada e interpretada en base al modelo cinético deducido previamente [45]. Este modelo básicamente implica que la *hor* se verifica a través del mecanismo de V-H-T, con el predominio de la ruta V-T a bajos  $\eta$  y la de V-H a altos  $\eta$ , alcanzándose la corriente límite difusional a  $\eta \geq 0.3$  V.

En este contexto, el desarrollo de electrodos soportados con bajísimos factores de área activa permitió reproducir estos resultados en el presente trabajo de tesis. La Figura 5.3 ilustra la aparición de una onda en la dependencia corriente-sobrepotencial obtenida a partir de un electrodo de Pt soportado sobre carbón HOPG, a una velocidad de rotación de 6400 rpm.

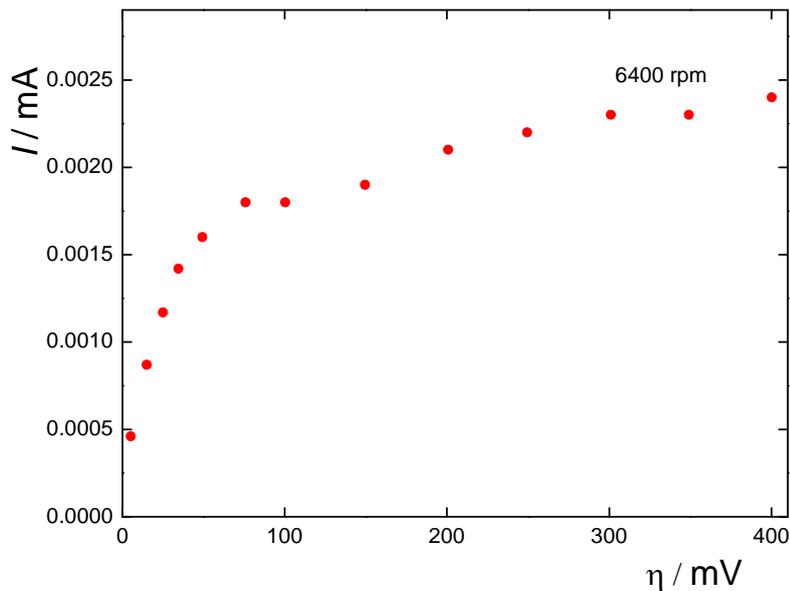


Figura 5.3: Curva de polarización corriente-sobrepotencial para la hor a 6400 rpm para un electrodo de nanopartículas de Pt sobre HOPG con  $f_{aa} < 0.5$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

El voltamperograma de dicho electrodo en el dominio  $0.0 \leq E / \text{V} \leq 1.4$  se ilustra en la Figura 5.4.

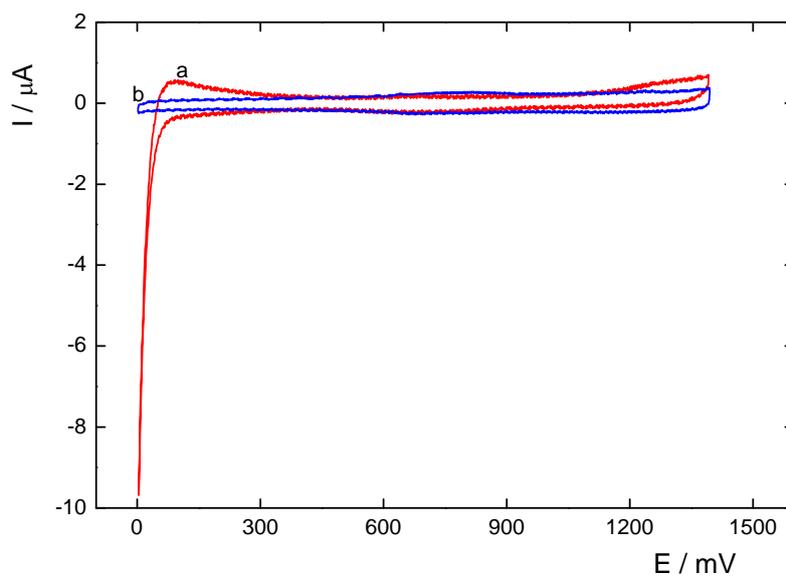


Figura 5.4: (a) Perfil potenciodinámico de un electrodo de nanopartículas de Pt con  $f_{aa} < 0.5$ ; (b) sustrato HOPG.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.  $0.1 \text{ V s}^{-1}$ .

En el voltamperograma correspondiente a las nanopartículas de Pt (curva a, trazo rojo) se observa claramente la contribución faradaica de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, inexistente en el sustrato HOPG (curva b, trazo azul), pero no se percibe la contribución pseudocapacitiva del hidrógeno adsorbido. Este fenómeno se comienza a observar cuando  $f_{aa} > 0.05$ .

### 5.2.2. Verificación de la ecuación (3.51)

Se considerará en primer lugar el caso en que  $f_{aa} > 1$ , para el que se debe verificar la ecuación (3.51):

$$\frac{1}{j_{\max}(j_L, f_{aa})} = \frac{1}{j_{\max}^{cin}} + \frac{f_{aa}}{B\omega^{1/2}} \quad (3.51)$$

Se requiere por un lado evaluar  $j_{\max}(j_L, f_{aa})$  y por otro el factor de área activa a través de la relación  $A_a/A_g$ . Para ello se debe evaluar la *hor* en la forma establecida previamente y el área activa mediante la evaluación de la carga de adsorción de la monocapa de hidrógeno.

#### 5.2.2.1. Evaluación del área activa

Se prepararon una serie de electrodos constituidos por nanopartículas de platino obtenidas por el método del citrato y soportadas sobre un disco de oro de  $0.07 \text{ cm}^2$  de área geométrica. Sobre dicho sustrato se depositaron gotas de una dispersión preparada según se detalla en el ítem 4.7.1.1. Los diferentes electrodos fueron obtenidos colocando diferente cantidad de gotas y/o variando la dilución de la solución coloidal, de forma tal de obtener diferentes valores de área activa  $A_a$ . La Figura 5.5a muestra el voltamperograma obtenido a  $100 \text{ mV s}^{-1}$  en medio

$\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M a temperatura ambiente correspondiente al electrodo CIT1.

El área sombreada permite evaluar la carga de electroadsorción de hidrógeno ( $Q$ ):

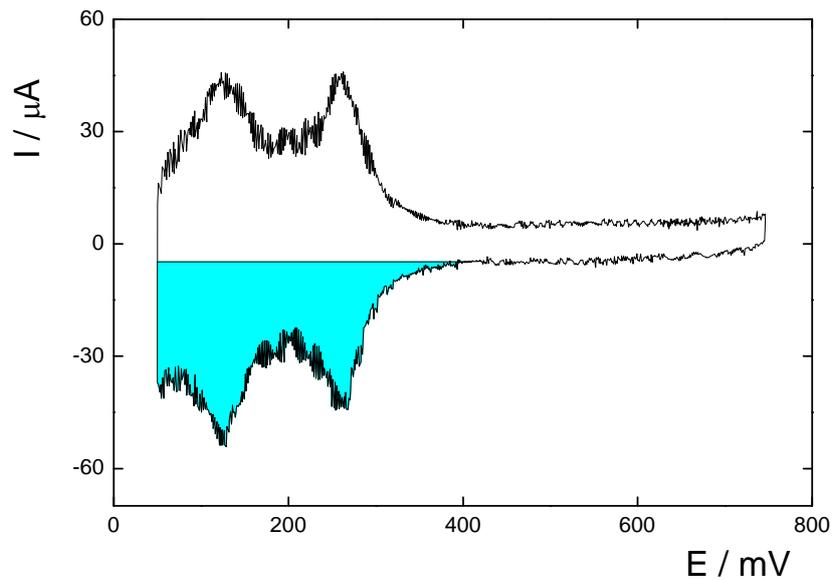


Figura 5.5a: Voltamperograma de un electrodo (CIT1) de nanopartículas de platino soportadas sobre oro en zona de electroadsorción - desorción de hidrógeno.  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

La dependencia de la carga con el potencial de corte ( $E_{\text{cat}}$ ) fue establecida por R. Woods [166]. A partir de sus resultados se pudo establecer que para  $E_{\text{cat}} = 0.06 \text{ V}$  el cubrimiento superficial de  $\text{H}_{\text{ad}}$  es aproximadamente igual a 0.93. Si se considera que una monocapa de hidrógeno sobre un policristal presenta un valor promedio de  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$ , el área activa  $A_a$  puede obtenerse rápidamente como:

$$A_a[\text{cm}^2] = \frac{Q[\mu\text{C}]}{210[\mu\text{C cm}^{-2}] \times 0.93} \quad (5.2)$$

En el caso de la Figura 5.5a se obtiene a una carga  $Q = 68.76 \mu\text{C}$ , con lo que resulta un área superficial igual a  $0.352 \text{ cm}^2$ . Consecuentemente, el factor de área activa ( $f_{aa}$ ) resulta  $0.352/0.07 = 5.02$ .

#### 5.2.2.2. Dependencia experimental de la pendiente de la gráfica de Levich - Koutecky con el factor de área activa

El electrodo cuyo voltamperograma se ilustra en la Figura 5.5a (CIT1) fue sometido luego a la evaluación de su actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de hidrógeno, siguiendo el procedimiento descrito en el ítem 5.1.1. La gráfica obtenida correspondiente a la corriente con el sobrepotencial para diferentes velocidades de rotación ( $900 < \omega / \text{rpm} < 8100$ ) se muestra en la Figura 5.5b.

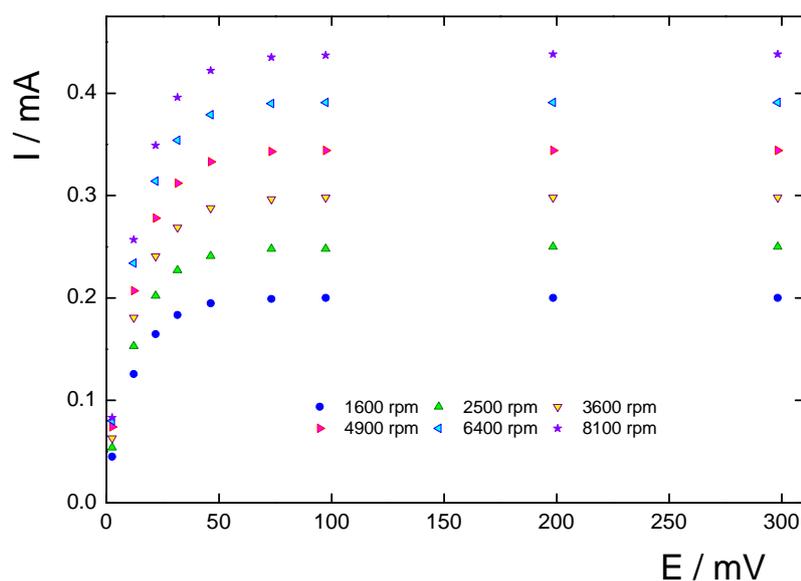


Figura 5.5b: Curvas de polarización corriente-sobrepotencial para la *hor* a diferentes velocidades de rotación para el electrodo CIT1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

Los valores de densidades de corriente se evaluaron con el área activa del electrodo. Puede observarse que existe

una corriente constante para  $\eta \geq 0.15$  V para cada de las velocidades ( $j_{max}$ ). A partir de los valores obtenidos de la Figura 5.5b se grafica la dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ . La misma se muestra en la Figura 5.5c. Puede apreciarse que la dependencia es lineal, tal cual lo exige la ecuación (3.51) y presenta además una ordenada al origen no nula.

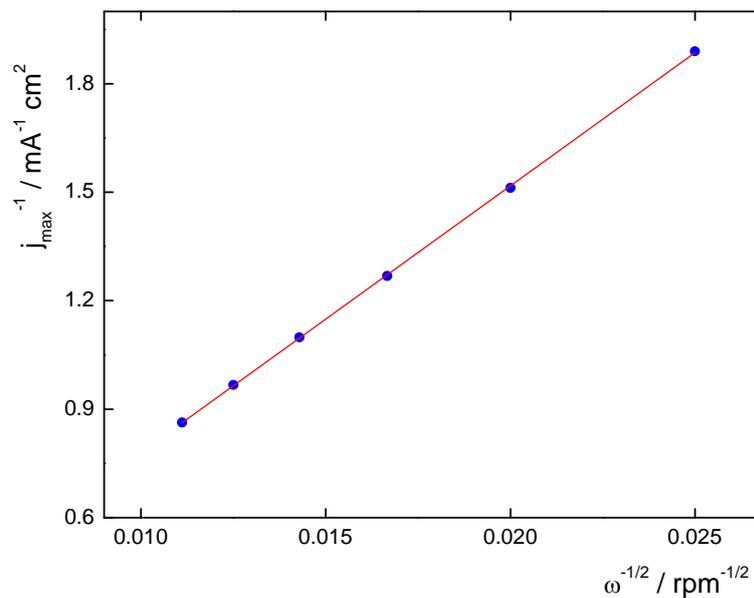


Figura 5.5c: Dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  correspondiente a las curvas de polarización de la Figura 5.5b (electrodo CIT1).

A los efectos de analizar la función  $\beta(f_{aa}) = f_{aa}/B$ , el procedimiento descrito ha sido repetido con electrodos preparados con diferentes cantidades de platino. Las gráficas similares a las Figuras 5.5a, 5.5b y 5.5c para cada uno de estos electrodos se muestran en las Figuras 5.6 (CIT2), 5.7 (CIT3), 5.8 (CIT4), 5.9 (CIT5) y 5.10 (CIT6).

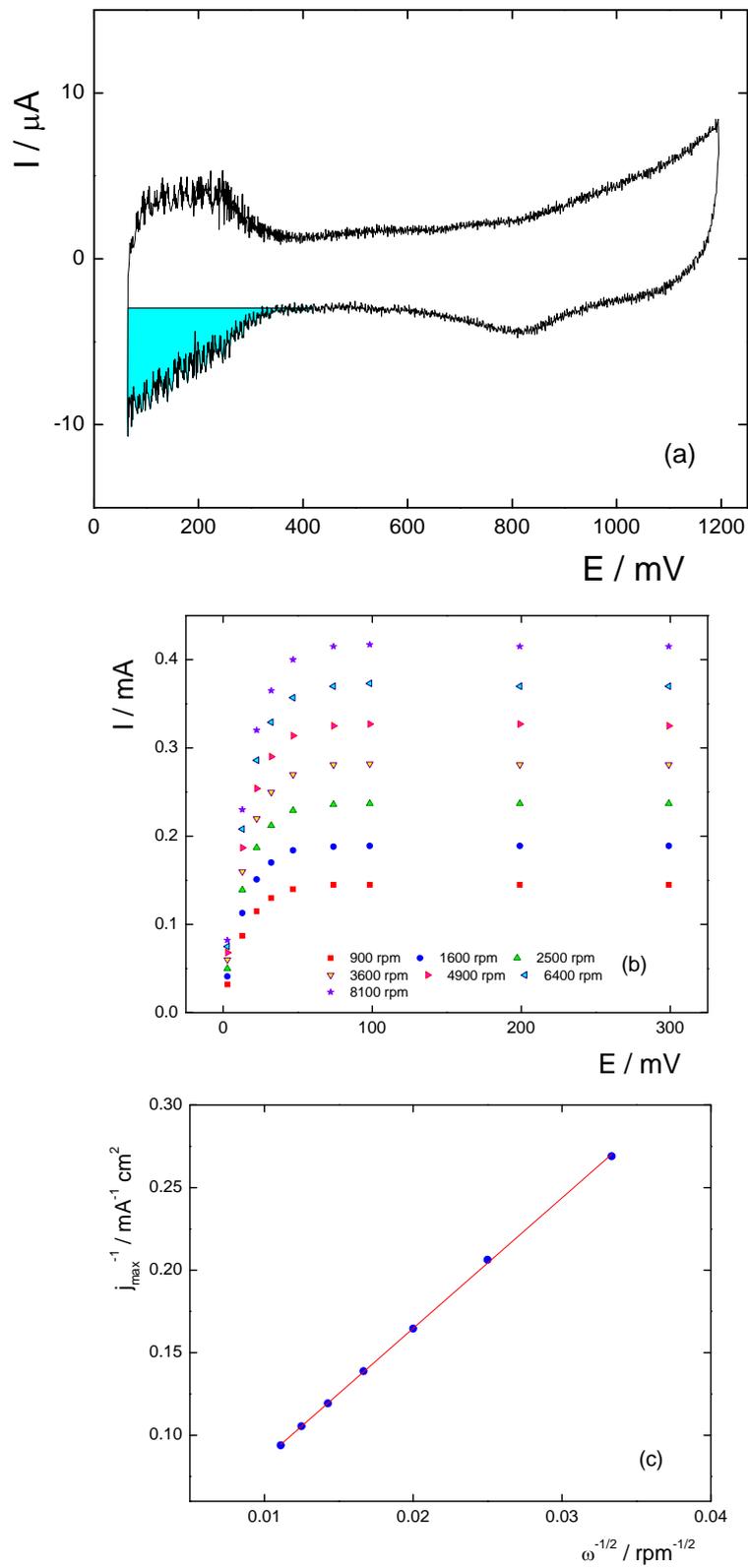


Figura 5.6: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo CIT2.

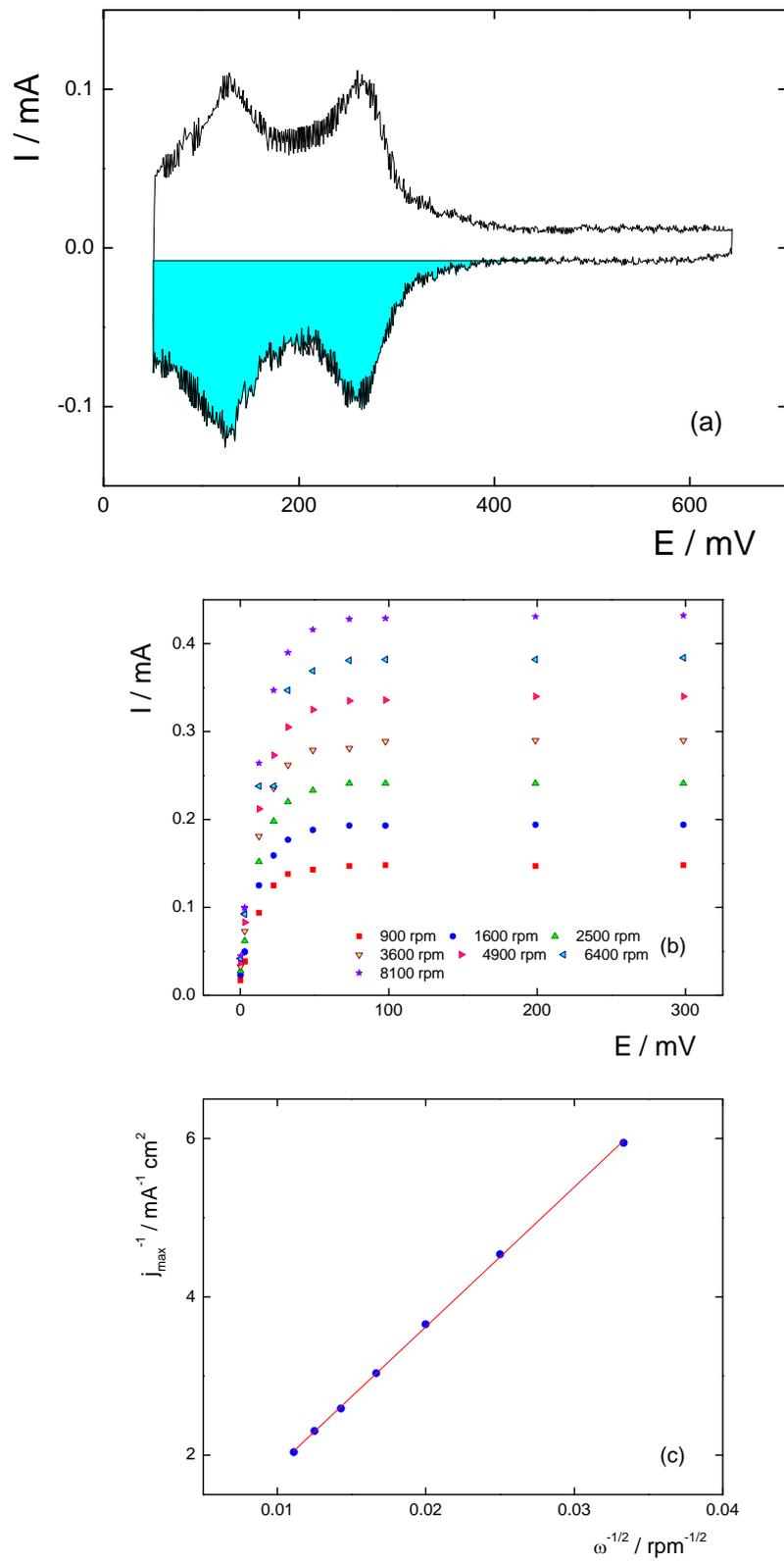


Figura 5.7: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo CIT3.

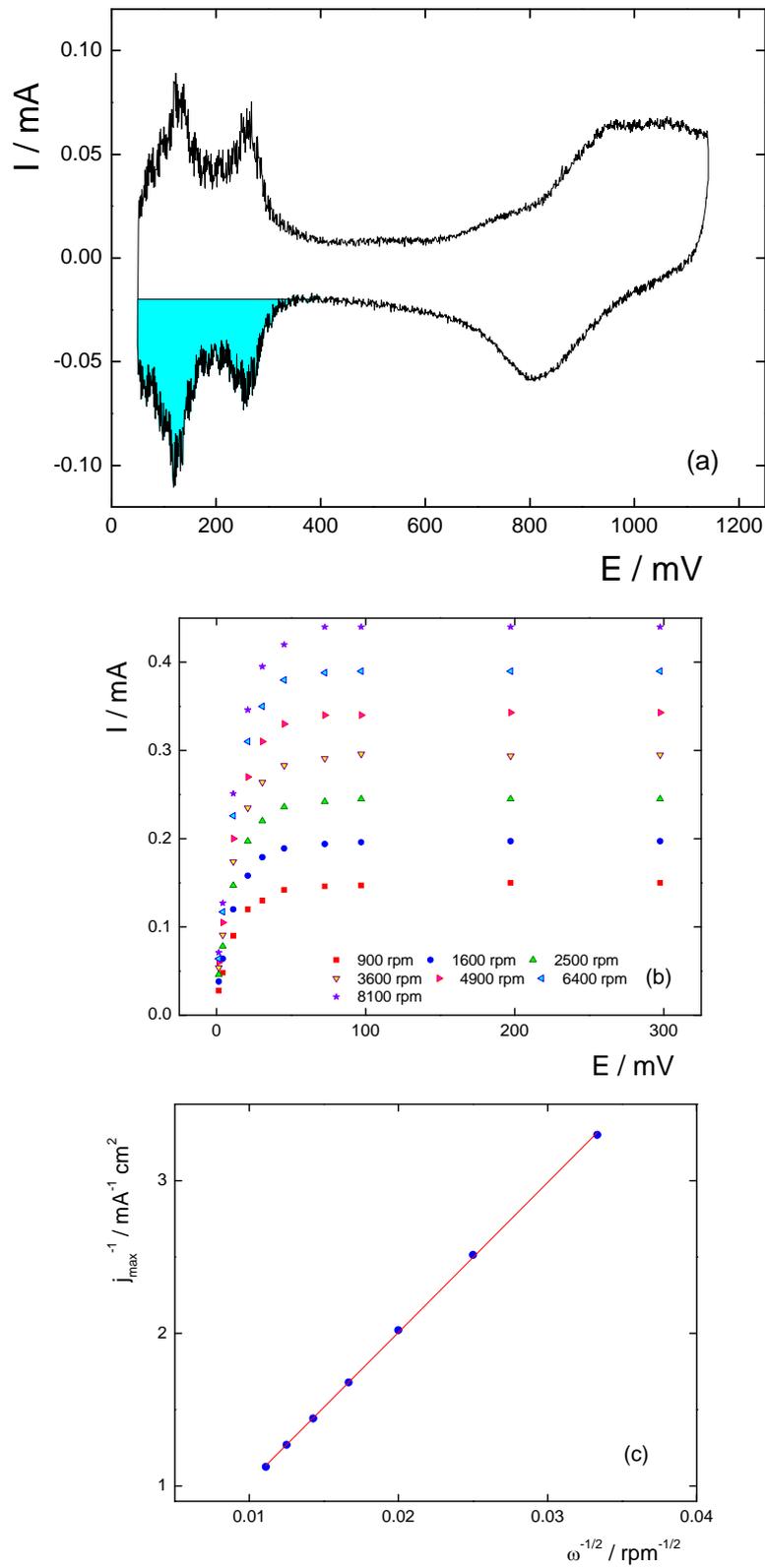


Figura 5.8: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo CIT4.

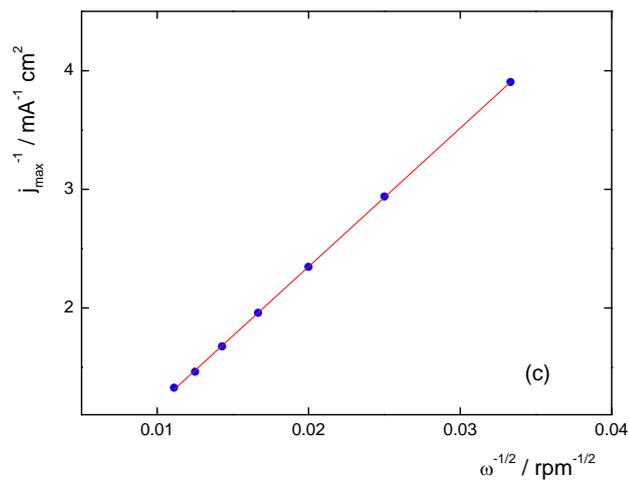
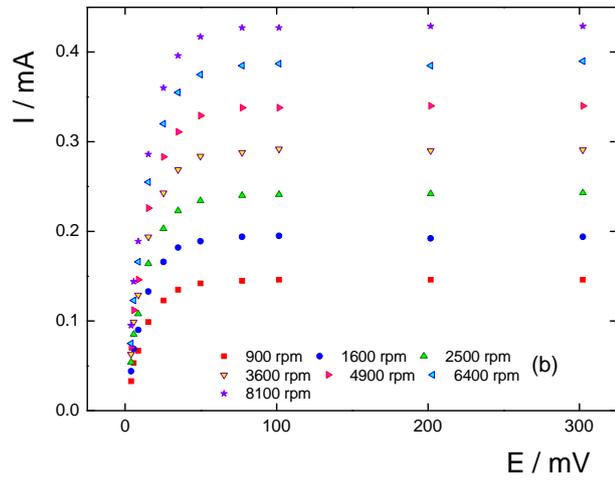
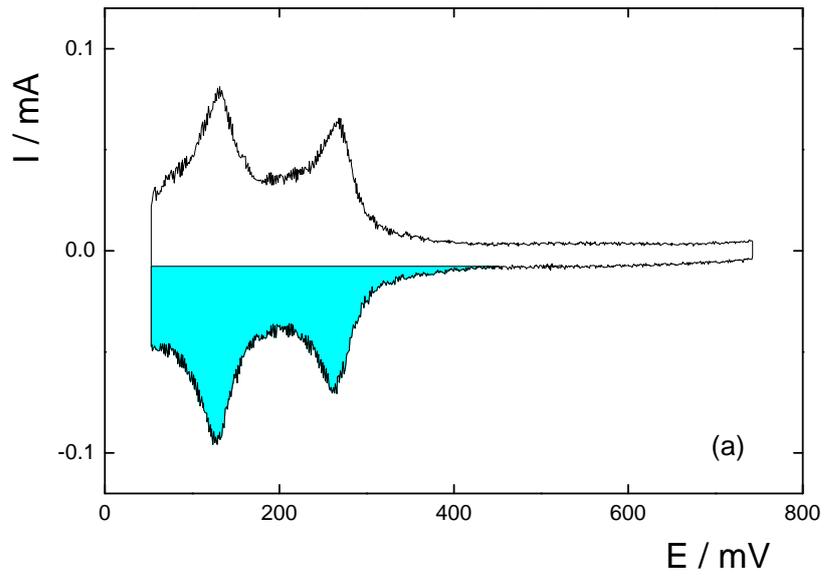


Figura 5.9: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo CIT5.

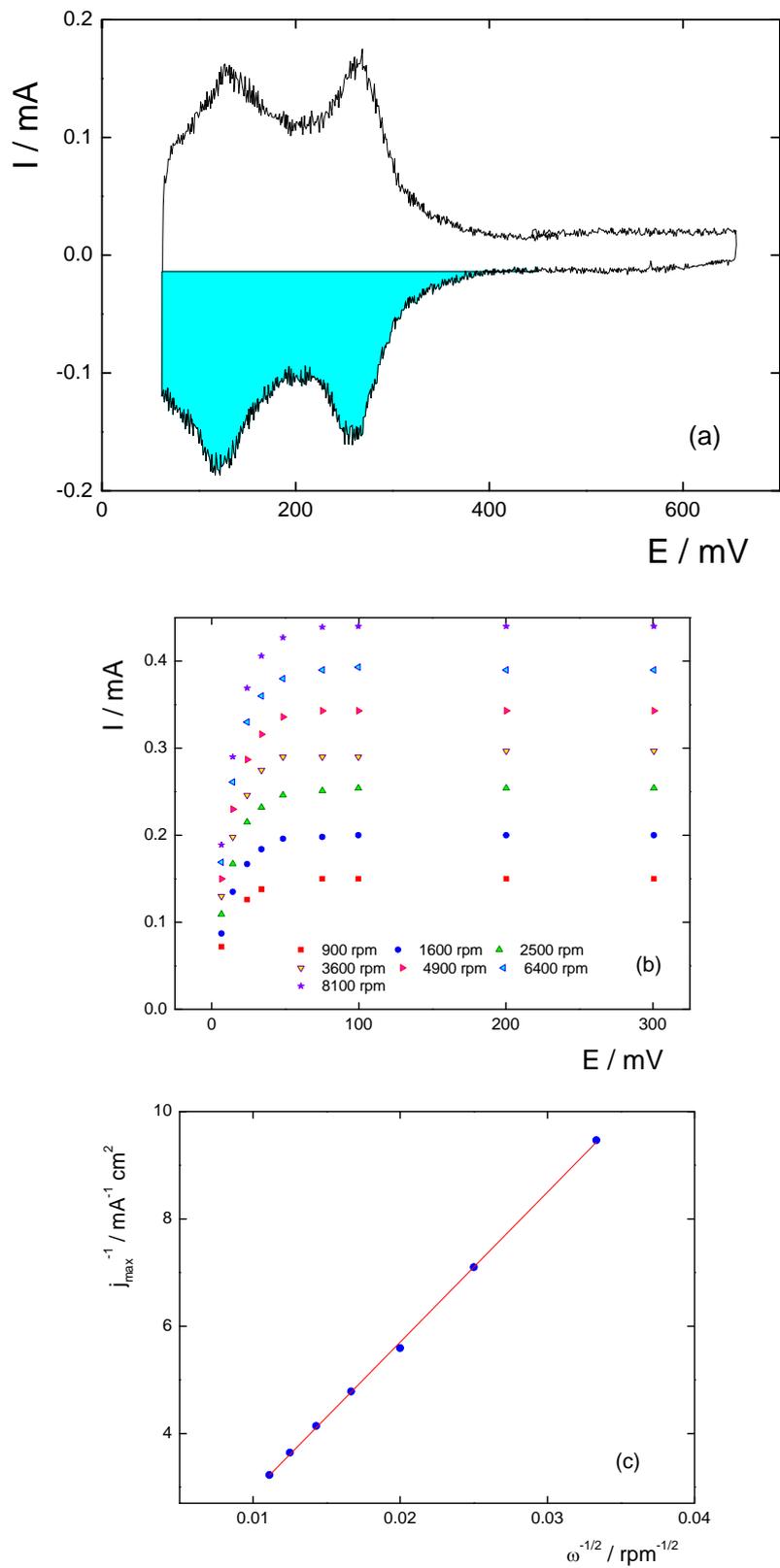


Figura 5.10: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo CIT6.

El valor de la pendiente del diagrama de Levich - Koutecky ( $\beta$ ) obtenido para cada uno de los electrodos preparados con diferentes cantidades de platino (Figuras 5.5c - 5.10c) y los respectivos factores de área activa obtenidos a partir de la evaluación de la carga voltamperométrica de adsorción de hidrógeno (Figuras 5.5a - 5.10a) se muestran en la Tabla 5.1 y la gráfica correspondiente se ilustra en la Figura 5.11.

Tabla 5.1: Valores del factor de área activa voltamperométrico y del parámetro  $\beta = f_{aa}/B$ .

<b>Electrodo</b>	<b><math>f_{aa}^{volt.}</math></b>	<b><math>\beta = f_{aa}/B</math></b>
Cit 2	0.518	7.400
Cit 1	5.02	68.869
Cit 4	6.51	92.18
Cit 5	7.57	109.466
Cit 3	11.69	165.93
Cit 6	18.86	263.116

Puede observarse que la dependencia de  $\beta(f_{aa})$  en función de  $f_{aa}^{volt.}$  es una recta que pasa por el origen con una pendiente  $B^{-1} = 14.06 \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ rpm}^{1/2}$ . Por lo tanto el valor de la constante resulta  $B = 0.0711 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ , valor muy próximo al obtenido previamente de  $0.0688 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$  [38]. La diferencia probablemente surge del hecho de que los electrodos utilizados en dicho estudio corresponden a superficies pulidas, las cuales, si bien se consideran lisas, su factor de rugosidad es ligeramente mayor a la unidad (en este caso debería ser de 1.045).

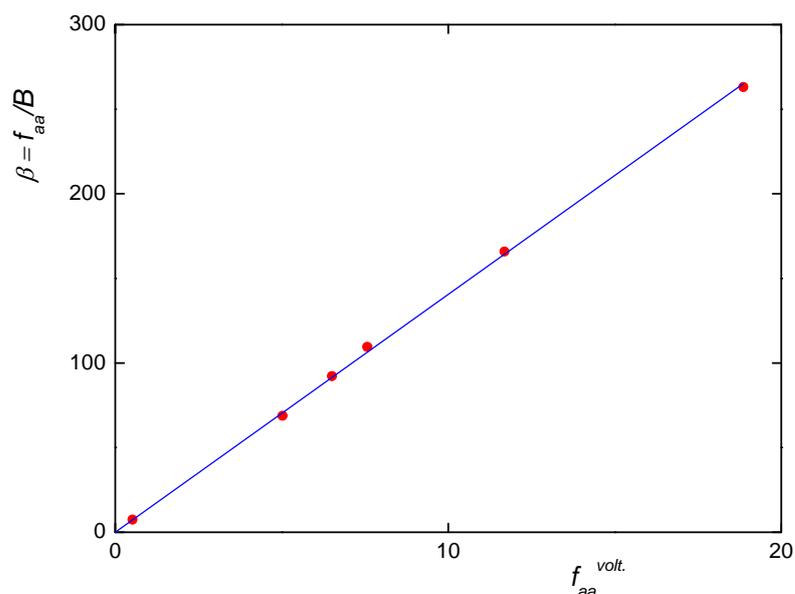


Figura 5.11: Dependencia del parámetro  $\beta = f_{aa}/B$  con el factor de área activa voltamperométrico.

Los resultados obtenidos permiten verificar la validez de la funcionalidad entre la densidad de corriente máxima y el factor de área activa dada por la ecuación (3.51) cuando  $f_{aa} > 0.5$ .

### 5.2.3. Verificación de la ecuación (3.52)

Se considerará el caso en que  $f_{aa} < 0.5$ , donde el formalismo planteado establece que:

$$\frac{1}{j_L^{\text{exp}}(\omega_i, r, d)} = \frac{3.63r}{A f_{aa}} + \frac{1}{B \omega_i^{1/2}} \quad (3.52)$$

la cual a velocidad de rotación constante ( $\omega_i$ ) impone una dependencia lineal entre  $[j_L^{\text{exp}}(\omega_i, r, d)]^{-1}$  y  $f_{aa}^{-1}$ .

La evaluación del factor de área activa  $f_{aa} < 0.5$  mediante la determinación de la carga de electroadsorción de hidrógeno no puede ser realizada a partir de la carga voltamperométrica correspondiente. La alternativa planteada

parte del desarrollo de un electrodo con un alto factor de área activa a través de la reiteración ( $n_V$  veces) de los procesos de deposición y evaporación de una microgota de la dispersión coloidal, tal como se explicó en el ítem 4.7.1.4. Para este electrodo es posible evaluar la carga voltamperométrica de adsorción de hidrógeno y por lo tanto es posible acceder al área electródica total ( $A_T$ ), a través de la aplicación de la ecuación (5.2). Esta área corresponde al número de partículas esféricas de radio  $r$  contenidas en  $n_V$  microgotas de dispersión original. Es inmediato que puede evaluarse luego el factor de área activa que corresponde a un electrodo obtenido con una única microgota de la solución original o bien de una dada dilución de la misma. Dicho factor resulta:

$$f_{aa} = \frac{A_a}{A_g} = \frac{A_T}{n_V n_D A_g} \quad (5.3)$$

Siendo  $n_D$  el número de veces que fue diluida la solución original.

### 5.2.3.1. Evaluación del factor de área activa de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au

Para verificar la aplicabilidad de la ecuación (3.52) se recurrió al estudio de nanopartículas de Au recubiertas con una capa de Pt preparadas según se detalla en el ítem 4.7.1.2. La solución coloidal original y diluciones conocidas de la misma se dispersaron sobre un electrodo de oro liso de  $0.07 \text{ cm}^2$  de área. Dada la alta concentración de partículas dispersas fue posible evaluar el área real del electrodo a partir de la solución original, resultando en este caso un área de  $0.13 \text{ cm}^2$ . A partir de esta información y de las diluciones realizadas se obtuvieron los factores de área activa, y luego con la ecuación (3.30) se evaluaron

los correspondientes valores de distancia entre partículas  $d$  para un tamaño medio de partícula de 15 nm. La Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos.

Tabla 5.2: Valores del factor de área activa de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au

<b>Electrodo</b>	<b>Dilución</b>	<b>Area activa</b>	<b><math>f_{aa}</math></b>	<b><math>d / \text{cm} (**)</math></b>
Au@Pt (0)	- (*)	0.130	1.86	$1.04 \times 10^{-6}$
Au@Pt (10)	10	0.013	0.186	$3.30 \times 10^{-6}$
Au@Pt (30)	30	0.00433	0.0614	$5.75 \times 10^{-6}$
Au@Pt (50)	50	0.0026	0.0371	$7.40 \times 10^{-6}$

(\*) Dispersión original

(\*\*) Evaluado con la ecuación (3.30) con  $r = 7.5 \times 10^{-7}$  cm.

### 5.2.3.2. Dependencia $j_L^{-1}$ vs. $f_{aa}^{-1}$

Para verificar la dependencia lineal establecida en la ecuación (3.52) se evaluó la variación de la corriente de oxidación de hidrógeno a  $\omega = 2500$  rpm para los diferentes  $f_{aa}$  mostrados en la Tabla 5.2. Dicha dependencia se ilustra en la Figura 5.12, la cual muestra claramente el efecto del aumento de la distancia media entre partículas. Este hecho se traduce en el incremento de la contribución de la difusión radial, la cual favorece la aparición de la onda que caracteriza la presencia del predominio de la ruta de V-T a bajos  $\eta$ .

Puede apreciarse en la Figura 5.12 que a medida que  $f_{aa}$  disminuye se manifiesta claramente la transición mencionada con la aparición de un punto de inflexión en  $j(\eta)$ . Sin embargo, en todos los casos se alcanza una corriente límite, la cual decrece con la disminución del factor de área activa. Para acceder a la densidad de corriente límite

difusional requerida en la ecuación (3.52) se recurrió al cociente entre el valor de corriente registrado a  $\eta = 0.40$  V (donde ya prevalece la etapa de Heyrovsky sobre la de Tafel) y el área geométrica del electrodo ( $0.07 \text{ cm}^2$ ).

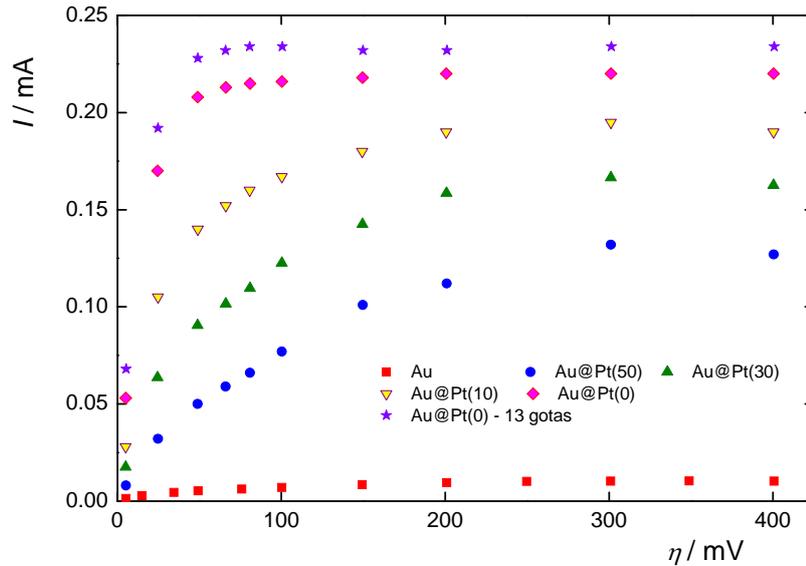


Figura 5.12: Dependencia  $I(\eta)$  de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au,  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ .

Los resultados obtenidos se brindan en la Tabla 5.3 y la dependencia  $j_L^{-1}$  vs.  $f_{aa}^{-1}$  se representa en la Figura 5.13. De la misma se puede concluir como razonable la linealidad exhibida por la ecuación (3.52).

Tabla 5.3: Valores experimentales de  $j_L$  y  $f_{aa}$  de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au

Electrodo	$f_{aa}$	$I_L / \text{mA}$	$j_L / \text{mA cm}^{-2}$	$f_{aa}^{-1}$	$j_L^{-1} / \text{mA}^{-1} \text{cm}^2$
Au@Pt (0)	1.86	0.22	3.143	0.534	0.318
Au@Pt (10)	0.186	0.195	2.757	5.376	0.363
Au@Pt (30)	0.0614	0.165	2.357	16.28	0.424
Au@Pt (50)	0.0371	0.13	1.857	26.95	0.538

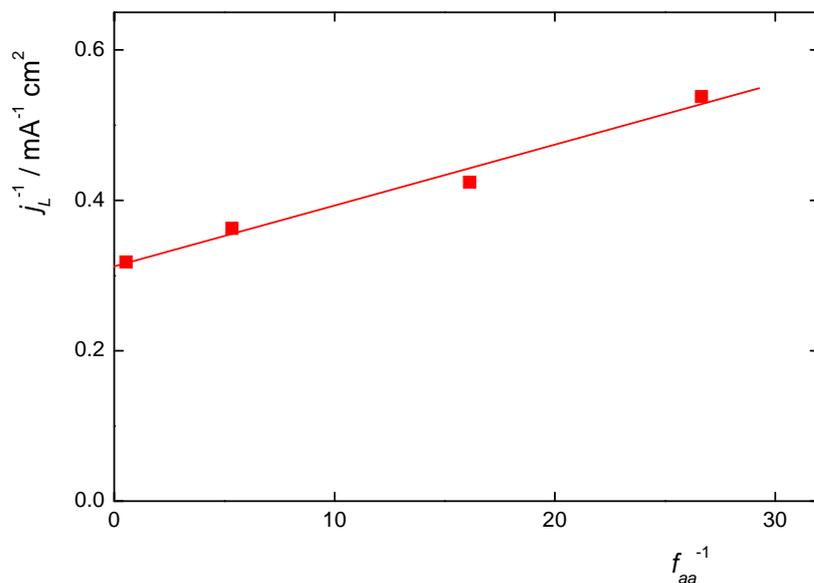


Figura 5.13: Dependencia  $j_L^{-1}$  vs.  $f_{aa}^{-1}$  de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au.

### 5.2.3.3. Densidad de corriente vs. actividad electrocatalítica

Resulta de interés expresar las dependencias  $I(\eta)$  mostradas en la Figura 5.12 en términos de la densidad de corriente por unidad de área activa del electrodo. Tal dependencia se muestra en la Figura 5.14, donde puede apreciarse un aumento de la densidad de corriente con la disminución del factor de área activa. Este hecho puede inducir a pensar que la actividad electrocatalítica aumenta cuando disminuye  $f_{aa}$  [167]. Esta afirmación es incorrecta, ya que la naturaleza de los sitios de reacción no ha cambiado dado que partiendo de una misma solución coloidal se han dispersado cantidades diferentes de partículas del mismo tamaño sobre el mismo sustrato. Consecuentemente, no es esperable un efecto tan marcado como el ilustrado en la Figura 5.14.

La difundida idea de asociar la actividad electrocatalítica con la densidad de corriente y por ende concluir que cuando ésta aumenta la actividad crece no es correcta. La razón de dicho crecimiento debe buscarse en el aumento del proceso de transferencia de hidrógeno molecular a la superficie, lo que produce una mayor contribución del proceso de transferencia de carga en la respuesta corriente-potencial.

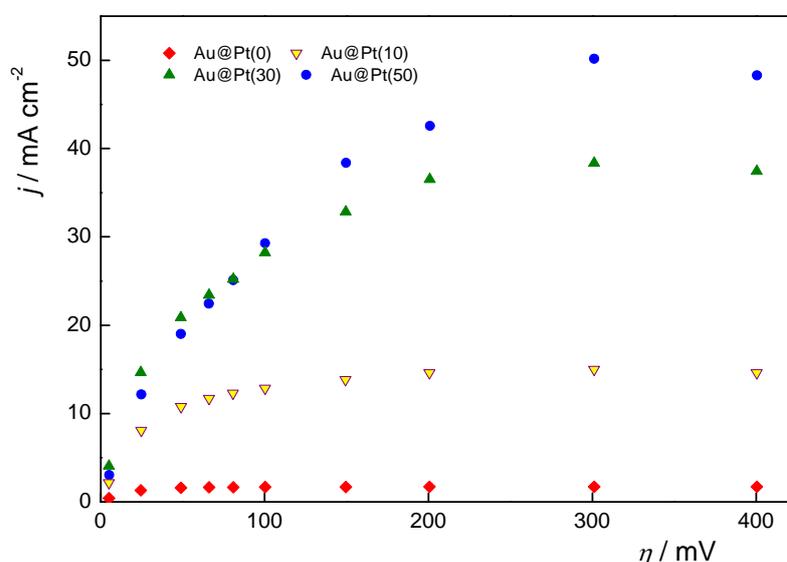


Figura 5.14: Dependencia  $j(\eta)$  de nanopartículas de Au@Pt soportadas sobre Au,  $\omega = 2500$  rpm.

### 5.3. Evaluación de los parámetros cinéticos de la *hor*

La metodología empleada para la evaluación de los parámetros cinéticos de la *hor* depende del valor del factor de área activa. Cuando  $f_{aa} > 0.5$  la densidad de corriente límite difusional requerida en las ecuaciones (3.34-3.35) queda determinada por la difusión convectiva, en tal caso se describe  $j_L$  mediante la ecuación (3.11).

Contrariamente, cuando  $f_{aa} < 0.5$ , como se mostró previamente en el ítem 5.2.1., la dependencia  $I(\eta)$  exhibe una inflexión en el dominio  $0.080 < \eta / V < 0.15$ , alcanzándose la corriente límite difusional cuando  $\eta > 0.30V$ . Por tal razón, en este caso la densidad de corriente límite requerida en las ecuaciones (3.34-3.35) se evaluará como  $j_L = I^{\text{exp}} (\eta \geq 0.40V) / A_g$ .

Es importante hacer notar que las correlaciones se realizaron para cada electrodo y para cada velocidad de rotación en forma totalmente independiente. Para ello se recurrió al software de cálculo SCIENTIST, para el que se desarrollaron programas para los diferentes casos. A modo de ejemplo se muestra a continuación uno de ellos:

```
PROGRAMA PARA EVALUAR PARÁMETROS CINÉTICOS DE LA REACCIÓN
DEL ELECTRODO DE HIDRÓGENO (HER) MEDIANTE SCIENTIST
//HER con adsorción tipo Frumkin y difusión de H2
//X: sobrepotencial en V (- para her, + para hor)
//Y: densidad de corriente en A
//Z: cubrimiento(0<Z<1)
//ViE: velocidad de reacción de equilibrio de la etapa i
//(V, H, T), en mol cm-2 s-1
//TE: cubrimiento superficial de equilibrio
//OM: velocidad de rotación en rpm
//D: densidad de corriente límite A cm-2
//U: parámetro de int. de Frumkin (en unidades de RT)
//LA: factor de simetría de adsorción
//Ai: factor de simetría de la etapa i (V, H)
//FA: factor de área activa
//BL: constante de Levich (0.0000711 A cm-2 rpm-1/2)
//EFE = F/RT (38.92039 V-1 a 25 °C, cambiar para otra T)
//F: constante de Faraday (96484 A s mol-1)
IndVars: X
```

DepVars: Y

Params: VVE, VTE, VHE, TE, OM, FA, U, LA, AV, AH

BL=0.0000711

F=96484

EFE=38.92039

D=BL\*OM^(0.5)/FA

B=EXP(AV\*EFE\*X)

C=EXP((AV-1)\*EFE\*X)

O=EXP(AH\*EFE\*X)

P=EXP((AH-1)\*EFE\*X)

S=EXP(U\*(Z-TE))

E1=F\*(VHE\*O\*(S^(-LA))+VVE\*C\*(S^(-LA)))\*(1-Z)/(1-TE)

E2=F\*(VHE\*P\*(S^(1-LA))+VVE\*B\*(S^(1-LA)))\*Z/TE

E3=2\*F\*VTE\*((1-Z)/(1-TE))^2\*(S^(-2\*LA))-(Z/TE)^2\*(S^(2-2\*LA))

E4=2\*(F^2)\*VTE/D\*(VHE\*(S^(1-3\*LA))\*P-VVE\*(S^(1-3\*LA))\*B)\*(Z/TE)\*((1-Z)/(1-TE))^2

E5=2\*(F^2)\*VTE\*VVE\*(S^(-3\*LA))/D\*C\*((1-Z)/(1-TE))^3

E6=2\*(F^2)\*VTE\*VHE/D\*O\*((1-Z)/(1-TE))\*(Z/TE)^2\*(S^(2-3\*LA))

E7=2\*(F^2)\*VVE\*VHE/D\*C\*O\*(S^(-2\*LA))\*((1-Z)/(1-TE))^2

E8=2\*(F^2)\*VVE\*VHE/D\*B\*O\*(S^(1-2\*LA))\*((1-Z)/(1-TE))\*(Z/TE)

E1-E2+E3+E4+E5-E6+E7-E8=0

M1=2\*VTE\*S^(-2\*LA)\*(1-Z)^2/(1-TE)^2

M2=2\*VTE\*Z^2\*S^(2-2\*LA)/TE^2

M3=2\*VHE\*(1-Z)/(1-TE)\*O\*S^(-LA)

M4=2\*VHE\*Z/TE\*P\*S^(1-LA)

M5=2\*VTE\*(1-Z)^2/(1-TE)^2\*S^(-2\*LA)/D

M6=2\*VHE\*(1-Z)/(1-TE)\*O\*S^(-LA)/D

Y=(M1-M2+M3-M4)/(1/F+M5+M6)

0<Z<1

### 5.3.1. *hor* sobre nanopartículas de Pt soportadas sobre Au con $f_{aa} > 0.5$

Los parámetros cinéticos son evaluados a partir de la correlación de las dependencias experimentales  $j(\eta)$  a diferentes velocidades de rotación. Los valores obtenidos para los electrodos CIT1, CIT2, CIT3, CIT4, CIT5 Y CIT6 se muestran en las Tablas 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 y 5.9 donde las velocidades de equilibrio se expresan en  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Las correspondientes simulaciones de las dependencias con dichos parámetros se ilustran, junto con los puntos experimentales, en las Figuras 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20. Se observa en general un muy buen ajuste, con una variación relativamente baja de los valores de los parámetros cinéticos para las diferentes velocidades de rotación y diferentes factores de área activa.

Puede apreciarse en este caso que, como consecuencia de que  $f_{aa} > 0.5$ , no es posible percibir la transición entre las rutas de V-T a bajos  $\eta$  y la de V-H a altos sobrepotenciales.

Tabla 5.4: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo CIT1

ELECTRODO CIT1 $f_{aa} = 5.03$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.12 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^5$	$v_H^e \times 10^{12}$	$v_T^e \times 10^8$
900	1.6	2.1	-
1600	1.6	2.1	3.2
2500	1.6	2.1	4.0
3600	1.6	2.1	4.3
4900	1.6	2.1	4.4
6400	1.6	2.1	4.7
8100	1.6	2.1	5.0

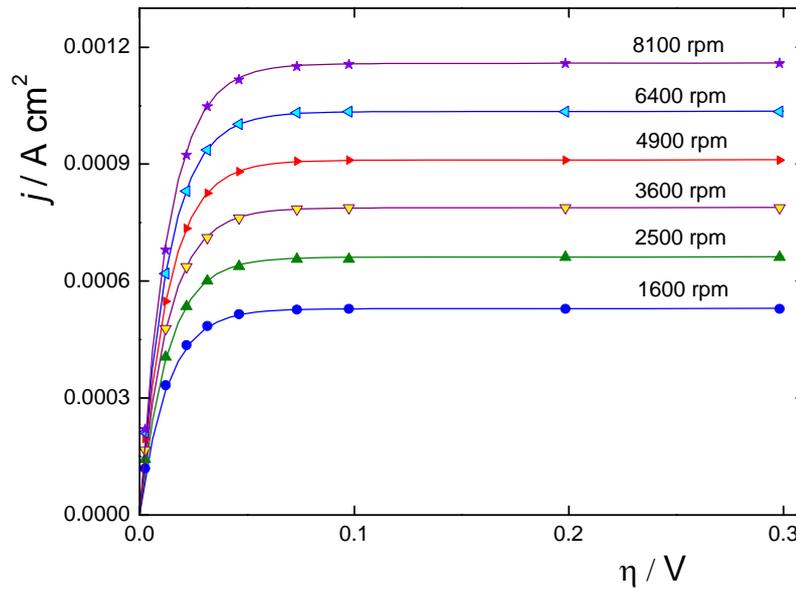


Figura 5.15: Dependencias  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo CIT1. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.4.

Tabla 5.5: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo CIT2

ELECTRODO CIT2 $f_{aa} = 0.518$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.12$ $u = 0.35$			
$\omega$ / rpm	$v_V^e \times 10^5$	$v_H^e \times 10^{12}$	$v_T^e \times 10^7$
900	1.6	2.1	1.5
1600	1.6	2.1	1.6
2500	1.6	2.1	2.1
3600	1.6	2.1	2.3
4900	1.6	2.1	2.5
6400	1.6	2.1	2.8
8100	1.6	2.1	3.0

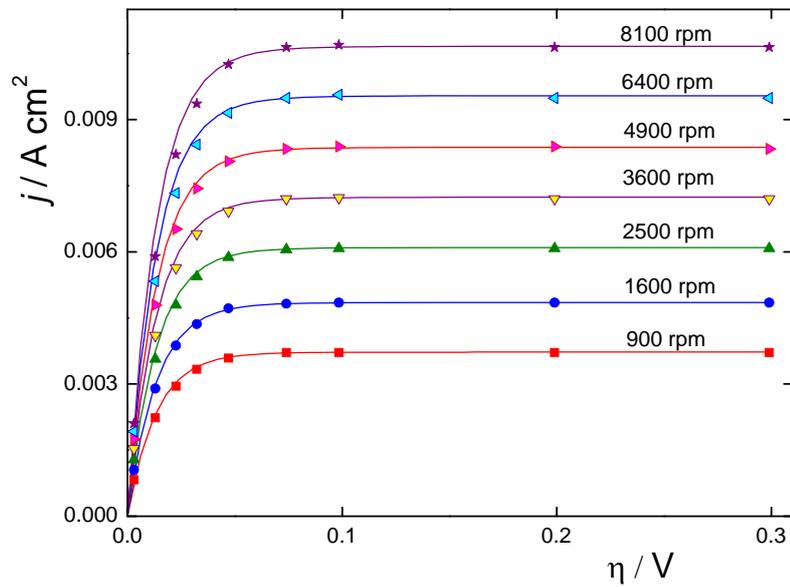


Figura 5.16: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo CIT2. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.5.

Tabla 5.6: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo CIT3

ELECTRODO CIT3 $f_{aa} = 11.69$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.12 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^5$	$v_H^e \times 10^{12}$	$v_T^e \times 10^8$
900	1.6	2.1	0.82
1600	1.6	2.1	0.9
2500	1.6	2.1	1.1
3600	1.6	2.1	1.3
4900	1.6	2.1	1.5
6400	1.6	2.1	1.6
8100	1.6	2.1	1.8

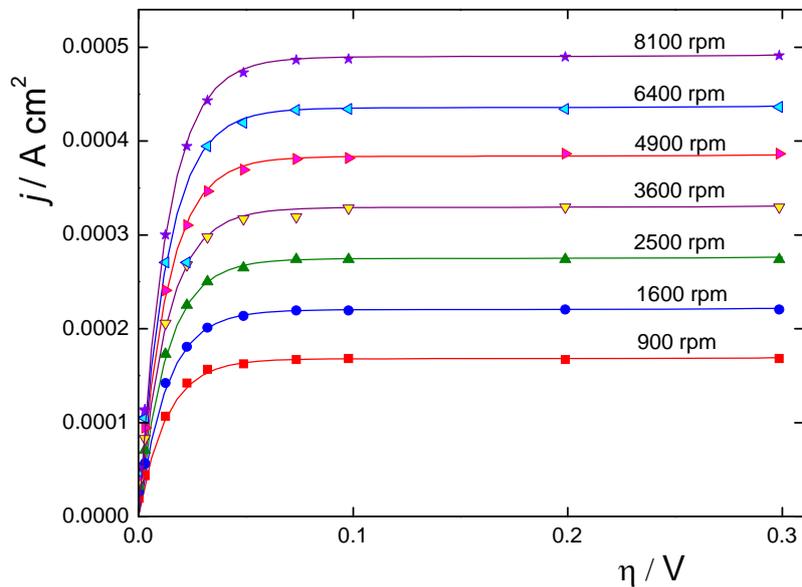


Figura 5.17: Dependencias  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo CIT3. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.6.

Tabla 5.7: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo CIT4

ELECTRODO CIT4 $f_{aa} = 6.51$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.12 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^5$	$v_H^e \times 10^{12}$	$v_T^e \times 10^8$
900	1.6	2.1	0.45
1600	1.6	2.1	0.62
2500	1.6	2.1	0.73
3600	1.6	2.1	0.88
4900	1.6	2.1	1.04
6400	1.6	2.1	1.17
8100	1.6	2.1	1.25

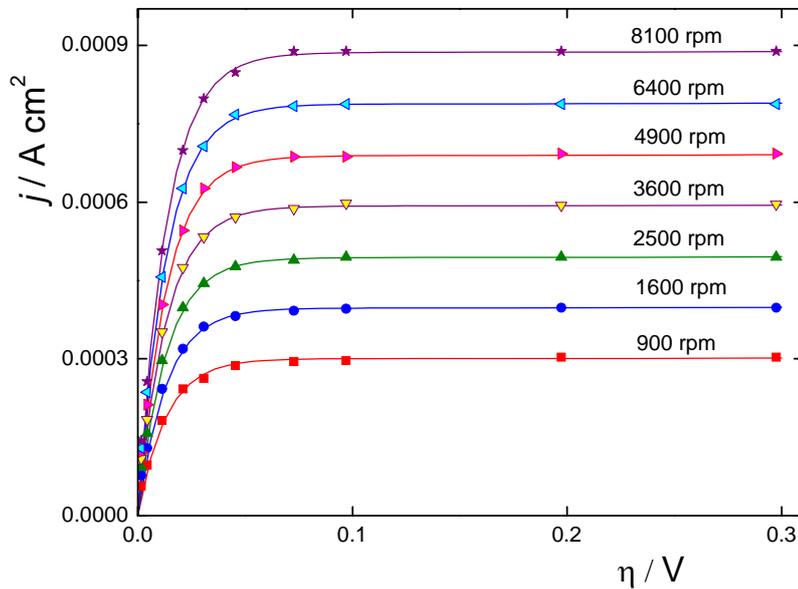


Figura 5.18: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo CIT4. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.7.

Tabla 5.8: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo CIT5

ELECTRODO CIT5 $f_{aa} = 7.57$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.12 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$V_V^e \times 10^5$	$V_H^e \times 10^{12}$	$V_T^e \times 10^8$
900	1.6	2.1	1.1
1600	1.6	2.1	1.5
2500	1.6	2.1	1.7
3600	1.6	2.1	2.1
4900	1.6	2.1	2.5
6400	1.6	2.1	2.8
8100	1.6	2.1	2.7

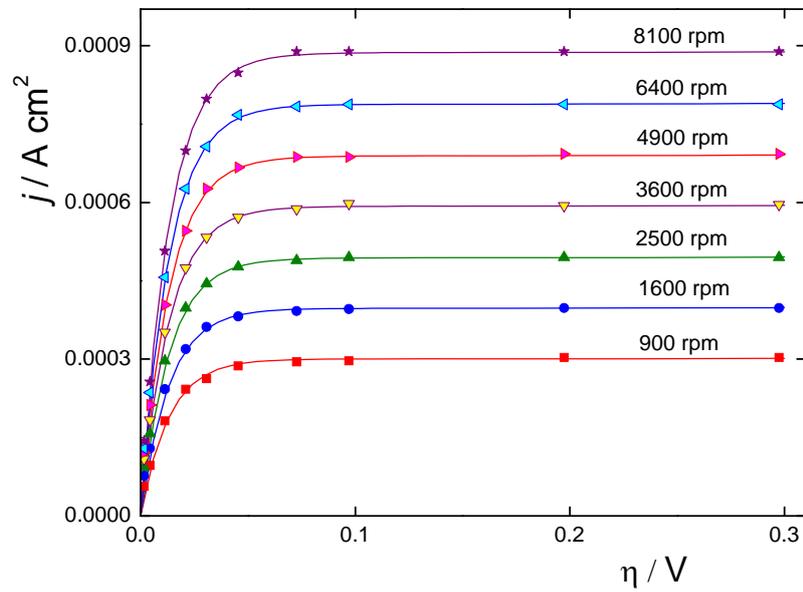


Figura 5.19: Dependencias  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo CIT5. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.8.

Tabla 5.9: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo CIT6

ELECTRODO CIT6 $f_{aa} = 18.86$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.12 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^5$	$v_H^e \times 10^{12}$	$v_T^e \times 10^8$
900	1.6	2.1	0.6
1600	1.6	2.1	0.8
2500	1.6	2.1	1.35
3600	1.6	2.1	1.02
4900	1.6	2.1	1.15
6400	1.6	2.1	1.2
8100	1.6	2.1	1.4

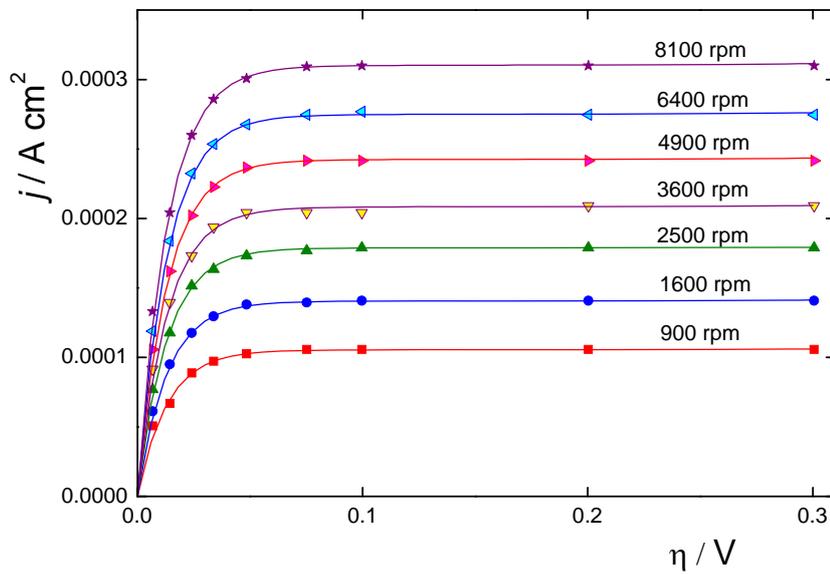


Figura 5.20: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo CIT6. Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.9.

### 5.3.2. *hor* sobre platino electrodepositado sobre nanopartículas de oro obtenidas por spray pirólisis

Se prepararon siete electrodos diferentes de nanopartículas de oro obtenidas por spray pirólisis a las cuales se le depositó electroquímicamente platino, tal como se detalló en el ítem 4.6.5. De este modo se puede evaluar la reacción de oxidación de hidrógeno sobre nanopartículas de oro con un cubrimiento parcial de platino.

#### 5.3.2.1. Caracterización y evaluación de la *hor*

Las Figuras 5.21a-c hasta 5.27a-c muestran por un lado el voltamperograma de cada uno de los electrodos utilizados, registrados en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a  $0.1 \text{ V s}^{-1}$  entre 0.3 V y 1.83 V respecto de RHE en el mismo medio. También se muestran las correspondientes dependencias experimentales de la corriente con el sobrepotencial y la velocidad de rotación  $I(\eta, \omega)$ , así como las dependencias  $[j(\eta, \omega)]^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ . Las mismas corresponden a la ecuación (3.51), la cual es aplicable a este caso ya que no se observa una onda en la gráfica  $I(\eta, \omega)$ , lo que indica que el crecimiento del electrodepósito de platino se verifica a partir de pocos núcleos que se desarrollan bidimensionalmente, sin dar lugar a la formación de nanopartículas de Pt aisladas. La evaluación de la densidad de corriente se realizó a partir de la determinación del área activa de platino mediante la carga de electrorreducción de hidrógeno siguiendo el procedimiento dado en el ítem 5.2.2.1.

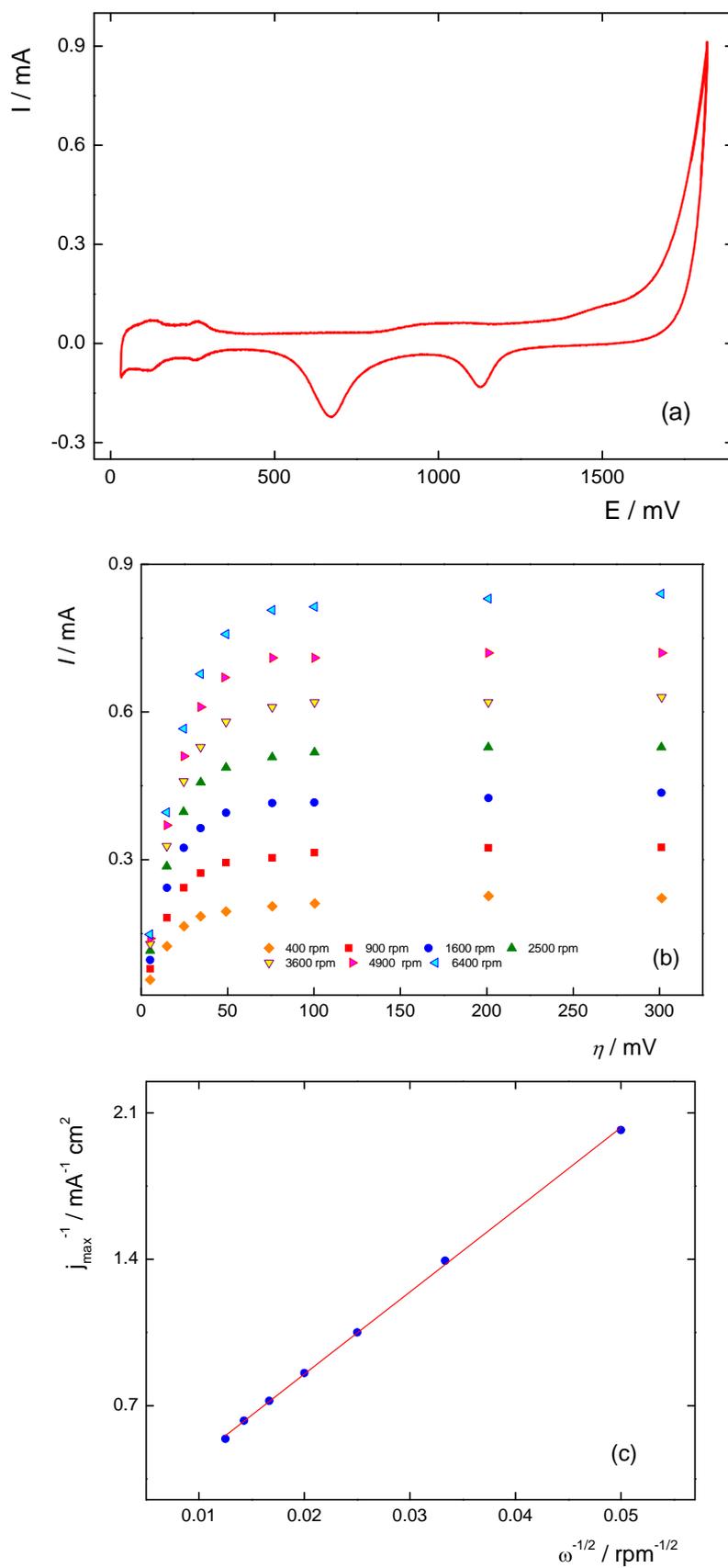


Figura 5.21: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(1).

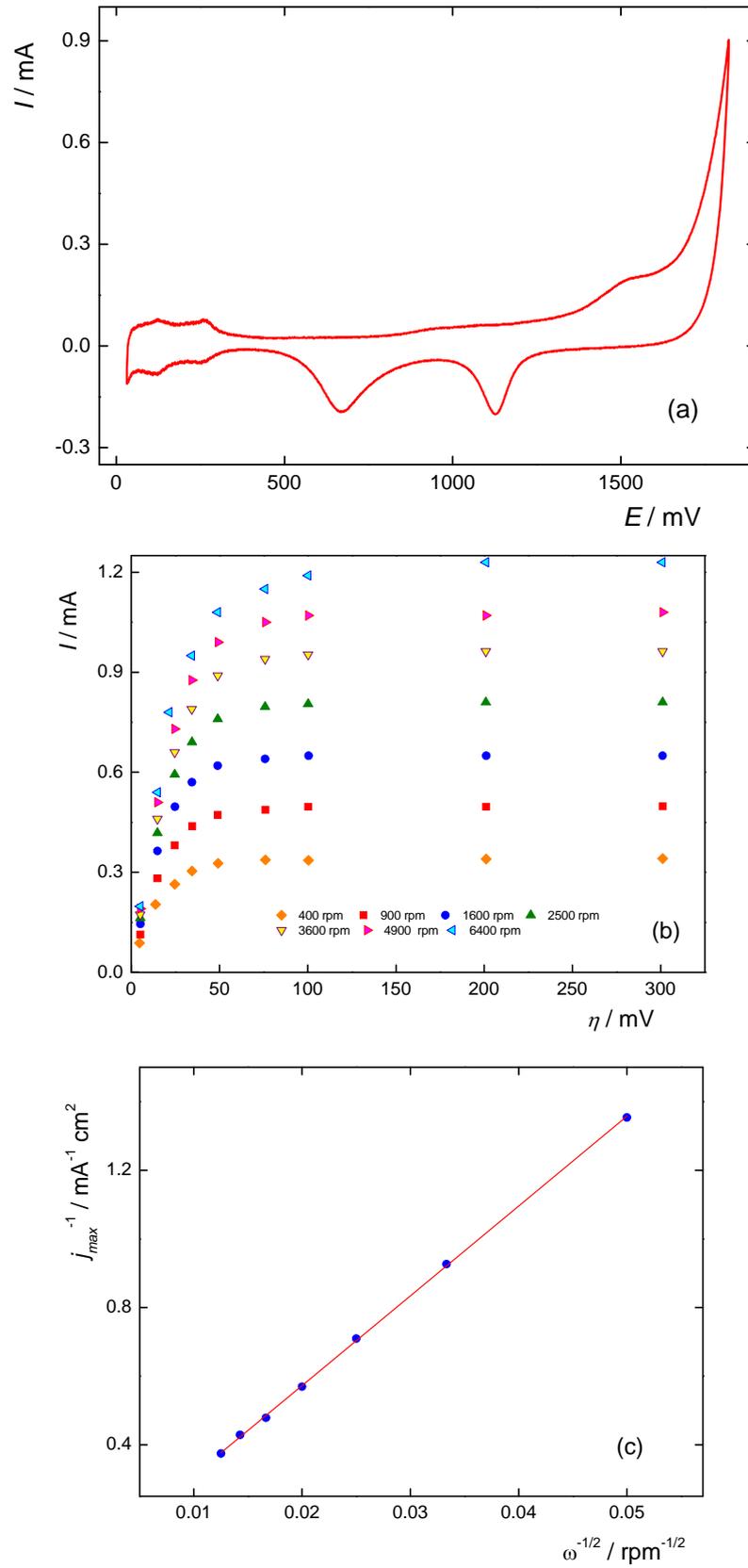


Figura 5.22: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(2).

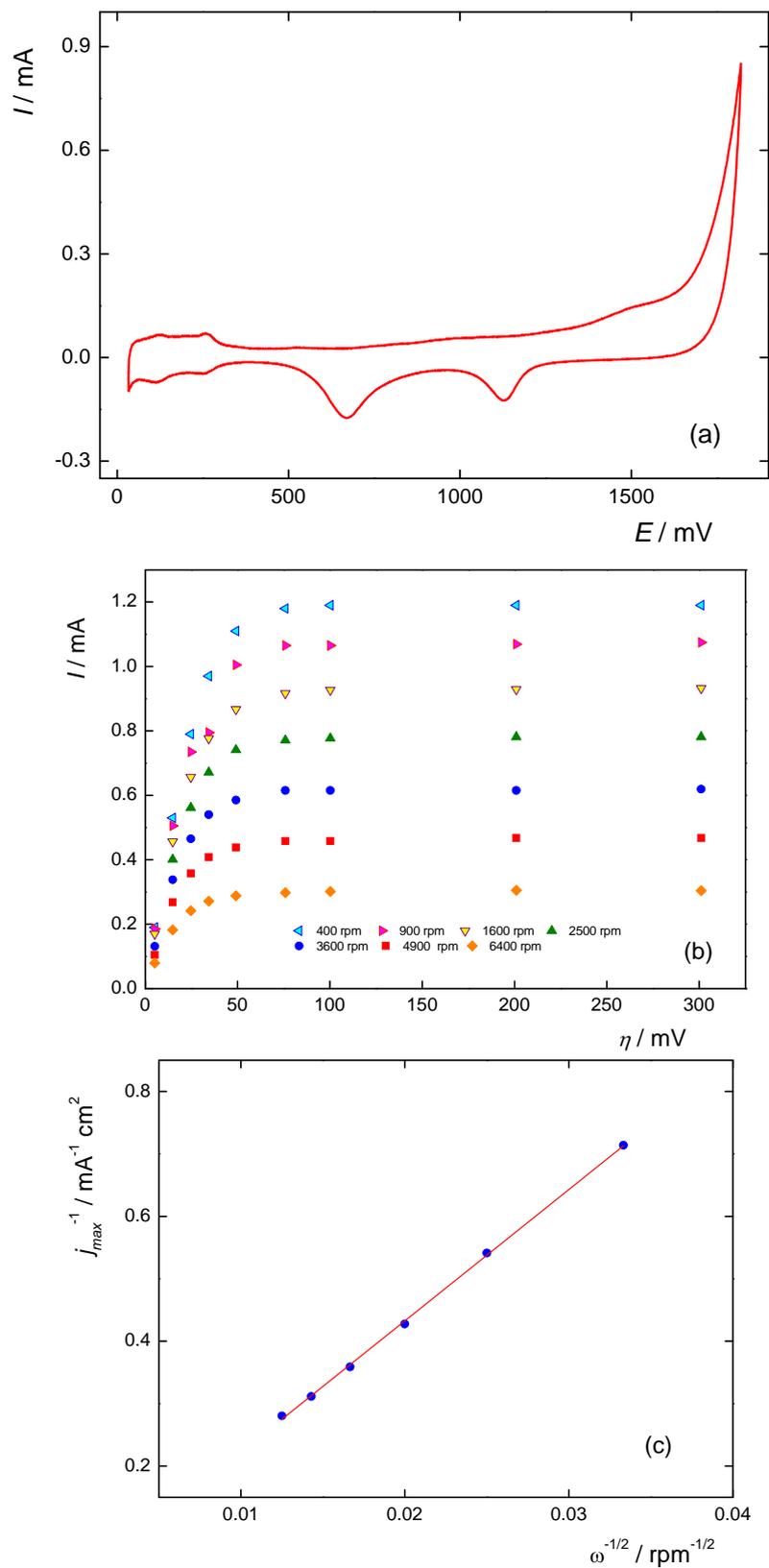


Figura 5.23: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(3).

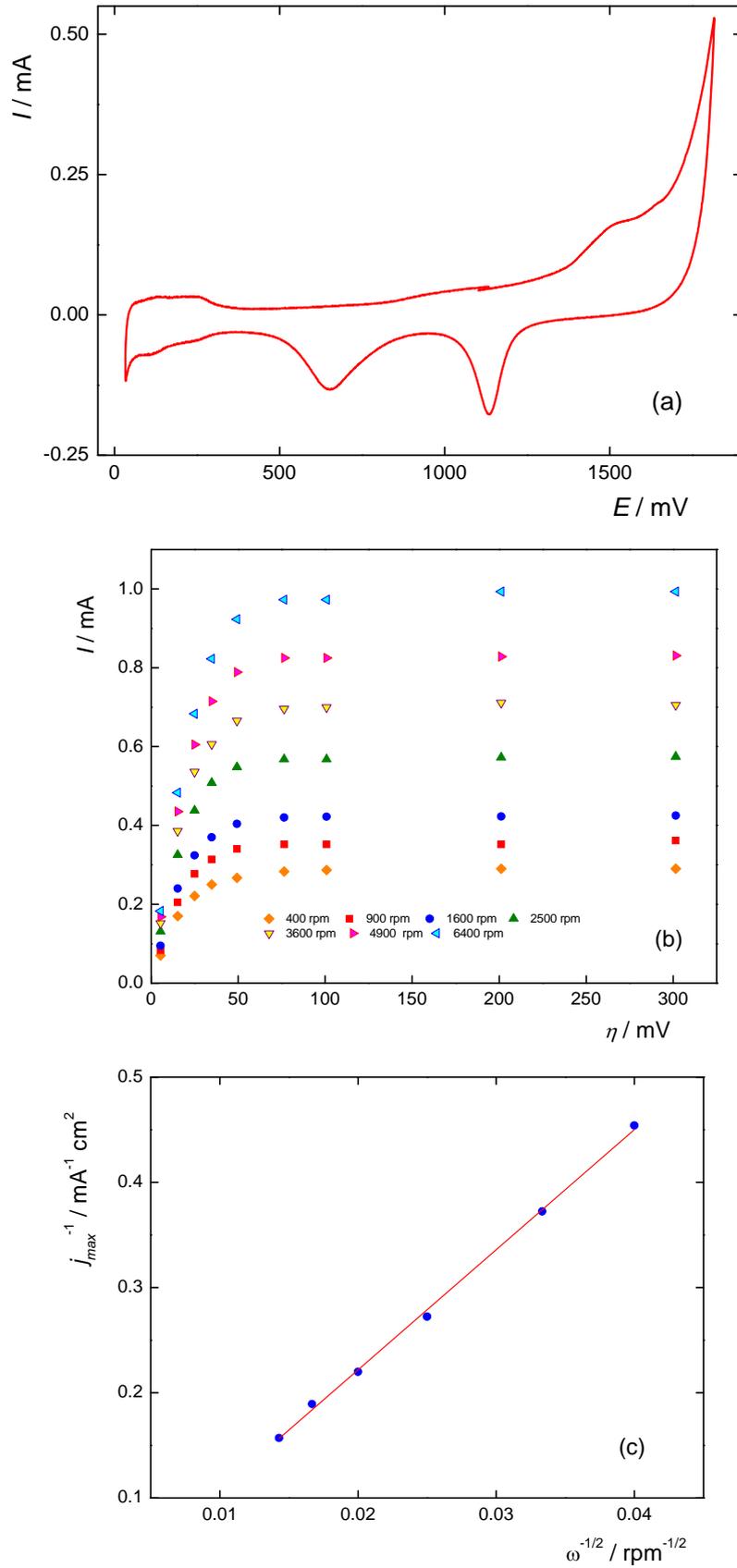


Figura 5.24: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(4).

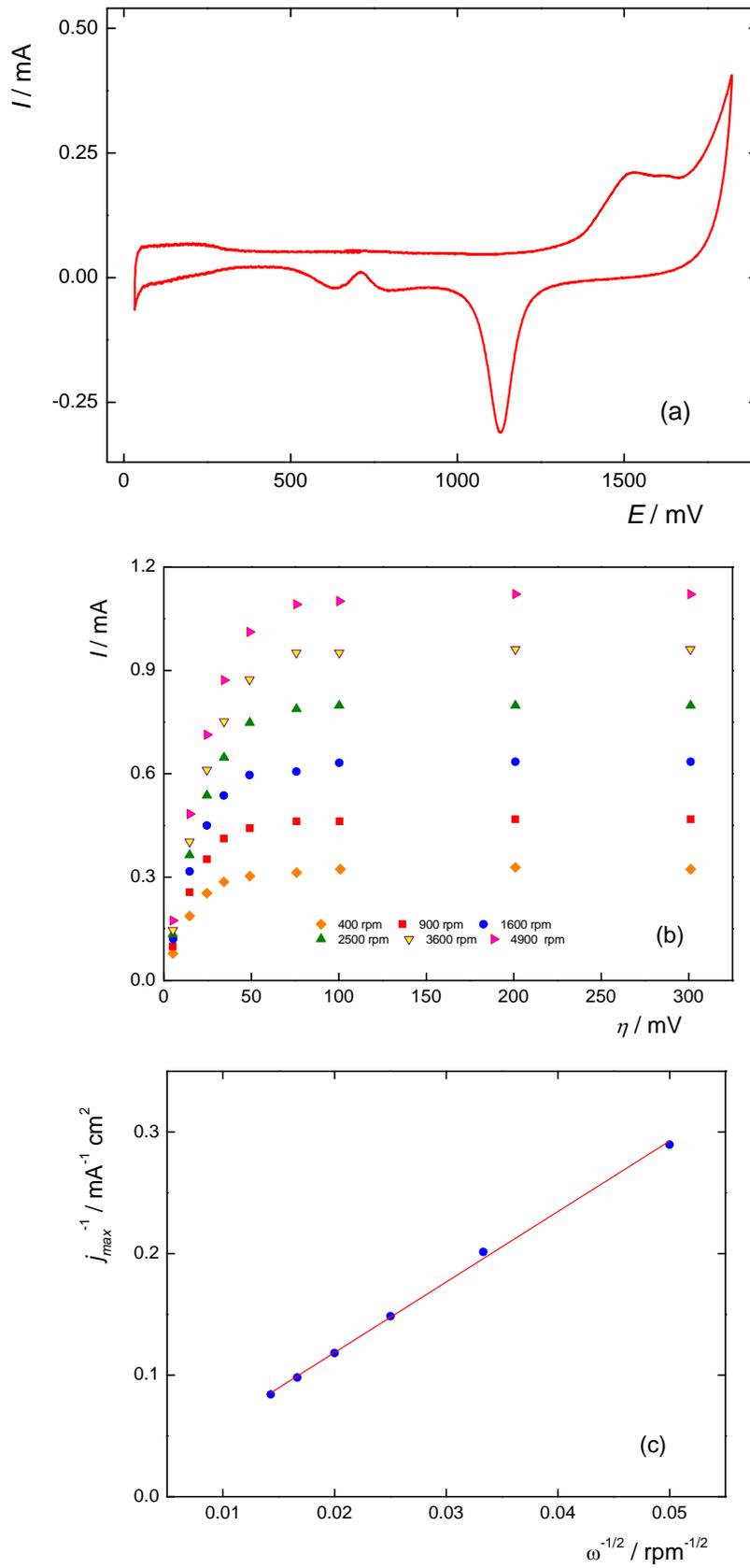


Figura 5.25: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(5).

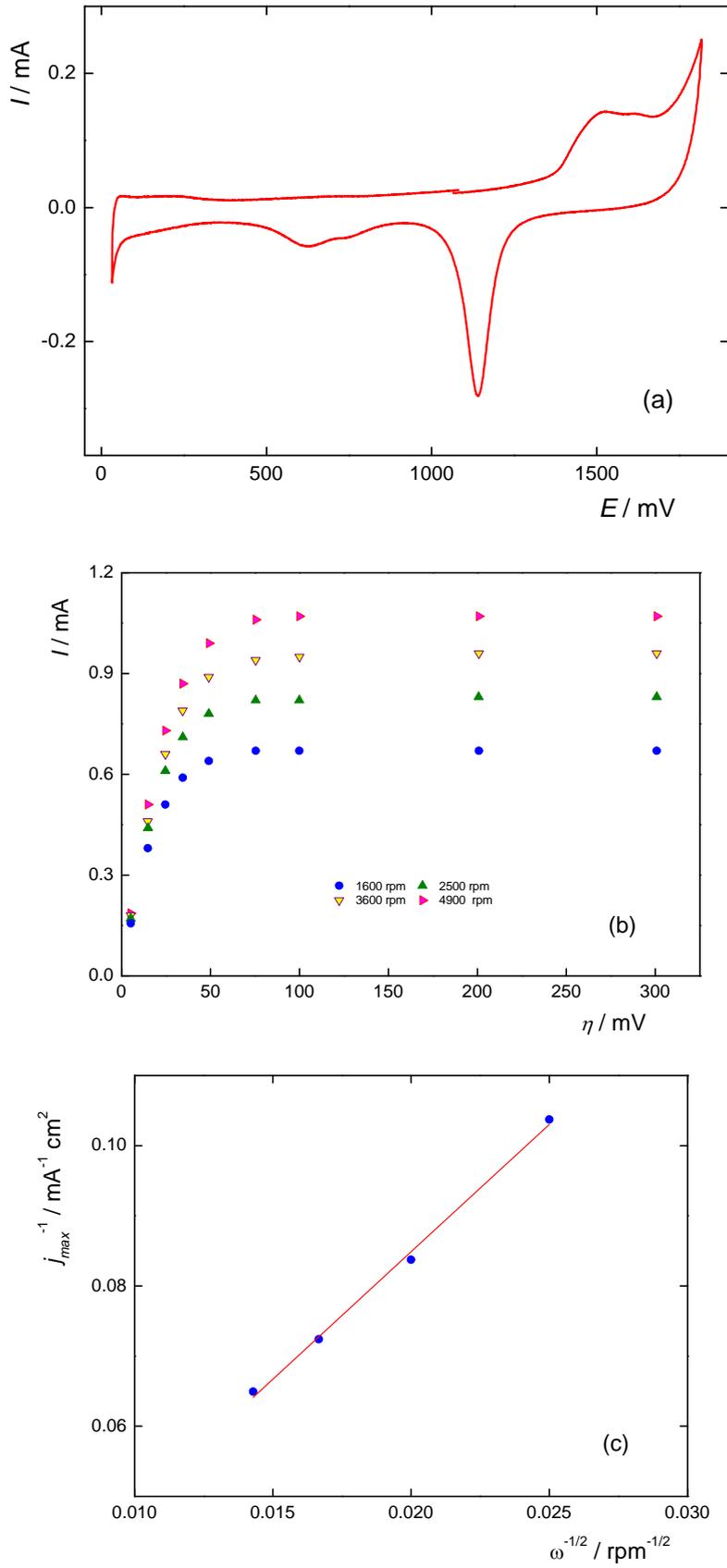


Figura 5.26: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{\text{max}}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(6).

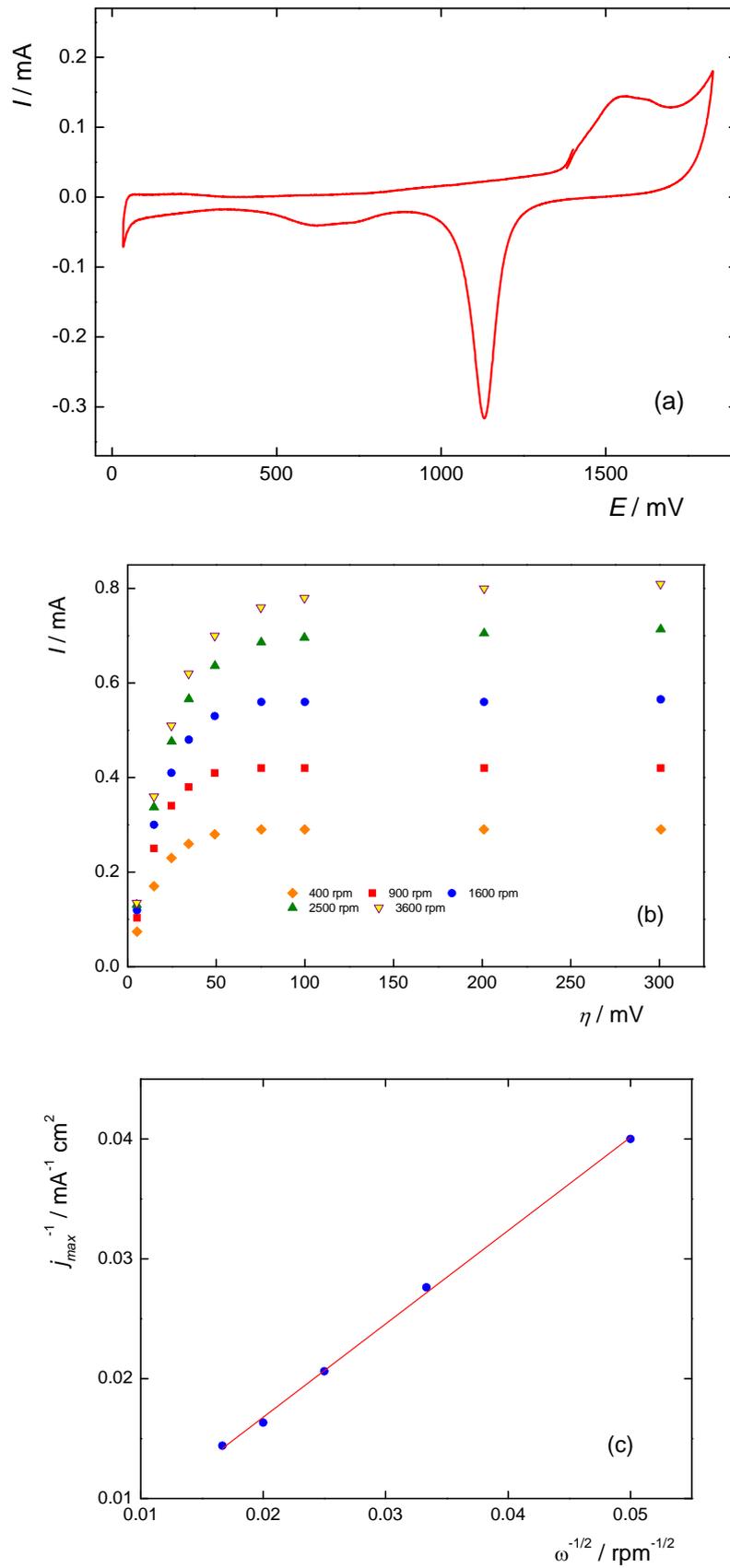


Figura 5.27: Voltamperograma (a), curva de polarización (b) y dependencia  $j_{max}^{-1}$  vs.  $\omega^{-1/2}$  (c) del electrodo Au-Pt(7).

### 5.3.2.2. Evaluación de los parámetros cinéticos de la hor

La metodología previamente descrita se utilizó para evaluar los parámetros cinéticos de la hor sobre electrodos obtenidos por electrodeposición de platino sobre nanopartículas de oro con diferentes factores de área activa.

Los parámetros cinéticos evaluados a partir de la correlación de las dependencias experimentales para los electrodos Au-Pt(1) ( $f_{aa} = 2.795$ ), Au-Pt(2) ( $f_{aa} = 1.86$ ), Au-Pt(3) ( $f_{aa} = 1.496$ ), Au-Pt(4) ( $f_{aa} = 0.813$ ), Au-Pt(5) ( $f_{aa} = 0.413$ ), Au-Pt(6) ( $f_{aa} = 0.290$ ) y Au-Pt(7) ( $f_{aa} = 0.055$ ), se muestran en las Tablas 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16, donde las velocidades de equilibrio de las etapas elementales se expresan en  $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ . Las correspondientes simulaciones de las dependencias con dichos parámetros se ilustran, junto con los puntos experimentales, en las Figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31, 5.32, 5.33 y 5.34 respectivamente. Al igual que en el ítem anterior, se observa en general un muy buen ajuste, con una variación relativamente baja de los valores de los parámetros cinéticos para las diferentes velocidades de rotación. Sin embargo, se observa un importante efecto del grado de cubrimiento del Pt sobre los parámetros cinéticos.

Tabla 5.10: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(1)

ELECTRODO Au-Pt(1) $f_{aa} = 2.795$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	4.6	7.1	1.2
900	4.6	7.1	1.8
1600	5.5	7.1	2.6
2500	5.5	7.1	3.1
3600	5.5	7.1	3.4
4900	5.5	2.1	3.7
6400	5.5	2.1	4.3

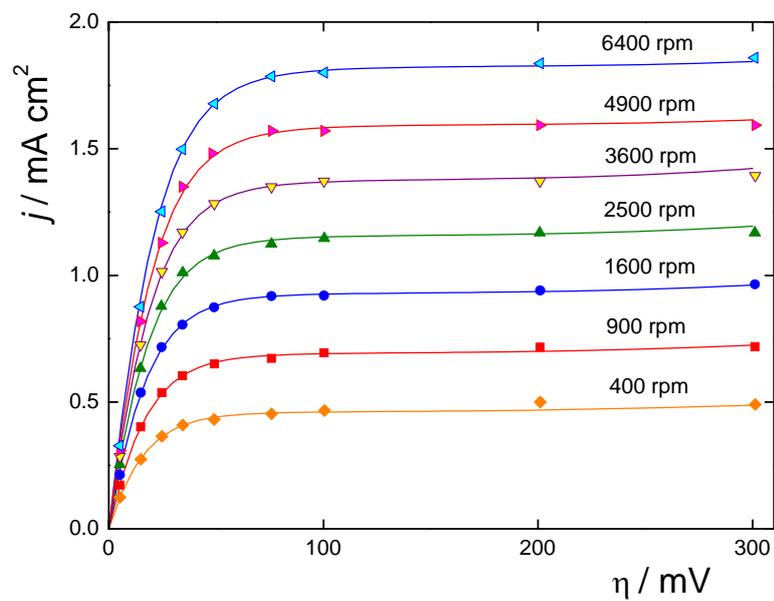


Figura 5.28: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(1). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.10.

Tabla 5.11: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo Au-Pt(2)

ELECTRODO Au-Pt(2) $f_{aa} = 1.86$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.28 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	8.0	2.1	4.5
900	8.0	2.1	4.4
1600	8.0	2.1	4.4
2500	8.0	2.1	5.4
3600	8.0	2.1	5.6
4900	8.0	2.1	4.4
6400	6.0	2.1	4.6

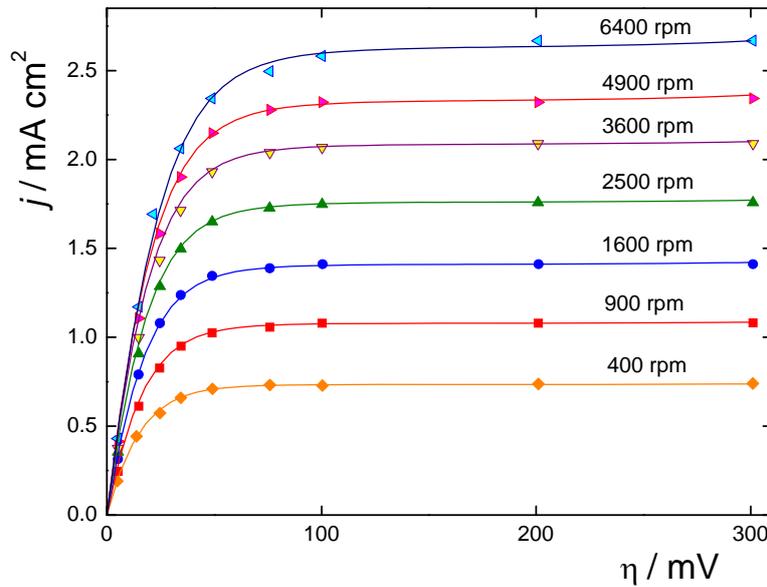


Figura 5.29: Dependencias  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo Au-Pt(2). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.11.

Tabla 5.12: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(3)

ELECTRODO Au-Pt(3) $f_{aa} = 1.496$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	6.9	2.1	4.8
900	6.7	2.1	16.0
1600	6.7	2.1	19.2
2500	6.7	2.1	46.0
3600	6.7	2.1	35.7
4900	6.7	2.1	25.0
6400	8.5	2.1	15.0

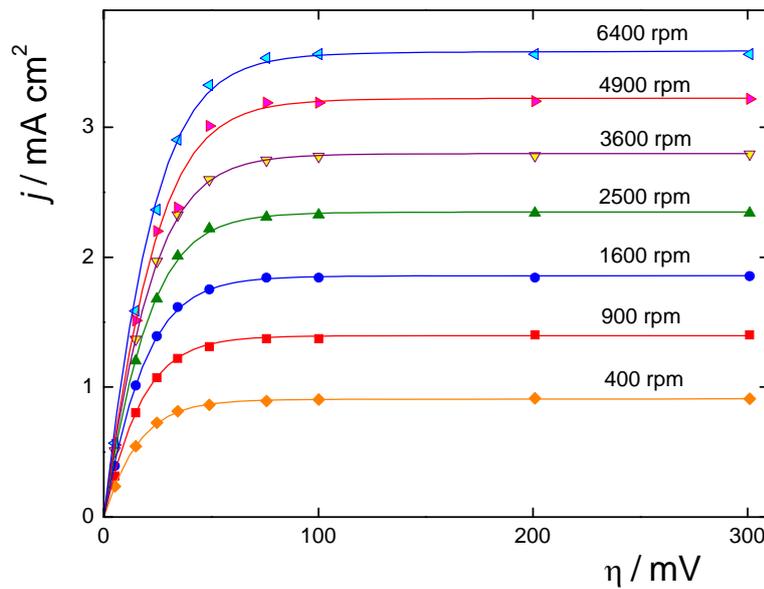


Figura 5.30: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(3). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.12.

Tabla 5.13: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(4)

ELECTRODO Au-Pt(4) $f_{aa} = 0.813$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.28 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
900	11.6	2.1	12.6
1600	17.8	2.1	4.9
2500	18.9	2.1	12.5
3600	17.9	2.1	21.6
4900	17.1	2.1	31.9
6400	14.9	2.1	208.1

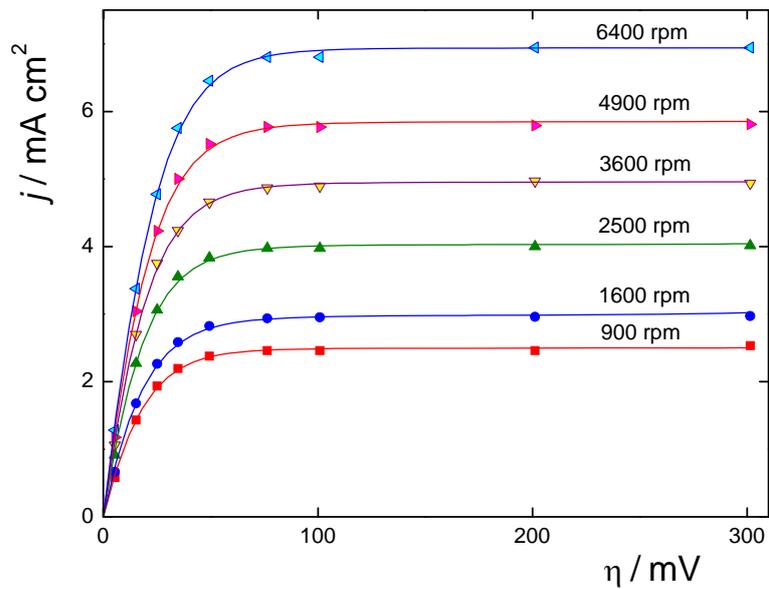


Figura 5.31: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(4). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.13.

Tabla 5.14: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(5)

ELECTRODO Au-Pt(5) $f_{aa} = 0.413$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	16.6	2.1	106.3
900	19.3	2.1	32.2
1600	17.7	2.1	68.5
2500	16.6	2.1	239.8
3600	16.4	2.1	421.9
4900	19.7	2.1	216.1

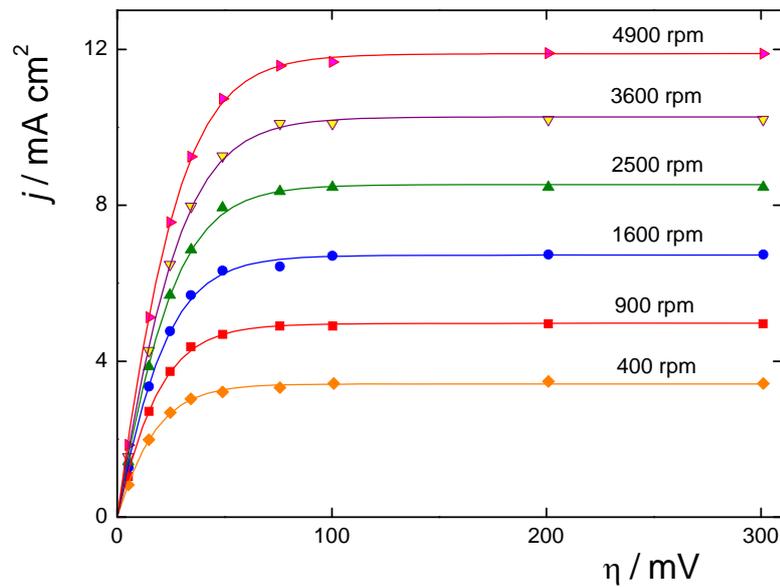


Figura 5.32: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(5). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.14.

Tabla 5.15: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo Au-Pt(6)

ELECTRODO Au-Pt(6) $f_{aa} = 0.290$			
Parámetros constantes: $\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.28 \quad u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	47.4	7.1	15.5
900	52.7	7.1	30.4
1600	39.8	7.1	186.0
2500	38.1	7.1	114.6
3600	33.6	7.1	57.6
4900	37.7	7.1	39.8

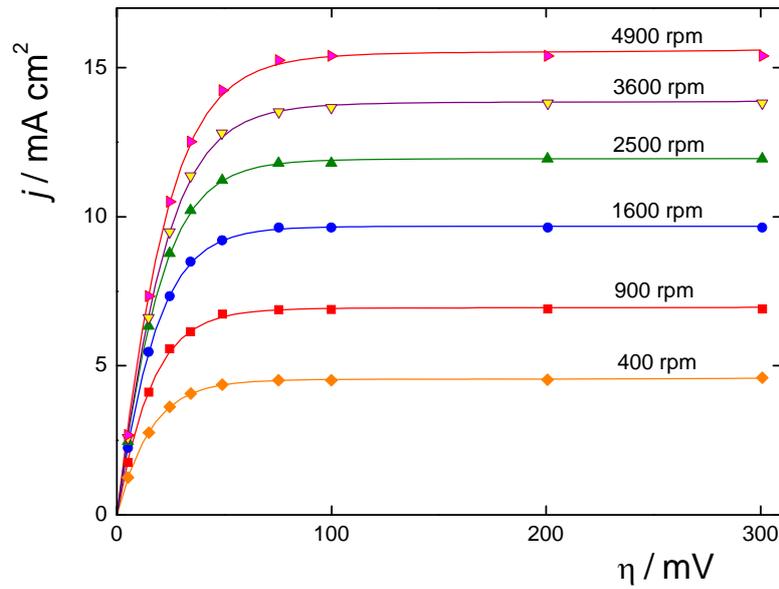


Figura 5.33: Dependencias  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo Au-Pt(6). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.15.

Tabla 5.16: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(7)

ELECTRODO Au-Pt(7) $f_{aa} = 0.055$			
Parámetros constantes: $\alpha_v = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$			
$\omega$	$v_V^e \times 10^8$	$v_H^e \times 10^{11}$	$v_T^e \times 10^8$
400	142.6	7.1	223.9
900	256.5	7.1	157.4
1600	163.5	7.1	206.2
2500	134.5	7.1	248.7
3600	137.5	7.1	145.3

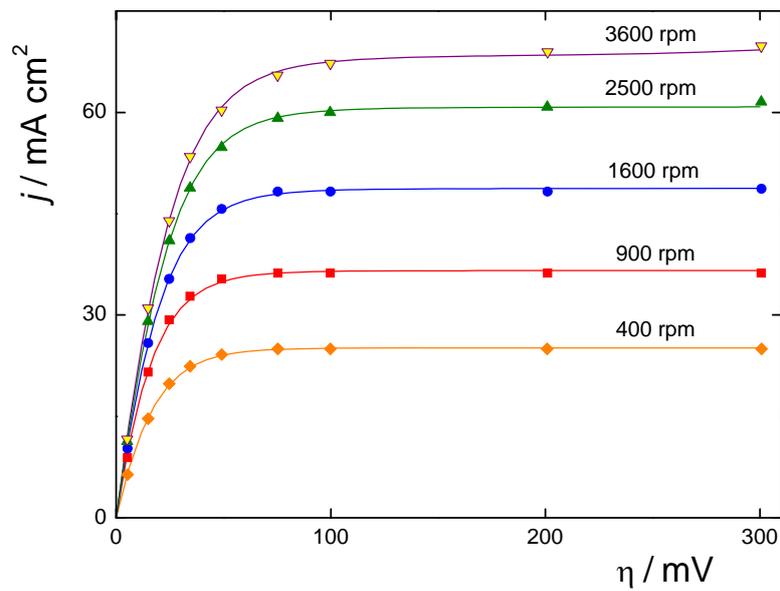


Figura 5.34: Dependencias  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au-Pt(7). Símbolos: experimental; líneas: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.16.

### 5.3.2.3. Dependencia de la actividad electrocatalítica con $f_{aa}$

Como se mencionó precedentemente, se ha encontrado un efecto importante sobre la actividad electrocatalítica para la *hor* del factor de área activa. Para visualizar más apropiadamente este hecho se ilustran en la Figura 5.35 las dependencias del logaritmo de  $j(\eta)$  correspondientes a la contribución de activación. Las mismas fueron evaluadas a partir de los valores medios de las velocidades de reacción de equilibrio  $v_i^e$  obtenidas para los siete casos analizados en el ítem precedente.

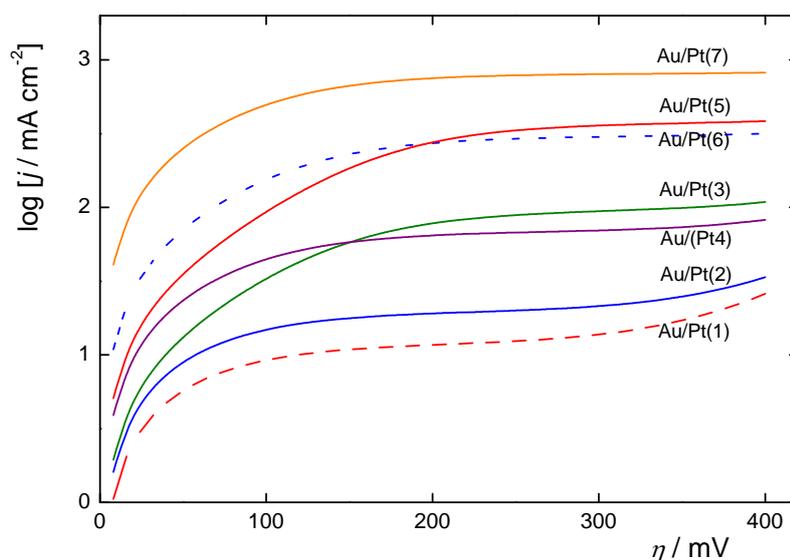


Figura 5.35: Dependencias  $\log [j(\eta)]$  de activación para la *hor* sobre electrodos de Pt electrodepositado sobre nanopartículas de Au obtenidas por spray pirólisis.

### 5.3.3. Evaluación de la *hor* sobre nanopartículas bimetálicas Au@Pt soportadas sobre oro

Los electrodos de núcleo de oro recubiertas con platino cuya dependencia densidad de corriente-sobrepotencial se ilustró en la Figura 5.14 fueron correlacionados siguiendo

el mismo procedimiento que el utilizado precedentemente. Los parámetros cinéticos elementales obtenidos se muestran en las Tablas 5.17, 5.18, 5.19 y 5.20. La comparación entre la simulación y los resultados experimentales se aprecian en las Figuras 5.36, 5.37, 5.38 y 5.39.

Tabla 5.17: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au@Pt(0), obtenidos a  $\omega = 2500$  rpm.

ELECTRODO Au@Pt(0) $f_{aa} = 1.86$		
Parámetros constantes:		
$\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$		
$v_V^e \times 10^7$	$v_H^e \times 10^8$	$v_T^e \times 10^8$
3.60	4.1	5.7

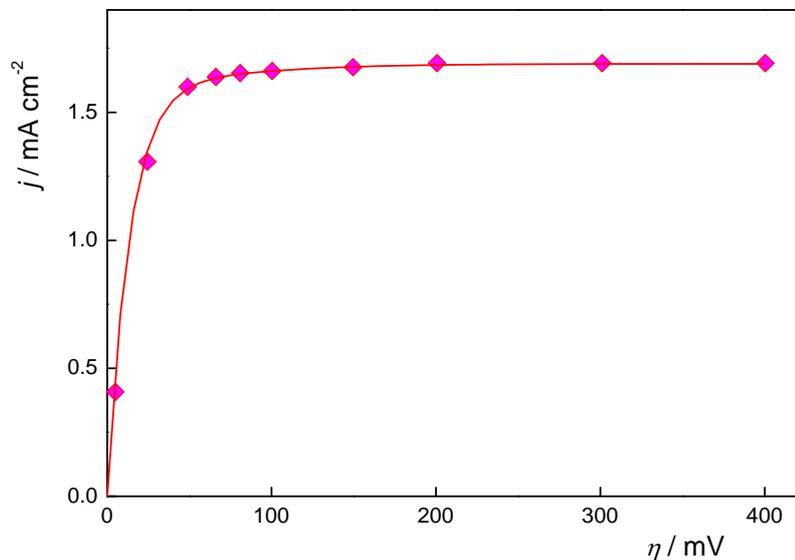


Figura 5.36: Dependencia  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au@Pt(0). Símbolos: experimental; línea: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.17.

Tabla 5.18: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo Au@Pt(10), obtenidos a  $\omega = 2500$  rpm.

ELECTRODO Au@Pt(10) $f_{aa} = 0.186$		
Parámetros constantes: $\alpha_v = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.28 \quad u = 0.35$		
$V_V^e \times 10^7$	$V_H^e \times 10^8$	$V_T^e \times 10^8$
3.47	3.843	6.195

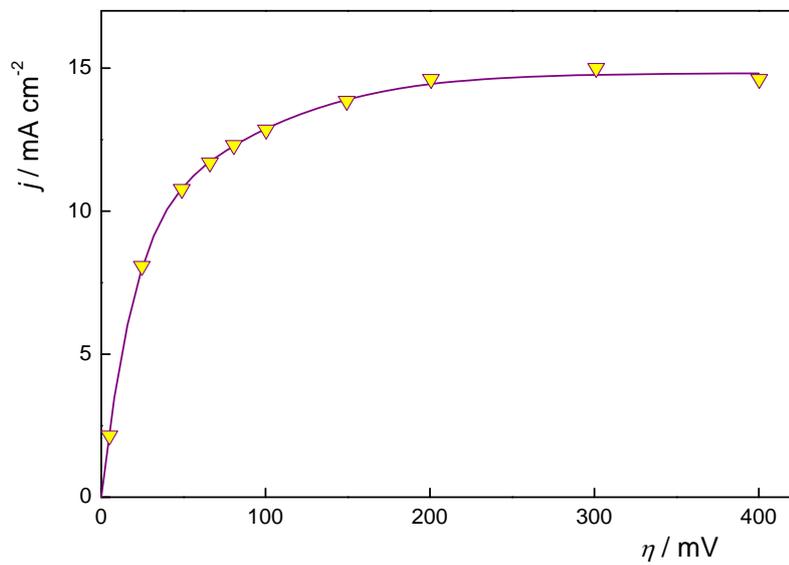


Figura 5.37: Dependencia  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo Au@Pt(10). Símbolos: experimental; línea: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.18.

Tabla 5.19: Parámetros cinéticos de la hor sobre el electrodo Au@Pt(30), obtenidos a  $\omega = 2500$  rpm.

ELECTRODO Au@Pt(30) $f_{aa} = 0.0614$		
Parámetros constantes: $\alpha_v = \alpha_H = \lambda = 0.5 \quad \theta^e = 0.28 \quad u = 0.35$		
$V_V^e \times 10^7$	$V_H^e \times 10^8$	$V_T^e \times 10^8$
3.40	4.262	7.2

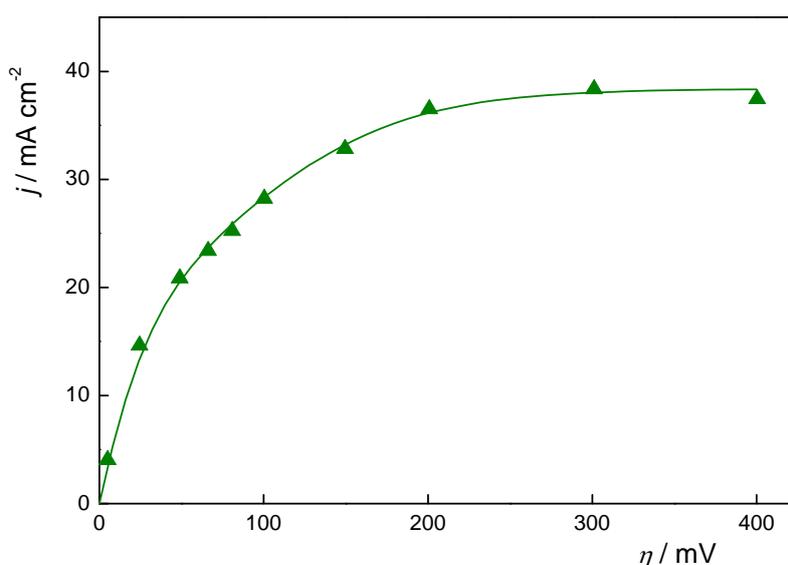


Figura 5.38: Dependencia  $j(\eta)$  para la *hor* sobre el electrodo Au@Pt(30). Símbolos: experimental; línea: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.19.

Puede apreciarse que a pesar de realizar correlaciones independientes de las dependencias experimentales  $j(\eta)$ , los parámetros cinéticos elementales son prácticamente invariantes. Este hecho es razonable, por cuanto en realidad se recurrió siempre a las mismas nanopartículas, variándose el grado de dispersión de las mismas sobre el sustrato de oro. Estos resultados, sumados a los analizados en los ítems 5.2.3.1. y 5.2.3.2. muestran la validez del formalismo desarrollado para el análisis de la *hor*.

Tabla 5.20: Parámetros cinéticos de la *hor* sobre el electrodo Au@Pt(50), obtenidos a  $\omega = 2500$  rpm.

ELECTRODO Au@Pt(50) $f_{aa} = 0.0371$		
Parámetros constantes: $\alpha_v = \alpha_H = \lambda = 0.5$ $\theta^e = 0.28$ $u = 0.35$		
$v_V^e \times 10^7$	$v_H^e \times 10^8$	$v_T^e \times 10^8$
3.76	2.406	5.35

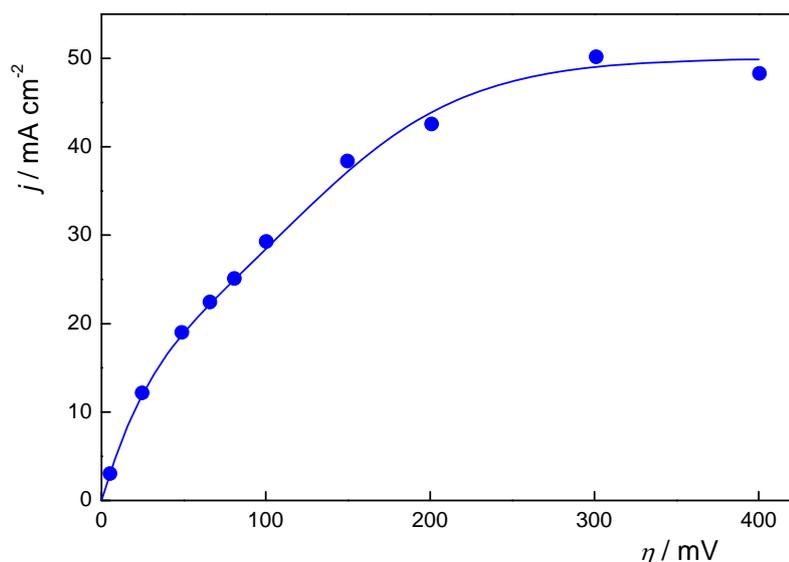


Figura 5.39: Dependencia  $j(\eta)$  para la hor sobre el electrodo Au@Pt(50). Símbolos: experimental; línea: simulación usando los parámetros de la Tabla 5.20.

El análisis de los resultados obtenidos permite concluir que las nanopartículas de oro recubiertas con platino presentan un comportamiento notablemente diferenciado del caso de las nanopartículas de platino. En este último caso se observa un predominio de la ruta de Volmer-Tafel, siendo escasa la contribución de la ruta de Volmer-Heyrovsky. En cambio, se puede apreciar claramente que la presencia de un núcleo de Au ha producido un notable efecto en la cinética de la hor, haciendo que ésta se manifieste por ambas rutas paralelamente con contribuciones similares.

### 5.3.3.1 Actividad electrocatalítica

A partir de los valores medios obtenidos de las Tablas 5.17 a 5.20, se simuló la dependencia  $j(\eta)$  de la hor para condiciones de control activado ( $j_L \rightarrow \infty$ ), la cual se ilustra en la Figura 5.40. Puede apreciarse que la misma

presenta un punto de inflexión, característico de la ocurrencia simultánea de las rutas de V-T y V-H, alcanzando a altos sobrepotenciales ( $\eta > 200$  mV) una pendiente de Tafel de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ .

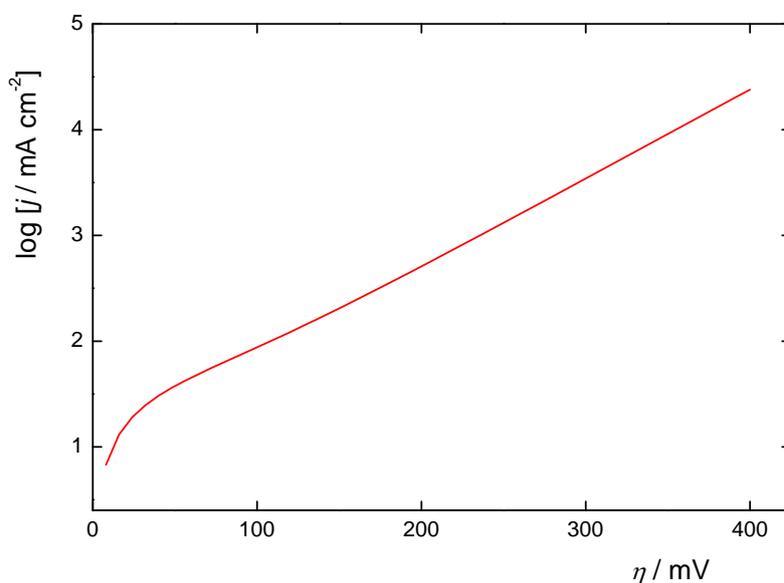


Figura 5.40: Dependencia  $\log [j(\eta)]$  de activación para la *hor* sobre electrodos de nanopartículas de oro recubiertas con platino.

#### 5.3.4. Aplicación del análisis cinético alternativo

Como fue comentado en el ítem 3.4.6., cuando las partículas de nanocatalizador son muy pequeñas y están altamente dispersas no fue posible evaluar razonablemente el área activa y por ende no es posible realizar evaluaciones de las velocidades de equilibrio de las etapas elementales involucradas. Por tal motivo se recurre al análisis en términos de la corriente y/o en su defecto a la densidad de corriente expresada en base al área geométrica. Como resultado, sólo las relaciones entre las  $v_i^e$  ( $i = V, H, T$ ) pueden ser obtenidas, lo que al menos brinda la información inherente a la contribución de cada ruta de

reacción.

Para ejemplificar el uso de las expresiones dadas en el ítem 3.4.6. se correlacionó la dependencia ilustrada en la Figura 5.3, obtenida a 6400 rpm, correspondiente a un electrodo de nanopartículas de platino altamente dispersas sobre un soporte de HOPG. Para determinar los parámetros cinéticos extensivos  $V_i^e$  se debe tener en cuenta que la curva presenta una meseta, por lo que según lo desarrollado en esta tesis el valor constante que adquiere la corriente a altos sobrepotenciales corresponde a la corriente límite  $I_L$ . Los parámetros cinéticos evaluados con esta consideración a partir de la correlación de la dependencia experimental  $I(\eta)$  realizada a una velocidad de rotación de 6400 rpm fueron los siguientes:

$$\alpha_V = \alpha_H = \lambda = 0.5$$

$$\theta^e = 0.18$$

$$u = 0.35$$

$$V_V^e = 5.2 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}$$

$$V_H^e = 7.0 \times 10^{-13} \text{ mol s}^{-1}$$

$$V_T^e = 2.1 \times 10^{-11} \text{ mol s}^{-1}$$

La correspondiente simulación de la dependencia con dichos parámetros se muestra, junto con los respectivos puntos experimentales, en la Figura 5.41. Se observa un muy buen ajuste, que verifica la capacidad de las ecuaciones cinéticas deducidas para el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel para correlacionar este tipo de comportamiento.

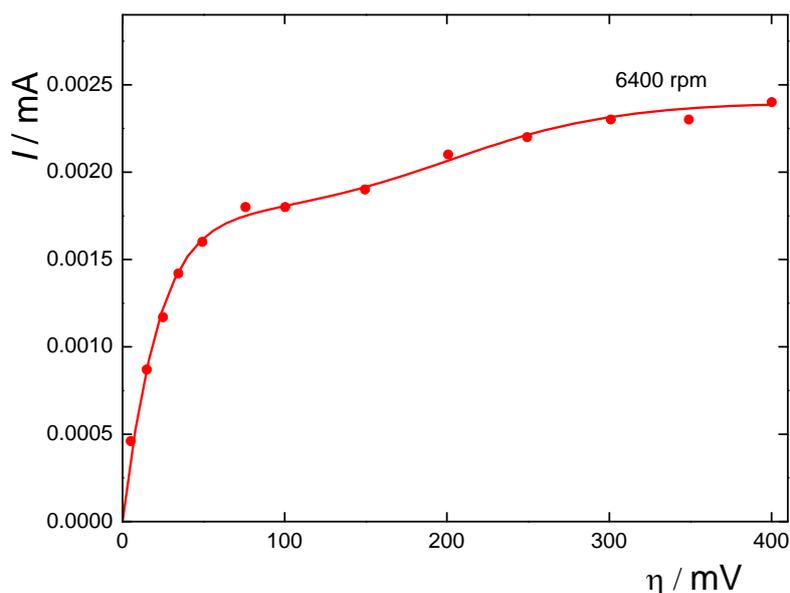


Figura 5.41: Dependencia  $I(\eta)$  para la *hor* de nanopartículas de Pt sobre HOPG ( $f_{aa} < 0.5$ ). Símbolos: experimental; línea: simulación usando los parámetros cinéticos de la correlación.

### 5.3.5. Actividad electrocatalítica: estudio comparativo

Durante el desarrollo de la presente tesis se ha evaluado la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial y a partir de ésta los parámetros cinéticos elementales. Como resultado fue posible sintetizar la dependencia  $j(\eta)$  activada, libre de toda limitación por transferencia de masa.

Si se considera a la dependencia  $j(\eta)$  activada como una medida de la actividad electrocatalítica de las nanopartículas, es inmediato que pueden establecerse algunas conclusiones sumamente útiles acerca de los resultados obtenidos. La Figura 5.42 resume algunos resultados que reflejan acabadamente la actividad electrocatalítica de las nanopartículas analizadas y la naturaleza de las mismas. Asimismo y con fines

comparativos, se ilustra la dependencia  $j(\eta)$  activada correspondiente a la hor sobre platino masivo [142], la cual está caracterizada por un predominio muy fuerte de la ruta de V-T. Ello puede apreciarse en el rápido incremento de la densidad de corriente a bajos  $\eta$ , para inmediatamente alcanzar la densidad de corriente límite máxima. En este caso la relación  $v_T^e/v_H^e \cong 10^5$ .

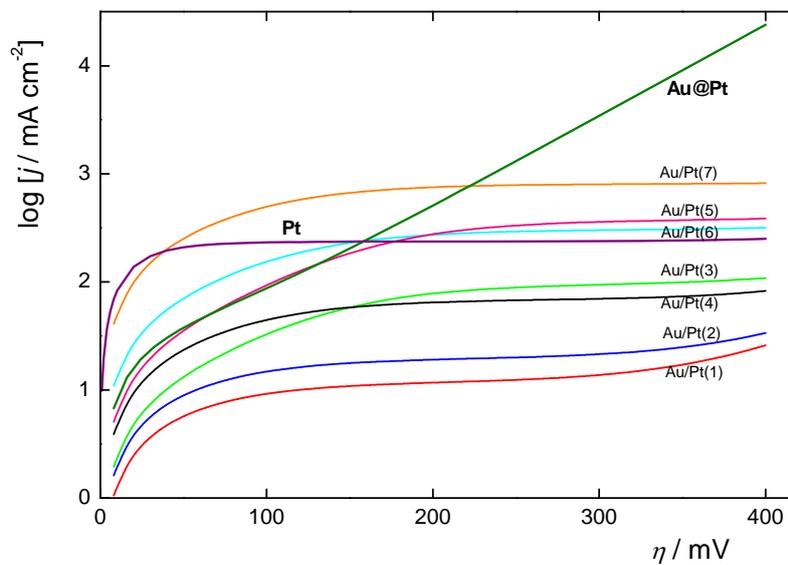


Figura 5.42: Dependencia  $\log [j(\eta)]$  de activación para la hor sobre diferentes tipos de electrodos.

El aspecto más interesante surge al analizar los electrodos preparados por electrodeposición de platino sobre nanopartículas de oro obtenidas mediante spray pirólisis directa sobre un sustrato de oro masivo. Si bien se observa que en el dominio analizado ( $0 \text{ V} \leq \eta \leq 0.4 \text{ V}$ ) la densidad de corriente alcanza el máximo cinético, la diferencia sustantiva con el caso anterior es que el aumento de  $j$  con  $\eta$  es significativamente menor, poniendo en evidencia la contribución de la ruta de V-H. Esta crece significativamente a medida que disminuye la cantidad de platino presente sobre el oro, alcanzándose la relación

$v_T^e/v_H^e \cong 10^4$ . Finalmente, el electrodo bimetálico con núcleo de Au y recubrimiento de Pt presenta un comportamiento totalmente diferente, ya que la contribución de la ruta de V-H es importante aún a bajos sobrepotenciales. En este caso la relación es  $v_T^e/v_H^e \cong 1$ .

Se puede concluir que la *hor* está fuertemente influenciada en el caso de electrodos bimetálicos por la metodología adoptada para desarrollar las partículas de nanocatalizadores. Los resultados obtenidos indican que en el caso de Au core - Pt shell, la actividad electrocatalítica crece constantemente con el sobrepotencial y sólo a muy bajos  $\eta$  se puede decir que la contribución de la ruta de V-T es significativa.

Finalmente, todo pareciera indicar que las nanopartículas de oro con electrodepósitos de Pt presentan mejor actividad electrocatalítica a bajos  $\eta$  que las core-shell. Sin embargo, al incrementarse el potencial la situación se invierte. Si se tiene en cuenta que la capa de platino sobre la nanopartícula de oro es de aproximadamente 5 Å, se puede concluir que la interacción de los estados electrónicos del Pt con los del Au generan condiciones que promueven la disminución de la energía de activación de la etapa elemental de Heyrovsky, favoreciendo la actividad electrocatalítica frente a la reacción de oxidación de hidrógeno.

# Capítulo 6

## Conclusiones



## 6. CONCLUSIONES

El desarrollo de la presente actividad de tesis permitió avanzar significativamente en el análisis e interpretación de la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) sobre nanopartículas metálicas y el rol que desempeñan las rutas de Volmer-Tafel y de Volmer-Heyrovsky. Para ello se abordó el problema de la evaluación de los parámetros cinéticos tanto desde la perspectiva experimental como de los fundamentos teóricos correspondientes. Desde la óptica experimental se desarrollaron alternativas para la preparación de electrodos nanoparticulados soportados sobre sustratos conductores catalíticamente inactivos frente a la *hor*. Por otra parte se avanzó en el análisis teórico que sustenta la metodología propuesta para la evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la reacción en estudio.

### **6.1 Contribuciones al desarrollo de nanopartículas soportadas**

Si bien durante el trabajo de tesis se utilizaron técnicas conocidas para la preparación de electrodos formados por partículas dispersas, se desarrollaron dos técnicas novedosas para tal fin. La primera de ellas presenta la particularidad de permitir la preparación de electrodos de nanopartículas metálicas puras o aleadas de cualquier composición o tamaño. Para ello se recurrió a un proceso de spray vía nebulización ultrasónica que permite depositar microgotas de una solución de sales precursoras sobre un sustrato conductor inerte. En una segunda etapa,

mediante reducción térmica con hidrógeno, las microgotas dan lugar a la formación de las nanopartículas metálicas.

El segundo método está orientado a la formación de nanopartículas de oro. La metodología empleada difiere de la anterior en que la descomposición térmica es simultánea con el contacto de la microgota con el sustrato. Este novedoso método resulta muy práctico y permite generar una alternativa para la ulterior deposición de platino para obtener electrodos de oro recubierto con fracciones de monocapa de Pt.

## **6.2 Contribuciones al desarrollo de una metodología para el estudio cinético de la hor**

Partiendo de la revisión del estado del arte de las teorías usualmente empleadas para la caracterización cinética de la *hor*, se realizó un exhaustivo análisis de la problemática de la evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la reacción sobre electrodos de nanopartículas dispersas soportadas. Se encontró que las expresiones convencionales no son aplicables a este tipo de electrodos, ya que el área activa difiere del área de flujo difusional. Consecuentemente, a partir de este hecho se introdujo una primera corrección a las ecuaciones cinéticas básicas.

En segundo lugar y como consecuencia de la necesidad de definir condiciones reproducibles para la difusión en el seno de la solución electrolítica, se recurrió al electrodo de disco rotante. Para ello se llevaron a cabo dispersiones de nanopartículas metálicas sobre un disco rotante de un material que presenta una casi nula actividad para la *hor*,

por ejemplo carbón vítreo, HOPG u oro. Este arreglo produce condiciones no usuales para la descripción de la dependencia de la corriente límite difusional con la velocidad de rotación, requerida en las ecuaciones cinéticas. Se llevó a cabo un análisis detallado del problema, involucrando el modelo de C.P. Andrieux y J. M. Saveant [147], con lo que se arribó a un conjunto de ecuaciones que describen apropiadamente la cinética de la *hor* en las condiciones en que el factor de área activa es  $f_{aa} \neq 1$ .

Sobre la base de dichas ecuaciones se desarrollaron alternativas de análisis de datos experimentales, como por ejemplo el caso donde  $f_{aa} > 0.5$  o variantes donde la densidad de corriente se refiere al área geométrica en lugar del área activa de reacción. De este modo se desarrollaron un conjunto de expresiones analíticas que facilitan el análisis de la *hor* en las condiciones mencionadas.

### **6.3 Validación de la metodología desarrollada**

La validez de los formalismos desarrollados para interpretar la cinética de la reacción de oxidación de hidrógeno sobre nanopartículas soportadas sobre sustratos conductores fue verificada a través de la concordancia entre las dependencias experimentales obtenidas y las ecuaciones deducidas en el desarrollo del modelo propuesto. En todos los casos analizados se observó una muy buena correlación de los resultados obtenidos con las expresiones teóricas propuestas.

#### **6.4. Actividad electrocatalítica**

Mediante el estudio experimental de la *hor* se establecieron las dependencias corriente - potencial para diferentes tipos de electrodos de nanopartículas soportadas tanto sobre carbón vítreo, HOPG u oro masivo. En este contexto se evaluó la actividad electrocatalítica de nanopartículas de platino, de oro decoradas por electrodeposición y bimetálicas core-shell de Au@Pt.

Como resultado del análisis de las dependencias experimentales  $I(\eta)$  se concluyó que las nanopartículas de oro recubiertas con platino presentan una mayor actividad electrocatalítica que el platino masivo. Se puede explicar dicha conducta como consecuencia del aumento significativo de la velocidad de la etapa de Heyrovsky, la cual implica superar la corriente límite de origen cinético que caracteriza la *hor* sobre platino en el dominio de potenciales analizado. Estos resultados permiten inferir que se podría lograr reducir el costo del electrocatalizador, ya que se está reemplazando el núcleo central de la nanopartícula de platino por oro, lo que como fue mencionado además mejora su actividad electrocatalítica.

Santa Fe, octubre de 2009.

## Referencias

- [1] A.J. Arvía, M.C. Giordano, *Electrocatalisis. Aspectos básicos y sus aplicaciones*, FECIC, Buenos Aires, 1981.
- [2] A.J. Arvía, C.M. Marschoff, *Electrocatalisis. Tópicos especiales*, FECIC, Buenos Aires, 1982.
- [3] D. Pletcher, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 403-415.
- [4] S. Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, New York, 2006.
- [5] W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells, Fundamentals, Technology and Applications*, Wiley, West Sussex, 2003.
- [6] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Cat. Tech.* 4 (2000) 110.
- [7] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature* 414 (2001) 345.
- [8] M.Z. Jacobson, W.G. Colella, D.M. Golden, *Science* 308 (2005) 1901-1905.
- [9] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, *Fuel Cells* 1 (2001) 5-39.
- [10] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley Interscience, New Jersey, 2006.
- [11] N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Reports* 45 (2002) 117-229.
- [12] A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [13] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic, *Nature Mater.* 6 (2007) 241.
- [14] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* 357 (1993) 201-224.
- [15] V.S. Murthi, R.C. Urian, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11011-11023.
- [16] V.P. Zhdanov, B. Kasemo, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1136.
- [17] V.A. Grinberg, T.L. Kulova, N.A. Maiorova, Z.V. Dobrokhotova, A.A. Pasynskii, A.M. Skundin, O.A. Khazova, *Russian J. Electrochem.* 43 (2007) 75-84.

- [18] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic, *Science* 315 (2007) 220-222.
- [19] M. Gotz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 3637-3644.
- [20] S. Mukerjee, R.C. Urian, S.J. Lee, E.A. Ticianelli, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1094-A1103.
- [21] E.I. Santiago, V.A. Paganin, E.R. Gonzales, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* 575 (2005) 53-60.
- [22] B.N. Grgur, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Serb. Chem. Soc.* 68 (2003) 191-205.
- [23] X. Wang, I.M. Hsing, *J. Electroanal. Chem.* 556 (2003) 117-126.
- [24] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* 60 (1975) 275-280.
- [25] N. Kristian, Y. Yan, X. Wang, *Chem. Commun.* (2008) 353-355.
- [26] N. Kristian, X. Wang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 12-15.
- [27] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B: Environmental* 56 (2005) 9-35.
- [28] Y.H. Cho, S.J. Yoo, Y.H. Cho, H.S. Park, I.S. Park, J.K. Lee, Y.E. Sunga, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6111-6116.
- [29] K.C. Neyerlin, W. Gu, J. Jorne, H.A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B631-B635
- [30] E.A. Aikozyan, A.J. Federova, *Proc. Acad. Sci. USSR* 86 (1952) 1137-1140.
- [31] M.P. Makowski, E. Hertz, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 204-206.
- [32] A. Frumkin, V. Sobol, A. Dimitrieva, *J. Electroanal. Chem.* 13 (1967) 179-181.
- [33] S. Schuldiner, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 362-365.
- [34] J.A. Harrison, Z.A. Khan, *J. Electroanal. Chem.* 30 (1971) 327-330.
- [35] V.S. Bagotzky, N.V. Osetrova, *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973) 233-249.
- [36] J.L. Fernández, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2875.

- [37] M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4009-4017.
- [38] P.M. Quaino, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4450-4455.
- [39] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2nd. ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [40] D. Jahn, W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 849-852.
- [41] N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5405-5413.
- [42] T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* 252 (2000) 524-525.
- [43] J.X. Wang, S.R. Brankovic, Y. Zhu, J.C. Hanson, R.R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1108-A1117.
- [44] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13984.
- [45] P.M. Quaino, J.L. Fernandez, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catalysis A: Chemical* 252 (2006) 156-162.
- [46] S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 537-548.
- [47] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583.
- [48] P. Stonehart, J. Lundquist, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 907.
- [49] K. Kinoshita, P. Stonehart, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 101.
- [50] J.M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J.L. Moran-Lopez, *Nanostruct. Mater.* 8 (1997) 269.
- [51] K.J.J. Mayrhofer, B.B. Blizanac, M. Arenz, V.R. Stamenkovic, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 14433-14440.
- [52] M. Inaba, M. Ando, A. Hatanaka, A. Nomoto, K. Matsuzawa, A. Tasaka, T. Kinumoto, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1632-1638.
- [53] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, M.A. El-Sayed, *Science* 272 (1996) 1924.
- [54] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, T. Murakami, H. Hasegawa, S. Sato, K. Yahikoza, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2595.

- [55] L.D. Rampino, F.F. Nord, J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941) 2745.
- [56] K. Aika, L.L. Ban, I. Okura, S. Namba, J. Turkevich, J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 24 (1976) 54-64.
- [57] J. Turkevich, P. Stevenson, J. Hillier, J. Discuss. Faraday Soc. 11 (1951) 55.
- [58] A. Henglein, M. Giersig, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6767.
- [59] Y. Nagata, Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, Radiation Res. 146 (1996) 333.
- [60] D.V. Leff, P.C. Ohara, J.R. Heath, W.M. Gelbart, J. Phys. Chem. 99 (1995) 7036.
- [61] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, A. Henglein, M.A. El-Sayed, Chem. Mater. 8 (1996) 1161.
- [62] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 12416.
- [63] J.W. Yoo, S.M. Lee, H.T. Kim, M.A. El-Sayed, Bull. Korean Chem. Soc. 25 (2004) 395.
- [64] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 7194.
- [65] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Nano Lett. 4 (2004) 1343.
- [66] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 12663-12676.
- [67] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 5726.
- [68] A. Miyazaki, Y. Nakano, Langmuir 16 (2000) 7109.
- [69] Y. Wang, J. Ren, K. Deng, L. Gui, Y. Tang, Chem. Mater. 12 (2000) 1622.
- [70] P.G.D. Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem. B 86 (1982) 2294.
- [71] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Marie, Colloids Surf. 5 (1982) 209.
- [72] J. Solla-Gullon, A. Rodes, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electroanal. Chem. 554/555 (2003) 273.
- [73] J. Solla-Gullon, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) E104.

- [74] D.R.M. Godoi, J. Perez, H.M. Villullas, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B474.
- [75] M.L. Wu, D.H. Chen, T.C. Hung, *Langmuir* 17 (2001) 3877.
- [76] S. Rojas, F.J. Garcia-Garcia, S. Jaras, M.V. Martinez-Huerta, J.L.G. Fierro, M. Boutonnet, *Appl. Catalysis A: General* 285 (2005) 24.
- [77] I. Capek, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 110 (2004) 49.
- [78] J.V. Zoval, R.M. Stiger, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 837.
- [79] J.V. Zoval, P.R. Biernacki, R.M. Penner, *Anal. Chem.* 68 (1996) 1585.
- [80] M. Anderson, S. Gorer, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 5895.
- [81] J.V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R.M. Penner, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 1166-1175.
- [82] R.M. Penner, in: C.G. Zoski (Ed.), *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [83] A.J. Arvia, R.C. Salvarezza, W.E. Triaca, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 7 (2004) 133-143.
- [84] A. Hernández-Creus, Y. Gimeno, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, California, 2004, pp. 221-235.
- [85] J.L. Zubimendi, L. Vázquez, P. Ocón, J. M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 5095.
- [86] J.L. Zubimendi, G. Andreasen, W.E. Triaca, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 1305.
- [87] H. Martín, P. Carro, A. Hernández-Creus, S. González, G. Andreasen, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Langmuir* 16 (2000) 2915.
- [88] Y. Gimeno, A. Hernández-Creus, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Chem. Mater* 13 (2001) 1857.
- [89] Y. Gimeno, A. Hernández-Creus, P. Carro, S. González, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4232-4244.
- [90] L. Vazquez, A. Hernandez-Creus, P. Carro, P. Ocon, P. Herrasti, C. Palacio, J.M. Vara, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10454-10460.

- [91] D. Cameron, R. Holliday, D. Thompson, J. Power Sources 118 (2002) 298-303.
- [92] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Ijima, J. Catal. 115 (1989) 301.
- [93] A. Corma, H. Garcia, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 2096-2126.
- [94] R.A. Sperling, P.R. Gil, F. Zhang, M. Zanella, W.J. Parak, Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 1896.
- [95] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J.M. Feliu, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14078-14083.
- [96] M.S.E. Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Electrochim. Acta 52 (2006) 1792.
- [97] Faraday, Phil. Trans. 147 (1857) 145.
- [98] Bredig, Z. angew. Chem. 11 (1898) 951.
- [99] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, J. Electroanal. Chem. 574 (2004) 185-196.
- [100] K. Grabar, R. Freeman, M. Hommer, M. Natan, Anal. Chem. 67 (1995) 735.
- [101] T. Inasaki, S. Kobayashi, Electrochim. Acta 54 (2009) 4893.
- [102] T.K. Sau, C.J. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 8648-8649.
- [103] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4065-4067.
- [104] C.J. Johnson, E. Dujardin, S.A. Davis, C.J. Murphy, S. Mann, J. Mater. Chem. 12 (2002) 1765-1770.
- [105] Y. Nagata, Y. Mizokoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, Radiation Res. 146 (1996) 333.
- [106] K. Okitsu, H. Bandow, Y. Maeda, Y. Nagata, Chem. Mater. 8 (1996) 315.
- [107] Y. Mizukoshi, R. Oshima, Y. Maeda, Y. Nagata, Langmuir 15 (1999) 2733.
- [108] K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto, Y. Nagata, Ultrasonics Sonochem. 3 (1996) S249.
- [109] Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima, Y. Maeda, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 6028.

- [110] M. Nakanishi, H. Takatani, Y. Kobayashi, F. Hori, R. Taniguchi, A. Iwase, R. Oshima, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 209.
- [111] M. Watanabe, in: A. Wieckowsky, E.R. Savinova, C.G. Vayenas (Eds.), *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [112] M. Reetz, W. Helbig, *J. Amer. Chem. Soc.* 116 (1994) 7401.
- [113] C.J. Huang, P.H. Chiu, Y.H. Wang, W.R. Chen, T.H. Meen, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) D129-D133.
- [114] M.J. Rodríguez-Vázquez, M.C. Blanco, R. Lourido, C. Vázquez-Vázquez, E. Pastor, G.A. Planes, J. Rivas, M.A. López-Quintela, *Langmuir* 24 (2008) 12690-12694.
- [115] F. Gao, M.S. El-Deab, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1226-A1232.
- [116] M.S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) C730-C737.
- [117] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M.P. Zach, R.M. Penner, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 671.
- [118] M.S. El-Deab, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.* 553 (2003) 107.
- [119] M. El-Deab, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3720-3725.
- [120] A.R. Despic, M.G. Pavlovic, *J. Electroanal. Chem.* 180 (1984) 31.
- [121] L. Lu, G. Sun, H. Zhang, H. Wang, S. Xi, J. Hu, Z. Tian, R. Chen, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1005-1009.
- [122] S. Guo, L. Wang, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13510-13515.
- [123] S. Guo, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2389-2393.
- [124] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.* 8 (1956) 137.
- [125] H. Gerischer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 67 (1958) 506.
- [126] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1053.
- [127] A. Saraby-Reintjes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82 (1986) 3342.
- [128] B.E. Conway, J.O.M. Bockris, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 532.
- [129] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163.

- [130] M.M. Jaksic, *J. New Mat. Electrochem. Systems* 3 (2000) 167.
- [131] J. Tafel, *Z. Phys. Chem.* 50 (1905) 641.
- [132] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem.* 150 (1930) 203.
- [133] J.A.V. Butler, *Proc. R. Soc. Ser. A* 157 (1936) 423.
- [134] A.C. Chialvo, Tesis doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2007.
- [135] J. Koutecky, V.G. Levich, *J. Phys. Chem. USSR* 32 (1958) 1565.
- [136] A.F. Innocente, A.C.D. Angelo, *J. Power Sources* 162 (2006) 151.
- [137] T. Schmidt, V. Stamenkovic, N. Markovic, P.N. Ross, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3825.
- [138] G. Bronoel, E. Museux, G. Leclercq, N. Tassing, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1543.
- [139] V.G. Levich, in: H. Eyring, D. Henderson, W. Jost (Eds.), *Physical chemistry, and advanced treatise*, Academic Press, New York, 1970.
- [140] P.M. Quaino, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7396-7403.
- [141] M.A. Montero, C.A. Marozzi, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2083.
- [142] P.M. Quaino, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B167-B173.
- [143] S. Strbac, C.M. Johnston, A. Wieckowski, *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 1244.
- [144] S.R. Brankovic, J. Wang, R.R. Adzic, *Surf. Sci.* 474 (2001) L173.
- [145] W. Chrzanowski, L. A. Wieckowski, *Langmuir* 13 (1997) 5974.
- [146] B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* 240 (1988) 61.
- [147] C.P. Andrieux, J.M. Saveant, in: R.W. Murray (Ed.), *Molecular Design of Electrode Surfaces*, John Wiley & Sons, New York, 1992, p. 224.
- [148] C.A. Marozzi, M.R. Gennero-Chialvo, A.C. Chialvo, *Open Electrochem. J.* 1 (2009) 49.

- [149] N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 92 (1996) 3719.
- [150] S. Han, J. Zhai, L. Shi, X. Liu, W. Niu, H. Li, G. Xu, Electrochem. Commun. 9 (2007) 1434-1438.
- [151] C.M. Mohr, J. Newman, J. Electrochem. Soc 122 (1975) 928-931.
- [152] P. Quaino, Tesis doctoral, Universidad Nacional del Litoral, 2006.
- [153] P.S. Patil, Mater. Chem. Phys. 59 (1999) 185-198.
- [154] D.R. Lide (Ed.), CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, 87th ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [155] D. Majumdar, T.T. Kodas, H.D. Glicksman, Adv. Mater. 8 (1996) 1020-1022.
- [156] P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, 1961.
- [157] J. Donova, J. Siftar, Thermochem. Acta 244 (1994) 131-138.
- [158] O. Kubaschewski, O.V. Goldbeck, Gold Bull. 8 (1975) 80-85.
- [159] A.E. Schweitzer, G.T. Kerr, Inorg. Chem. 17 (1978) 2326.
- [160] K. Kinoshita, K. Routsis, J.A.S. Bett, Thermochem. Acta 10 (1974) 109.
- [161] O. Paschos, P. Choi, H. Efstathiadis, P. Haldar, Thin Solid Films 516 (2008) 3796-3801.
- [162] R.J. Lang, J. Acoust. Soc. Am. 34 (1962) 6.
- [163] A.C. Chialvo, W.E. Triaca, A.J. Arvia, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 171 (1984) 303-316.
- [164] A. Harriman, G.R. Millward, M.C. Richoux, J.M. Thomas, J. Phys. Chem. 92 (1988) 1286.
- [165] G. Schmid, A. Lehnert, J.O. Malm, J.O. Bovin, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30 (1991) 874.
- [166] R. Woods, J. Electroanal. Chem. 49 (1974) 217.
- [167] P.S. Ruvinsky, S.N. Pronkin, V.I. Zaikovskii, P. Bernhardt, E.R. Savinova, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 6665-6676.