

TESIS DOCTORAL

Incorporación de nanoestructuras de Ag y Pd en electrocatalizadores porosos de Ni y su aplicación en la producción de hidrógeno mediante electrólisis alcalina del agua

Ramiro Medina Orta

Dirigida por:

Dr. D. Valentín Pérez Herranz

Dra. D^ª. Emma María Ortega Navarro

Dra. D^ª. María Guadalupe Sánchez Loredó



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Julio de 2020

*A mis padres, a mi hermana y al peque de la casa,
Emiliano, no dejé de extrañarlos nunca durante
todo este tiempo fuera.*

*A Itzel, por todo tu apoyo y por permanecer a mi
lado durante todo este tiempo, aún a la distancia.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis: Valentín Pérez Herranz, María Guadalupe Sánchez Loredó y Emma María Ortega Navarro, por la confianza y el apoyo que me brindaron para la realización de este proyecto.

Agradezco al CONACYT y al COPOCYT por el otorgamiento de la beca de doctorado 472041, y por su apoyo para la realización de mis estancias de investigación.

Muchas gracias al Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por abrirme sus puertas nuevamente para la realización de dichas estancias de investigación. A la Dra. María Isabel Lázaro Báez, al Dr. Roberto Briones Gallardo y la Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores, por su apoyo en los trámites de estas estancias. Al Dr. Octavio Domínguez Espino, al Dr. Roel Cruz Gaona, a la Dra. Nubia Arteaga Larios, a la MMIM Martha Lomelí Pacheco, a la L.Q. Martha Franco Vázquez, así como a Pancho, a Nalle y a Jenny por echarme una mano siempre que lo necesité.

Del IPICYT agradezco a la Dra. Gladis Labrada Delgado y al Dr. Héctor Silva Pereyra por las sesiones de microscopía.

A mis compañeros del barracón y del laboratorio: Jordy, Julia, Gemma, Ramón, Bianca, César, Patri, Juanjo, Pedro y Lorena por su amistad y por hacerme sentir como en casa.

A mi familia, por apoyarme emocionalmente en todo momento y por siempre creer en mí.

Y muchas gracias a Itzel, por no permitir que me rindiera nunca y por siempre permanecer a mi lado, sin importar la distancia.

Estancias de investigación en el extranjero

Se realizaron dos estancias de investigación en el Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en México, en los siguientes períodos:

1. Del 27 de noviembre de 2018 al 11 de enero de 2019.
2. Del 01 de noviembre de 2019 al 17 de enero de 2020.

Como parte de las actividades de dichas estancias, se realizó parte de la caracterización de las nanopartículas de Ag y Pd sintetizadas por vía química, mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Otra de las actividades realizadas fue la implementación de los procedimientos para el desarrollo y caracterización de electrodos de base Ni en la reacción de evolución de hidrógeno.

Además, se estudió la síntesis de nanopartículas de Au y se realizó su respectiva caracterización. Posteriormente, se realizó la incorporación de estas nanopartículas sobre electrodos porosos de Ni y su caracterización electroquímica enfocada en la REH.

Por otra parte, se realizó la aplicación de electrodeposición por pulsos de nanopartículas de Ag sobre instrumentos dentales, con el objetivo de aprovechar sus propiedades bactericidas, y sobre la cual se está preparando una publicación.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
RESUMEN	5
RESUM	7
ABSTRACT	9
CAPÍTULO I: EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA.	11
1.1. Introducción.....	12
1.2. Cualidades del hidrógeno como alternativa energética.....	15
1.3. Métodos de producción de hidrógeno.....	19
1.3.1. Electrolizadores alcalinos.....	21
1.3.2. Electrolizadores de membrana de intercambio protónico.....	22
1.3.3. Electrolizadores de óxido sólido.....	24
1.4. Referencias.....	25
CAPÍTULO II: ELECTRÓLISIS ALCALINA DEL AGUA	31
2.1. Introducción.....	32
2.2. Circuito eléctrico análogo para la celda del electrólisis del agua.....	34
2.3. Consideraciones termodinámicas.....	36
2.4. Cinética de la reacción.....	40
2.5. Reacción de evolución de hidrógeno (REH).....	45
2.6. Métodos para la optimización del proceso de electrólisis del agua.....	52
2.7. Evaluación de la actividad catalítica de los electrodos en la REH.....	55
2.8. Referencias.....	55
CAPÍTULO III: NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	65
3.1. Introducción.....	66
3.2. Métodos de síntesis.....	69
3.2.1. Molienda mecánica.....	69
3.2.2. Método Sol-Gel.....	71
3.2.3. Reducción química en disolución acuosa.....	72
3.2.4. Síntesis electroquímica.....	77
3.2.5. Electrodeposición.....	79

ÍNDICE

3.3. Nucleación y crecimiento.....	81
3.4. Propiedades y aplicaciones.....	84
3.5. Referencias.....	89
CAPÍTULO IV: MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	101
4.1. Fabricación de electrodos porosos de Ni.....	102
4.1.1. Pretratamiento del sustrato.....	102
4.1.2. Electrodeposición de Ni.....	104
4.2. Modificación de electrodos con nanopartículas de Ag y Pd.....	107
4.2.1. Síntesis de nanopartículas de Ag y Pd.....	107
4.2.2. Deposición de nanopartículas sobre el sustrato.....	109
4.3. Caracterización de las nanopartículas.....	112
4.3.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis).....	112
4.3.2. Caracterización morfológica.....	114
4.4. Caracterización de los electrodos.....	117
4.4.1. Caracterización morfológica.....	117
4.4.2. Caracterización electroquímica.....	120
4.4.2.1. Representaciones de Tafel.....	121
4.4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	125
4.5. Referencias.....	130
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	135
5.1. Caracterización de nanopartículas de Ag y Pd.....	136
5.1.1. Caracterización mediante espectroscopía UV-vis.....	136
5.1.2. Caracterización morfológica mediante HRTEM y HRFSEM.....	137
5.2. Efecto de las características de la superficie del electrodo sobre la adherencia de las nanopartículas.....	139
5.3. Caracterización de electrodos modificados con nanopartículas.....	141
5.3.1. Caracterización morfológica mediante HRFSEM.....	143
5.3.2. Representaciones de Tafel y parámetros cinéticos.....	154
5.3.3. Caracterización mediante EIS.....	159
5.3.4. Mecanismo de la REH.....	171
5.4. Comparación de resultados.....	176
5.4.1. Efecto del tratamiento térmico en la incorporación de las nanopartículas.....	177

ÍNDICE

5.4.2. Comparación del efecto de nanoestructuras bimetálicas de Ag/Pd con respecto a nanoestructuras individuales de Ag y Pd.....	195
5.4.3. Efecto de la cantidad de material depositado.....	214
5.4.4. Comparación con respecto a electrodos modificados con diferentes técnicas de incorporación de las nanoestructuras.....	227
5.4. Conclusiones.....	242
5.5. Referencias.....	243
CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS	251
Publicaciones realizadas durante el desarrollo de la presente tesis.....	263

OBJETIVOS

OBJETIVOS

Los materiales en la escala nanométrica exhiben propiedades que difieren de su contraparte en estado volumétrico. Las propiedades catalíticas de algunos materiales se ven favorecidas en esta escala debido a la elevada área superficial que muestra el material con respecto a su volumen. Gran parte de los átomos que conforman estos materiales se encuentran en su superficie, por lo que presentan una gran actividad relacionada con la transferencia de electrones.

Con el fin de aprovechar estas propiedades de los materiales en la nanoescala, la presente Tesis Doctoral tiene como objetivo la incorporación de nanoestructuras de Ag y Pd sobre electrocatalizadores porosos de Ni, para mejorar su actividad catalítica en la reacción de evolución de hidrógeno (REH). Esta modificación se llevará a cabo en distintos electrodos utilizando diferentes técnicas de incorporación de las nanoestructuras.

En primer lugar, se realizará la modificación con Ag y Pd de manera individual utilizando nanopartículas sintetizadas previamente por reducción química. Estas nanopartículas se depositarán por gravedad sobre la superficie del electrodo y se aplicará un tratamiento térmico en atmósfera inerte para que queden adheridas a la superficie. Posteriormente, se incorporarán ambos materiales en un electrodo para la obtención de nanoestructuras bimetálicas.

Continuando con la incorporación de nanoestructuras bimetálicas, se realizará una variación depositando en primer lugar nanopartículas de Ag mediante electrodeposición, siguiendo con la incorporación de las nanopartículas de Pd (sintetizadas por vía química) sobre estas nanopartículas, y aplicando el mismo tratamiento térmico.

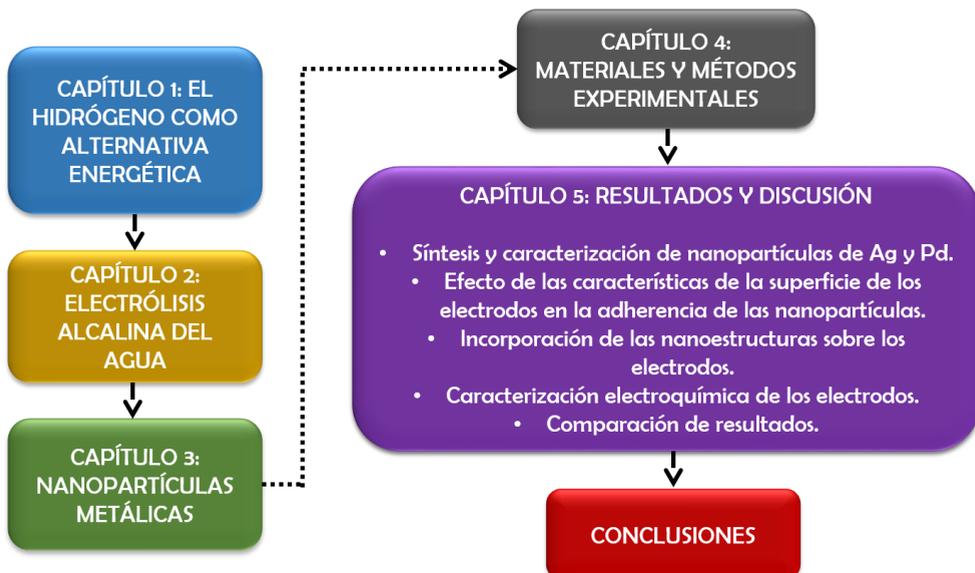
OBJETIVOS

Por último, se compararán otras técnicas de incorporación del Pd sobre las nanopartículas de Ag previamente electrodepositadas: electrodeposición e incorporación por desplazamiento galvánico.

Estos últimos métodos de modificación se consideran con el objetivo de obtener nanoestructuras bimetálicas de tipo core-shell.

Para comparar el rendimiento de los electrodos en la REH, se caracterizarán electroquímicamente mediante representaciones de Tafel obtenidas a través de curvas de polarización de estado estacionario, y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

En el diagrama de la siguiente figura se presenta la estructura de la Tesis Doctoral.



Resumen

En la búsqueda de mejorar las propiedades de los electrocatalizadores utilizados para producir hidrógeno, con la menor inversión energética posible, el presente trabajo se centra en la incorporación de nanoestructuras de Ag y Pd sobre electrodos porosos de Ni.

Las nanoestructuras se caracterizan por poseer propiedades especiales que difieren de los materiales en estado bruto. Especialmente, las propiedades catalíticas de estos materiales se ven favorecidas por su elevada área superficial con respecto a su volumen. Además, las nanoestructuras con morfologías caracterizadas por bordes y esquinas presentan mejores propiedades al contar con sitios más activos. Por otra parte, algunas nanoestructuras bimetalicas exhiben mejores propiedades que los materiales individuales que las conforman.

En este trabajo, la incorporación de dichas nanoestructuras sobre los electrodos porosos de Ni se lleva a cabo principalmente mediante la deposición por gravedad de nanopartículas previamente sintetizadas por un método de reducción química y, posteriormente, un tratamiento térmico en atmósfera inerte. Además, se considera la incorporación de nanoestructuras bimetalicas compuestas por ambos materiales previamente mencionados, tomando en cuenta otras técnicas como la electrodeposición y una reacción de desplazamiento galvánico entre el Pd y la Ag.

Los electrodos desarrollados se caracterizaron morfológicamente para observar las diferencias de las modificaciones con las nanoestructuras. Posteriormente, se realizó la caracterización electroquímica en la REH mediante representaciones de Tafel obtenidas de curvas de polarización de estado estacionario, y por espectroscopía de impedancia electroquímica

(EIS). Con esta última se determinó el efecto del área superficial y se corrigieron las representaciones de Tafel para obtener información sobre la actividad catalítica intrínseca de los electrodos. Además, se realizó la comparación del rendimiento de los electrodos mediante los parámetros cinéticos obtenidos de la caracterización electroquímica.

La incorporación de nanoestructuras bimetálicas de tipo core-shell (Pd sobre Ag) resultó en morfologías con mayores sitios activos, proporcionando una mejora significativa en la actividad catalítica del electrodo y, reduciendo la inversión energética necesaria para la producción de hidrógeno. Aunque el Pd es un material costoso, esto se logró con la utilización de una cantidad insignificante del material en forma de nanoestructuras.

Resum

En la recerca de millorar les propietats dels electrocatalitzadors utilitzats per produir hidrogen, amb la menor inversió energètica possible, el present treball es centra en la incorporació de nanoestructures de Ag i Pd sobre elèctrodes porosos de Ni.

Les nanoestructures es caracteritzen per presentar propietats especials que difereixen dels materials sense tractar. Especialment, les propietats catalítiques d'aquests materials es veuen afavorides per la seua elevada àrea superficial respecte al seu volum. A més, les nanoestructures amb morfologies caracteritzades per vores i cantons presenten millors propietats al comptar amb llocs més actius. D'altra banda, algunes nanoestructures bimetal·liques exhibeixen millors propietats que els materials individuals que les conformen.

En aquest treball, la incorporació d'aquestes nanoestructures sobre els elèctrodes porosos de Ni es porta a terme principalment mitjançant la deposició per gravetat de nanopartícules prèviament sintetitzades per un mètode de reducció química i, posteriorment, un tractament tèrmic en atmosfera inert. A més, es considera la incorporació de nanoestructures bimetal·liques compostes per dos materials prèviament esmentats, tenint en compte altres tècniques com la electrodeposició i una reacció de desplaçament galvànic entre el Pd i l'Ag.

Els elèctrodes desenvolupats es van caracteritzar morfològicament per observar les diferències de les modificacions amb les nanoestructures. Posteriorment, es va realitzar la caracterització electroquímica a la REH mitjançant representacions de Tafel obtingudes de corbes de polarització d'estat estacionari, i per espectroscòpia d'impedància electroquímica (EIS). Amb aquesta última es va determinar l'efecte de l'àrea superficial i es van

corregir les representacions de Tafel per obtenir informació sobre l'activitat catalítica intrínseca dels elèctrodes. A més, es va realitzar la comparació del rendiment dels elèctrodes mitjançant els paràmetres cinètics obtinguts de la caracterització electroquímica.

La incorporació de nanoestructures bimetal·liques de tipus core-shell (Pd sobre Ag) va resultar en morfologies amb més llocs actius, proporcionant una millora significativa en l'activitat catalítica de l'elèctrode i, reduint la inversió energètica necessària per a la producció d'hidrogen. Tot i que el Pd és un material costós, això es va aconseguir amb la utilització d'una quantitat insignificant del material en forma de nanoestructures.

Abstract

In the search of improving the properties of the electrocatalysts employed to produce hydrogen, with a minor energy investment, the present work is focused on the incorporation of Ag and Pd nanostructures on porous Ni electrodes.

Nanostructures are characterized by special properties, which differ from their bulk counterparts. Mainly, the catalytic properties of these materials are favored by the large surface area-to-volume ratio. Furthermore, nanostructures with morphologies characterized by corners and edges show better properties due to the presence of more active sites. On the other hand, some bimetallic nanostructures exhibit better properties than the individual materials by which they are made.

In this work, the incorporation of the nanostructures on the porous Ni electrodes is mainly carried out by the deposition of nanoparticles previously synthesized by chemical reduction, followed by heat treatment under an inert atmosphere. Furthermore, the incorporation of bimetallic nanostructures made by both materials is considered, with the addition of two more modification techniques: electrodeposition and galvanic replacement reaction.

The developed electrodes are morphologically characterized in order to observe the difference between the modification procedures. Afterwards, they were electrochemically characterized by Tafel representations obtained from steady-state polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The latter was used to determine the effect of the surface area to obtain Tafel representations related to the intrinsic catalytic activity of the electrodes. In addition, the performance of the

electrodes was compared by the kinetic parameters obtained from the electrochemical characterization.

The incorporation of core-shell bimetallic nanostructures (Pd over Ag) provided morphologies with more active sites, significantly improving the catalytic activity of the electrode and reducing the energy investment required to produce hydrogen. Although Pd is considered a very expensive material, the modification was made using a minor quantity of this material in the form of nanostructures.

CAPÍTULO I

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

CAPÍTULO I

1.1. Introducción

Los sistemas energéticos son la base del desarrollo económico mundial. Actualmente, la mayor parte de la demanda energética se ve satisfecha mediante combustibles fósiles y continúa en ascenso debido al crecimiento exponencial de la población. En la Figura 1.1 se muestra una estimación de la evolución de la demanda de los combustibles fósiles y su producción, realizada en el año 2008 por Veziroğlu y colaboradores [1]. En ella se observa también que nos encontramos en una etapa de disminución de la producción de carbón y muy próxima a su desaparición debido al creciente impacto negativo en el medio ambiente. A pesar de esto, con el crecimiento de la población la demanda de combustibles continuará hasta alcanzar aproximadamente 1.6×10^{12} GJ.

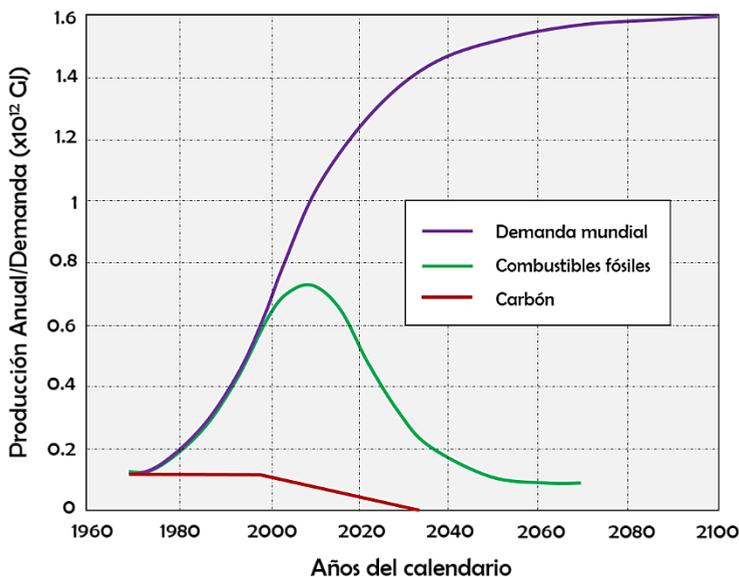


Figura 1.1: Estimación de la producción mundial de carbón (rojo) y combustibles fósiles (verde) y de la demanda mundial de combustibles (violeta) [1].

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

En la Figura 1.2A se representa el consumo energético mundial en millones de toneladas equivalentes de petróleo, donde la mayor parte de este consumo corresponde al carbón, al gas natural, y al petróleo y sus derivados. En 2008 la crisis económica ocasionó una caída en el consumo de las principales fuentes de energía, para después continuar creciendo. Se estima que el consumo energético de fuentes primarias se ha incrementado un 2.9% en 2018, lo que supone el incremento más grande desde 2010 [2]. Por su parte, en la Figura 1.2B se muestra la distribución del consumo energético por zonas geográficas. Para 2018 el consumo de carbón en Norteamérica y Europa registró sus niveles más bajos, mientras que el petróleo continúa siendo la fuente de energía más utilizada [2].

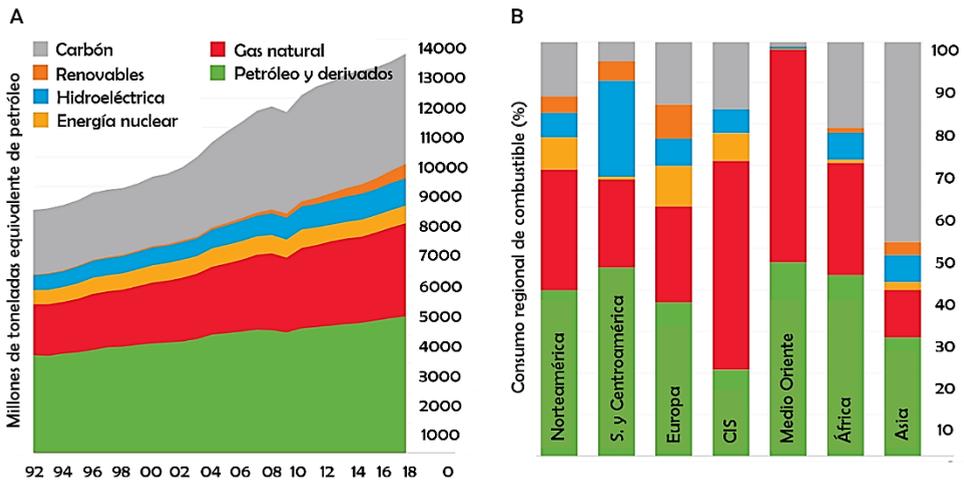


Figura 1.2: A. Evolución del consumo energético primario mundial (1992-2018), B. Distribución del consumo energético primario por zonas geográficas (2018) [2].

La utilización del petróleo y sus derivados como principales fuentes de energía trae consigo consecuencias negativas en el medio ambiente que aparecen en cada una de las etapas del ciclo de vida de estos

CAPÍTULO I

combustibles. Aunque el mayor impacto proviene de su combustión, ya que en ella se producen una variedad de gases que, una vez en la atmósfera, reaccionan para producir agentes contaminantes [1]. Un ejemplo es la lluvia ácida ocasionada por los ácidos sulfúrico y nítrico provenientes de los óxidos de azufre y nitrógeno (SO_x , NO_x) que se encuentran disueltos en las gotas de lluvia, lo cual ocasiona daños a los ecosistemas tanto terrestres como acuáticos.

Algunos otros gases como el CO_2 , cuyas emisiones se incrementaron en un 2% en 2018 [2], poseen la capacidad de absorber la radiación infrarroja que el planeta suele reflejar a la atmósfera, lo que ocasiona los incrementos de temperatura que provocan el calentamiento global. Esto trae consigo efectos negativos como el derretimiento de las capas de hielo que se encuentran en los polos, lo que a su vez ha provocado un incremento en el nivel del mar de aproximadamente 91 mm desde 1993 [3]. Otras consecuencias del calentamiento global incluyen olas de calor, incendios frecuentes, tormentas de mayor intensidad, con consecuencias cada vez más devastadoras para el medio ambiente.

Está claro que el presente sistema energético es insostenible debido a todas las consecuencias que su uso conlleva [4]. Además, muy pronto nos estaremos enfrentando al agotamiento de estos combustibles y a la disminución de la capacidad del medio ambiente para soportar los productos de su combustión. Por tanto, resulta de gran importancia la búsqueda de alternativas energéticas que, a su vez, superen las desventajas que siempre han presentado los combustibles fósiles.

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

1.2. Cualidades del hidrógeno como alternativa energética

Los científicos medioambientales han centrado sus investigaciones en la búsqueda de un sistema energético que reemplace a los combustibles fósiles. Para ello, se han considerado diversos candidatos tales como la energía solar, energía eólica, energía termonuclear, biocombustibles, energía geotérmica, energía hidroeléctrica, entre muchos otros. Para seleccionar adecuadamente y comprometerse con un nuevo sistema energético que tenga una infraestructura y el impacto que han tenido los combustibles fósiles, se deben considerar diversos factores [1,5]. En primer lugar, debe ser apto para su utilización en los medios de transporte. Es necesario que un combustible sea lo más ligero posible y que ocupe la mínima cantidad de espacio, considerando las dimensiones y el peso de los vehículos. Además, debe convertirse con facilidad y eficiencia en otras formas de energía (mecánica, eléctrica, térmica), igual que la gasolina durante su combustión. De acuerdo con Veziroğlu y colaboradores, si esto se puede lograr a través de más de un método, el combustible se torna más versátil y, por lo tanto, más conveniente para su uso [1,5]. Es de suma importancia también tomar en cuenta factores como el nivel de toxicidad del combustible, así como el riesgo de incendio, sin olvidar las posibles emisiones hacia la atmósfera. Esto último con el fin de contar con un combustible que sea seguro de utilizar y que sea compatible con el medio ambiente.

Actualmente, el hidrógeno es considerado como uno de los principales candidatos para suplir a los combustibles fósiles. Para comparar las características de diferentes combustibles referentes a su uso para el transporte (masa, volumen, energía generada), Veziroğlu y colaboradores

CAPÍTULO I

propusieron un término conocido como factor de motilidad, el cual está definido por la siguiente ecuación [1,5]:

$$\phi_M = \frac{\left(\frac{E}{M}\right) \left(\frac{E}{V}\right)^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{E_h}{M_h}\right) \left(\frac{E_h}{V_h}\right)^{\frac{2}{3}}} \quad (1.1)$$

donde E es la energía que genera el combustible, M y V son la masa y el volumen del combustible, respectivamente, y el subíndice h se refiere al hidrógeno. En la Tabla 1.1 se hace una comparación de este factor entre distintos combustibles.

Tabla 1.1: Factores de motilidad de combustibles líquidos y gaseosos [1].

Combustible	Fórmula química	Factor de motilidad (ϕ_M)
Combustibles líquidos		
Gasolina	$C_{5-10}H_{12-22}$	0.76
Metanol	CH_3OH	0.23
Etanol	C_2H_5OH	0.37
Combustible para aviones	$C_{10-15}H_{22-32}$	0.75
LPG	$C_{3-4}H_{8-10}$	0.62
LNG	$-CH_4$	0.61
Hidrógeno	H_2	1.00
Combustibles gaseosos		
Gas natural	$-CH_4$	0.75
Hidrógeno	H_2	1.00

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

Como puede observarse, el hidrógeno presenta las mejores características para la generación de energía con respecto a la masa y al volumen, ya sea en estado líquido o gaseoso. Sin embargo, el factor de motilidad no considera aspectos como el coste, peso y dimensiones de los tanques necesarios para presurizar y almacenar estos combustibles. Lo que es algo que debe tomarse en cuenta para un análisis más profundo sobre la relación coste-beneficio.

Con respecto a la versatilidad, en la tabla 1.2 se lista la variedad de procesos a través de los cuales se puede convertir al hidrógeno en otras formas de energía. Comparado con los combustibles fósiles, está claro que el hidrógeno posee una mayor versatilidad, ya que su conversión se puede llevar a cabo a través de un gran número de procesos.

Tabla 1.2: Versatilidad del hidrógeno comparada con los combustibles fósiles [1].

Proceso de conversión	Hidrógeno	Combustibles fósiles
Combustión por llama	✓	✓
Generación directa de vapor	✓	X
Combustión catalítica	✓	X
Conversión química	✓	X
Conversión electroquímica	✓	X

Por otro lado, en la tabla 1.3 se hace una comparación de los niveles de seguridad del hidrógeno comparados con los del metano y la gasolina

CAPÍTULO I

relacionados con diferentes factores. La suma total de estos niveles se utiliza para definir un factor de seguridad, ϕ_S , que corresponde al cociente con respecto a la suma total para el hidrógeno.

Tabla 1.3: Nivel de seguridad de los combustibles [1].

Característica	Nivel de seguridad ^a		
	Hidrógeno	Metano	Gasolina
Toxicidad del combustible	1	2	3
Toxicidad de los productos de combustión	1	2	3
Densidad	1	2	3
Coefficiente de difusión	1	2	3
Calor específico	1	2	3
Límite de ignición	3	2	1
Energía de ignición	3	1	2
Temperatura de ignición	1	2	3
Temperatura de la llama	2	1	3
Energía de explosión	1	2	3
Emisividad de la llama	1	2	3
Total	16	20	30
Factor de seguridad ϕ_S	1.00	0.80	0.53

^a1, El más seguro; 2, Menos seguro; 3. El menos seguro

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

Analizando todos los criterios anteriores, se propone al hidrógeno como la mejor opción para reemplazar a los combustibles fósiles. Se trata de un vector energético limpio, eficiente, versátil y, sobre todo, que puede provenir de fuentes prácticamente inagotables, como el agua, superando todas las características que poseen los combustibles fósiles [1,4,5]. Además, el producto de su combustión es agua, por lo que su utilización no tiene un impacto negativo en el medio ambiente y, si se obtiene de fuentes de energía renovables, como la solar y la eólica, se convierte en una alternativa ideal.

Actualmente se considera que la transición hacia una economía basada en el hidrógeno ya ha comenzado [6]. Sin embargo, la adaptación hacia una infraestructura basada en el hidrógeno, incluyendo su producción, almacenamiento, distribución y conversión, aún requiere de un mayor esfuerzo y de una gran inversión económica [7].

1.3. Métodos de producción de hidrógeno

A pesar de ser el elemento más abundante en el universo, el hidrógeno no se encuentra naturalmente en su estado gaseoso puro, sino formando parte de diversos compuestos con otros elementos. Sin embargo, existen distintos métodos para producir hidrógeno a partir de sus diferentes compuestos, siendo actualmente sus principales fuentes los combustibles fósiles y, en un pequeño porcentaje, el agua [8–11].

Dentro de los procesos que utilizan combustibles fósiles para la obtención de hidrógeno se encuentran el reformado con vapor y la oxidación parcial de hidrocarburos, principalmente de gas natural. Además, en países ricos en carbón, se utiliza también el proceso de gasificación de carbón [12]. Es posible también emplear este tipo de procesos termoquímicos para

CAPÍTULO I

producir hidrógeno a partir de biomasa [13–15]. Ésta proviene de desechos orgánicos como la madera, desechos de animales, plantas acuáticas, algas, desechos municipales, entre otros; y es considerada una de las fuentes de energía más versátiles, limpias y amigables con el medio ambiente.

Por otro lado, el agua también representa una de las fuentes más limpias para la obtención de hidrógeno. Los principales métodos de producción involucran la electrólisis del agua, la descomposición térmica y la descomposición fotocatalítica. La descomposición térmica basa su funcionamiento en la disociación de la molécula de agua mediante la aplicación de calor, para lo cual se requieren temperaturas por encima de los 2500 °C [16,17]. Además de estos elevados requerimientos energéticos, este procedimiento aún enfrenta complicaciones con respecto a la recombinación del hidrógeno y el oxígeno, así como problemas de corrosión e intercambio de calor. Por su parte, la descomposición fotocatalítica aprovecha la energía solar a través de materiales semiconductores que actúan como ánodos en un sistema foto-electroquímico [18,19]. Sin embargo, esta técnica aún se encuentra a escala de laboratorio optimizando y desarrollando nuevos fotocatalizadores que mejoren la eficiencia del proceso [20,21].

La electrólisis del agua es considerada como uno de los métodos más prometedores para la producción de hidrógeno limpio y renovable [11,22,23]. Se trata de un procedimiento sencillo que permite la separación de la molécula de agua en H_2 y O_2 gaseosos por medio de la aplicación de una corriente eléctrica. El hidrógeno resultante es de una elevada pureza que se aproxima al 99.999 %, además de que su producción está libre de emisiones de gases contaminantes, por lo que el interés por este método va en crecimiento. Sin embargo, una economía basada en el hidrógeno requiere de capacidades de producción que por el momento no resultan

20

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

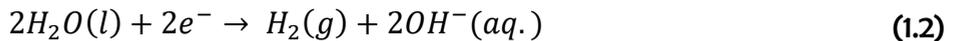
alcanzables a través de este procedimiento debido a los altos requerimientos energéticos que conlleva [23,24]. Una vez superado este inconveniente, la electrólisis del agua se posiciona como la mejor alternativa hacia un sistema energético limpio y renovable.

Existen distintos tipos de electrolizadores, algunos de los cuales se describirán en los siguientes apartados.

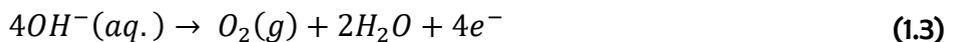
1.3.1. Electrolizadores alcalinos

Una celda de electrólisis alcalina consiste en dos electrodos separados por un diafragma inmersos en un electrolito líquido que, por lo general, se trata de una solución acuosa de KOH, aunque otras opciones pueden ser NaOH o NaCl. Las concentraciones de KOH suelen variar entre el 25 y el 30% en peso con el objetivo de incrementar la conductividad iónica, y las temperaturas de operación van de 65 a 100 °C [25].

El proceso está esquematizado en la Figura 1.3, y consiste en la reducción de la molécula de agua en el cátodo para dar paso a la evolución de hidrógeno. Esto puede describirse mediante la siguiente ecuación:



Los iones hidroxilo se transportan a través del diafragma desde el cátodo hacia el ánodo cerrando el circuito y produciendo la reacción de evolución de oxígeno:



CAPÍTULO I

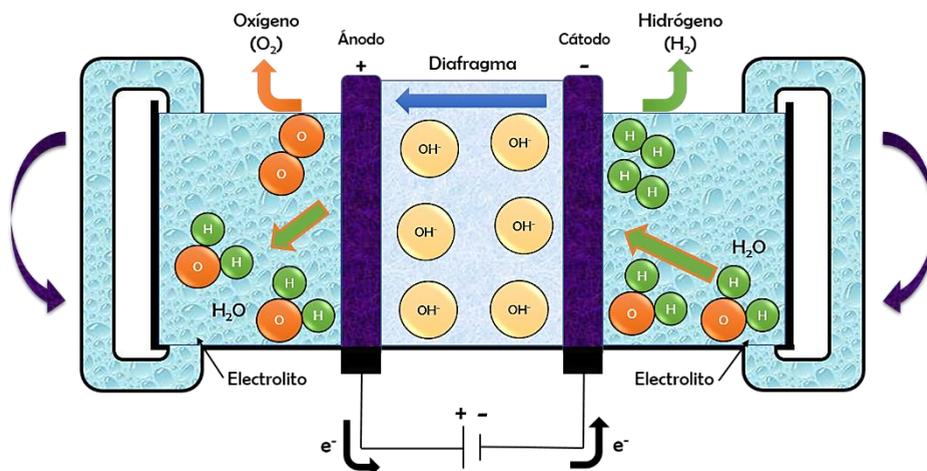


Figura 1.3: Esquema del principio de operación de un electrolizador alcalino [26].

De entre los electrolizadores que existen en la actualidad, los electrolizadores alcalinos resultan los más adecuados para una producción a gran escala [11], y la pureza del hidrógeno y del oxígeno obtenidos mediante este proceso puede alcanzar niveles de hasta 99.9% y 99.7%, respectivamente, sin la necesidad de posteriores procedimientos de purificación [8].

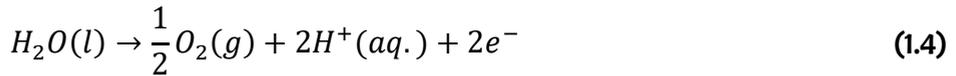
1.3.2. Electrolizadores de membrana de intercambio protónico

A diferencia de los electrolizadores alcalinos, los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés) utilizan como electrolito una delgada membrana polimérica con una estructura entrecruzada (aproximadamente 0.2 mm de espesor). El material de membrana más comúnmente utilizado es el Nafión, producto desarrollado por ®DuPont. La membrana contiene grupos funcionales de

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

ácido sulfónico (-SO₃H) que se encargan del transporte de los iones H⁺ por medio de un mecanismo de intercambio iónico [27].

El proceso está esquematizado en la Figura 1.4, y comienza con la oxidación de la molécula de agua en el ánodo para producir oxígeno, electrones y protones de acuerdo con la siguiente reacción:



Los protones se transportan a través de la membrana hacia el cátodo donde ocurre la reacción de evolución de hidrógeno:

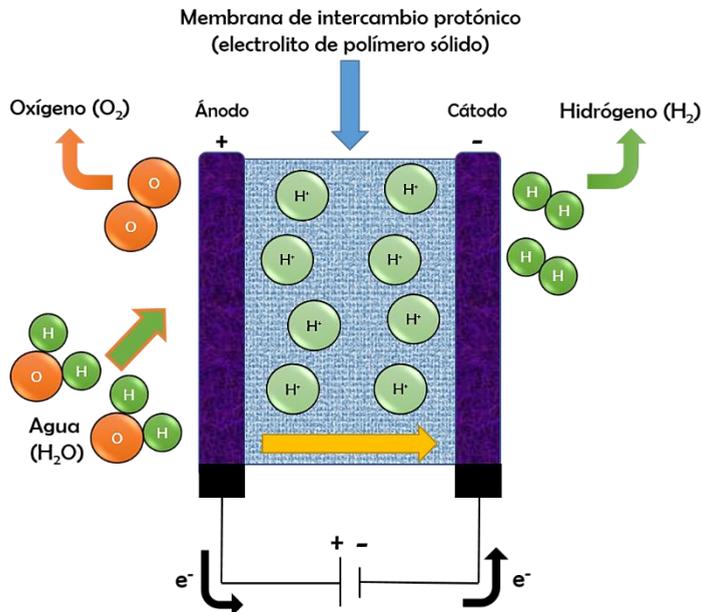


Figura 1.4: Esquema del principio de operación de un electrolizador de membrana de intercambio protónico [26].

CAPÍTULO I

Este proceso permite obtener hidrógeno con una pureza ligeramente mayor que en el caso de los electrolizadores alcalinos (de 99.99% hasta 99.999% en algunos casos) [28]. Sin embargo, este tipo de electrolizadores son menos utilizados que los electrolizadores alcalinos, debido al mayor riesgo de formación de compuestos inflamables causado por la baja permeabilidad de las membranas, así como el menor tiempo de vida que poseen.

1.3.3. Electrolizadores de óxido sólido

Los electrolizadores de óxido sólido operan a temperaturas entre 600 y 900 °C, por lo que la electrólisis del agua se produce en su estado de vapor, lo que les permite obtener mayores eficiencias comparadas con las de los electrolizadores anteriores [29]. Su nombre se debe a que utilizan un óxido en estado sólido como electrolito, que por lo general se trata de una circonia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3) (YSZ) [29,30]. Este material proporciona una buena conductividad iónica en el intervalo de temperaturas que utiliza el proceso.

El principio de funcionamiento se describe en el esquema de la Figura 1.5, y se basa en la reducción del vapor de agua en el cátodo para producir hidrógeno:



Los iones O^{2-} se transportan hacia el ánodo a través del electrolito sólido y se combinan para formar oxígeno de acuerdo con la reacción:



EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

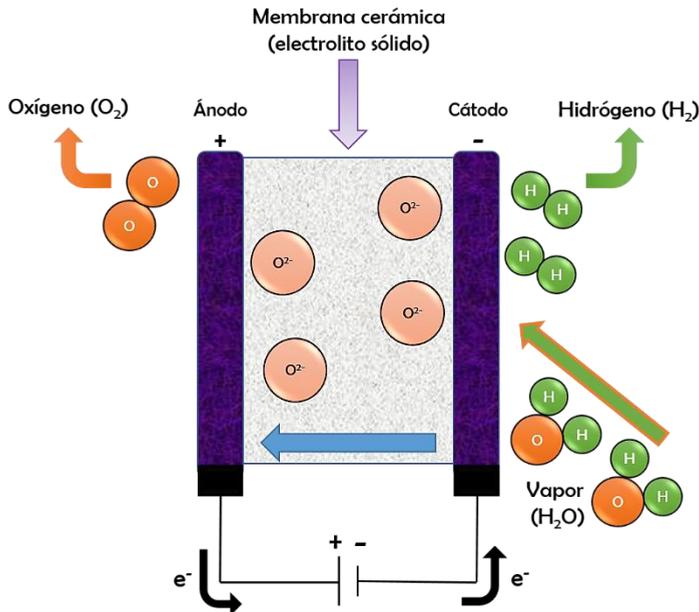


Figura 1.5: Esquema del principio de operación de un electrolizador de óxido sólido [26].

A pesar del enorme potencial en términos de eficiencia y economía que este método posee, todavía enfrenta problemas de estabilidad a largo plazo, por lo que su uso aún resulta menos viable que los electrolizadores alcalinos [29].

La presente tesis doctoral se basa en la electrólisis alcalina del agua, por lo que se describirá con mayor detalle en el siguiente capítulo.

1.4. Referencias

- [1] T.N. Veziroğlu, S. Şahin, 21st Century's energy: Hydrogen energy system, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 1820–1831. doi:10.1016/j.enconman.2007.08.015.
- [2] bp statistical review of world energy (2019).

CAPÍTULO I

- [3] NASA GLOBAL CLIMATE CHANGE (2019).
- [4] F. Barbir, Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier, *Energy*. 34 (2009) 308–312. doi:10.1016/j.energy.2008.07.007.
- [5] T. Veziroğlu, F. Barbir, Hydrogen: the wonder fuel, *Int. J. Hydrogen Energy*. 17 (1992) 391–404. doi:10.1016/0360-3199(92)90183-W.
- [6] H. Dagdougui, R. Sacile, C. Bersani, A. Ouammi, An Overview of Hydrogen Economy, *Hydrog. Infrastruct. Energy Appl.* (2018) 1–5. doi:10.1016/b978-0-12-812036-1.00001-9.
- [7] M. Moreno-Benito, P. Agnolucci, L.G. Papageorgiou, Towards a sustainable hydrogen economy: Optimisation-based framework for hydrogen infrastructure development, *Comput. Chem. Eng.* 102 (2017) 110–127. doi:10.1016/j.compchemeng.2016.08.005.
- [8] J. Ivy, Summary of electrolytic hydrogen production: Milestone completion report, NREL Tech. Rep. MP-560-36734. (2004). <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35948.pdf>.
- [9] M. Balat, Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 4013–4029. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.047.
- [10] P.A. Pilavachi, A.I. Chatzipanagi, A.I. Spyropoulou, Evaluation of hydrogen production methods using the Analytic Hierarchy Process, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 5294–5303. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.026.
- [11] A. Ursua, L.M. Gandia, P. Sanchis, Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends, *Proc. IEEE*. 100 (2012) 410–426. doi:10.1109/JPROC.2011.2156750.

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

- [12] C.J. Winter, Hydrogen energy - Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 1–52. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.063.
- [13] B. Pandey, Y.K. Prajapati, P.N. Sheth, Recent progress in thermochemical techniques to produce hydrogen gas from biomass: A state of the art review, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2019). doi:10.1016/j.ijhydene.2019.08.031.
- [14] H. Balat, E. Kirtay, Hydrogen from biomass - Present scenario and future prospects, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 7416–7426. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.04.137.
- [15] H. Jacobsen, “Heterogeneous” chemistry: Catalysts for hydrogen production from biomass, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 43 (2004) 1912–1914. doi:10.1002/anie.200301700.
- [16] N.K. Srinivasan, J. V. Michael, The thermal decomposition of water, *Int. J. Chem. Kinet.* 38 (2006) 211–219. doi:10.1002/kin.20172.
- [17] S.H. Bauer, G.L. Schott, R.E. Duff, Kinetic studies of hydroxyl radicals in shock waves. I. The decomposition of water between 2400 K and 3200 K, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 1089–1096. doi:10.1063/1.1744349.
- [18] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43 (2015) 599–610. doi:10.1016/j.rser.2014.10.101.
- [19] A. Fukishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. doi:10.1038/238038a0.
- [20] B.J. Rani, M.P. Kumar, S. Ravichandran, G. Ravi, V. Ganesh, R.K. Guduru, R. Yuvakkumar, S.I. Hong, WO₃ nanocubes for

CAPÍTULO I

- photoelectrochemical water-splitting applications, *J. Phys. Chem. Solids*. 134 (2019) 149–156. doi:10.1016/j.jpcs.2019.06.005.
- [21] B. Lucas-Granados, R. Sánchez-Tovar, R.M. Fernández-Domene, J. García-Antón, Iron oxide nanostructures for photoelectrochemical applications: Effect of applied potential during Fe anodization, *J. Ind. Eng. Chem.* 70 (2019) 234–242. doi:10.1016/j.jiec.2018.10.020.
- [22] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [23] D.L. Stojić, M.P. Marčeta, S.P. Sovilj, Š.S. Miljanić, Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *J. Power Sources*. 118 (2003) 315–319. doi:10.1016/S0378-7753(03)00077-6.
- [24] S. Kim, N. Koratkar, T. Karabacak, T.M. Lu, Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). doi:10.1063/1.2218042.
- [25] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 359–364. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.10.062.
- [26] A. Ursúa, Producción de hidrógeno con electrolizadores alcalinos: Modelado electroquímico, fuentes de alimentación eléctrica e integración con energías renovables (Tesis Doctoral), Univ. Pública Navarra. (2010) España.
- [27] J. Larminie, A. Dicks, Proton Exchange Membranes Fuel Cells, chapter 4 in: *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons Ltd

EL HIDRÓGENO COMO ALTERNATIVA ENERGÉTICA

(2002) UK.

- [28] F. Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, *Sol. Energy*. 78 (2005) 661–669. doi:10.1016/j.solener.2004.09.003.
- [29] M. Zahid, J. Schefold, A. Brisse, High-temperature water electrolysis using planar solid oxide fuel cell technology: a review., *Hydrog. Fuel Cells*. 78 (2010) 227–242.
- [30] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2337–2354. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.02.048.

CAPÍTULO II

ELECTRÓLISIS ALCALINA DEL AGUA

CAPÍTULO II

2.1. Introducción

La obtención de hidrógeno mediante electrólisis del agua es un proceso muy sencillo que logra separar a la molécula del agua en sus dos componentes básicos: H_2 y O_2 . Su descubrimiento se atribuye a Nicholson y Carlisle, quienes en 1800 encontraron la forma de dividir electroquímicamente esta molécula. Para el año de 1902 ya existían en operación más de 400 electrolizadores industriales, aunque no fue hasta 1939 cuando se instaló la primera planta de electrólisis de agua con una capacidad de hasta $10000 \text{ Nm}^3\text{H}_2/\text{h}$. Más adelante, en 1948, se construyó el primer electrolizador industrial presurizado por Zdansky/Lonza. Algunos años después, se crearon electrolizadores con membranas de intercambio protónico, por empresas como Dupont y algunas otras [1,2].

En la electrólisis del agua se utiliza un electrolito con elevada movilidad que ayuda a mejorar la conductividad en el proceso. En sus inicios se utilizaron disoluciones ácidas, aunque después se optó por la utilización de electrolitos alcalinos por cuestiones de costos de materiales y pérdidas por corrosión [2]. El hidróxido de potasio (KOH) es el electrolito más usado para la electrólisis alcalina del agua. Se utiliza en concentraciones que van de 25 al 30% en peso, ya que su conductividad máxima se logra a una concentración de aproximadamente 28% en peso [3]. La conductividad aumenta también en función de la temperatura, con un valor máximo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Sin embargo, a esta temperatura el agua se encuentra en estado de vapor. Es por ello que a nivel industrial se opera a temperaturas entre 80 y $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

El proceso está esquematizado en la Figura 2.1. Consiste en un ánodo, un cátodo, un diafragma, una fuente de alimentación y un electrolito. El

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

proceso funciona mediante la aplicación de una corriente directa al sistema, con lo cual los electrones comenzarán a fluir del ánodo al cátodo.

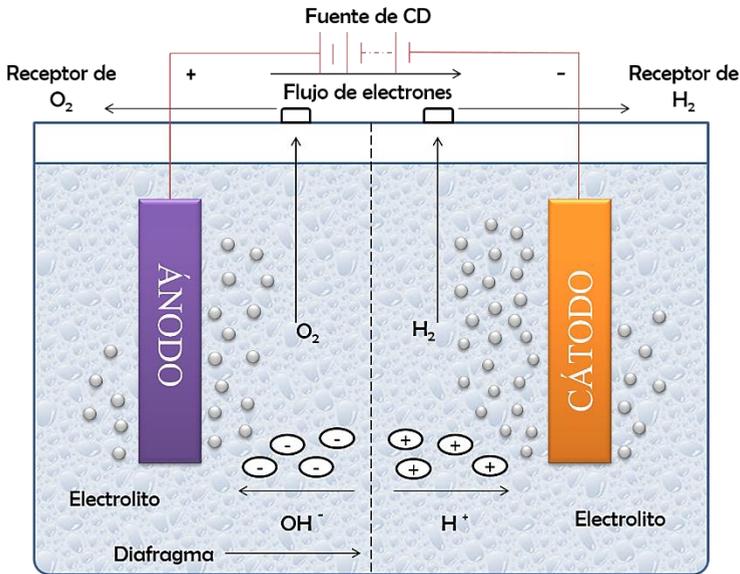
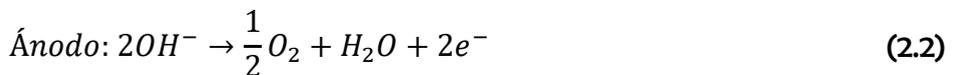
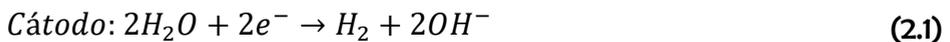


Figura 2.1: Esquema de un sistema básico de electrólisis del H₂O.

El hidrógeno se genera por el lado del cátodo, mientras que en el lado del ánodo se genera el oxígeno, según las reacciones que están representadas por las ecuaciones (2.1) y (2.2):



Siendo la reacción global de electrólisis del agua:



CAPÍTULO II

2.2. Circuito eléctrico análogo para la celda de electrólisis del agua

En la electrólisis del agua existe una serie de barreras energéticas que es necesario superar para que el proceso se lleve a cabo. Estas barreras se presentan en forma de resistencias que pueden dividirse en tres categorías: resistencias eléctricas, resistencias relacionadas con el transporte y resistencias de reacción.

Las resistencias eléctricas son aquellas que obedecen la ley de Ohm [5]:

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.4)$$

donde E es el potencial aplicado, e I es la corriente que circula por el conductor. O también pueden obtenerse mediante la ecuación:

$$R = \frac{L}{\kappa A} \quad (2.5)$$

Donde L se refiere a la longitud del conductor, κ es la conductividad específica, y A es el área de la sección transversal.

Las resistencias relacionadas con el transporte son las que intervienen directamente con el proceso de electrólisis, debido a la formación de recubrimientos de burbujas de hidrógeno y oxígeno sobre las superficies de los electrodos, a la transferencia de iones en el electrolito y al diafragma utilizado como separador de los gases H_2 y O_2 . Estas resistencias generan calor de acuerdo con la ley de Joule [5] y de fenómenos de transporte [6], provocando una pérdida de energía conocida como caída óhmica [7].

Por último, las resistencias de reacción se presentan debido al potencial requerido para superar las energías de activación de las reacciones de evolución del hidrógeno y del oxígeno sobre las superficies del cátodo y el

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

ánodo, respectivamente, lo que afecta directamente al potencial de celda global requerido. Estas resistencias determinan la cinética de las reacciones electroquímicas [8].

La Figura 2.2 presenta un esquema de estas resistencias, donde R_1 y R'_1 representan las resistencias eléctricas, que incluyen el cableado y las conexiones del ánodo y del cátodo. Por otra parte, R_{bH_2} y R_{bO_2} simbolizan las resistencias que se producen por el bloqueo que provocan las burbujas de hidrógeno y oxígeno en el cátodo y el ánodo, y que forman parte de las resistencias debidas al transporte. Así como R_s y $R_{\text{diafragma}}$, que son las resistencias del electrolito y del diafragma, respectivamente. Las resistencias de reacción están representadas por $R_{\text{ánodo}}$ y $R_{\text{cátodo}}$.

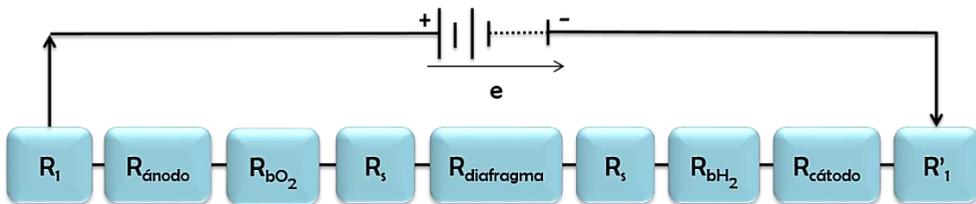


Figura 2.2: Representación de resistencias en el circuito eléctrico análogo al sistema de electrólisis.

Es de importancia tener conocimiento de estas resistencias y buscar la manera de minimizarlas, con el objetivo de mejorar la eficiencia del proceso.

CAPÍTULO II

2.3. Consideraciones termodinámicas

La ruptura de una molécula de agua en sus componentes hidrógeno y oxígeno es un proceso que no ocurre de manera espontánea en la naturaleza. Esta molécula es muy estable, por lo que para romperla se necesita un aporte energético que, en el proceso de electrólisis, se aplica en forma de energía eléctrica mediante una diferencia de potencial. En el equilibrio, el potencial de celda mínimo necesario para que se produzca la reacción (E_{rev}) viene dado por:

$$E_{rev} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad (2.6)$$

donde $E_{cátodo}$ es el potencial de la semi-reacción de reducción que se produce en el cátodo. En condiciones estándar para la formación de hidrógeno gaseoso, este valor es de 0 V, mientras que el potencial de la semi-reacción de oxidación en el ánodo, $E_{ánodo}$, es de 1.229 V para la formación de oxígeno.

El potencial de la celda está relacionado con el cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica mediante la ecuación (2.7):

$$\Delta G = nFE_{rev} \quad (2.7)$$

donde n es el número de moles de electrones que se transfieren en la reacción, y F es la constante de Faraday (96485 C/mol). Dado que el potencial de la celda de electrólisis del agua en el equilibrio es de 1.229 V a 25 °C, se tiene un valor de ΔG de 237.2 KJ/mol [9], que se traduce como la mínima cantidad de energía requerida para la producción de hidrógeno.

Otra forma de expresar la ΔG de una reacción es en términos de entalpía y entropía:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.8)$$

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

donde ΔH y ΔS son las variaciones de entalpía y entropía, respectivamente, y T es la temperatura. Una reacción se considera espontánea si $\Delta G < 0$, es decir, si $T\Delta S > \Delta H$. En la electrólisis del agua la molécula se transforma en dos gases, indicando un incremento en la entropía, cuyo valor en condiciones estándar es de $0.163 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$. No obstante, el valor de la entalpía bajo las mismas condiciones es mayor (285.6 KJ/mol), por lo que la reacción solo puede llevarse a cabo si se suministra una cantidad suficiente de energía eléctrica.

Aun si se alcanzaran las condiciones energéticas para que se produjera la reacción, en este punto nos encontraríamos con el potencial reversible de celda. La reacción ocurre de una manera muy lenta, por lo que se requiere de un sobrepotencial (η) que permita acelerar la reacción y vencer la energía de activación y la formación de burbujas [8,10].

Como se mencionó en el apartado anterior, además de las resistencias que se presentan para que ocurra la reacción, existen las resistencias relacionadas con el transporte que provocan una “caída óhmica”, $IR_{\text{transporte}}$, donde I es la corriente que circula por la celda y $R_{\text{transporte}}$ es la suma de las resistencias relacionadas con el transporte. El potencial de celda puede entonces escribirse como:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{rev}} + \sum \eta + IR_{\text{celda}} \quad (2.9)$$

donde:

$$\sum \eta = |\eta_{\text{ánodo}}(j)| + |\eta_{\text{cátodo}}(j)| \quad (2.10)$$

Esta ecuación representa la suma de los sobrepotenciales para las reacciones de formación de hidrógeno y oxígeno, donde j es la densidad de corriente (intensidad de corriente dividida entre el área del electrodo).

CAPÍTULO II

En la electrólisis del agua a nivel industrial, el valor del potencial de celda se encuentra entre 1.8 y 2.2 V a una densidad de corriente de 1000-3000 A/m² [11].

La Figura 2.3 muestra la relación que existe entre el potencial de celda y la temperatura [12,13]. Como se puede observar, existen tres zonas divididas por las líneas de voltaje termoneutral y voltaje de equilibrio. El voltaje termoneutral representa al potencial en las condiciones adiabáticas (cuando no se presenta absorción ni liberación de calor), y se relaciona con la entalpía de la reacción de acuerdo con la ecuación (2.11):

$$E_{tn} = -\frac{\Delta H}{nF} \quad (2.11)$$

Por su parte, el voltaje de equilibrio es el valor mínimo de potencial necesario para que ocurra la reacción (potencial reversible), y está relacionado con el ΔG de la reacción de acuerdo con la ecuación (2.12):

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.12)$$

La temperatura favorece a la reacción, por lo que al aumentarla disminuye el valor absoluto del potencial reversible, de acuerdo con la relación [14]:

$$\left| E_{rev,T} \right| \left(\frac{T}{K} \right) = 1.518 - 1.542 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9.523 \cdot 10^{-5} \cdot T \ln(T) + 9.840 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (2.13)$$

Al superar el potencial reversible, la reacción ocurre de forma endotérmica, es decir, absorbe calor. Cuando se alcanza el valor del voltaje termoneutral, la reacción se produce en condiciones adiabáticas, por lo que no absorbe ni cede calor. Pero, al sobrepasar este valor de voltaje, la reacción se vuelve exotérmica, lo que provoca que parte de la

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

energía aplicada al proceso se pierda en forma de calor. Por lo tanto, resulta más favorable económicamente trabajar dentro de la zona 2.

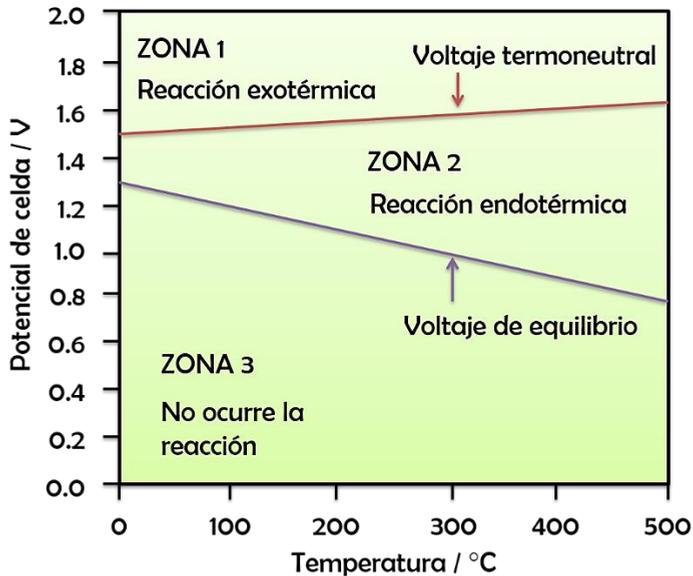


Figura 2.3: Potencial de celda para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, en función de la temperatura.

Por otro lado, a la relación entre la energía obtenida en el proceso con la energía suministrada se le conoce como eficiencia energética, con lo cual se obtiene información sobre el aprovechamiento energético. Para una celda de electrólisis, es posible calcular la eficiencia energética utilizando la ecuación (2.14) [12,15]:

$$\varepsilon(\%) = \frac{E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}}}{E_{\text{celda}}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

Esta es una buena aproximación de la eficiencia del proceso, que relaciona el voltaje necesario para romper la molécula de agua con el voltaje total aplicado a la celda. Sin embargo, existen otras dos medidas

CAPÍTULO II

de eficiencia que se obtienen de los cambios de energía de la reacción. Éstas son la *eficiencia Farádica* y la *eficiencia térmica*, y se calculan a través de las ecuaciones (2.15) y (2.16), respectivamente:

$$\eta_{Farádica} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{pérdidas}} = \frac{E_{rev}}{E_{celda}} \quad (2.15)$$

$$\eta_{térmica} = \frac{\Delta H}{\Delta H + \text{pérdidas}} = \frac{E_{tn}}{E_{celda}} \quad (2.16)$$

La ecuación (2.15) representa el porcentaje de la energía teórica requerida para separar la molécula de agua con respecto al potencial de celda real, es decir, es una medida de la eficiencia desde el punto de vista del potencial de celda. Mientras que la ecuación (2.16) tiene un significado relacionado con el potencial adicional necesario para mantener el balance térmico. Los valores de la eficiencia Farádica se encuentran siempre por debajo de 1 debido a las pérdidas que siempre están presentes. Por otra parte, la eficiencia térmica puede presentar valores superiores a 1 en la zona 2 de la Figura 2.3.

Es posible incrementar la eficiencia mediante el aumento de la temperatura y/o reduciendo los valores de las resistencias que se presentan en el proceso.

2.4. Cinética de la reacción

La velocidad con la que se produce la reacción en la superficie del electrodo, caracterizada por la densidad de corriente, depende principalmente de tres factores que son: la naturaleza del electrodo y el pretratamiento aplicado en su superficie, la composición del electrolito

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

que se encuentra adyacente a la superficie del electrodo y, finalmente, el sobrepotencial de la reacción.

Los iones acumulados sobre la superficie del electrodo forman una doble capa caracterizada por la presencia de moléculas del disolvente y especies adsorbidas (Figura 2.4A). La capa más cercana al electrodo es conocida como la capa interna de Helmholtz (IHL, por sus siglas en inglés), y se encuentra relativamente ordenada. La capa más externa se encuentra menos ordenada y se conoce como capa externa de Helmholtz (OHL, por sus siglas en inglés) [16]. La presencia de esta capa provoca ciertas diferencias de potencial entre la superficie del electrodo y la disolución. En la Figura 2.4B se muestra la distribución del potencial con respecto a la distancia a partir de la superficie del electrodo, en la que se observa la existencia de diferencias de potencial entre la superficie del electrodo y la disolución debido a la doble capa.

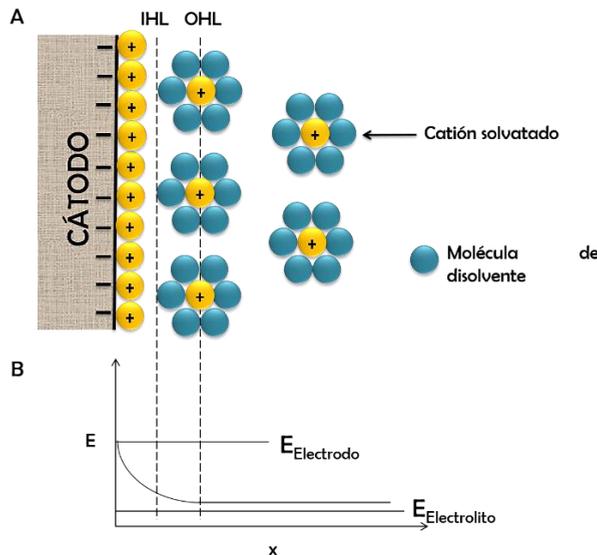


Figura 2.4: A. Esquema de la doble capa eléctrica sobre la superficie del electrodo, B. Distribución del potencial [17].

CAPÍTULO II

Dado que el proceso de formación de la doble capa no es farádico [17], se produce un comportamiento capacitivo de las reacciones en el electrodo. Este comportamiento es importante en la cinética de la reacción, por lo que debe tomarse en consideración.

Por otro lado, la ley de Faraday nos ayuda a determinar la cantidad de moles de especies electrolizadas:

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (2.17)$$

donde Q (C) es la carga total transferida en la reacción. Y la velocidad del proceso se puede expresar como:

$$R \left(\frac{\text{mol}}{s} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{nF} \right) = \frac{1}{nF} \left(\frac{dQ}{dt} \right) = \frac{I}{nF} \quad (2.18)$$

donde I es la intensidad de corriente.

No obstante, debido a que la reacción se lleva a cabo en la interfaz de la superficie del electrodo, es importante considerar el área superficial de éste (A), por lo que la velocidad de la reacción se puede expresar como:

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 s} \right) = \frac{I}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (2.19)$$

donde j es la densidad de corriente.

Generalmente, la constante cinética de una reacción química se puede representar mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.20)$$

donde E_a es la energía de activación de la reacción (kJ/mol), y se refiere a la cantidad mínima de energía necesaria para que se produzca la

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

reacción, A representa un factor de frecuencia, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), y T es la temperatura a la que ocurre la reacción.

Para reacciones de transferencia de una sola etapa, la ecuación de Butler-Volmer describe la dependencia de la densidad de corriente con la composición del electrolito adyacente a la superficie del electrodo, así como con el potencial de trabajo del electrodo [8]:

$$\begin{aligned} j &= j_{\text{cátodo}} - j_{\text{ánodo}} \\ &= nFk^0(C_0(0,t)e^{-\beta f(E-E_{rev})} \\ &\quad - C_R(0,t)e^{(1-\beta)f(E-E_{rev})}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

donde k^0 es la constante cinética estándar, β es el factor de simetría cuyo valor varía entre 0 y 1, $f = nF/RT$, E es el potencial de trabajo del electrodo, $(0,t)$ hace referencia a la distancia desde el electrodo y el tiempo determinado al que se aplica la intensidad, y C_0 es la concentración de especies de reacción en el cátodo en estado de oxidación, mientras que C_R es la concentración de los productos de reacción en su forma reducida. El valor resultante de $E - E_{rev}$ se puede representar con el sobrepotencial η . De este modo, y si no existe limitación por transferencia de masa, la ecuación (2.21) se puede simplificar de la siguiente manera:

$$j = j_0(e^{-\beta f\eta} - e^{(1-\beta)f\eta}) \quad (2.22)$$

siendo j_0 la densidad de corriente de la reacción en el equilibrio, conocida como densidad de corriente de intercambio [18].

Cuando se trata de reacciones electroquímicas de varias etapas y que involucran intermedios de reacción, la ecuación (2.22) cambia a la forma:

CAPÍTULO II

$$j = j_0(e^{-\alpha f\eta} - e^{(1-\alpha)f\eta}) \quad (2.23)$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga, que se relaciona con el factor de simetría mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{\gamma}{\nu} + r\beta \quad (2.24)$$

donde γ representa el número de etapas de transferencia de electrones que ocurren previamente a la etapa determinante de la velocidad de la reacción (*rd*s), ν es conocido como número estequiométrico y es la cantidad de veces en que ocurre la *rd*s para que se lleve a cabo la reacción global, y r es un parámetro que depende del tipo de reacción que sea la *rd*s: si es una reacción electroquímica su valor es de 1, mientras que si se trata de una reacción química es igual a 0.

Bajo ciertas condiciones, como la ausencia de la influencia de transferencia de masa y la utilización de valores elevados de sobrepotencial, es posible simplificar la ecuación de Butler-Volmer. Por ejemplo, a un potencial negativo elevado, $e^{-\alpha f\eta} \gg e^{(1-\alpha)f\eta}$, la relación existente entre j y η puede expresarse mediante la ecuación de Tafel [19]:

$$\eta = a + b \log j \quad (2.25)$$

en la que $a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j_0$ y $b = \frac{-2.3RT}{\alpha F}$.

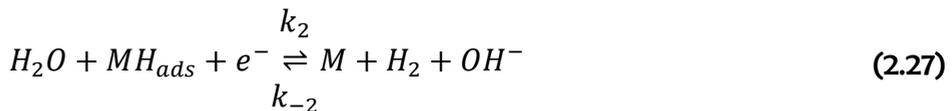
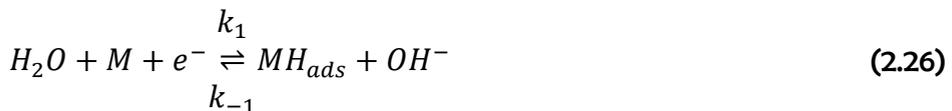
La representación lineal del sobrepotencial con respecto al logaritmo de la densidad de corriente se caracteriza por la pendiente de Tafel, b , y la densidad de corriente de intercambio, j_0 , los cuales son parámetros de gran importancia en la comparación del comportamiento cinético de los electrodos desde el punto de vista de la reacción de evolución de hidrógeno.

2.5. Reacción de evolución de hidrógeno (REH)

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) es aquella que se produce sobre la superficie del cátodo, y se lleva a cabo mediante un número limitado de etapas con un solo producto intermedio de reacción [20,21].

En un medio alcalino, el proceso ocurre siguiendo un mecanismo que involucra dos etapas [12]:

- Etapa 1. Reducción de una molécula de agua para formar un átomo de hidrógeno adsorbido sobre un sitio activo de la superficie (reacción de Volmer (2.26)).
- Etapa 2. Puede proceder mediante una de las siguientes dos reacciones:
 - Desorción electroquímica de hidrógeno (reacción de Heyrovsky (2.27)).
 - Recombinación química de hidrógeno (reacción de Tafel (2.28)).



donde k_i y k_{-i} corresponden a los coeficientes de las reacciones directa e inversa, respectivamente, en cada una de las etapas, que incluyen las concentraciones de OH^- y H_2O , y la presión de H_2 . M y MH_{ads} hacen

CAPÍTULO II

referencia a un sitio libre de la superficie del metal y a un sitio del metal ocupado por un átomo de hidrógeno adsorbido, respectivamente. El grado de recubrimiento de MH_{ads} , θ , está relacionado con las velocidades de las tres reacciones, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$r_1 = k_1(1 - \theta)e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} - k_{-1}\theta e^{\frac{\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.29)$$

$$r_2 = k_2\theta e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} - k_{-2}(1 - \theta)e^{\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.30)$$

$$r_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1 - \theta)^2 \quad (2.31)$$

La REH puede llevarse a cabo mediante uno de los dos mecanismos siguientes: Volmer-Heyrovsky y Volmer-Tafel.

El mecanismo Volmer-Heyrovsky comienza con la descarga de las moléculas de agua al aplicar una corriente eléctrica, siguiendo con la reacción (2.26). La ocurrencia de esta reacción disminuye al aumentar el grado de recubrimiento θ , dado que también disminuye la cantidad de sitios libres, M . Al tener un grado de recubrimiento θ elevado se produce un mayor número de colisiones de las moléculas de agua sobre los intermedios de la reacción, aumentando la ocurrencia de la reacción (2.27). En el estado estacionario, donde $r_1 = r_2$, el valor de θ suele encontrarse alrededor de 0.9, por lo que la reacción (2.27) tiene una mayor ocurrencia. Mientras que en los pocos sitios libres disponibles ocurre la reacción (2.26) de manera paralela.

Por otro lado, el mecanismo de Volmer-Tafel se produce mediante las reacciones (2.26) y (2.28) que tienen lugar de forma consecutiva, y donde la velocidad de la reacción (2.28) es proporcional a θ^2 .

Mediante el valor de la pendiente de Tafel y el grado de recubrimiento θ , es posible estimar la etapa determinante de la velocidad de la REH ($rd\dot{s}$),
46

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

considerando que la adsorción del H se presenta de acuerdo con la isoterma de Langmuir, que el coeficiente de simetría toma un valor de 0.5 para ambas reacciones, y que las concentraciones de todas las especies electroactivas se mantienen constantes [19].

Cuando la reacción de Volmer es *rd*s, su velocidad puede expresarse como:

$$r_1 = k_1(1 - \theta)e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.32)$$

Se observa que la velocidad de reacción depende de la fracción de superficie que se encuentra libre de átomos de H adsorbidos. Si las etapas que prosiguen (Heyrovsky o Tafel) son más rápidas a comparación de la de Volmer, el grado de recubrimiento debe ser bajo, por lo que $(1 - \theta) \rightarrow 1$. En este caso, la densidad de corriente se puede obtener mediante la ecuación:

$$j = j_1 = Fk_1 e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.33)$$

Esta expresión se puede poner en función del sobrepotencial aplicando logaritmos, quedando de la forma:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta_1 F} \log Fk_1 - \frac{2.303RT}{\beta_1 F} \log j_1 \quad (2.34)$$

donde $\frac{2.303RT}{\beta_1 F}$ corresponde a la pendiente de Tafel b , cuyo valor a 25 °C es de $0.118 \text{ V} \cdot \text{dec}^{-1}$, considerando que $\beta_1 = 0.5$. Y al comparar con la b de la ecuación (2.25) se obtiene que $\alpha = \beta_1 = 0.5$.

En resumen, si la reacción de Volmer es *rd*s cuando $(1 - \theta) \ll 1$, la pendiente de Tafel tiene un valor de $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ (a 25 °C), y el coeficiente de transferencia de carga es igual al de coeficiente simetría, que vale 0.5.

CAPÍTULO II

Por otra parte, si la reacción de Heyrovsky es *rd*s, su velocidad estará determinada por:

$$r_2 = k_2 \theta e^{-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.35)$$

Para la cual la densidad de corriente puede expresarse como:

$$j = j_2 = 2Fk_2 \theta e^{-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.36)$$

Dado que en este caso el mayor sobrepotencial que se requiere para que se produzca el mecanismo global depende de la reacción de Heyrovsky, se puede considerar que la reacción de Volmer está en un estado de pseudo-equilibrio, por lo que:

$$r_1 = r_{-1} \rightarrow k_1(1 - \theta)e^{-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}} = k_{-1}\theta e^{\frac{(1-\beta_1)F\eta}{RT}} \quad (2.37)$$

Al desarrollar esta ecuación, se puede escribir en función del grado de recubrimiento como:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K e^{-\frac{F\eta}{RT}} \quad (2.38)$$

$$\theta = \frac{K e^{-\frac{F\eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F\eta}{RT}}} \quad (2.39)$$

donde $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

Sustituyendo θ de la ecuación (2.36) por su equivalente de la ecuación (2.39), la densidad de corriente se expresa como:

$$j = j_2 = 2Fk_2 \frac{K e^{-\frac{F\eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F\eta}{RT}}} e^{-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.40)$$

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

Esta expresión puede simplificarse bajo dos supuestos diferentes. En primer lugar, cuando $(1 - \theta) \rightarrow 1$, quedando la ecuación (2.38) como:

$$\theta = K e^{\frac{-F\eta}{RT}} \quad (2.41)$$

Y al sustituir este término en la ecuación (2.36), se obtiene:

$$j = j_2 = 2Fk_2 K e^{\frac{(1+\beta_2)F\eta}{RT}} = C e^{\frac{(1+\beta_2)F\eta}{RT}} \quad (2.42)$$

donde C es una constante a una determinada temperatura del electrolito.

Al igual que con la ecuación (2.33), es posible escribir la ecuación (2.42) en función del sobrepotencial, aplicando logaritmos:

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1 + \beta_2)F} \log C - \frac{2.303RT}{(1 + \beta_2)F} \log j_2 \quad (2.43)$$

Ahora la pendiente de Tafel vale $b = \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F}$, y a 25 °C su valor es de 0.039 V·dec⁻¹. Mientras que el coeficiente de transferencia de carga, α , toma un valor de 1.5.

Bajo el segundo supuesto, en el que $\theta \rightarrow 1$, las colisiones que se producen entre las moléculas de agua y los intermedios de adsorción, MH_{ads} , se vuelven significativas. En este caso las velocidades de las reacciones de Volmer y Heyrovsky son iguales [22]:

$$r_1 = r_2 \rightarrow k_1(1 - \theta)e^{\frac{-\beta_1 F\eta}{RT}} = k_2\theta e^{\frac{-\beta_2 F\eta}{RT}} \quad (2.44)$$

Al escribir esta ecuación en función de la densidad de corriente se tiene que:

$$j = j_2 = 2Fk_2 \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) e^{\frac{-\beta_2 F\eta}{RT}} = D e^{\frac{-\beta_2 F\eta}{RT}} \quad (2.45)$$

De este modo, el sobrepotencial se puede expresar como:

CAPÍTULO II

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta_2 F} \log D - \frac{2.303RT}{\beta_2 F} \log j_2 \quad (2.46)$$

Por lo que ahora $b = \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F}$, y a 25 °C es igual a 0.118 V/dec. Y el valor de α es de 0.5.

En conclusión, cuando la *rd*s es la reacción de Heyrovsky, si $(1 - \theta) \ll 1$, la pendiente de Tafel toma un valor de 39 mV·dec⁻¹ (a 25 °C), y el coeficiente de transferencia de carga, α , es de 1.5. Mientras que si $\theta \rightarrow 1$, la pendiente de Tafel vale 118 mV·dec⁻¹ y $\alpha = 0.5$.

Por último, considerando que la reacción de recombinación presenta una constante química pequeña en comparación con la reacción de descarga sobre la superficie del electrodo, la velocidad global del mecanismo estará determinada directamente por la velocidad de la etapa de Tafel:

$$r_3 = k_3 \theta^2 \quad (2.47)$$

Mientras que en función de la densidad de corriente se tiene que:

$$j_3 = 2Fk_3 \theta^2 \quad (2.48)$$

Dado que $k_3 \theta^2$ es un valor relativamente bajo, el grado de adsorción va creciendo y no alcanza la velocidad de la reacción de descarga hasta que θ sea mayor que 0.01, aunque menor que 0.5 [22].

Al igual que con el mecanismo anterior, la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio, y al sustituir θ por su equivalente de la ecuación (2.39), la ecuación (2.48) queda como:

$$j_3 = 2Fk_3 \left(\frac{K e^{-\frac{F\eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F\eta}{RT}}} \right)^2 \quad (2.49)$$

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

Para bajos niveles de adsorción, la ecuación (2.38) se simplifica a la expresión de la ecuación (2.41), y al sustituirla en la ecuación (2.48), la densidad de corriente queda definida como:

$$j_3 = 2Fk_3K^2e^{\frac{-2F\eta}{RT}} = Ge^{\frac{-2F\eta}{RT}} \quad (2.50)$$

donde G es una constante a una temperatura determinada en el electrolito. Y al expresar esta ecuación en función del sobrepotencial se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303RT}{2F} \log G - \frac{2.303RT}{2F} \log j_3 \quad (2.51)$$

donde la pendiente de Tafel $b = \frac{2.303RT}{2F}$, y a 25 °C su valor es de 0.030 V·dec⁻¹. Y al compararla con su equivalente de la ecuación (2.25), el coeficiente de transferencia de carga α es igual a 2.

Entonces, si la reacción de Tafel es *rd*s cuando $(1 - \theta) \ll 1$, la pendiente de Tafel presenta un valor de 30 mV·dec⁻¹, y $\alpha = 2$ (a 25 °C).

En la Tabla 2.1 se resumen los mecanismos descritos anteriormente, indicando los valores de la pendiente de Tafel, b, y el coeficiente de transferencia de carga, α , en función de la etapa *rd*s y del grado de recubrimiento.

CAPÍTULO II

Tabla 2.1: Mecanismos que participan la REH (los valores de b se muestran a 25 y 80 °C, respectivamente).

Etapa	Mecanismo Volmer-Heyrovsky	b si rd_s (mV·dec ⁻¹)	α
1	$H_2O + M + e^- \rightarrow MH_{ads} + OH^-$	118-140	$= \beta_2 = 0.5$
2	$H_2O + MH_{ads} + e^-$	40-47 ($\theta \rightarrow 0$)	$= 1 + \beta_2 = 1.5$ ($\theta \rightarrow 0$)
	$\rightarrow M + H_2 + OH^-$	118-140 ($\theta \rightarrow 1$)	$= \beta_2 = 0.5$ ($\theta \rightarrow 1$)
Etapa	Mecanismo Volmer-Tafel	b si rd_s (mV·dec ⁻¹)	α
1	$H_2O + M + e^- \rightarrow MH_{ads} + OH^-$	118-140	$= \beta_1 = 0.5$
2	$2MH_{ads} \rightarrow 2M + H_2$	30-35 ($\theta \rightarrow 0$)	$= 2$ ($\theta \rightarrow 0$)

2.6. Métodos para la optimización del proceso de electrólisis del agua

La electrólisis del agua es un método sencillo con el que es posible obtener hidrógeno de alta pureza. Sin embargo, para que el proceso se lleve a cabo se requiere de un elevado consumo de electricidad, que va de 4.5 a 5 kWh/m³ para la mayoría de los electrolizadores industriales, lo que provoca que el proceso no tenga un impacto comercial significativo [23].

No obstante, es posible mejorar la eficiencia energética mediante dos enfoques. El primero está relacionado con la selección adecuada de materiales de electrodo, que se caractericen por una elevada actividad catalítica intrínseca. Mientras que el segundo enfoque se basa en el incremento en el área superficial del electrodo [24].

CAPÍTULO II

El grupo de metales del platino (Pt, Pd, Rh, Ir) presenta las mejores actividades catalíticas, seguidos por algunos otros metales de transición, como el Ni, Co, Fe. Los orbitales *d* de estos elementos resultan importantes en el proceso de quimisorción. Los electrones desapareados de estos orbitales se acoplan con los electrones desapareados en los orbitales *s* y *p* del adsorbato, y el hidrógeno es adsorbido fuertemente en la REH.

Los metales del platino son los materiales más activos, pero a su vez los más caros. Por lo tanto, muchas investigaciones se han centrado en el desarrollo de electrodos con materiales de menor costo, pero siendo modificados de modo que su rendimiento se aproxime al de los metales del grupo del platino. Para este fin, en medio básico, normalmente se ha utilizado Ni como material base, debido a su buena actividad catalítica, estabilidad y relativo bajo costo [27–29]. Esto se ha logrado mediante la fabricación de electrodos con una elevada área superficial [30–37], así como mejorando la actividad catalítica intrínseca con el uso de materiales aleados [38–47].

Sin embargo, existe también la posibilidad de mantener una influencia de materiales como los del grupo del platino, utilizando pequeñas cantidades en forma de nanoestructuras. El uso de nanoestructuras metálicas en procesos que involucran transferencia de electrones ha sido ampliamente estudiado [48–52], incluyendo su aplicación en la electrólisis del agua para producir H₂ [53–57]. Esto se debe a la gran actividad que presentan sus átomos por su elevada área superficial con respecto al volumen.

2.7. Evaluación de la actividad catalítica de los electrodos en la REH

En general, el buen rendimiento de un catalizador se caracteriza por presentar altas densidades de corriente de intercambio, así como bajos valores de la pendiente de Tafel [24]. No obstante, la densidad de corriente de intercambio no es un parámetro válido en la evaluación de la actividad catalítica intrínseca, debido a que está relacionada con el área geométrica del electrodo y no con toda la superficie electroquímicamente activa. Por lo tanto, es necesario tomar en cuenta la superficie real del electrodo, la cual se puede determinar conociendo la rugosidad superficial.

Otro parámetro que resulta de importancia es el sobrepotencial a una densidad de corriente aparente específica, el cual provee información del sobrepotencial necesario para producir una determinada cantidad de hidrógeno. Dicho parámetro ha sido ampliamente utilizado en la comparación del rendimiento de electrodos en la REH [34–36,40,57].

2.8. Referencias

- [1] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [2] W. Kreuter, H. Hofmann, Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy, *Int. J. Hydrogen Energy.* 23 (1998) 661–666. doi:10.1016/S0360-3199(97)00109-2.
- [3] S. Dutta, Technology assessment of advanced alectrolytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 15 (1990) 379–386.

CAPÍTULO II

- [4] C. González Buch (2016). Desarrollo de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [5] K.B. Oldham, J.C. Myland, *Fundamentals of electrochemical science*, 1st Edition, Academic Press (1993) San Diego.
- [6] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lighfoot, *Transport phenomena*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (2007) New York.
- [7] C. Belmont, H.H. Girault, Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 475–480. doi:10.1007/BF00249845.
- [8] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons (2001) New York.
- [9] S. Kim, N. Koratkar, T. Karabacak, T.M. Lu, Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006). doi:10.1063/1.2218042.
- [10] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.* 319 (2005) 178–184. doi:10.1016/j.chemphys.2005.05.038.
- [11] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, 1st Edition, John Wiley & Sons (1992) New York.
- [12] J.M.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Plenum Press (1981) New York.
- [13] R.P. Viswanath, A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route, *Int. J. Hydrogen Energy.* 29

- (2004) 1191–1194. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.02.010.
- [14] J. Divisek, Water electrolysis in a low and medium temperature regime, *Electrochemical hydrogen technologies – Electrochemical production and combustion of hydrogen*, Ed. H. Wendt, Elsevier (1990) New York, 137-212.
- [15] H. Bloom, F. Futmann, *Electrochemistry: the past thirty and the next thirty years*, 1st Edition, Plenum Press (1977) New York.
- [16] D.J. Pickett, *Electrochemistry reactor design*, 2nd Edition, Elsevier (1979) Amsterdam.
- [17] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical engineering*, 1st Edition, Springer-Verlag, Heidelberg (1999) Berlin.
- [18] P.H. Rieger, *Electrochemistry*, 1st Edition, Prentice-Hall (1987) New Jersey.
- [19] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry* vol. 2, Plenum Press (1970) New York.
- [20] N. Krstajić, M. Popović, B. Grgur, M. Vojnović, D. Šepa, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution - Part I. The mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 16–26. doi:10.1016/S0022-0728(01)00590-3.
- [21] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321-3328. doi:10.1149/1.2085409.
- [22] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern aspects of electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrodeics*, Springer (2000) US.

CAPÍTULO II

- [23] D.L. Stojić, M.P. Marčeta, S.P. Sovilj, Š.S. Miljanić, Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *J. Power Sources*. 118 (2003) 315–319. doi:10.1016/S0378-7753(03)00077-6.
- [24] A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: *Handb. Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd (2010) Chichester, UK. doi:10.1002/9780470974001.f204033.
- [25] M.F. Kibria, M.S. Mridha, A.H. Khan, Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 20 (1995) 435–440. doi:10.1016/0360-3199(94)00073-9.
- [26] S. Trasatti, Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation, *Adv. Electrochem. Sci. Eng.* 2 (2008) 1–85. doi:10.1002/9783527616763.ch1.
- [27] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123–141. doi:10.1016/0022-0728(90)87140-F.
- [28] A. Rami, A. Lasia, Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 376–382. doi:10.1007/BF01092692.
- [29] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3214–3219. doi:10.1149/1.2069055.
- [30] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Ménard, Investigation Raney-Nickel Electrodes, *Electrochem. Acta.* 35 (1990) 1251–1256.
- [31] P. Los, A. Rami, A. Lasia, Hydrogen evolution reaction on Ni-Al

- electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 135–140. doi:10.1007/BF00246950.
- [32] C. Hitz, A. Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213–222. doi:10.1016/S0022-0728(00)00317-X.
- [33] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 11578–11587. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.067.
- [34] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 10157–10169. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.016.
- [35] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 791–803. doi:10.1007/s10800-016-0970-0.
- [36] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 2147–2156. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.155.
- [37] V. Ganesh, V. Lakshminarayanan, Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3561–3572.

CAPÍTULO II

- doi:10.1016/j.electacta.2004.03.024.
- [38] F.J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Ni-Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 51–61. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.11.015.
- [39] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 1308–1315. doi:10.1016/j.electacta.2010.10.093.
- [40] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J.G. Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 9428–9438. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.047.
- [41] N. V. Krstajić, V.D. Jović, L. Gajić-Krstajić, B.M. Jović, A.L. Antozzi, G.N. Martelli, Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 3676–3687. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.04.039.
- [42] L.S. Sanches, S.H. Domingues, C.E.B. Marino, L.H. Mascaró, Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 543–548. doi:10.1016/j.elecom.2004.04.002.
- [43] G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushpavanam, Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 27

- (2002) 627–633. doi:10.1016/S0360-3199(01)00170-7.
- [44] R. Solmaz, G. Kardaş, Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 583–591. doi:10.1016/j.enconman.2006.06.004.
- [45] R. Solmaz, A. Döner, G. Kardaş, The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of NiCu coatings with long-term electrolysis in alkaline solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 2089–2094. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.007.
- [46] S.H. Ahn, H.Y. Park, I. Choi, S.J. Yoo, S.J. Hwang, H.J. Kim, E. Cho, C.W. Yoon, H. Park, H. Son, J.M. Hernandez, S.W. Nam, T.H. Lim, S.K. Kim, J.H. Jang, Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 13493–13501. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.103.
- [47] L. Wu, Y. He, T. Lei, B. Nan, N. Xu, J. Zou, B. Huang, C.T. Liu, The stability of hydrogen evolution activity and corrosion behavior of porous Ni3Al-Mo electrode in alkaline solution during long-term electrolysis, *Energy.* 67 (2014) 19–26. doi:10.1016/j.energy.2014.02.033.
- [48] N.R. Jana, Z.L. Wang, T. Pal, Redox catalytic properties of palladium nanoparticles: surfactant and electron donor-acceptor effects, *Langmuir.* 16 (2000) 2457–2463. doi:10.1021/la990507r.
- [49] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Effect of Nanocatalysis in Colloidal Solution on the Tetrahedral and Cubic Nanoparticle Shape: Electron-Transfer Reaction Catalyzed by Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5726–5733. doi:10.1021/jp0493780.

CAPÍTULO II

- [50] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 12663–12676.
- [51] W. Pan, X. Zhang, H. Ma, J. Zhang, Electrochemical synthesis, voltammetric behavior, and electrocatalytic activity of Pd nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 2456–2461. doi:10.1021/jp710092z.
- [52] S. Cheong, J.D. Watt, R.D. Tilley, Shape control of platinum and palladium nanoparticles for catalysis, *Nanoscale.* 2 (2010) 2045–2053. doi:10.1039/c0nr00276c.
- [53] C. Huff, T. Dushatinski, T.M. Abdel-Fattah, Gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite as novel catalyst for hydrogen evolution reactions, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 18985–18990. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.226.
- [54] M.A. Amin, S.A. Fadlallah, G.S. Alosaimi, F. Kandemirli, M. Saracoglu, S. Szunerits, R. Boukherroub, Cathodic activation of titanium-supported gold nanoparticles: An efficient and stable electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 41 (2016) 6326–6341. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.02.107.
- [55] M.A. Amin, S.A. Fadlallah, G.S. Alosaimi, In situ aqueous synthesis of silver nanoparticles supported on titanium as active electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 19519–19540. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.100.
- [56] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Synthesis and characterization of Au-modified

ELECTRÓLISIS DEL AGUA

macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 764–772. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.142.

- [57] V. Pérez-Herranz, R. Medina, P. Taymans, C. González-Buch, E.M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, G.J. Labrada-Delgado, Modification of porous nickel electrodes with silver nanoparticles for hydrogen production, *J. Electroanal. Chem.* 808 (2018) 420–426. doi:10.1016/j.jelechem.2017.06.022.

CAPÍTULO III

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

CAPÍTULO III

3.1. Introducción

El prefijo “nano” ha sido utilizado para complementar a diversos términos añadiendo un sentido diferente a su definición, como es el caso de las nanociencias y la nanotecnología. Por un lado, de acuerdo con Blackman y Binns [1], el término nanociencia se define como “el estudio de los fenómenos en una escala de 1 a 100 nm”, mientras que la nanotecnología está enfocada en “la habilidad para crear, controlar y manipular objetos en esta escala para producir materiales con propiedades específicas”. Se atribuye el mérito de haber usado por primera vez la palabra *nanotecnología* a Taniguchi en 1974 [2], haciendo referencia a tecnologías cuyo rango de operación se encontrase en escalas menores a 100 nm. Por otra parte, Drexler usaba este término para referirse a la manipulación y ensamblaje de estructuras en una escala molecular [3], una idea muy similar a lo que planteaba Feynman en su trabajo “There’s Plenty of Room at the Bottom” [4].

El término “nano” proviene de *νάνος* (griego) y *nannus* (latín), que significan “enano”. Este prefijo fue adoptado por el Sistema Internacional de Unidades (SI) en la 11ª Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) en 1960 (Comptes Rendus de la CGPM, 87, Rés. 12) [5], para referirse a una escala de 10^{-9} de las unidades base del SI. Hoy en día es común escuchar el término “nanomateriales” cuando se habla de materiales con al menos una de sus dimensiones en esta escala. Estos materiales pueden ser clasificados en función de su morfología y de cuántas de sus dimensiones se encuentren en el intervalo de 1-100 nm como [6]:

- De dimensión 0 (0-D): nanopartículas.
- De una dimensión (1-D): nanorods, nanohilos, nanotubos.

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

- De dos dimensiones (2-D): nanocapas, nanorecubrimientos.
- De tres dimensiones (3-D): nanocristales.

Los materiales que se encuentran en esta escala suelen presentar características diferentes a las que exhiben en la escala macroscópica. Faraday fue de los primeros en reportar estas diferencias [7]. En su trabajo observó que el oro en dispersión coloidal muestra una coloración rojiza, diferente al color tradicional amarillento que presenta en la escala macroscópica. Esto demuestra un cambio en las propiedades ópticas del oro al encontrarse en la escala nanométrica.

De acuerdo con Roduner [8], no se puede decir que un material es el mismo en la escala macroscópica que en la escala nanométrica. Esto se debe a que los materiales en estas dimensiones presentan una mayor fracción de sus átomos en la superficie, lo que afecta directamente a muchas de sus propiedades. Roduner se refiere a la fracción de átomos en la superficie de una partícula como *dispersión F*, que equivale al área superficial dividida entre el volumen de la partícula. Si se considera una partícula con morfología cúbica, su área superficial está representada por $6n^2 - 12n + 8$. Donde n se refiere al número de átomos por cada lado del cubo. El significado de esta expresión es que cada una de las 6 caras del cubo tiene un área de n^2 , y los otros dos términos representan una corrección respecto a los átomos que se encuentran en las 12 aristas y los 8 vértices del cubo. No obstante, estos factores de corrección son despreciables para grandes volúmenes.

Dado que el volumen del cubo es n^3 , la *dispersión F* se puede expresar como:

$$F \approx \frac{6n^2}{n^3} \approx \frac{6}{n} \quad (3.1)$$

CAPÍTULO III

Si se considera que la cantidad total de átomos en el cubo es N , entonces $N = n^3$, por lo tanto:

$$F \approx \frac{6}{N^{1/3}} \quad (3.2)$$

La Figura 3.1 representa la variación de la *dispersión* F con respecto a $N^{1/3}$. Se puede observar que existe un intervalo de tamaños en la escala nanométrica, en la que la mayor parte de los átomos de la partícula se encuentran en la superficie.

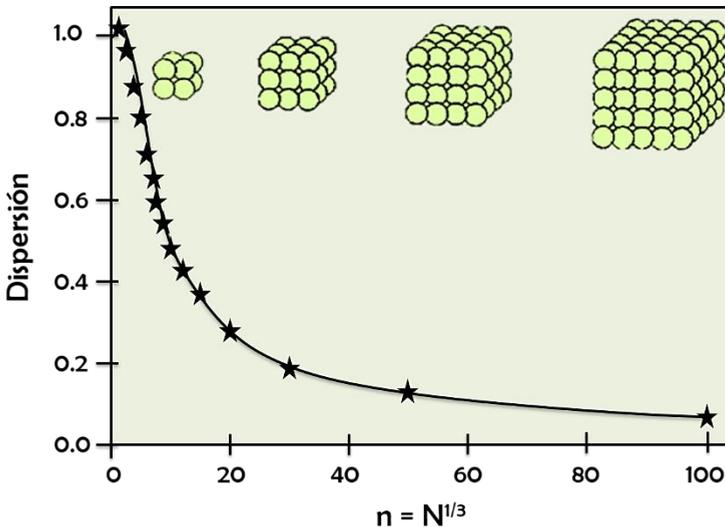


Figura 3.1: Dependencia de la *dispersión* F con respecto al número de átomos en una partícula [8].

Pero, ¿por qué resulta especial el hecho de que la mayor parte de los átomos de una partícula se encuentren en la superficie? Y ¿qué es lo que hace que las propiedades del material cambien al presentarse este fenómeno?

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las propiedades de los materiales dependen en gran medida del tipo de movimiento que sus electrones puedan realizar. Dado que los átomos de la superficie no se encuentran completamente enlazados, sus electrones presentan una mayor libertad, lo que los hace muy activos [9,10]. Ya que estos átomos son mayoría, las propiedades de la partícula dependen completamente de ellos, a diferencia de los materiales en la escala macroscópica, en los que la mayoría de sus átomos se encuentran totalmente enlazados dentro del material.

Existen distintos tipos de nanoestructuras de diversos materiales que pueden ser sintetizadas a partir de diferentes métodos, algunos de los cuales se tratarán en el siguiente apartado.

3.2. Métodos de síntesis de nanopartículas

En general, existen dos enfoques para la preparación de materiales en la escala nanométrica [1,11]. El primero de ellos se conoce como Top-Down, y consiste en tomar un material en la escala macroscópica y reducirlo hasta la escala nanométrica mediante técnicas mecánicas o físicas. El segundo enfoque es conocido como Bottom-Up, y se centra en la formación de nanoestructuras mediante el ensamblaje de átomos individuales del material.

3.2.1. Molienda mecánica

Dentro del enfoque Top-Down se encuentra la molienda mecánica de alta energía, la cual es una de las técnicas más utilizadas para la obtención de polvos con estructuras nanocristalinas [12]. La Figura 3.2

CAPÍTULO III

ilustra el procedimiento para la obtención de polvos de aleaciones metálicas.

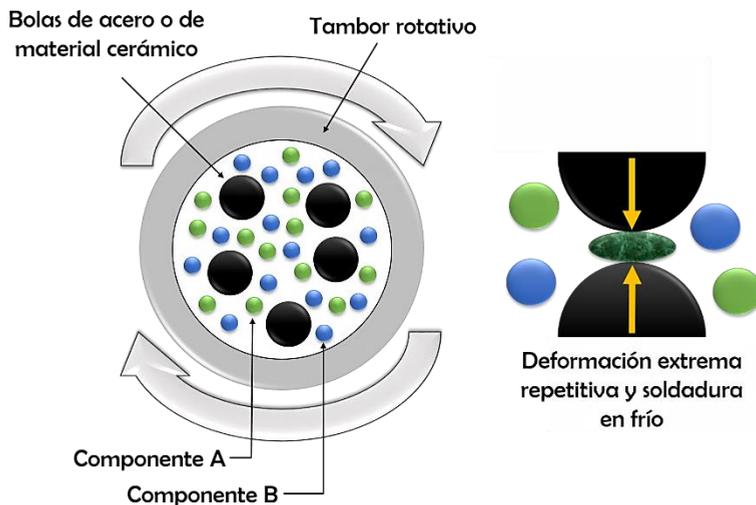


Figura 3.2: Técnica de molienda mecánica para la obtención de polvos de aleaciones metálicas [11].

La formación de las partículas de aleación se produce mediante la deformación y el rompimiento de los polvos de los componentes metálicos, con el uso de bolas de acero o de carburo de tungsteno. Este procedimiento se lleva a cabo dentro de un tambor rotativo, donde los polvos de ambos componentes se mezclan durante el proceso hasta formar partículas aleadas con una estructura nanométrica. Las partículas obtenidas suelen utilizarse para producir materiales en la escala macroscópica con tamaños de grano de dimensiones nanométricas, mediante compactación y sinterizado.

Se ha demostrado también la posibilidad de obtener polvos metálicos y aleaciones metálicas mediante la combinación de la molienda mecánica

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

con procesos de reducción de óxidos metálicos [13]. A este procedimiento se le conoce como procesamiento mecanoquímico.

Otras técnicas que se basan en este enfoque se utilizan para producir otros tipos de materiales en la escala nanométrica, como la fotolitografía, que se emplea para la fabricación de chips para dispositivos electrónicos y con la cual es posible obtener elementos con tamaños menores a 100 nm [11].

El enfoque Top-Down permite una producción flexible de nanopartículas con respecto a la morfología. Sin embargo, no logra obtener los tamaños que permite el enfoque Bottom-Up [1]. Otra desventaja es que se requieren grandes cantidades del material en la escala macroscópica, lo que puede resultar muy costoso en la síntesis de nanoestructuras de materiales nobles.

Por su parte, el enfoque Bottom-Up reúne una gran variedad de técnicas, tales como: método sol-gel, reducción química en disolución acuosa, síntesis por reducción electroquímica, electrodeposición, entre otras.

3.2.2. Método Sol-Gel

El método sol-gel se utiliza para la síntesis de nanoestructuras metálicas [14,15], cerámicas [16,17], o de tipo core-shell [18], a partir de sales metálicas inorgánicas o compuestos metálicos orgánicos como algunos alcóxidos ($M(OR)_x$), dispersos en un medio acuoso o no acuoso (éteres, alcoholes, cetonas, aldehídos) [19]. El procedimiento se lleva a cabo en dos etapas, las cuales están ilustradas en la Figura 3.3 [11]:

1. Obtención de una solución estable de las partículas del precursor en dispersión coloidal (sol). Las partículas pueden mantenerse en suspensión con la ayuda de un surfactante, el cual es una sustancia

CAPÍTULO III

que se dispersa sobre una superficie reduciendo la tensión superficial o interfacial [20].

2. Formación de una red rígida de partículas interconectadas dentro de la solución (gel). Esto se logra mediante un tratamiento químico para eliminar el surfactante.

A estas dos etapas puede proseguirles un tratamiento térmico a altas temperaturas para la eliminación del disolvente.

Esta técnica permite sintetizar nanopartículas metálicas con dimensiones variadas. Algunos investigadores han obtenido partículas con diámetros de 10 a 20 nm [14,15].

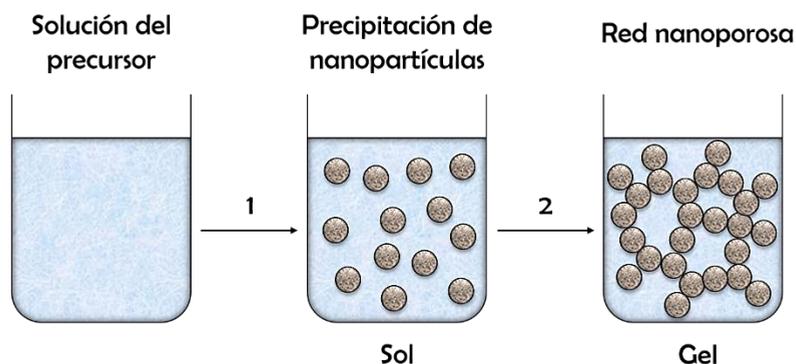


Figura 3.3: Etapas para la obtención de nanomateriales por el método sol-gel.

3.2.3. Reducción química en disolución acuosa

La técnica de reducción química en disolución acuosa permite obtener tamaños de partícula inferiores, en un intervalo de 1 a 20 nm en muchos casos [21–25]. El procedimiento consiste en la reducción de una sal metálica con la ayuda de un agente reductor, de entre los cuales el más común es el borohidruro de sodio ($NaBH_4$) [26]. Se ha encontrado que el proceso puede involucrar 2 o 4 etapas, dependiendo del sistema metálico

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

del que se trate [21,25,27]. Por un lado, la síntesis de nanopartículas de oro es un proceso muy sencillo en el que se puede tener un buen control de los tamaños de partícula. Este procedimiento consta únicamente de 2 etapas, las cuales están representadas en la Figura 3.4, y son las siguientes [21]:

1. Reducción inmediata del precursor en menos de 200 ms y formación de núcleos.
2. Crecimiento de los núcleos debido a coalescencia.

Sin embargo, la etapa de coalescencia puede continuar hasta por más de 24 horas si no existe una forma de detenerla. Por lo que resulta de gran importancia la utilización de agentes estabilizantes que controlen y detengan el crecimiento de las partículas en el momento apropiado.

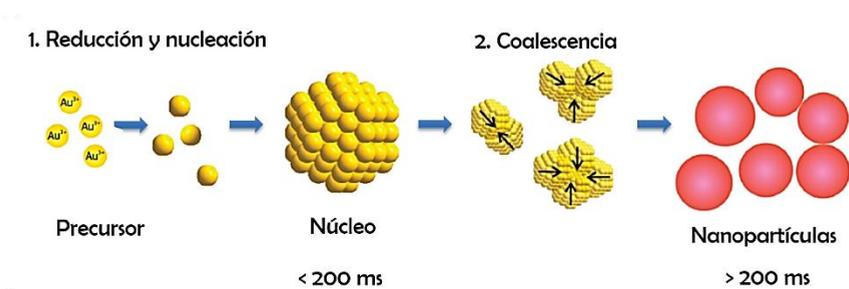


Figura 3.4: Representación esquemática del proceso de formación de nanopartículas de oro [21].

Por otro lado, para otros sistemas metálicos el mecanismo de formación de nanopartículas ocurre en 4 etapas [25,27]:

1. Reducción inmediata de la sal metálica y formación de núcleos.
2. Coalescencia de los núcleos para formar partículas con radios de 2 a 3 nm.

CAPÍTULO III

3. Fase intermedia de estabilización, en la que el tamaño promedio de partícula se mantiene constante (estado metaestable).
4. Segunda coalescencia que da paso a los tamaños finales de partícula.

El esquema de la Figura 3.5 muestra el mecanismo de formación de nanopartículas de Ag descrito por Polte et al. mediante 2 sistemas [25]. El sistema 1 está adaptado de un procedimiento de síntesis propuesto por Van Hyning and Zukoski [28], y se caracteriza, a diferencia del sistema 2, por la ausencia de un agente estabilizante.

La diferencia en los mecanismos de formación de nanopartículas de estos dos sistemas metálicos es la aparición de una fase metaestable en el caso de las nanopartículas de plata. Esta breve etapa de estabilización se atribuye a la acción de las especies BH_4^- , y su desaparición se debe a la culminación de su conversión [25,27].

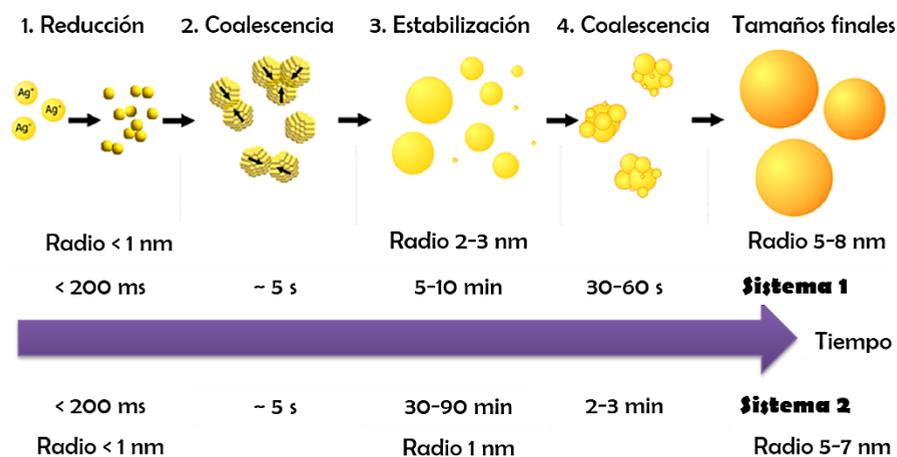
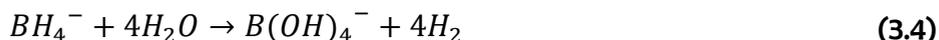
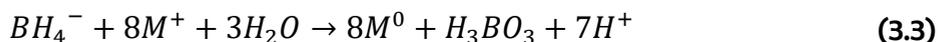


Figura 3.5: Representación esquemática del mecanismo de formación de nanopartículas de plata [25].

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Las reacciones que ocurren en una disolución acuosa que contiene $NaBH_4$ están representadas por las siguientes ecuaciones [27,29]:



Es común utilizar una mayor cantidad del agente reductor con respecto al precursor, de modo que esté asegurada la completa reducción del precursor. Esto conlleva a que, una vez completada la reducción del metal, permanezcan iones BH_4^- en la disolución que provocan la fase metaestable del mecanismo. Al completarse su conversión se produce la segunda etapa de coalescencia.

El sistema 2, representado también en la Figura 3.5, describe el mecanismo de la formación de nanopartículas de plata utilizando un polímero, conocido como polivinilpirrolidona (PVP), como agente estabilizante. El uso de este polímero afecta a la duración de cada etapa del mecanismo de crecimiento de las partículas, incrementando la estabilización y, a su vez, permite la obtención de partículas de menor tamaño.

Existen diferentes tipos de estabilización: electrostática, estérica, o una combinación de ambas. Y entre los estabilizantes más utilizados se encuentran los surfactantes, polímeros y ligandos, los cuales están representados en la Figura 3.6.

CAPÍTULO III

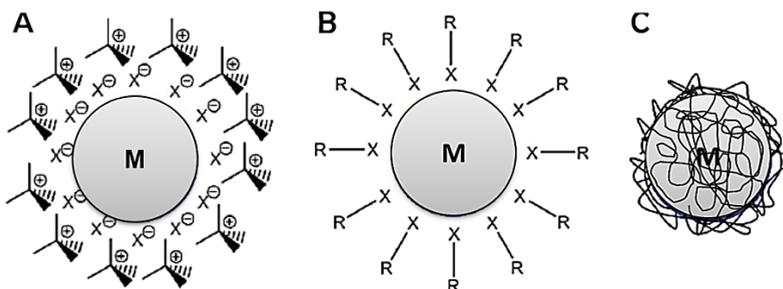


Figura 3.6: Representación esquemática de la estabilización de nanopartículas metálicas utilizando diferentes agentes estabilizantes: A. Surfactante, B. Ligando, C. Polímero [30].

Las sales de haluro de tetra-N-alquilamonio se encuentran entre los surfactantes más comunes. Estos agentes actúan mediante una combinación de efectos estéricos y electrostáticos para prevenir la aglomeración de las partículas [31,32]. Como se observa en la Figura 3.6A, las partículas protegidas por un surfactante adsorben aniones en su superficie, los cuales posteriormente se rodean de una capa de cationes, con el objetivo de mantener la neutralidad.

Por su parte, los ligandos son moléculas orgánicas que se adhieren fuertemente a la superficie de las nanopartículas por la acción de un hetero-elemento contenido en su cadena, tal como está representado en la Figura 3.6B. Donde X puede ser azufre, nitrógeno, fósforo, entre otros [30].

El tercer tipo de agente estabilizante se trata de una matriz polimérica que envuelve a las partículas (Figura 3.6C), impidiendo la aglomeración mediante efectos estéricos. La PVP es el polímero más comúnmente utilizado [33]. Su mecanismo de protección se basa en su estructura, la cual está compuesta por un esqueleto polivinil, como se observa en la Figura 3.7, donde n es el número de polimerización.

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

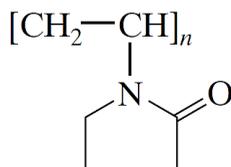


Figura 3.7: Estructura de la polivinilpirrolidona (PVP).

Los electrones no compartidos del nitrógeno y el oxígeno del grupo polar de la PVP ocupan los orbitales disponibles de los iones metálicos para formar una especie compleja [34]. Las interacciones dependen del tamaño de las partículas donde, para partículas grandes, el N es el encargado de coordinar los enlaces covalentes, mientras que en el caso de partículas pequeñas, es el O el que lleva a cabo la coordinación [35–37]. Posteriormente, el agente reductor reacciona con estos compuestos, reduciendo los iones metálicos y formando partículas protegidas por las cadenas de PVP.

Esta técnica permite la síntesis de nanopartículas con tamaños que pueden resultar óptimos para diversas aplicaciones.

3.2.4. Síntesis electroquímica

Otro método eficaz para sintetizar nanopartículas metálicas es la reducción electroquímica, donde el agente estabilizante también juega un papel importante [38,39]. Este proceso consiste en la reducción de iones metálicos en disolución mediante la aplicación de electricidad en una celda electroquímica. Las ventajas de este método sobre la síntesis química son la alta pureza de las partículas sintetizadas y la posibilidad de controlar los tamaños de partícula a través del ajuste de la densidad de corriente o del potencial aplicados [38]. Sin embargo, a diferencia de la

CAPÍTULO III

síntesis por reducción química, éste no es un método que se utilice para producir grandes cantidades de partículas [39].

De acuerdo con Rodríguez-Sánchez et al. [38], durante el proceso de electrosíntesis existe una competencia entre dos procesos diferentes en presencia de un agente estabilizante (Figura 3.8):

1. La reducción de los iones en las inmediaciones del cátodo para formar partículas estabilizadas del metal.
2. Deposición del metal en la superficie del cátodo.

El agente estabilizante permite que la reducción se lleve a cabo en el complejo que forma con los iones metálicos, promoviendo la formación de nanopartículas estabilizadas y evitando la deposición en la superficie del cátodo. Con este método ha sido posible sintetizar nanopartículas con diámetros de 1-20 nm aproximadamente [38–41].

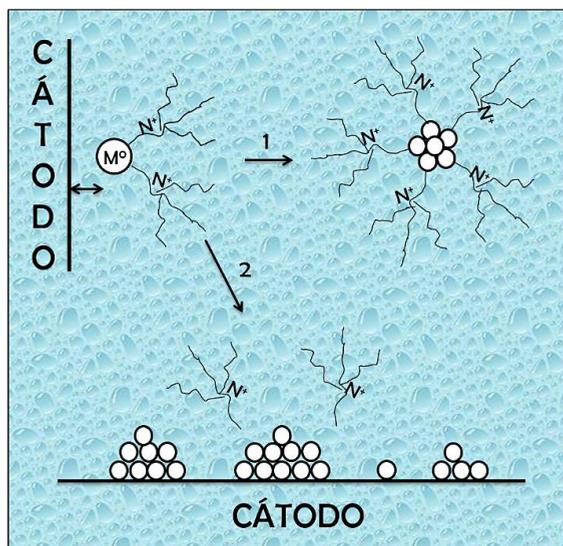


Figura 3.8: Esquema de la competencia entre la formación de las nanopartículas metálicas (1) y la deposición del metal (2) [38].

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

3.2.5. Electrodeposición

Al contrario de la técnica anterior, es posible sintetizar nanopartículas adheridas a la superficie del cátodo siguiendo el mismo principio, pero en ausencia de un agente estabilizante, promoviendo la deposición sobre el cátodo (electrodeposición). Sin embargo, es necesario controlar el crecimiento del metal sobre la superficie para evitar la formación de otros tipos de estructuras [42]. Este proceso está ilustrado en la Figura 3.9 [11].

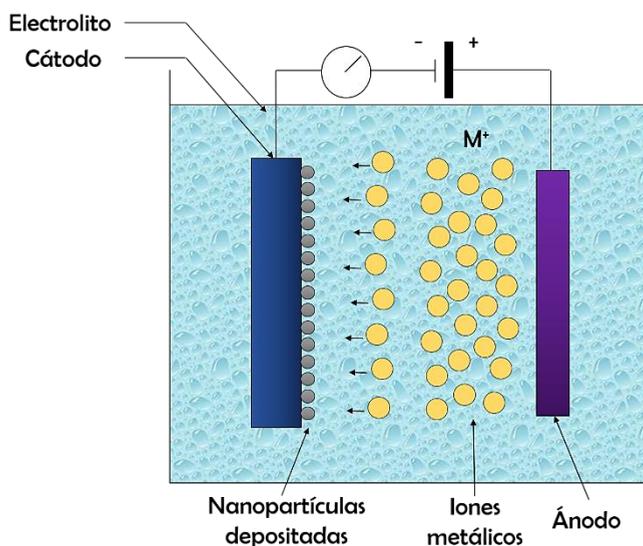


Figura 3.9: Esquema del proceso de electrodeposición de nanoestructuras.

Se han sintetizado nanopartículas metálicas a partir de este método utilizando técnicas como: electrodeposición galvanostática [43,44], electrodeposición potencioestática [45,46], y electrodeposición por pulsos [47,48].

La electrodeposición por pulsos es una técnica que permite un buen control del crecimiento de las partículas [11]. Este proceso ocurre en dos etapas [47]:

CAPÍTULO III

1. Formación de una gran cantidad de núcleos.
2. Crecimiento controlado de los núcleos.

El tamaño y cantidad de núcleos se puede controlar con el sobrepotencial aplicado (η) [49]:

$$r = \frac{2\sigma V_c}{ze_0|\eta|} \quad (3.5)$$

donde r es el radio crítico de nucleación, σ la energía superficial específica, V_c el volumen atómico en el cristal y z la cantidad de cargas e_0 . De acuerdo con esta expresión, cuanto mayor sea el sobrepotencial aplicado menor será el tamaño de los núcleos. Al aplicar un sobrepotencial elevado se obtiene una alta densidad de corriente que provoca una rápida formación de núcleos. Esta gran velocidad de deposición solo puede mantenerse por unos cuantos milisegundos (t_{on}), dado que la concentración de iones metálicos en la superficie del cátodo se reduce drásticamente y, por lo tanto, el proceso continúa por la vía de difusión. Por esta razón se utiliza un tiempo de reposo (t_{off}) en el que los iones metálicos migran desde el electrolito hacia la superficie del cátodo para compensar la pérdida de iones que ocurre en t_{on} . Sin embargo, durante t_{off} ocurre un crecimiento de las partículas debido al proceso de maduración de Ostwald, por lo que es importante controlar su duración, tomando en cuenta también que al incrementar la relación t_{on}/t_{off} puede producirse la superposición de zonas de difusión y la reducción de gradientes de concentración, lo que puede conducir a la formación de partículas con morfología dendrítica y/o fractal. Además, se ha encontrado que, para la misma carga aplicada, se pueden obtener tamaños menores de partícula utilizando una mayor concentración del precursor en el electrolito y

aplicando una menor cantidad de pulsos con mayores densidades de corriente [47].

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la naturaleza del sustrato. Teóricamente, la deposición de un metal sobre un sustrato ocurre directamente si ambos tienen la misma estructura de red, así como tamaños atómicos y energías reticulares similares, formando una capa fina de uno sobre el otro debido a un crecimiento epitaxial [50,51].

Esta técnica es de gran utilidad para aplicaciones que requieran nanopartículas con una buena adherencia sobre el sustrato.

3.3. Nucleación y crecimiento

La síntesis de nanopartículas metálicas bajo el enfoque Top-Down sigue una serie de etapas que comienzan con la formación de átomos metálicos a partir de la reducción de los iones precursores. Estos átomos forman núcleos que posteriormente crecen hasta alcanzar su tamaño final.

En la síntesis química, la formación de nanopartículas involucra la precipitación de una nueva fase sólida a partir de un precursor en solución. Para que esto ocurra, la solución debe estar sobresaturada [18,52]. Esto se puede lograr al disolver el precursor a altas temperaturas y posteriormente enfriarlo, o mediante la adición de reactivos que promuevan la sobresaturación de la solución durante la reacción [53,54]. El primer paso para la formación de nanopartículas es la nucleación. Esto ocurre debido a la inestabilidad producida por la sobresaturación de la solución. El cambio en la energía libre de Gibbs de la nucleación ($\Delta G_{\text{nucleación}}$) es la suma de la energía libre relacionada con la formación de

CAPÍTULO III

un nuevo volumen ($\Delta G_{\text{volumen}}$) y de la energía libre debida a la nueva superficie creada ($\Delta G_{\text{superficie}}$) [18,52]:

$$\Delta G_{\text{nucleación}} = \Delta G_{\text{volumen}} + \Delta G_{\text{superficie}} \quad (3.6)$$

Lo cual, para una partícula esférica, se puede escribir de la siguiente manera:

$$\Delta G_{\text{nucleación}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (3.7)$$

donde ΔG_v es la energía libre del cristal volumétrico, r el radio del núcleo y γ es la energía superficial.

La energía libre del cristal volumétrico está definida por:

$$\Delta G_v = -\frac{k_B T \ln(S)}{V} \quad (3.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzman, S hace referencia a la sobresaturación de la solución, y V es el volumen molar.

Los núcleos que posean un tamaño superior al tamaño crítico disminuirán su energía libre para formar núcleos estables que, posteriormente, crecerán para formar las nanopartículas. El radio del tamaño crítico (r^*) se obtiene al alcanzar el valor máximo de la energía libre (Figura 3.10), que corresponde a $\frac{d\Delta G_{\text{nucleación}}}{dr} = 0$, por lo que queda:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad (3.9)$$

El tamaño crítico depende del índice de saturación, de modo que, para mayores valores de S , menor será r^* . Para un determinado S , las

partículas con radios mayores a r^* continuarán su crecimiento, mientras que las partículas con un radio menor a r^* se redisolverán en la solución.

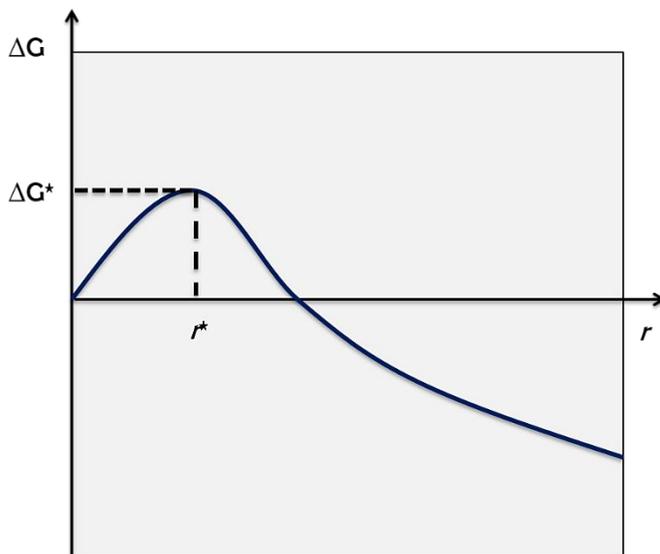


Figura 3.10: Energía libre de nucleación en función del radio del núcleo.

Por otro lado, en la deposición electroquímica la nucleación se lleva a cabo sobre la superficie de un sustrato. Por lo tanto, el núcleo puede tratarse como una semiesfera. En tal caso, la energía libre de nucleación se puede escribir como:

$$\Delta G_{nucl} = \frac{2}{3} \pi r^3 \left(\frac{\Delta G_{ss}}{V_m} \right) + 2\pi r^2 \gamma \quad (3.10)$$

donde ΔG_{ss} es la energía libre molar de sobresaturación y V_m el volumen de un mol del metal. El valor de r^* queda definido de la misma manera por la ecuación (3.9).

El sobrepotencial aplicado (η) se relaciona con ΔG_v mediante la ecuación [55]:

CAPÍTULO III

$$\Delta G_v = \frac{zF|\eta|}{V} \quad (3.11)$$

donde z es el número de electrones que intervienen en la reacción, y F es la constante de Faraday. De esta manera, al sustituir ΔG_v de la ecuación (3.9) por su equivalente de la ecuación (3.11), es posible determinar r^* en función del sobrepotencial:

$$r^* = -\frac{2V\gamma}{zF|\eta|} \quad (3.12)$$

La nucleación se detiene en cuanto la concentración alcanza su nivel crítico. Posteriormente, las partículas continúan su crecimiento por adición atómica hasta alcanzar la concentración de equilibrio de las especies, a una velocidad que depende del tamaño de los núcleos [18]. Aunque puede presentarse también una segunda etapa de crecimiento debido a la coalescencia entre partículas ya formadas y núcleos inestables, que ocurre a una velocidad mayor que la primera etapa [52]. La distribución final de tamaños depende de la duración de ambos procesos, nucleación y crecimiento. Es posible obtener una distribución mono-dispersa si estas etapas se detienen rápidamente [18].

Como se mencionó anteriormente, es importante utilizar un medio de estabilización, debido a que las nanopartículas son demasiado pequeñas y, por lo tanto, termodinámicamente inestables.

3.4. Propiedades y aplicaciones

Como consecuencia de la reducción de las dimensiones de un material a la escala nanométrica, se observan algunas propiedades que difieren a las del mismo material en la escala macroscópica. En 1857, Faraday reportó la

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

síntesis de nanopartículas de oro con un comportamiento óptico interesante [7]. En sus estudios encontró que la variación de los tamaños de las partículas tenía como consecuencia una variedad de colores entre un rojo rubí y un color amatista. Aunque esta propiedad ya había sido explotada en la fabricación de vidrio y cerámica [56,57]. Un claro ejemplo es la famosa copa de Licurgo fabricada por los romanos en el siglo IV, que se encuentra en el Museo Británico de Londres [58], cuyos llamativos colores se deben a la presencia de nanopartículas de oro y plata. Esta propiedad que presentan algunos metales nobles como el cobre, el oro y la plata, se debe al llamado plasmón de resonancia, el cual se presenta debido al movimiento coherente de los electrones de la banda de conducción provocado por su interacción con un campo electromagnético [52,59]. Este fenómeno fue descrito por Mie en 1908 [60]. El campo eléctrico provocado por la luz incidente causa la polarización de los electrones con respecto al núcleo de la nanopartícula, provocando una diferencia de carga en la superficie y, a la vez, la oscilación dipolar de los electrones (Figura 3.11). El color característico que se observa para cada metal mencionado se debe a la fuerte absorción que se produce en las nanopartículas cuando la frecuencia del campo electromagnético se vuelve resonante con el movimiento de los electrones [52].

CAPÍTULO III

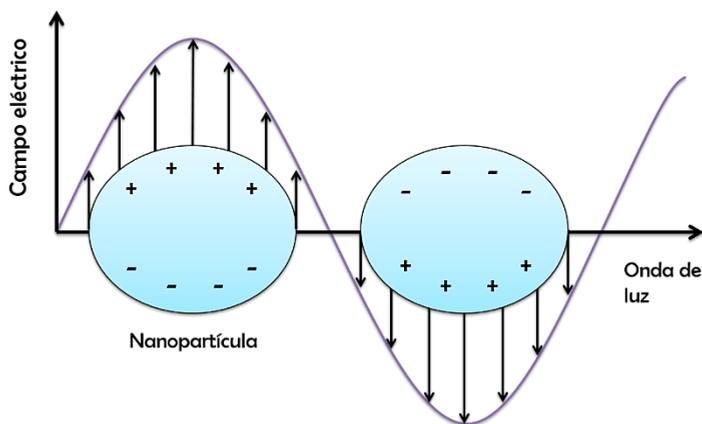


Figura 3.11: Representación del plasmón de resonancia en la superficie de nanopartículas.

El tamaño y morfología de las nanopartículas, así como su constante dieléctrica y la del medio circundante, influyen directamente en la frecuencia y amplitud del plasmón [52]. La Figura 3.12 muestra los plasmones característicos de nanopartículas de oro (Figura 3.12A), plata (Figura 3.12B) y cobre (Figura 3.12C).

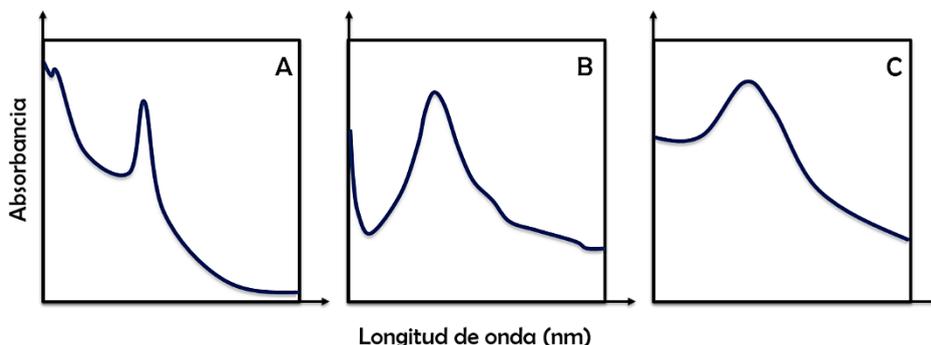


Figura 3.12: Reproducción de espectros de absorción de nanopartículas de Au (A) [61], Ag (B) [62] y Cu (C) [63] mostrando sus típicos plasmones de resonancia (ver escalas reales en las referencias).

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Por su parte, otros metales de transición presentan solo una ligera banda de absorción en la región ultravioleta [64–66]. La diferencia radica en la mayor libertad de movimiento de los electrones de la banda de conducción de los metales nobles, que los provee de una mayor capacidad de polarización, provocando que su plasmón aparezca a menores frecuencias [67]. Esta propiedad de algunas nanopartículas ha sido de gran utilidad en aplicaciones biomédicas. El oro en esta escala, por ejemplo, tiene la capacidad de convertir la luz que absorbe en calor localizado; lo que resulta potencialmente aplicable en el diagnóstico y terapia del cáncer [68].

De igual manera, el comportamiento magnético de algunos materiales resulta de gran utilidad en aplicaciones biomédicas. La capacidad para manipular estos materiales en la escala nanométrica mediante campos magnéticos débiles permite su utilización en aplicaciones como el etiquetado y separación de ciertas entidades biológicas de su medio para su posterior análisis, así como la administración de medicamentos a determinadas zonas del cuerpo, el catabolismo de tumores mediante hipertermia inducida, la optimización en la obtención de imágenes por resonancia magnética, entre otras aplicaciones [69]. Esta propiedad, como muchas otras, tiene una fuerte dependencia del tamaño de las nanopartículas [70].

Por otro lado, metales de transición como el platino y el paladio, se conocen por su buen comportamiento catalítico. Al encontrarse en la escala nanométrica, el porcentaje de átomos superficiales del material con respecto al volumen de la nanopartícula es mayor y, al ser estos átomos muy activos, las propiedades catalíticas del material se intensifican [8–10]. Esto se ha observado en una gran variedad de reacciones como en procesos de oxidación [71,72], hidrogenación [73,74], transferencia de

CAPÍTULO III

electrones [75,76], reacciones de acoplamiento [77,78], de celdas de combustible [79,80], entre otras.

Sin embargo, el comportamiento catalítico del material no sólo depende de su transición a la escala nanométrica. Existe una dependencia con respecto a la morfología y al tamaño específico de la nanopartícula [10]. En su trabajo, Narayanan y El-Sayed describen el comportamiento catalítico de nanopartículas de platino con tamaños similares y diferentes morfologías: tetraédrica, cúbica y esférica [10]. Es interesante notar que, debido a que en la morfología tetraédrica la mayor cantidad de átomos se localizan en los bordes y esquinas de la partícula, su actividad catalítica es superior. No obstante, este mismo hecho resulta en una menor estabilidad que conduce a cambios en la morfología de la partícula durante el proceso de catálisis, que tiende a una morfología final similar a la esférica. Este cambio también se observa en las nanopartículas cúbicas y su actividad catalítica es la menor de los tres casos. En la Figura 3.13 están representados los cambios en morfología (3.13A) y energía de activación (3.13B) respecto al tiempo de la reacción.

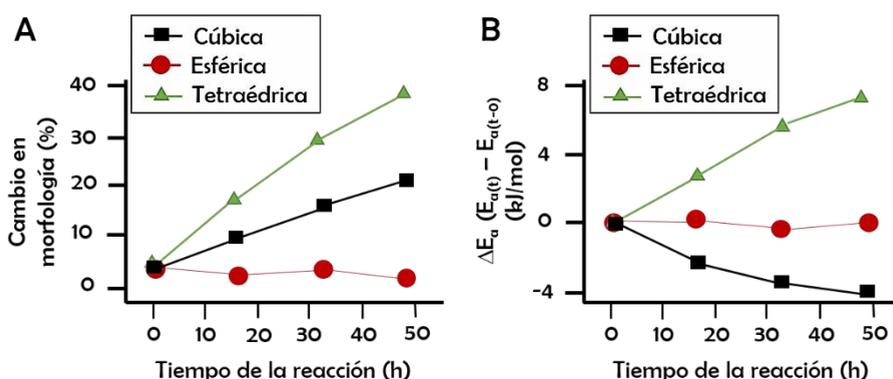


Figura 3.13: Representación del cambio en la morfología (A) y en la energía de activación (B) de nanopartículas de platino con diferentes morfologías respecto al tiempo de reacción [10].

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Por su parte, y como concluyen estos investigadores, las nanopartículas con morfología esférica presentan una buena actividad catalítica y la mejor estabilidad. Sin embargo, la estabilidad depende también del material de las nanopartículas y del proceso al cual se apliquen. Para nanopartículas esféricas de paladio, aplicadas en la catálisis de la reacción de acoplamiento de Suzuki, se observó un aumento del tamaño de las nanopartículas, atribuido a la maduración de Ostwald [10]. Por lo tanto, es importante estudiar la estabilidad de las nanopartículas para cada reacción, de modo que no se presenten cambios considerables en su actividad catalítica.

3.5. Referencias

- [1] J.A. Blackman, C. Binns, Introduction, chapter 1 in: Handbook of metal physics. Ed. Prastanta Misra, Elsevier B.V. (2009) Houston, TX.
- [2] N. Taniguchi, Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, 1974, [Japan Society of Precision Engineering], [Tokyo], 1974.
<http://www.worldcat.org/title/proceedings-of-the-international-conference-on-production-engineering-tokyo-1974/oclc/4192092>
(accessed June 20, 2018).
- [3] K.E. Drexler, Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Anchor Books (1986) New York, New York, n.d.
http://e-drexler.com/d/06/00/EOC/EOC_Table_of_Contents.html
(accessed June 20, 2018).
- [4] R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom, Eng. Sci. Mag.

CAPÍTULO III

- XXIII (1960) 22–36. doi:10.1016/j.copbio.2018.01.029.
- [5] B.N. Taylor, A. Thompson, *The International System of Units*, Nist Spec. Publ. 330 (2008) National Institute of Standards and Technology, Ga. doi:10.1007/BF01449764.
- [6] M.F. Ashby, P.J. Ferreira, D.L. Schodek, *Nanomaterials: Classes and Fundamentals*, chapter 6 in: *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Ed. Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd. (2009) US. doi:10.1016/B978-0-7506-8149-0.00008-8.
- [7] M. Faraday, *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, *Philos. Trans. R. Soc. London*. 147 (1857) 145–181. doi:10.1098/rstl.1857.0011.
- [8] E. Roduner, *Size matters: why nanomaterials are different*, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592. doi:10.1039/b502142c.
- [9] M.A. El-Sayed, *Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes*, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 257–264.
- [10] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability*, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 12663–12676.
- [11] M.F. Ashby, P.J. Ferreira, D.L. Schodek, *Nanomaterials: Synthesis and Characterization*, chapter 8 in: *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Ed. Butterworth-Heinemann Elsevier Ltd. (2009) US. doi:10.1016/B978-0-7506-8149-0.00010-6.
- [12] H.J. Fecht, *Nanostructured Materials and Composites Prepared by Solid State Processing*, chapter 3 in: *Nanostructured Materials:*

- Processing, Properties and Potential Applications. Ed. C.C. Koch, Noyes Publications (2002) US.
- [13] G.B. Schaffer, P.G. McCormick, Reduction of metal oxides by mechanical alloying, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 45–46. doi:10.1063/1.101750.
- [14] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer, L. Vasanelli, Sol – Gel Synthesis and Characterization of Ag and Au Nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ Thin Films, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2385–2393. doi:10.1111/j.1151-2916.2000.tb01566.x.
- [15] K. V. Arun Kumar, J. John, T.R. Sooraj, S.A. Raj, N. V. Unnikrishnan, N.B. Selvaraj, Surface plasmon response of silver nanoparticles doped silica synthesised via sol-gel route, *Appl. Surf. Sci.* 472 (2019) 40–45. doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.178.
- [16] R.S. Dubey, Temperature-dependent phase transformation of TiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method, *Mater. Lett.* 215 (2018) 312–317. doi:10.1016/j.matlet.2017.12.120.
- [17] M. Zare, B. Niroumand, A. Maleki, A.R. Allafchian, Sol-gel synthesis of amorphous SiOC nanoparticles from BS290 silicone precursor, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12898–12903. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.186.
- [18] C.H. Yu, K. Tam, E.S.C. Tsang, Chemical Methods for Preparation of Nanoparticles in Solution, chapter 5 in: *Handbook of metal physics*. Ed. Prastanta Misra, Elsevier B.V. (2009) Houston, TX.
- [19] M. Niederberger, Nonaqueous Sol – Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 793–800. doi:10.1021/ar600035e.

CAPÍTULO III

- [20] G.M. Chow, L.K. Kurihara, *Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Powders and Films*, chapter 1 in: *Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications*. Ed. C.C. Koch, Noyes Publications (2002) US.
- [21] J. Polte, R. Erler, A.F. Thünemann, S. Sokolov, T.T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, *Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution*, *ACS Nano*. 4 (2010) 1076–1082.
- [22] J.N. Solanki, Z.V.P. Murthy, *Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: A topical review*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 12311–12323. doi:10.1021/ie201649x.
- [23] S. Guo, E. Wang, *Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors*, *Nano Today*. 6 (2011) 240–264. doi:10.1016/j.nantod.2011.04.007.
- [24] W. Niu, G. Xu, *Crystallographic control of noble metal nanocrystals*, *Nano Today*. 6 (2011) 265–285. doi:10.1016/j.nantod.2011.04.006.
- [25] J. Polte, X. Tuaeov, M. Wuithschick, A. Fischer, A.F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, F. Emmerling, *Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles*, *ACS Nano*. 6 (2012) 5791–5802. doi:10.1021/nn301724z.
- [26] J. Park, J. Joo, G.K. Soon, Y. Jang, T. Hyeon, *Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 4630–4660. doi:10.1002/anie.200603148.
- [27] M. Wuithschick, B. Paul, R. Bienert, A. Sarfraz, U. Vainio, M. Sztucki, R. Kraehnert, P. Strasser, K. Rademann, F. Emmerling, J. Polte, *Size-*

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

- controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles based on mechanistic understanding, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4679–4689. doi:10.1021/cm401851g.
- [28] D.L. Van Hying, C.F. Zukoski, Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles, *Langmuir*. 14 (1998) 7034–7046. doi:10.1021/la980325h.
- [29] J. Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride, *Hydrometallurgy*. 45 (1997) 305–322. doi:10.1016/S0304-386X(96)00086-2.
- [30] B.J. Cookson, The preparation of palladium nanoparticles, *Platin. Met. Rev.* 56 (2012) 83–98.
- [31] D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzues, Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 7852–7872. doi:10.1002/anie.200500766.
- [32] D. Astruc, Palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous carbon-carbon coupling precatalysts: A unifying view, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1884–1894. doi:10.1021/ic062183h.
- [33] L.S. Ott, B.J. Hornstein, R.G. Finke, A Test of the Transition-Metal Nanocluster Formation and Stabilization Ability of the Most Common Polymeric Stabilizer, Poly(vinylpyrrolidone), as Well as Four Other Polymeric Protectants †, *Langmuir*. 22 (2006) 9357–9367.
- [34] Z. Zhang, B. Zhao, L. Hu, PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes, *J. Solid State Chem.* 121 (1996) 105–110.

CAPÍTULO III

- [35] I.A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan, The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3095–3106. doi:10.1039/c9na00186g.
- [36] Y.J. Song, M. Wang, X.Y. Zhang, J.Y. Wu, T. Zhang, Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of highyield silver nanospheres and nanowires, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–8. doi:10.1186/1556-276X-9-17.
- [37] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 17883–17905. doi:10.1039/c5dt02964c.
- [38] L. Rodríguez-Sánchez, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 9683–9688. doi:10.1021/jp001761r.
- [39] B. Yin, H. Ma, S. Wang, S. Chen, Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(N-vinylpyrrolidone), *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 8898–8904. doi:10.1021/jp0349031.
- [40] W. Pan, X. Zhang, H. Ma, J. Zhang, Electrochemical synthesis, voltammetric behavior, and electrocatalytic activity of Pd nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 2456–2461. doi:10.1021/jp710092z.
- [41] P.M. Uberman, L.A. Pérez, G.I. Lacconi, S.E. Martín, PVP-stabilized palladium nanoparticles electrochemically obtained as effective catalysts in aqueous medium Suzuki-Miyaura reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 363–364 (2012) 245–253. doi:10.1016/j.molcata.2012.06.016.

- [42] F.C. Walsh, M.E. Herron, Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: Fundamental considerations and electrodeposition of metals, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 24 (1991) 217–225. doi:10.1088/0022-3727/24/2/019.
- [43] H. Nakano, K. Nakahara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima, Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 43–48. doi:10.1023/A:1014219106152.
- [44] Z. Liang Bao, K.L. Kavanagh, Aligned Co nanodiscs by electrodeposition on GaAs, *J. Cryst. Growth.* 287 (2006) 514–517. doi:10.1016/j.jcrysgr.2005.11.077.
- [45] E. Gómez, M. Marín, F. Sanz, E. Vallés, Nano- and micrometric approaches to cobalt electrodeposition on carbon substrates, *J. Electroanal. Chem.* 422 (1997) 139–147. doi:10.1016/S0022-0728(96)04899-1.
- [46] P.Y. Yen, S. Chen, H.L. Tu, H. Wu, S.L. Yau, J.S. Tsay, Epitaxial electrodeposition of cobalt on a Pt(111) electrode covered with a Cu(111) film, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 23802–23808. doi:10.1021/jp2078083.
- [47] F. Pagnanelli, P. Altimari, M. Bellagamba, G. Granata, E. Moscardini, P.G. Schiavi, L. Toro, Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: Influence of the operating parameters on size distribution and morphology, *Electrochim. Acta.* 155 (2015) 228–235. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.112.
- [48] M. V. Rastei, S. Colis, R. Meckenstock, O. Ersen, J.P. Bucher, Pulsed electrodeposition and magnetism of two-dimensional assembly of

CAPÍTULO III

- controlled-size Co particles on Si substrates, *Surf. Sci.* 600 (2006) 2178–2183. doi:10.1016/j.susc.2006.03.007.
- [49] H. Natter, R. Hempelmann, Tailor-made nanomaterials designed by electrochemical methods, *Electrochim. Acta.* 49 (2003) 51–61. doi:10.1016/j.electacta.2003.04.004.
- [50] G.A. Attard, R. Price, Electrochemical investigation of a structure sensitive growth mode: palladium deposition on Pt(100)-hex-R0.7° and Pt(100)-(1×1), *Surf. Sci.* 335 (1995) 63–74. doi:10.1016/0039-6028(95)00415-7.
- [51] G.A. Attard, R. Price, A. Al-Akl, Palladium adsorption on Pt(111): a combined electrochemical and ultra-high vacuum study, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1525–1530. doi:10.1016/0013-4686(94)85130-1.
- [52] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025–1102. doi:10.1021/cr030063a.
- [53] X. Peng, J. Wickham, A.P. Alivisatos, Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: “Focusing” of size distributions, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 5343–5344. doi:10.1021/ja9805425.
- [54] C.B. Murray, C.R. Kagan, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2006) 545–610. doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.545.
- [55] W. Plieth, Nucleation and Growth of Metals, chapter 7 in: *Electrochemistry for Materials Science*. Elsevier 1st Edition (2008)

Hungary.

- [56] F. Gonella, P. Mazzoldi, Metal nanocluster composite glasses, in Handbook of Nanosstructured Materials and Nanotechnology. Ed. H.S. Nalwa, Academic Press, vol. 4 (2008) San Diego, CA. doi:10.1016/b978-012513760-7/50044-7.
- [57] S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, A. Giulivi, F. D'Acapito, G. Battaglin, Copper in glazes of renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment, J. Appl. Phys. 93 (2003) 10058–10063. doi:10.1063/1.1571965.
- [58] <http://thebritishmuseum.ac.uk/science/lycurguscup/sr-lycurgus-p3.html>. British Museum (2005).
- [59] A. Moores, F. Goettmann, The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications, New J. Chem. 30 (2006) 1121–1132. doi:10.1039/b604038c.
- [60] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Ann. Der Physic. 330 (1908) 377–445. doi:10.1002/andp.19083300302.
- [61] V. Amendola, M. Meneghetti, Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 4277–4285. doi:10.1021/jp8082425.
- [62] A. Tashdjian, M.G. Sánchez-Loredo, G.A. González, Preparation of silver nanoparticles-based sensors for the electrochemical detection of thiourea in leaching solutions of waste electrical and electronic equipment, Electroanal. 25 (2013) 2124–2129. doi:10.1002/elan.201300242.
- [63] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir, Synthesis and characterization

CAPÍTULO III

- of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition, *Polyhedron*. 27 (2008) 3514–3518. doi:10.1016/j.poly.2008.08.020.
- [64] S. Link, M.A. El-Sayed, Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals, (2000) 409–453. doi:10.1080/01442350050034180.
- [65] S. Link, M.A. El-Sayed, Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 331–366. doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103759.
- [66] J.A. Creighton, D.G. Eadon, Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (1991) 3881–3891. doi:10.1039/FT9918703881.
- [67] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College (1976) Philadelphia PA.
- [68] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nano Today*. 2 (2007) 19–29. doi:10.1016/S1748-0132(07)70016-6.
- [69] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) R167–R181. doi:10.1007/978-0-387-85600-1_20.
- [70] A.K. Singh, *Physicochemical, Electronic, and Mechanical Properties of Nanoparticles*, chapter 3 in: *Engineered Nanoparticles: Structure, Properties and Mechanisms of Toxicity*, Academic Press Elsevier. US (2016). doi:10.1016/b978-0-12-801406-6.00003-0.
- [71] M. Spiro, D.M. de Jesus, Nanoparticle catalysis in microemulsions: oxidation of *ayv*-dimethyl-*p*-phenylenediamine by cobalt (iii) pentaammine chloride catalyzed by colloidal palladium in

- water/aot/n-heptane microemulsions, *Langmuir*. 16 (2000) 2464–2468. doi:10.1021/la990861p.
- [72] F. Launay, A. Roucoux, H. Patin, Ruthenium colloids: A new catalyst for alkane oxidation by tBHP in a biphasic water-organic phase system, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 1353–1356. doi:10.1016/S0040-4039(97)10834-6.
- [73] J.W. Yoo, D.J. Hathcock, M.A. El-Sayed, Propene hydrogenation over truncated octahedral Pt nanoparticles supported on alumina, *J. Catal.* 214 (2003) 1–7. doi:10.1016/S0021-9517(02)00136-7.
- [74] J.W. Yoo, D. Hathcock, M.A. El-Sayed, Characterization of Pt nanoparticles encapsulated in Al₂O₃ and their catalytic efficiency in propene hydrogenation, *J. Phys. Chem. A*. 106 (2002) 2049–2054. doi:10.1021/jp0121318.
- [75] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Effect of Catalytic Activity on the Metallic Nanoparticle Size Distribution: Electron-Transfer Reaction between Fe(CN)₆ and Thiosulfate Ions Catalyzed by PVP - Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. 107 (2003) 12416–12424. doi:10.1021/jp035647v.
- [76] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Effect of Nanocatalysis in Colloidal Solution on the Tetrahedral and Cubic Nanoparticle SHAPE: Electron-Transfer Reaction Catalyzed by Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*. 108 (2004) 5726–5733. doi:10.1021/jp0493780.
- [77] Y. Li, X.M. Hong, D.M. Collard, M.A. El-Sayed, Suzuki cross-coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles in aqueous solution, *Org. Lett.* 2 (2000) 2385–2388. doi:10.1021/ol0061687.
- [78] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Effect of catalysis on the stability of

CAPÍTULO III

- metallic nanoparticles: Suzuki reaction catalyzed by PVP-palladium nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 8340–8347. doi:10.1021/ja035044x.
- [79] M.L. Anderson, R.M. Stroud, D.R. Rolison, Enhancing the Activity of Fuel-cell Reactions by Designing Three-dimensional Nanostructured Architectures: Catalyst-modified Carbon - Silica Composite Aerogels, *Nano Lett.* 2 (2002) 235–240. doi:10.1021/nl015707d.
- [80] J.W. Long, R.M. Stroud, K.E. Swider-Lyons, D.R. Rolison, How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - avoid PtRu bimetallic alloys!, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 9772–9776. doi:10.1021/jp001954e.

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

CAPÍTULO IV

4.1. Fabricación de electrodos porosos de Ni

La fabricación de los electrodos de trabajo se basa en la electrodeposición de una capa porosa de Ni sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304 con una sección transversal de 0.5 cm^2 , tomando como base el trabajo realizado por Marozzi y Chialvo [1].

La selección del material de sustrato se debe a su excelente comportamiento, así como a su resistencia a la corrosión en una gran variedad de entornos. Sin embargo, este material puede presentar problemas de adherencia en la electrodeposición debido a la capa natural de óxido de cromo que se forma en su superficie, por lo que se requiere un tratamiento especial previo a la electrodeposición para mejorar la adherencia [2].

4.1.1. Pretratamiento del sustrato

Con el objetivo de preparar la superficie de acero para la electrodeposición de una capa adherente de Ni se realiza un pretratamiento que consta de cinco pasos.

En primer lugar, se realiza un desbaste húmedo utilizando lijas de carburo de silicio de grados 220, 500 y 1000 para eliminar defectos superficiales o restos de depósitos anteriores (reciclaje del sustrato). Después de cada operación con las diferentes lijas se enjuaga la superficie para eliminar partículas residuales y se gira 90° para eliminar las líneas del desbaste anterior. Enseguida, se pule la superficie con una lija de grado 4000, hasta obtener un acabado espejo. Para este primer procedimiento se utiliza una desbastadora-pulidora de plato giratorio Struers LaboPol-21, que opera a 300 rpm.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Posteriormente, se sumerge la probeta en una disolución de NaOH (25% en peso) a una temperatura de 90 °C durante 1 minuto, con lo que se eliminan los restos de grasa o aceites provenientes de la manipulación del material, ya que estos pueden ocasionar problemas de adherencia.

A continuación, se sumerge la probeta en una disolución de HCl (18% en peso) durante 1 minuto, con el objetivo de eliminar los restos de óxidos presentes en la superficie.

El siguiente paso consta de un tratamiento anódico en una disolución de H_2SO_4 (70% en peso) aplicando una densidad de corriente constante de $108 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 3 minutos, con lo que se incrementa la adherencia del sustrato para el tratamiento posterior. Para este procedimiento se utiliza una celda electroquímica con una configuración de 3 electrodos como se muestra en la Figura 4.1, colocando el electrodo de trabajo en una posición vertical hacia abajo, y utilizando un electrodo comercial de platino como contra-electrodo y un electrodo de Ag/AgCl (con KCl 3M como electrolito) como electrodo de referencia.

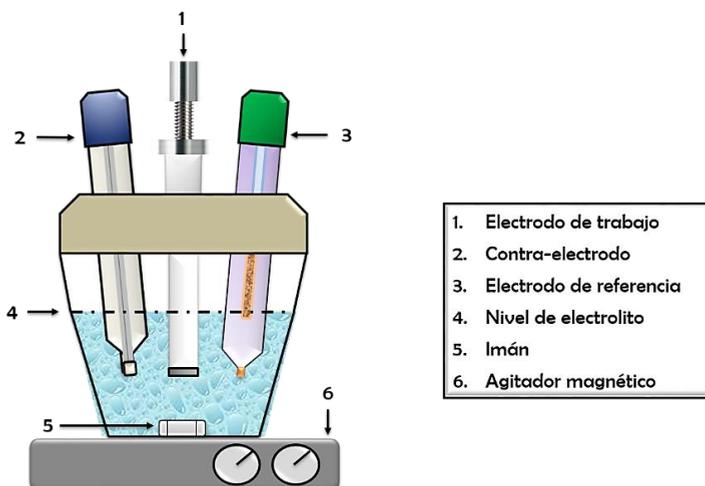


Figura 4.1: Esquema de la configuración de la celda electroquímica empleada en el pretratamiento de la superficie del sustrato.

CAPÍTULO IV

Para terminar, se realiza un tratamiento catódico en una disolución conocida como “Níquel de Woods”, compuesta por NiCl_2 ($240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) y HCl ($125 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), aplicando una densidad de corriente constante de $-27 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 5 minutos. Con este procedimiento se obtiene una fina capa de Ni que sirve como base para la electrodeposición de las capas finales. Todos los procedimientos electroquímicos se realizan con un potencióstato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

Para evitar la contaminación de las disoluciones utilizadas en el pretratamiento, la probeta se enjuaga al término de cada uno de los pasos, y el cambio entre cada uno de ellos se realiza lo más rápido posible evitando el contacto con el aire para prevenir la formación de óxido en la superficie.

4.1.2. Electrodeposición de Ni

El presente trabajo se enfoca en el desarrollo de electrocatalizadores de Ni modificados con nanopartículas metálicas. Para ello se considera una superficie porosa obtenida mediante electrodeposición en modo galvanostático bajo condiciones de producción de hidrógeno, de modo que las burbujas liberadas en la superficie funcionen como una plantilla dinámica para la electrodeposición de las capas de Ni (Figura 4.2). De esta manera es posible obtener una superficie con una elevada área superficial, lo que mejora la actividad catalítica del electrodo [3].

La generación de burbujas ocurre en tres etapas: nucleación, crecimiento y separación. Estas etapas se presentan en diferentes momentos de la electrodeposición en toda la superficie, lo que produce poros de distintos tamaños que dependen de la etapa en la que se encuentre cada burbuja.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

La electrodeposición se lleva a cabo en una disolución compuesta por NiCl_2 y NH_4Cl . De acuerdo con Marozzi y Chialvo [1], la presencia de los iones amonio en disoluciones ácidas mejora las propiedades de los depósitos resultantes. La celda electroquímica utilizada para la electrodeposición tiene una configuración vertical hacia arriba para facilitar la liberación de las burbujas (Figura 4.3), y se utilizan los mismos electrodos que en el pretratamiento.

El principal inconveniente de este método de electrodeposición es que la formación aleatoria de las burbujas no permite que exista un control sobre la porosidad final. Sin embargo, es posible estandarizar ciertos parámetros como la concentración del electrolito, la densidad de corriente aplicada, el tiempo de electrodeposición y el material del sustrato, de modo que se obtenga una determinada estructura porosa con la mayor reproducibilidad posible.

En estudios anteriores se han establecido las condiciones que se toman como base para el desarrollo de los electrocatalizadores que se pretenden modificar con nanopartículas [4–6], las cuales se listan en la Tabla 4.1.

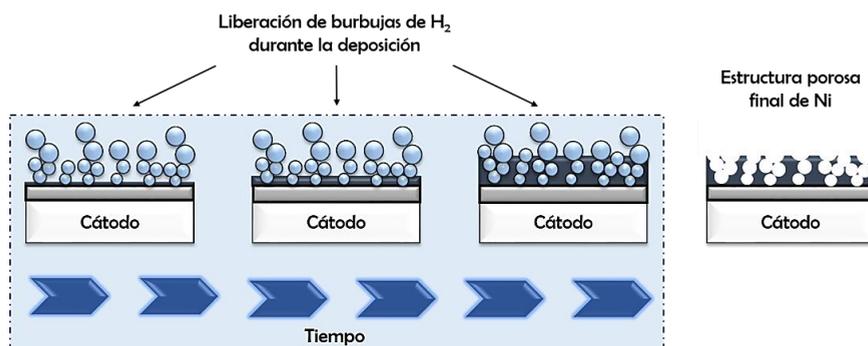


Figura 4.2: Esquema del proceso de electrodeposición de la capa porosa de Ni utilizando las burbujas de H_2 como plantilla dinámica.

CAPÍTULO IV

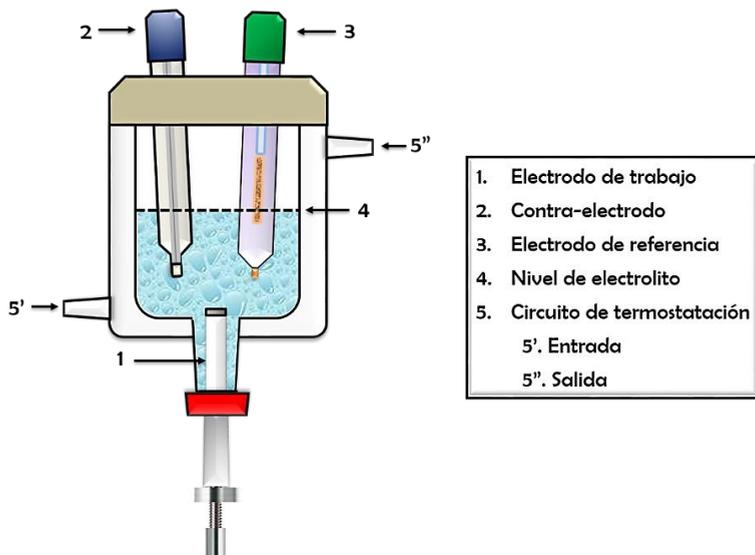


Figura 4.3: Esquema de la configuración de la celda electroquímica empleada para la electrodeposición final de Ni.

Tabla 4.1.: Composición del electrolito y condiciones de operación para la electrodeposición de Ni.

Composición del electrolito	
NiCl ₂ (6H ₂ O) (g·L ⁻¹)	48
NH ₄ Cl (g·L ⁻¹)	170
Condiciones de operación	
Temperatura	TA
Densidad de corriente (A·cm ⁻²)	-1
Tiempo (min)	60
pH	4.5

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.2. Modificación de electrodos con nanopartículas de Ag y Pd

4.1.1. Síntesis de nanopartículas de Ag y Pd

El proceso de fabricación de las nanopartículas está basado en la síntesis de nanopartículas de Ag desarrollada por Tashdjian y colaboradores [7], utilizando NaBH_4 como agente reductor a partir de una sal metálica (AgNO_3 para nanopartículas de Ag y Na_2PdCl_4 para nanopartículas de Pd). En la tabla 4.2 se listan los reactivos utilizados en la síntesis, así como su composición y función.

Tabla 4.2: Función y composición de reactivos empleados en la síntesis de las nanopartículas.

Reactivo	Composición	Función
AgNO_3	0.1 M	Precursor de nanopartículas de Ag
Na_2PdCl_4	0.05 M	Precursor de nanopartículas de Pd
NaBH_4	0.01 M (reducción de Ag) 0.0125 M (reducción de Pd)	Agente reductor
Polivinilpirrolidona (PVP)	20 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Agente estabilizante
NaOH	0.1 M	Minimizar hidrólisis del agente reductor
NaCl	1 M	Facilitar la disolución del Na_2PdCl_4

CAPÍTULO IV

La diferencia en las concentraciones para los dos tipos de nanopartículas proviene de experimentación previa, debido a que bajo las mismas condiciones no se obtienen los mismos resultados con respecto a estabilidad.

La disolución de los precursores se prepara disolviendo la sal metálica que corresponda en 10 mL de agua destilada conteniendo al agente estabilizante. Del mismo modo, el agente reductor se disuelve en 10 mL de agua destilada con el agente estabilizante, añadiendo el NaOH para minimizar la hidrólisis del NaBH_4 .

Posteriormente, la disolución del precursor se somete a sonicación mientras se añade rápidamente el agente reductor, tal como se muestra en el esquema de la Figura 4.4 para las nanopartículas de Pd. Se observa un cambio en la coloración de la disolución que indica la formación de las nanopartículas, esto ocurre de la misma manera en la síntesis de las nanopartículas de Ag. La sonicación se mantiene aproximadamente 2 minutos para facilitar la dispersión de las nanopartículas.

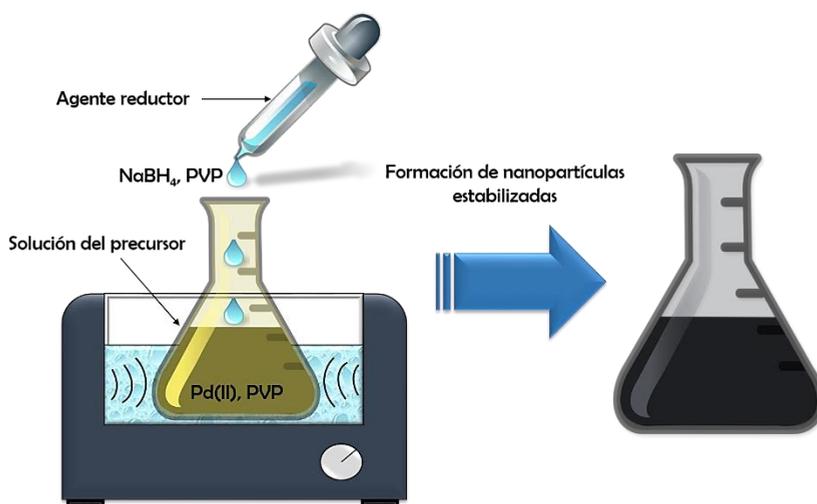


Figura 4.4: Esquemización del proceso de síntesis de nanopartículas de Pd.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

4.1.2. Deposición de nanopartículas sobre el sustrato

En primer lugar, se estudió el efecto del estado de la superficie sobre la adherencia de las nanopartículas. Para esto, se electrodepositaron nanopartículas de Pd sobre electrodos comerciales de Ni liso (uno oxidado de forma natural al aire libre y otro libre de óxido), aplicando una carga de 3.6 mC a una densidad de corriente constante de $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, utilizando como electrolito una disolución de 0.5 mM Na_2PdCl_4 en agua destilada. Posteriormente, los electrodos se sometieron a producción vigorosa de hidrógeno aplicando un potencial constante de -1.6 V durante una hora. Los resultados se observaron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM 3600.

Una vez determinado el efecto de la superficie, se decidió realizar las deposiciones sobre superficies libre de óxido para favorecer la adherencia de las nanopartículas. Para esto, las modificaciones se llevaron a cabo inmediatamente después de la fabricación de los electrodos, a modo de evitar la oxidación natural de la superficie por el contacto con el aire.

Para comenzar, se modificaron dos electrodos mediante deposición por gravedad de las nanopartículas previamente sintetizadas y un posterior tratamiento térmico para su fijación. Para ello, se toman 250 μL y 500 μL de la dispersión de las nanopartículas de Ag y Pd (para utilizar la misma concentración), respectivamente y se diluyen hasta 3 mL con agua destilada. Esta dilución se somete a sonicación durante un minuto para dispersar las nanopartículas. Posteriormente, se toman 40 μL de la dilución y se depositan por gravedad en el sustrato como se muestra en el esquema de la Figura 4.5. Los electrodos se introducen en una estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante el tiempo suficiente para evaporar el agua de la disolución, para después trasladarlos a un horno donde se someten a un tratamiento

CAPÍTULO IV

térmico a 350 °C durante 1 hora en atmósfera nitrogenada, para fijar las nanopartículas al sustrato, como se describe en un trabajo previo [8].

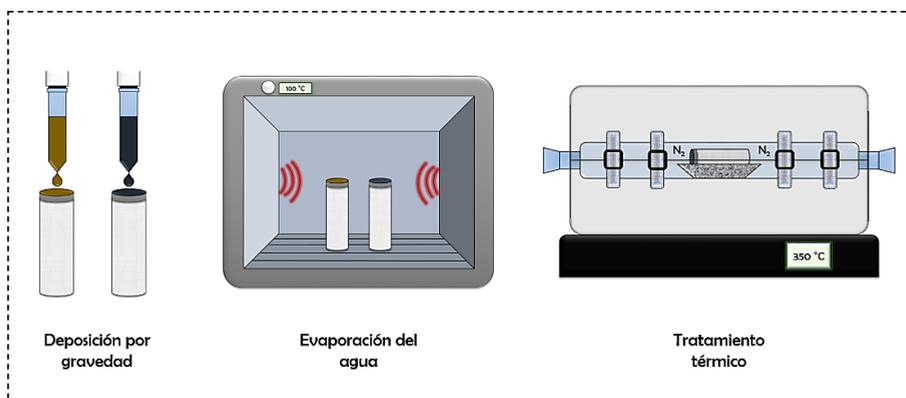


Figura 4.5: Procedimiento de deposición y fijación de las nanopartículas en el sustrato.

De forma similar, se preparó un electrodo combinando las nanopartículas de Ag y Pd en la misma proporción y manteniendo la concentración empleada en los primeros electrodos. Para ello se tomaron 125 μL y 250 μL de las dispersiones de Ag y Pd, respectivamente, para la dilución de 3 mL en agua destilada, continuando con el procedimiento de fijación como en los primeros casos. Esta modificación se realizó con el objetivo de reducir la cantidad de Pd esperando observar un efecto sinérgico entre este y la plata.

Del mismo modo, para reducir la cantidad de Pd y estudiar el posible efecto sinérgico con la plata, se realizó una variante depositando directamente nanopartículas de Ag sobre el electrodo de Ni mediante electrodeposición a una densidad de corriente constante de $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, aplicando una carga de 8.75 mC. Posteriormente se depositaron 20 μL de la dispersión de nanopartículas de Pd como en los primeros casos. De este modo la cantidad de Pd sumada a la cantidad de Ag depositada electroquímicamente es similar a la cantidad total depositada en los demás electrodos.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para comparar el efecto de estos depósitos con el efecto que proporcionan por sí mismas las nanopartículas de Pd, se fabricó un electrodo modificado con nanopartículas de Ag electrodepositadas bajo las mismas condiciones. En la tabla 4.3 se resumen los métodos de modificación de los distintos electrodos.

Tabla 4.3: Condiciones de modificación de los electrodos de Ni con nanopartículas de Ag y Pd.

Electrodo	Tipo de modificación	Condiciones de modificación
E-AgTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Ag sintetizadas por reducción química.	40 μ l de la dilución Ag (250 μ l en 3ml). Tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera inerte durante 1 hora.
E-PdTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Pd sintetizadas por reducción química.	40 μ l de la dilución de Pd (500 μ l en 3ml). Tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera inerte durante 1 hora.
E-PdAgTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Ag y Pd sintetizadas por reducción química.	40 μ l de la dilución de Ag y Pd (125 μ l (Ag) y 250 μ l (Pd) en 3ml). Tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera inerte durante 1 hora.
E-AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag.	Densidad de corriente: -100 μ A·cm ⁻² . Carga aplicada: 8.75 mC.
E-PdTT_AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag y deposición por gravedad de nanopartículas de Pd con fijación con tratamiento térmico.	Mismas condiciones de electrodeposición de nanopartículas de Ag. 40 μ l de la dilución de Pd (500 μ l en 3ml). Tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera inerte durante 1 hora.
E-PdTT_AgEDP2	Electrodeposición de nanopartículas de Ag y deposición por gravedad de nanopartículas de Pd con fijación con tratamiento térmico.	Mismas condiciones de electrodeposición de nanopartículas de Ag. 20 μ l de la dilución de Pd (500 μ l en 3ml). Tratamiento térmico a 350 °C en atmósfera inerte durante 1 hora.

CAPÍTULO IV

Por otro lado, se prepararon dos electrodos mediante otras técnicas de deposición, utilizando como base la superficie con nanopartículas de Ag electrodepositadas previamente.

El primer electrodo (E-PdEDP_AgEDP) se obtuvo a través de la electrodeposición de nanopartículas de Pd mediante la aplicación de un pulso de -250 mA, con un ancho de pulso de 50 ms y un tiempo de relajación de 300 ms [9]. Esta modificación se llevó a cabo en una disolución de Na_2PdCl_4 (0.5 mM) en una celda como la que se muestra en la Figura 4.1. El segundo electrodo (E-PdDG_AgEDP) se fabricó utilizando una técnica de desplazamiento galvánico, al sumergir el electrodo con nanopartículas de Ag dentro de una disolución de Na_2PdCl_4 (5 mM) durante 5 minutos [10].

4.3. Caracterización de las nanopartículas

Las nanopartículas sintetizadas por vía química se caracterizaron previamente a su deposición sobre los electrodos. En primer lugar, se empleó la espectroscopía ultravioleta-visible para comprobar la formación de las nanopartículas y, posteriormente, estudiar su estabilidad. Por otro lado, se hizo uso de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para la caracterización morfológica de las nanopartículas. Estas técnicas se describen en los apartados siguientes.

4.3.1. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-vis)

La espectroscopía ultravioleta visible se trata de una técnica que utiliza radiación electromagnética que va desde la región ultravioleta cercana (190-380 nm) hasta la región visible (380-780 nm) [11].

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Para medir la absorbancia de una muestra se utiliza un espectrofotómetro cuyo principio de funcionamiento está esquematizado en la Figura 4.6. Usualmente se utiliza como fuente de radiación visible una lámpara de tungsteno con una longitud de onda de entre 340 y 800 nm, mientras que para el rango ultravioleta se emplean lámparas de deuterio de descarga eléctrica o de hidrógeno a alta presión [12]. La radiación electromagnética emitida por estas fuentes se clasifica a través de un prisma o rejilla y parte de esta radiación se aísla mediante un selector que solo deja pasar un rango determinado de longitudes de onda hacia la muestra. Cuando la radiación pasa a través de la muestra, parte de ella es reflejada y otra parte se transmite hacia un detector que genera el espectro de absorción.

Esta técnica es de gran utilidad en la caracterización óptica de nanopartículas metálicas. Como se describió en el capítulo 3, algunas nanopartículas de metales nobles presentan un plasmón de resonancia característico relacionado con su tamaño y morfología, así como con su constante dieléctrica y la del medio circundante. Otros metales no presentan este plasmón de resonancia, pero presentan patrones característicos comparables con los que se encuentran en la literatura y que permiten también estudiar su estabilidad.

CAPÍTULO IV

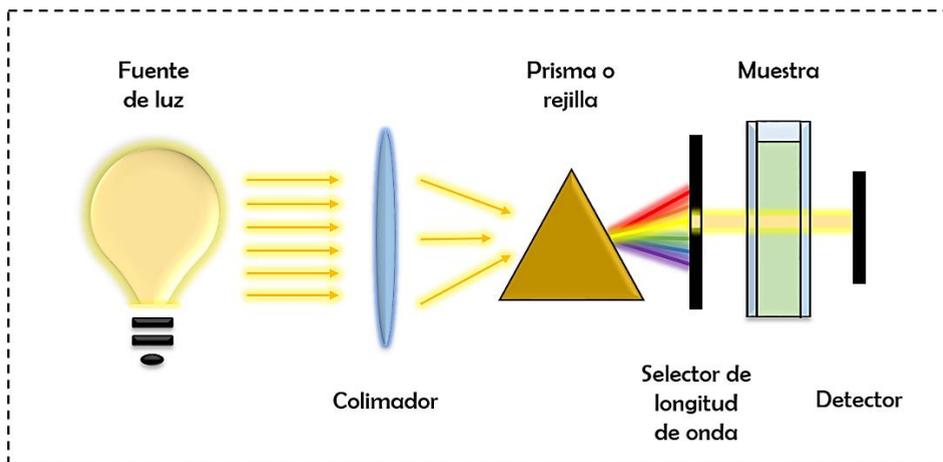


Figura 4.6: Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro para análisis ultravioleta-visible.

4.3.2. Caracterización morfológica

El análisis químico y morfológico de las nanopartículas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés). Tanto esta técnica como la microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se basan en la interacción de electrones con la muestra en estudio (Figura 4.7). Por un lado, la microscopía electrónica de barrido se enfoca en las radiaciones secundarias producidas por los electrones que inciden en la muestra, mientras que la microscopía electrónica de transmisión genera una imagen utilizando los electrones que atraviesan la muestra, como está esquematizado en la Figura 4.8. La imagen se proyecta en una pantalla que consiste de una placa metálica recubierta por una delgada capa de polvo que fluoresce con el bombardeo de los electrones.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

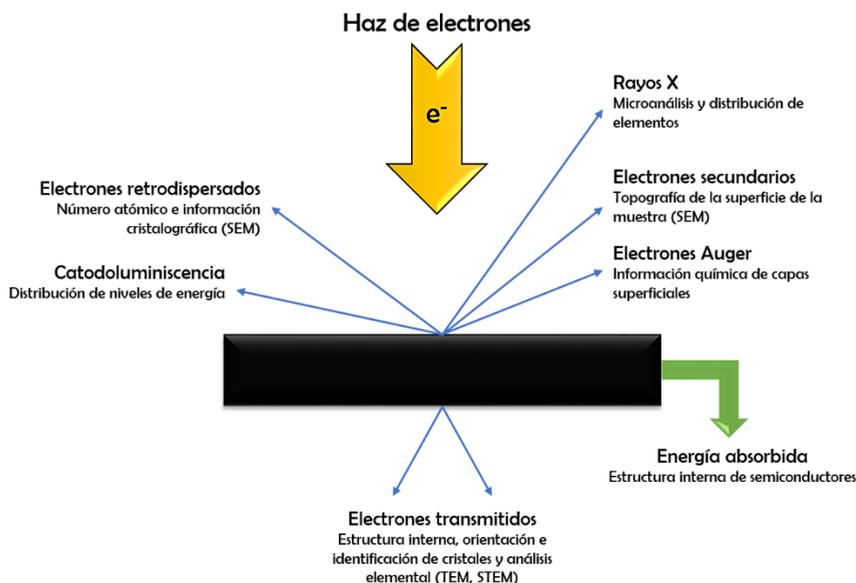


Figura 4.7: Interacciones de un haz de electrones con la muestra en estudio, y la información que proveen.

Los primeros microscopios electrónicos de transmisión empleaban una descarga de gas como fuente de electrones, lo cual fue reemplazado tiempo después por un filamento de tungsteno en forma de “V” que emite electrones al calentarse al vacío [13]. Actualmente existen modelos que alcanzan voltajes de aceleración de hasta 300 kV, con lo que es posible obtener resoluciones de aproximadamente 63 pm.

Esta técnica resulta de gran utilidad para el estudio estructural de nanocristales, así como de sus defectos superficiales y su composición química (mediante espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)), y es capaz también de obtener difractogramas de la muestra en tiempo real. Por estas razones se considera esta técnica para un primer estudio del tamaño y morfología de las nanopartículas de forma individual.

CAPÍTULO IV

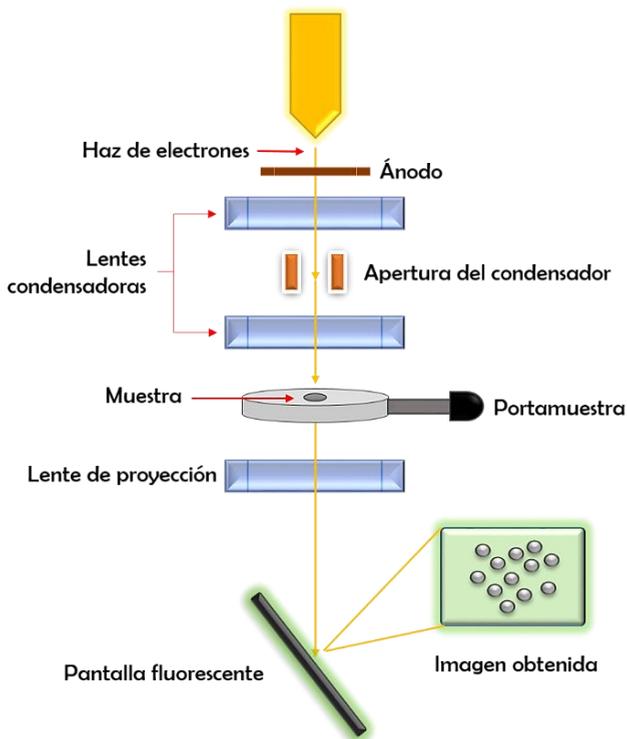


Figura 4.8: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.

Para analizar las muestras en el microscopio se realizó un proceso de centrifugado y lavado para eliminar el exceso de polímero y las sales provenientes de la síntesis, con el fin de obtener imágenes claras de las nanopartículas. Se realizaron 8 ciclos de centrifugado de 10 minutos a una velocidad de 4000 rpm. Para ello se tomaron en un tubo de ensayo 250 μL y 500 μL de la dispersión de las nanopartículas de Ag y Pd, respectivamente, y se diluyeron hasta 1 mL con agua destilada. Posteriormente, se aplicó sonicación y se llenó el tubo de ensayo hasta 2 mL con acetona (agente precipitante).

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Después de cada ciclo de centrifugado se eliminó el sobrenadante, se llenó nuevamente con agua destilada hasta 1 mL y con acetona hasta 2 mL, y se sometió nuevamente a sonicación para redispersar el precipitado.

Una vez realizado el último ciclo, se eliminó el sobrenadante y se añadió agua destilada hasta 1 mL para redispersar las nanopartículas lavadas y, posteriormente, colocarlas en la rejilla para su análisis en el microscopio. Dicho análisis se realizó con un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución Philips TECNAI-F30 en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), durante una estancia de investigación en la ciudad de San Luis Potosí, México. Asimismo, durante la misma estancia se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo Philips FEG-XL30 para complementar la caracterización morfológica. Su principio de operación se describe en el siguiente apartado.

4.4. Caracterización de los electrodos

La caracterización de los electrodos se llevó a cabo en dos etapas, la primera se realizó previamente a la modificación con nanopartículas para estudiar la morfología de los depósitos de Ni, y la segunda para estudiar la morfología de las nanopartículas depositadas sobre la capa de Ni. Del mismo modo, la caracterización electroquímica se realizó en estas dos etapas para analizar el efecto de las nanopartículas en la cinética de evolución del H₂, comparando con el electrodo poroso de Ni base.

4.4.1. Caracterización morfológica

El estudio morfológico de los electrodos porosos se efectuó mediante microscopía láser confocal de barrido. Mediante esta técnica de microscopía

CAPÍTULO IV

es posible obtener imágenes 3-D de la muestra, lo que provee una gran cantidad de información sobre la rugosidad de la superficie. El principio de funcionamiento está ilustrado en la Figura 4.9.

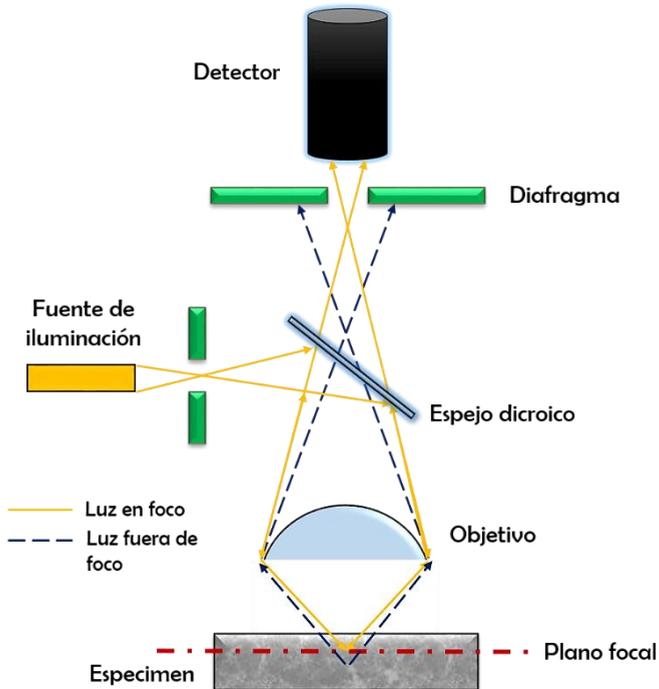


Figura 4.9: Esquema del funcionamiento de un microscopio láser confocal de barrido.

Para generar una imagen 3-D el microscopio realiza un barrido mediante un láser a las diferentes zonas de la muestra que se encuentran en distintos planos focales. Esto puede realizarse de dos formas distintas: que el láser se desplace por la muestra (beam scanning) o que la muestra se desplace mientras el haz se mantiene inmóvil (stage scanning) [14]. La señal emitida por el láser atraviesa un primer diafragma y se refleja mediante un espejo dicróico para enfocarse en un punto determinado de la muestra a través

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

de una lente objetivo. La señal reflejada por este punto regresa por la misma trayectoria óptica y se enfoca en el detector pasando a través del espejo dicróico. El diafragma colocado delante del detector permite eliminar señales de las zonas que se encuentran fuera de foco.

El microscopio cuenta con un sistema que permite almacenar información de cada una de las zonas detectadas a partir de la cual construye la imagen 3D. Esto resulta de gran utilidad para el análisis de muestras con una superficie porosa como las que se estudian en la presente tesis doctoral.

El microscopio utilizado para la caracterización morfológica de la superficie de los electrodos desarrollados en este trabajo fue un microscopio láser confocal de barrido OLYMPUS LEXT OLS3100-USS.

Por otro lado, para estudiar el resultado de la deposición de las nanopartículas en la superficie del electrodo se recurrió a la microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Su funcionamiento es similar al de un SEM convencional con la diferencia de que trabaja en un intervalo de energía mucho mayor y con una mayor resolución. El principio de funcionamiento de estos microscopios está esquematizado en la Figura 4.10, y se basa en el bombardeo de electrones a gran velocidad sobre la superficie que se pretende estudiar. Estos electrones se generan en un filamento de wolframio mediante la aplicación de un alto voltaje a una temperatura elevada. Las distintas lentes y bobinas que conforman el microscopio se utilizan para colimar el haz de electrones hasta hacerlo incidir en la muestra que se encuentra al vacío. Los electrones que interactúan con la muestra se recogen mediante diferentes detectores y proveen determinada información de acuerdo con la Figura 4.7.

Para el estudio morfológico y de composición de los electrodos modificados con nanopartículas se empleó un microscopio electrónico de barrido de

CAPÍTULO IV

emisión de campo de alta resolución (HRFESEM) modelo GeminiSEM500 de la marca ZEISS.

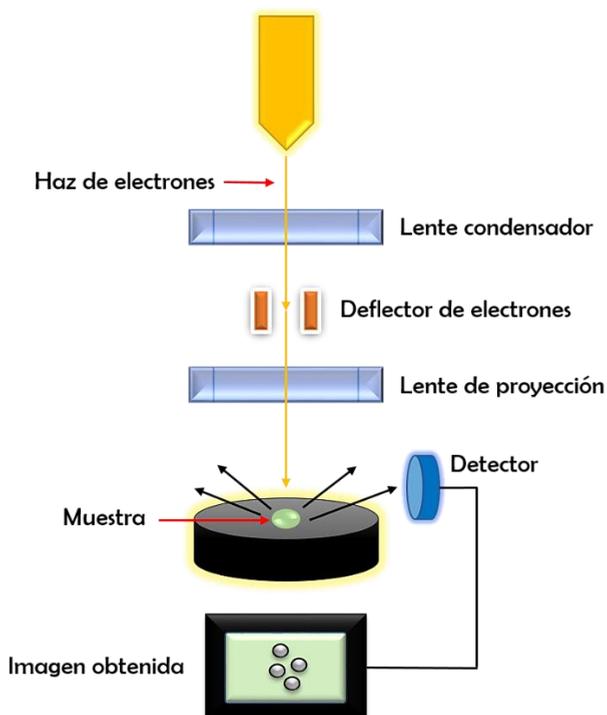


Figura 4.10: Esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

4.4.2. Caracterización electroquímica

El estudio del rendimiento de los electrodos durante la producción de H_2 mediante electrólisis alcalina del agua se llevó a cabo en una disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas entre 30 y 80 °C. A escala industrial los electrolizadores convencionales suelen trabajar con concentraciones entre 25 y 35% en peso entre 70 y 90 °C [15].

Para la caracterización electroquímica de los electrodos se utilizó una disolución recién preparada en cada caso, a partir de hojuelas de KOH (reactivo de grado analítico de PANREAC con un 85% de pureza mínima).
120

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Esta disolución se desaireó en cada experiencia durante 15 minutos mediante borboteo con N_2 , para evitar la carbonatación que suele presentarse en estas disoluciones y que provocaría una disminución en la conductividad del electrolito y, por consiguiente, en la eficiencia del proceso.

4.4.2.1. Representaciones de Tafel

Los parámetros cinéticos y los mecanismos mediante los cuales se produce la reacción de evolución de H_2 en los electrodos desarrollados en este trabajo, se determinaron a través de representaciones de Tafel obtenidas a partir de curvas de polarización de estado estacionario.

El registro de estas curvas se realiza mediante un barrido potenciodinámico a una velocidad lo suficientemente baja, de modo que la corriente registrada se considere como la correspondiente al estado estacionario para cada potencial. El barrido de potencial se aplica con respecto al electrodo de referencia posicionado en las proximidades del electrodo para reducir el efecto de la caída óhmica.

En la Figura 4.11 se observa una curva típica de estado estacionario en la región catódica. Esta región es la que se considera para el estudio de los electrodos dado que es donde se produce la reacción de evolución de hidrógeno. Para estas curvas se utiliza una escala logarítmica para poder identificar el potencial reversible (E_{rev}) de una forma más sencilla. Este potencial corresponde al punto de inflexión entre la zona catódica y la anódica.

CAPÍTULO IV

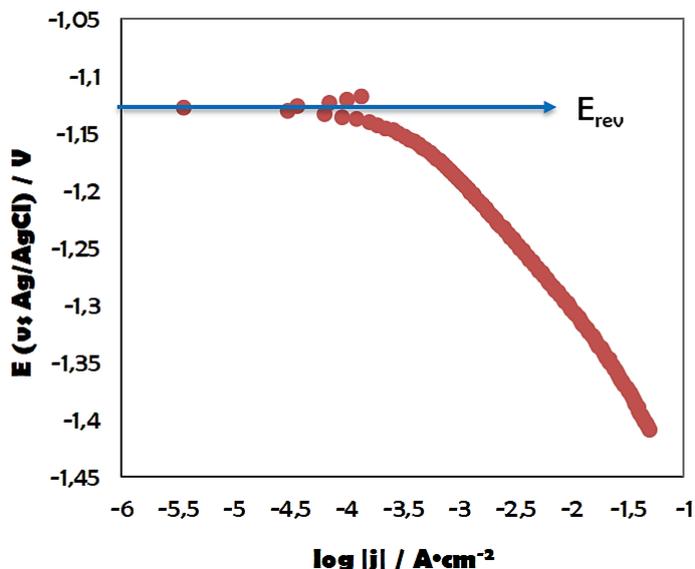


Figura 4.11: Ejemplo de una curva de polarización de estado estacionario.

Las representaciones de Tafel mediante las que se determinan los parámetros cinéticos de la reacción, se obtienen corrigiendo el potencial de cada uno de los puntos de las curvas de polarización con respecto al potencial reversible:

$$\eta_{\text{corregido}} = E - E_{\text{rev}} \quad (4.1)$$

Posteriormente, este sobrepotencial $\eta_{\text{corregido}}$ debe corregirse con respecto a la caída óhmica que se presenta entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, y que es proporcional a la resistencia del electrolito entre ellos (R_s):

$$\eta = \eta_{\text{corregido}} - jR_s \quad (4.2)$$

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

donde j corresponde a la densidad de corriente estacionaria al sobrepotencial $\eta_{correctado}$. Con esta última corrección se obtiene una representación como la que se muestra en la Figura 4.12.

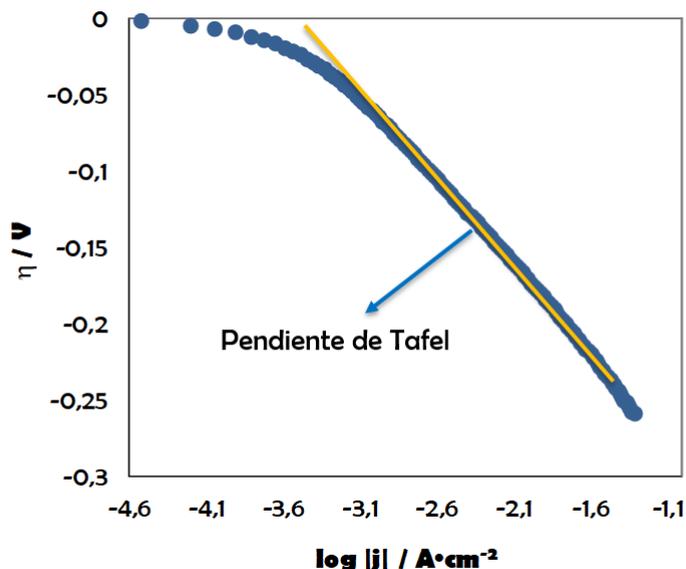


Figura 4.12: Representación de Tafel de la curva de polarización de estado estacionario de la Figura 4.11.

El ajuste lineal de esta curva está regido por la ecuación de Tafel (4.3):

$$\eta = a + b \log(j) \quad (4.3)$$

donde b es la pendiente de Tafel, y a está relacionado con la densidad de corriente de intercambio (j_0) y el coeficiente de transferencia de carga (α) de la siguiente manera:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log(j_0) \quad (4.4)$$

CAPÍTULO IV

Del mismo modo, la pendiente de Tafel se relaciona con el coeficiente de transferencia de carga mediante la siguiente ecuación:

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (4.5)$$

Para la obtención de las curvas de polarización de los electrodos que se estudian en este trabajo, se aplicó un barrido desde un potencial de -1.6 V (vs Ag/AgCl, -1.4 vs SHE) a una velocidad de 1 mV/s, hasta sobrepasar el potencial reversible. Previamente se realizó un tratamiento potencioestático catódico aplicando el potencial con el que inicia el barrido durante 30 minutos, con el objetivo de conseguir condiciones superficiales similares que permitan obtener curvas reproducibles. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Condiciones de operación para la obtención de las curvas de polarización de estado estacionario.

Pretratamiento potencioestático	
E vs (Ag/AgCl)	-1.6 V
Tiempo	1800 s
Barrido potenciodinámico	
E _{inicial} vs (Ag/AgCl)	-1.6 V
E _{final} vs (Ag/AgCl)	E _{rev} + 0.05 V
Velocidad de barrido	1 mV·s ⁻¹
Electrolito	Disolución de KOH al 30% en peso
Temperaturas	30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Los ensayos se llevaron a cabo con ayuda de un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N en una celda como la que se muestra en la Figura 4.3, controlando la temperatura con ayuda del circuito de termostatación. Esta configuración de celda permite que las burbujas de H₂ liberadas circulen fácilmente sin bloquear la superficie del electrodo. Además, la disposición de los electrodos permite disminuir el efecto de la caída óhmica sin necesidad de recurrir al uso de capilares de Luggin.

4.4.2.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) es una técnica no destructiva muy útil en el estudio de los diferentes procesos físicos y químicos que ocurren en la interfase entre un electrodo y un electrolito. Además de que permite realizar estudios in-situ para determinar la respuesta directa de un sistema.

La impedancia es una medida de resistencia compleja que se presenta cuando una corriente fluye a través de un circuito compuesto por distintos elementos tales como resistencias, condensadores o inductores [16].

Al igual que las curvas de polarización de estado estacionario, la EIS permite obtener información sobre la cinética y los mecanismos de reacción que tienen lugar en la superficie del electrodo [17–19]. Su funcionamiento se basa en que, cuando un sistema en estado estacionario sufre una perturbación mediante una señal de corriente alterna, por ejemplo, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo que toma esta relajación se conoce como constante de tiempo (τ). La rapidez a la que ocurre cada proceso se relaciona con la frecuencia de la siguiente manera:

CAPÍTULO IV

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.6)$$

Si la EIS se realiza en modo potencioestático se registrará una corriente en respuesta a un potencial como señal de perturbación en corriente alterna (Figura 4.13). La señal de perturbación se puede escribir como una señal sinusoidal de la siguiente manera:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{sen}(\omega t) \quad (4.7)$$

Mientras que, si se trata de un sistema lineal, la señal de respuesta se representaría como una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega t - \psi) \quad (4.8)$$

Los valores de E_0 e I_0 corresponden al potencial y la intensidad de corriente en el estado estacionario, ω es la frecuencia angular de la señal igual a $2\pi\tau$, y ψ es el ángulo de desfase existente entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta.

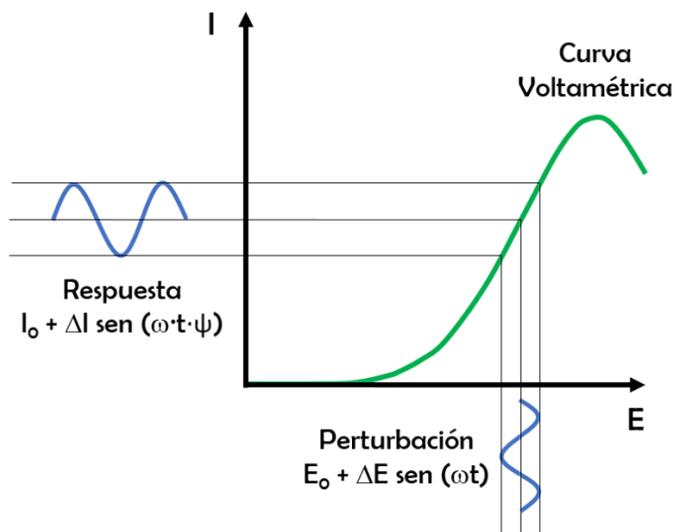


Figura 4.13: Representación I vs E de la respuesta a una perturbación sinusoidal.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

Como puede observarse, es posible encontrar y analizar comportamientos lineales si se consideran señales de perturbación con amplitudes lo suficientemente pequeñas.

Al transformar las ecuaciones 4.7 y 4.8 al plano complejo se pueden escribir de la siguiente forma:

$$E(t) = \Delta E e^{i\omega t} \quad (4.9)$$

$$I(t) = \Delta I e^{i(\omega t - \psi)} \quad (4.10)$$

Y al definir la impedancia como el cociente entre el potencial aplicado y la señal de respuesta queda:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{i\psi} = |Z|[\cos(\psi) - i\text{sen}(\psi)] = Z' + iZ'' \quad (4.11)$$

Como indica la ecuación (4.11), en el plano complejo la impedancia se puede representar mediante un vector con módulo $|Z|$ y ángulo ψ (Figura 4.14). A este tipo de representación se le conoce como diagrama de Argand.

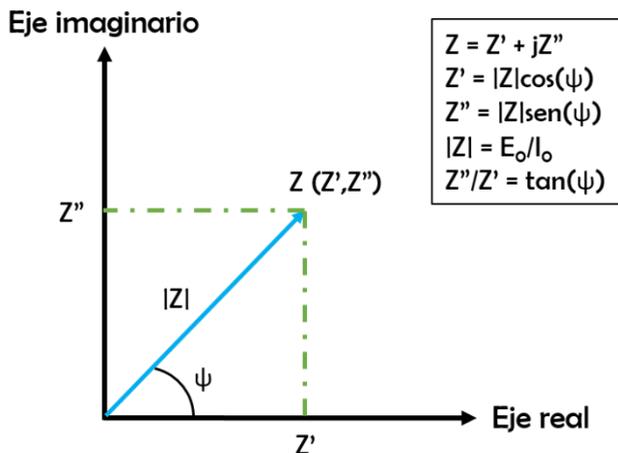


Figura 4.14: Diagrama de Argand que representa el plano complejo de la impedancia.

CAPÍTULO IV

En este diagrama la parte real está indicada por Z' y constituye el componente resistivo, mientras que la parte imaginaria se representa por Z'' como un componente capacitivo o inductivo.

La representación de la impedancia se realiza mediante diagramas de Nyquist y Bode (Figura 4.15). Un diagrama de Nyquist representa la parte real, Z' , con respecto a la parte imaginaria en valores negativos, $-Z''$ (Figura 4.15A), que es la convención comúnmente empleada en electroquímica [20]. Los diagramas de Nyquist resultan de gran utilidad en la determinación de las resistencias presentes en el sistema, como la resistencia que presenta el electrolito (R_s), la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}), entre otros parámetros electroquímicos.

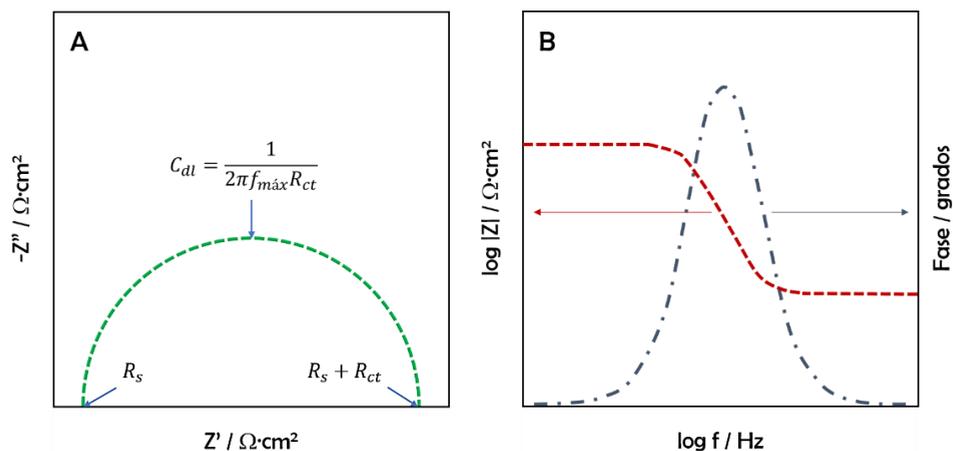


Figura 4.15: Representaciones de espectros de impedancia mediante diagramas de Nyquist (A) y Bode (B).

Por su parte, un diagrama de Bode consta de dos representaciones en una (Figura 4.15B). La primera registra el módulo de impedancia, $|Z|$, con

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

respecto al logaritmo de la frecuencia de excitación, mientras que la segunda representa el ángulo de desfase, ψ , frente al logaritmo de la frecuencia. Este último es el más utilizado debido a la facilidad que provee al determinar los posibles fenómenos que ocurren en el sistema en estudio mediante los máximos que aparecen en el diagrama.

Del mismo modo, la cantidad de semicírculos presentes en un diagrama de Nyquist y el número de máximos en un diagrama de Bode se relacionan con los procesos químicos y las características físicas y estructurales del sistema. En un diagrama de Nyquist, por ejemplo, la respuesta registrada a altas frecuencias proporciona información de la doble capa electroquímica, mientras que la respuesta a bajas frecuencias se relaciona con los procesos que tienen lugar en la misma [21].

Para interpretar los diagramas de impedancias se puede recurrir a dos posibles métodos. El primero, y el más consistente, se basa en la resolución de las ecuaciones dinámicas de los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo-electrolito. Sin embargo, este procedimiento resulta complejo ya que se requiere conocer todos los procesos que ocurren en el sistema, así como las características de los mismos. Por su parte, el segundo método descrito por Boukamp [22] y Macdonald [23], consiste en construir un circuito compuesto por elementos eléctricos (resistencias, condensadores, inductores) cuya respuesta de impedancia se ajuste a la del sistema en estudio. Ambos métodos han sido utilizados para el estudio de la reacción de evolución de hidrógeno [17–19,24,25].

Para el trabajo desarrollado en la presente tesis doctoral se recurrió al ajuste mediante circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de las respuestas de impedancias. Esta caracterización se realiza de forma inmediata posterior a la obtención de las curvas de polarización de estado

CAPÍTULO IV

estacionario, aplicando un pretratamiento potenciostático para cada potencial aplicado. Las condiciones de operación se resumen en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Condiciones de operación para la caracterización de los electrodos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Pretratamiento potenciostático	Potenciales de la EIS
	Tiempo: 60 s
EIS	
Intervalo de frecuencias	10 kHz – 5 mHz
Frecuencias por década	10
Amplitud de señal (pico-pico)	10 mV
Potenciales	-1.15, -1.2, -1.25, -1.3 V
Electrolito	Disolución de KOH al 30% en peso
Temperaturas	30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C

4.5. Referencias

- [1] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2111–2120. doi:10.1016/S0013-4686(99)00422-3.
- [2] J.W. Dini, *Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates*, Reprint Ed, Noyes Publications (1993) New Jersey.

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

- [3] A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: Handb. Fuel Cells, John Wiley & Sons Ltd (2010) Chichester, UK. doi:10.1002/9780470974001.f204033.
- [4] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 10157–10169. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.016.
- [5] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 791–803. doi:10.1007/s10800-016-0970-0.
- [6] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J.G. Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 9428–9438. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.047.
- [7] A. Tashdjian, M.G. Sánchez-Loredo, G.A. González, Preparation of silver nanoparticles-based sensors for the electrochemical detection of thiourea in leaching solutions of waste electrical and electronic equipment, *Electroanalysis*. 25 (2013) 2124–2129. doi:10.1002/elan.201300242.
- [8] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz, Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 41 (2016) 764–772.

CAPÍTULO IV

- doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.142.
- [9] F. Pagnanelli, P. Altimari, M. Bellagamba, G. Granata, E. Moscardini, P.G. Schiavi, L. Toro, Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: Influence of the operating parameters on size distribution and morphology, *Electrochim. Acta.* 155 (2015) 228–235. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.112.
- [10] J. Huang, S. Vongehr, S. Tang, H. Lu, X. Meng, Highly catalytic Pd-Ag bimetallic dendrites, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 15005–15010. doi:10.1021/jp104675d.
- [11] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principios del Análisis Instrumental (6ª Edición)*, Cengage Learning (2008) México.
- [12] *Molecular analysis using UV/Visible spectroscopy*, OrbitBiotech (2019).
- [13] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM and AEM*, 2nd Edition Springer (2006) Canadá, n.d. doi:10.1007/b136495.
- [14] S.J. Wright, V.E. Centonze, S.A. Stricker, P.J. DeVries, S.W. Paddock, G. Schatten, Introduction to Confocal Microscopy and Three-Dimensional Reconstruction, *Methods Cell Biol.* 38 (1993) 1–45. doi:10.1016/S0091-679X(08)60998-X.
- [15] S. Dutta, Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 15 (1990) 379–386.
- [16] S. Park, J.-S. Yoo, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Better Electrochemical Measurements, *Am. Chem. Soc.* (2003) 455–461.
- [17] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

- Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321-3328. doi:10.1149/1.2085409.
- [18] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3214-3219. doi:10.1149/1.2069055.
- [19] H.M. Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Raney Nickel Composite Coated Electrode by AC Impedance Technique., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1723-1730. doi:10.1149/1.2086788.
- [20] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Analytical Technical Report 00483 (1998).
<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.49490>
<http://www.men-deley.com/research/identification-of-electrochemical-processes-by-frequency-response-analysis/>
<http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0411711jes>
<http://scholar.google.com/scholar?hl=e>.
- [21] A.M. Kauffman, Understanding Electrochemical Cells, Technical Report 17, Hampshire, GU14 7PW (1997) UK.
- [22] B.A. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics.* 18-19 (1986) 136-140. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [23] J. Macdonald, L. Potterjr, A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations, *Solid State Ionics.* 24 (1987) 61-79. doi:10.1016/0167-2738(87)90068-3.
- [24] D.A. Harrington, B.E. Conway, ac Impedance of Faradaic reactions

CAPÍTULO IV

involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1703–1712. doi:10.1016/0013-4686(87)80005-1.

- [25] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway, Behavior of overpotential-deposited species in Faradaic reactions-II. ac Impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1713–1731. doi:10.1016/0013-4686(87)80006-3.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO V

5.1. Caracterización de nanopartículas de Ag y Pd

Con el objetivo de modificar electrodos porosos de Ni empleados en la producción de hidrógeno, se sintetizaron nanopartículas de Ag y Pd mediante un enfoque basado en reducción química, para lo cual se utilizó NaBH_4 como agente reductor y PVP como estabilizante. Estas nanopartículas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-vis y HRTEM antes del proceso de modificación.

5.1.1. Caracterización mediante espectroscopía UV-vis

Se confirmó la formación de las nanopartículas mediante espectroscopía UV-vis y, del mismo modo, se observó su estabilidad durante algunos días. En la Figura 5.1 se muestran los espectros de absorbanza de ambas dispersiones de nanopartículas.

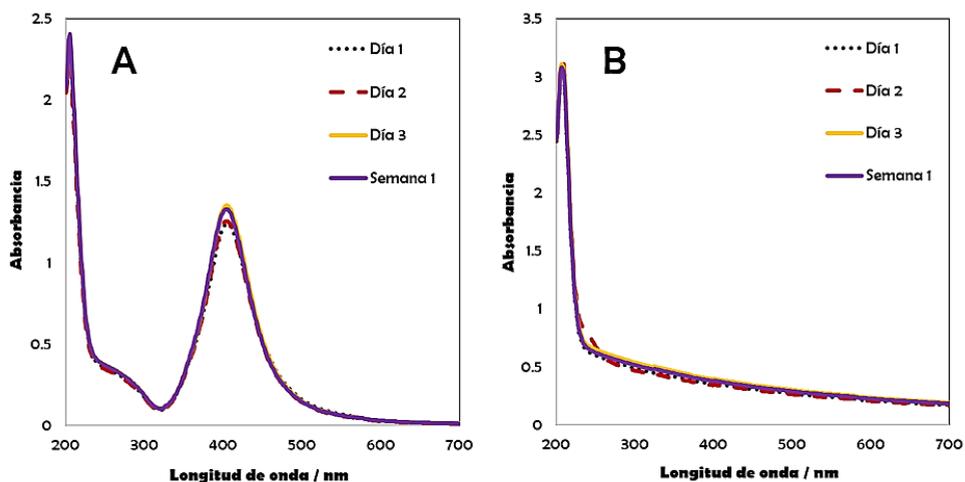


Figura 5.1: Espectros UV-vis obtenidos de las nanopartículas de Ag (A) y Pd (B) dentro de la primera semana desde su síntesis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por un lado, las nanopartículas de Ag presentan una banda de absorción en una longitud de onda de 405 nm (Figura 5.1A), la cual se mantiene constante durante los distintos días de observación, mostrando una gran estabilidad de las nanopartículas, ya que un desplazamiento de la banda de absorción o cambios en la absorbancia indicarían un cambio en los tamaños de las nanopartículas [1,2]. Los espectros obtenidos son similares a los observados en la literatura [3–5].

Por su parte, las nanopartículas de Pd no presentan una banda de absorción. Sin embargo, muestran un espectro característico (Figura 5.1B) que puede ser comparado con los que se encuentran en la literatura [6–8], comprobando la presencia de las nanopartículas. Del mismo modo, al no presentar cambios con el tiempo, se puede concluir que estas nanopartículas también presentan una buena estabilidad.

5.1.2. Caracterización morfológica mediante HRTEM y HRFESEM

Para complementar la caracterización de las nanopartículas y tener una idea más clara sobre sus morfologías y tamaños, se recurrió a su observación mediante HRTEM. En la Figura 5.2 se observan las micrografías obtenidas para ambos materiales, donde los espectros EDS de los insets permiten comprobar que se trata de nanopartículas de Ag (inset de la Figura 5.2A) y Pd (inset de la Figura 5.2B).

En la Figura 5.2A se puede observar que las nanopartículas de Ag presentan una distribución bimodal de tamaños, con nanopartículas muy pequeñas que rondan los 5 nm y otras de mayor tamaño que alcanzan los 15 nm.

CAPÍTULO V

Por otro lado, la Figura 5.2B muestra una nanopartícula de Pd perfectamente aislada, estas nanopartículas presentan una distribución de tamaños más uniforme, con diámetros de aproximadamente 5 nm.

En la micrografía de la Figura 5.3A obtenida mediante HRFEM se puede observar de forma más clara la distribución bimodal de tamaños de las nanopartículas de Ag, mientras que en la Figura 5.3B se observa una distribución de tamaños más homogénea por parte de las nanopartículas de Pd, mostrando una fuerte tendencia a la aglomeración.

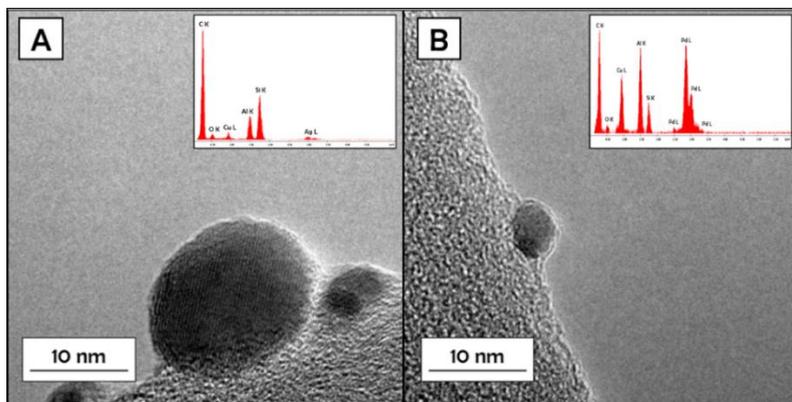


Figura 5.2: Micrográficas de las nanopartículas de Ag (A) y Pd (B) obtenidas mediante HRTEM sobre una rejilla de cobre. Insets: EDS.

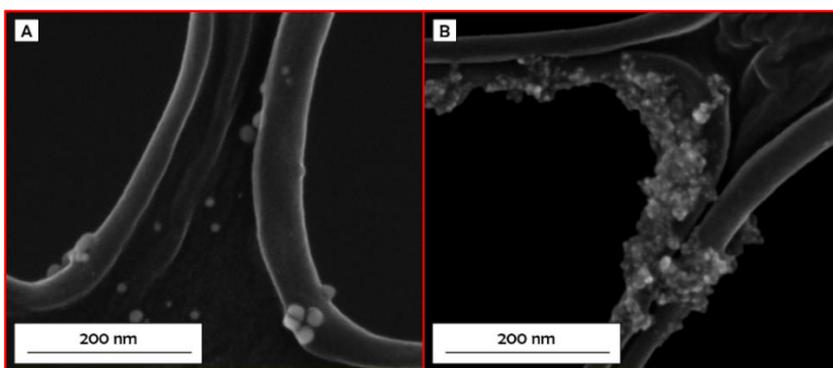


Figura 5.3: Micrográficas de las nanopartículas de Ag (A) y Pd (B) obtenidas mediante HRFEM sobre una rejilla de cobre, mostrando la distribución de tamaños.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2. Efecto de las características de la superficie del electrodo sobre la adherencia de las nanopartículas

La evolución de hidrógeno en la electrólisis del agua se lleva a cabo a partir de una reacción catódica, por lo que los óxidos presentes en la superficie del cátodo tienden a reducirse. Es por ello que las características que posea la superficie (oxidada o libre de óxido) pueden influir en la adherencia de las nanopartículas durante el proceso de producción de hidrógeno.

Para estudiar el efecto que pueden tener las características de la superficie de Ni sobre las nanopartículas durante la reacción de evolución de hidrógeno, se prepararon dos electrodos de Ni liso (uno oxidado de forma natural al aire libre y otro libre de óxido) modificados con nanopartículas de Pd mediante una técnica de electrodeposición a corriente constante. La electrodeposición se llevó a cabo aplicando una carga de 3.6 mC a una densidad de corriente de $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, a partir de una disolución de 0.5 mM Na_2PdCl_4 en agua destilada, utilizando una celda como la que se ilustra en la Figura 4.1 en el capítulo anterior.

El resultado de las electrodeposiciones se muestra en las micrografías de la Figura 5.4 obtenidas mediante FESEM con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM 3600. Se puede observar una clara diferencia en el tamaño de las nanopartículas, siendo las nanopartículas obtenidas sobre la superficie oxidada las de mayor tamaño (Figura 5.4A). Las nanopartículas obtenidas sobre la superficie libre de óxido (Figura 5.4B) presentan menores tamaños y menores distancias interpartícula.

CAPÍTULO V

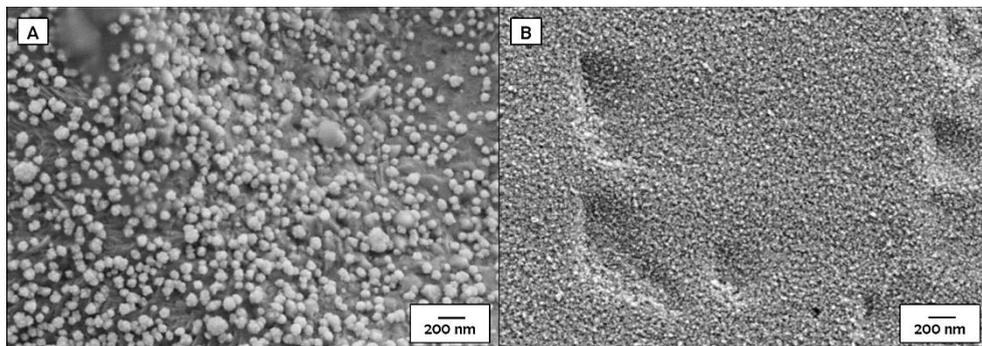


Figura 5.4: Micrografías de las nanopartículas de Pd incorporadas sobre electrodos de Ni liso mediante electrodeposición a corriente constante, sobre una superficie oxidada (A) y una superficie libre de óxido (B), obtenidas mediante FESEM.

Posteriormente, los electrodos se sometieron a producción vigorosa de hidrógeno aplicando un potencial constante de -1.6 V durante una hora. El electrodo con la superficie oxidada fue el único que presentó cambios en la superficie. En la Figura 5.5 se puede observar una clara separación de varias zonas de la superficie, debido al desprendimiento de las capas de óxido que provoca la reacción de reducción que ocurre en el electrodo durante la REH.

Por tal motivo, para evitar los problemas de adherencia que presenta la superficie oxidada, la incorporación de las nanopartículas sobre los electrodos que se estudian en la presente tesis doctoral, se llevó a cabo sobre superficies libres de óxido.

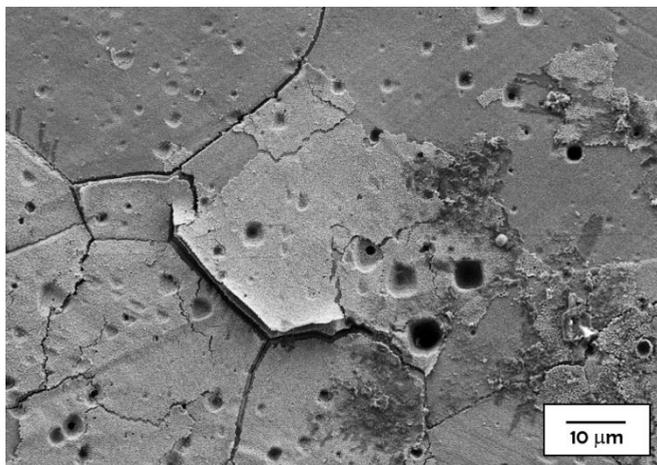


Figura 5.5: A, Micrografía del electrodo con superficie oxidada, posteriormente a la producción de hidrógeno, obtenida mediante FESEM.

5.3. Caracterización de electrodos modificados con nanopartículas

En el presente apartado se describe la caracterización morfológica de los electrodos modificados con nanopartículas de Ag y Pd, se presenta la caracterización electroquímica completa de uno de los electrodos, y se realiza la comparación de los aspectos más importantes de la caracterización electroquímica de todos los electrodos.

La superficie porosa de Ni se preparó como en trabajos anteriores [9–11], basándose en el método desarrollado por Marozzi y Chialvo [12], mediante la electrodeposición de Ni a una densidad de corriente constante de $-1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ sobre un sustrato de acero inoxidable AISI 304.

Este método permite la obtención de una superficie con una matriz de microporos, cuyos tamaños varían dependiendo del estado de las burbujas

CAPÍTULO V

de hidrógeno generadas en la superficie del electrodo por la elevada densidad de corriente que involucra la electrodeposición. En la Figura 5.6A se muestra la distribución de los poros en la superficie del electrodo, cuyos diámetros varían de 40 a 160 μm , mientras que en la Figura 5.6B se observa una reconstrucción en 3-D con una estimación de la profundidad de los poros, que es de aproximadamente 80 μm en el caso de los poros más pequeños, y de 160 μm para los poros más grandes. Estas micrografías se obtuvieron mediante microscopía láser confocal de barrido utilizando un microscopio OLYMPUS LEXT OLS3100-USS. En las Figuras 5.6C y 5.6D se observan micrografías obtenidas mediante un HRFESEM GeminiSEM500 en las que se muestra de manera más clara la morfología de los poros (Figura 5.6C) y de los granos obtenidos con la electrodeposición (Figura 5.6D).

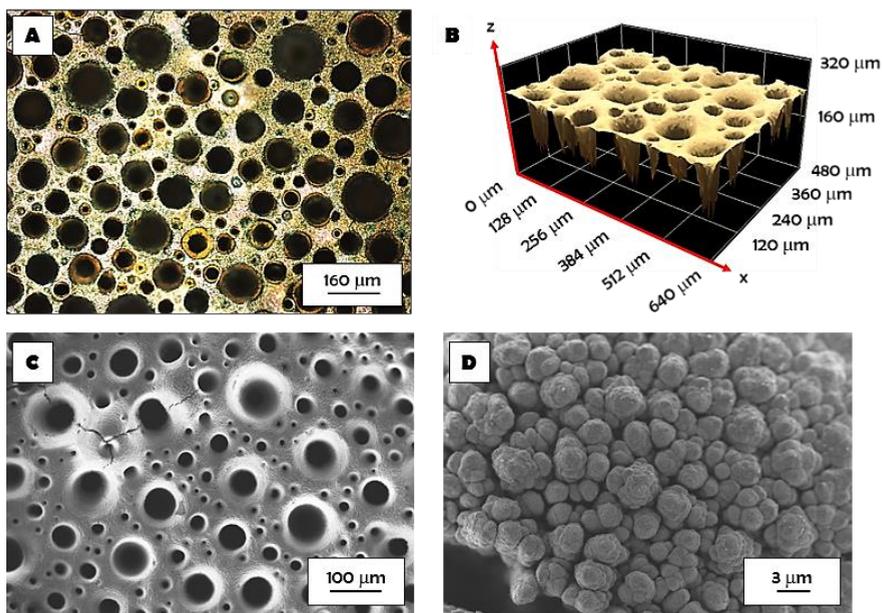


Figura 5.6: Micrografías obtenidas con microscopía láser confocal de barrido: A, Distribución de los poros en la superficie del electrodo y B, Representación 3-D de la superficie. Micrografías obtenidas mediante HRFESEM: C, Morfología y distribución de poros y D, Morfología de los granos de Ni.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Caracterización morfológica mediante HRFESEM

Posteriormente a la incorporación de las nanopartículas mediante los métodos descritos en la sección 4.1.2, se realizó la caracterización morfológica de los electrodos mediante HRFESEM.

En la Tabla 5.1 se listan las técnicas de modificación de los electrodos y las etiquetas que se utilizarán para su identificación en la descripción de los resultados.

Tabla 5.1: Modificaciones de los electrodos porosos de Ni con nanopartículas de Ag y Pd.

Electrodo	Tipo de modificación
E-AgTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Ag sintetizadas por reducción química.
E-PdTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Pd sintetizadas por reducción química.
E-PdAgTT	Fijación con tratamiento térmico de nanopartículas de Ag y Pd sintetizadas por reducción química.
E-AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag.
E-PdTT_AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag y deposición por gravedad de nanopartículas de Pd con fijación con tratamiento térmico.
E-PdTT_AgEDP2	Electrodeposición de nanopartículas de Ag y deposición por gravedad de nanopartículas de Pd (mitad de la cantidad usada en el electrodo anterior) con fijación con tratamiento térmico.
E-PdEDP_AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag y posterior electrodeposición de nanopartículas de Pd.
E-PdDG_AgEDP	Electrodeposición de nanopartículas de Ag e incorporación de Pd mediante desplazamiento galvánico.

CAPÍTULO V

En primer lugar, la Figura 5.7 muestra el resultado de la modificación con nanopartículas de Ag previamente sintetizadas e incorporadas con tratamiento térmico (electrodo E-AgTT). Mediante el espectro EDS del inset de la Figura 5.7 se comprueba que se trata de nanopartículas de Ag. En la micrografía se pueden distinguir nanopartículas con 3 morfologías diferentes: poliédricas (casi esféricas), cúbicas y placas triangulares. Las nanopartículas con morfología poliédrica presentan los menores tamaños, con un promedio que se aproxima a los 10 nm, mientras que las nanopartículas con las demás morfologías se caracterizan por tener aristas ligeramente superiores a los 20 nm. También es posible observar nanopartículas de mayores tamaños (superiores a 40 nm) que pudieron formarse por la agregación de partículas que se encontraban a muy cortas distancias entre sí.

Debido a la deposición por gravedad, en las zonas de mayor altitud se obtuvo una menor cantidad de nanopartículas con menores tamaños que van de 5 a 18 nm, y con algunos agregados superiores a 30 nm (Figura 5.8).

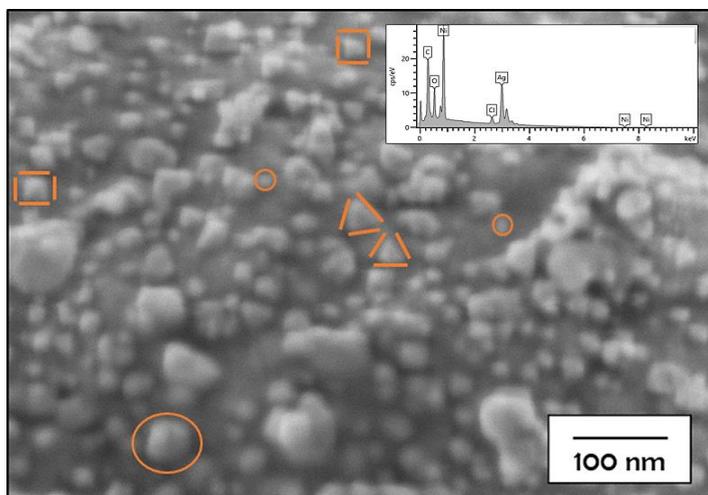


Figura 5.7: Micrografía del electrodo E-AgTT obtenida mediante HRFESEM, mostrando tres morfologías distintas de nanopartículas (Inset: EDS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

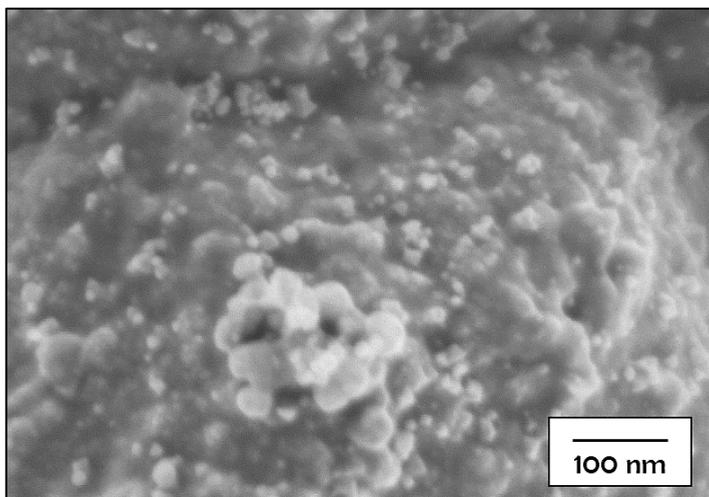


Figura 5.8: Micrografía de una zona de mayor altitud del electrodo E-AgTT, obtenida mediante HRFESEM.

El segundo electrodo se modificó con nanopartículas de Pd utilizando el mismo método que para el electrodo E-AgTT. Los depósitos obtenidos en este electrodo se caracterizan principalmente por nanopartículas poliédricas con una distribución bimodal de tamaños, la primera distribución alrededor de los 12 nm y la segunda cercana a los 30 nm. Estas distribuciones se indican en los recuadros de la micrografía de la Figura 5.9. Mediante el espectro EDS del inset se comprueba la presencia del Pd.

CAPÍTULO V

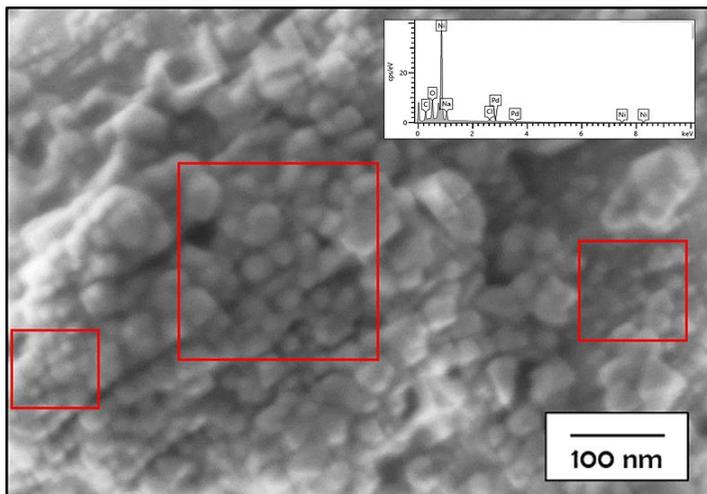


Figura 5.9: Micrografía del electrodo E-PdTT obtenida mediante HRFESM, mostrando nanopartículas con una distribución bimodal de tamaños (Inset: EDS).

Al igual que el electrodo E-AgTT, como consecuencia de la deposición por gravedad, en las zonas más altas del electrodo se observa una menor cantidad de nanopartículas con menores tamaños (de 10 a 15 nm) y con mayor separación entre ellas (Figura 5.10).

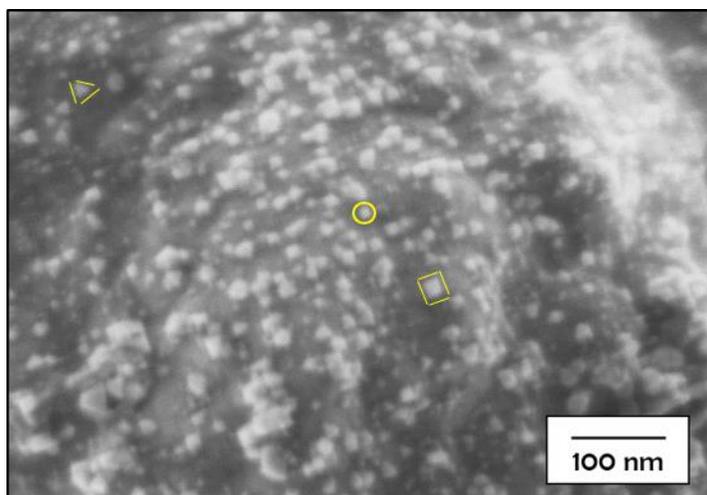


Figura 5.10: Micrografía de una zona de mayor altitud del electrodo E-PdTT obtenida mediante HRFESM, mostrando tres morfologías distintas de nanopartículas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la modificación del tercer electrodo (E-PdAgTT) se combinaron las nanopartículas de Ag y Pd en una misma proporción en peso para formar nanoestructuras bimetálicas. Se depositó la misma cantidad total de materia que en los electrodos anteriores, y se procedió con el tratamiento térmico bajo las mismas condiciones.

Los depósitos resultantes se muestran en la Figura 5.11, en la que se observan nanoestructuras bimetálicas (ver EDS del inset) con tamaños muy superiores a las obtenidas en los casos anteriores y muy cercanos al límite para ser consideradas “nano” (100 nm). Se pueden observar algunas morfologías similares a prismas triangulares, aunque la mayor parte de los depósitos presentan morfologías muy irregulares y muy unidas entre sí, conformando una capa casi uniforme sobre toda la superficie del electrodo. Esta morfología de depósito y, particularmente, los tamaños que presenta, puede afectar a las propiedades catalíticas del material disminuyendo su efecto comparado con depósitos de menores tamaños.

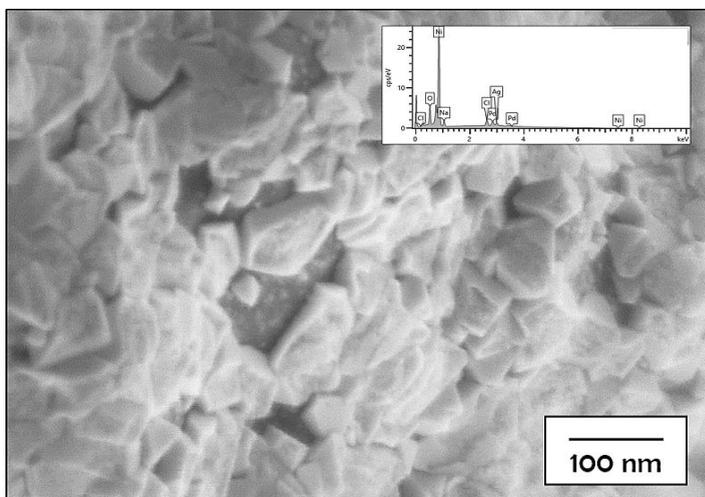


Figura 5.11: Micrografía del electrodo E-PdAgTT obtenida mediante HRFESEM (Inset: EDS).

CAPÍTULO V

Para el electrodo E-AgEDP se utilizó una técnica diferente para la incorporación de nanopartículas de Ag, basada en la electrodeposición a una densidad de corriente constante de $-100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ durante 175 s. El resultado se muestra en la micrografía de la Figura 5.12.

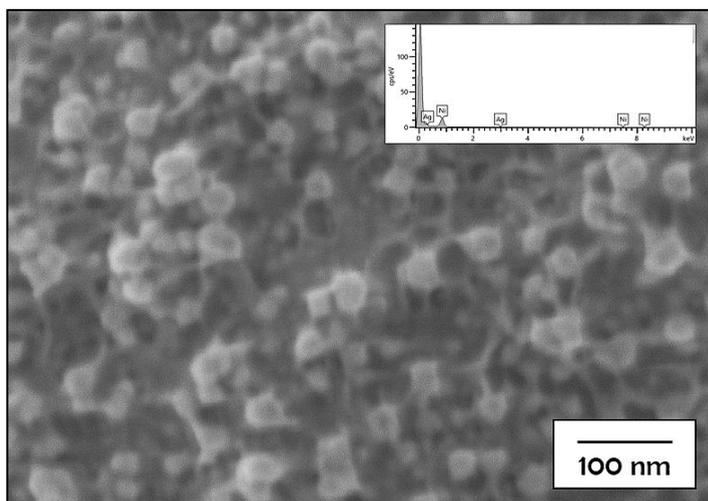


Figura 5.12: Micrografía del electrodo E-AgEDP obtenida mediante HRFSEM (Inset: EDS).

En la Figura anterior se puede apreciar la presencia de nanopartículas poliédricas con un ligero crecimiento dendrítico, con tamaños que varían de aproximadamente 15 a 35 nm. Además, se puede observar una distribución homogénea de las nanopartículas con separaciones bien definidas entre ellas.

La electrodeposición de nanopartículas de Ag se utilizó como base para la modificación de los electrodos restantes, con el objetivo de obtener nanoestructuras bimetálicas como las que se verán a continuación.

La modificación del electrodo E-PdTT_AgEDP está basada en la deposición por gravedad de la dispersión de nanopartículas de Pd, y posterior

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tratamiento térmico, sobre una superficie con nanopartículas de Ag previamente electrodepositadas bajo las condiciones empleadas para el electrodo E-AgEDP, con el fin de obtener nanoestructuras bimetalicas. Para este electrodo se utilizó la misma cantidad de Pd que para el electrodo E-PdTT, así como las mismas condiciones de deposición y tratamiento térmico.

En la micrografía de la Figura 5.13 se observan los depósitos obtenidos mediante esta modificación. El espectro EDS del inset indica que se trata de nanoestructuras bimetalicas.

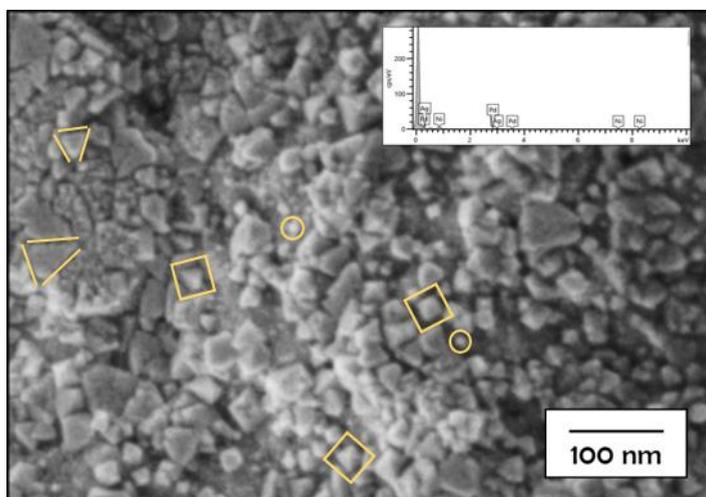


Figura 5.13: Micrografía del electrodo E-PdTT_AgEDP obtenida mediante HRFESEM (Inset: EDS).

La presencia de nanopartículas de Ag previamente sintetizadas tuvo una influencia significativa en la morfología de los depósitos resultantes. Se puede apreciar una gran variedad de morfologías y tamaños que van desde nanopartículas poliédricas de pequeños tamaños (alrededor de 12 nm), hasta placas con morfologías triangulares de gran tamaño (con aristas que van de 35 hasta aproximadamente 50 nm). Sin embargo, la morfología más común es la de pirámides con tamaños promedio de 20

CAPÍTULO V

nm. La presencia de tetraedros puede favorecer la actividad catalítica del material al presentar una gran cantidad de aristas, las cuales se consideran como sitios más activos en catálisis [13–16]. Estas morfologías pueden deberse a las interacciones de la Ag con la PVP que protege al Pd, dado que se ha observado que la PVP se adhiere a las caras (100) de la Ag, favoreciendo el crecimiento sobre direcciones $\langle 111 \rangle$ [17–19].

Le existencia de partículas y placas de gran tamaño puede deberse a que la cantidad total depositada supera a la de los primeros electrodos, ya que se depositó la misma cantidad de Pd que para E-PdTT sobre una superficie donde previamente ya existían nanopartículas de Ag. La cantidad teórica depositada en los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT es de $1.78 \cdot 10^{-5}$ g, mientras que para el electrodo E-AgEDP es de $9.78 \cdot 10^{-6}$ g. Al sumar las cantidades de ambos materiales para E-PdTT_AgEDP, se tiene una masa aproximadamente 1.5 veces mayor que la de los demás electrodos.

Para evitar la formación de depósitos de grandes dimensiones y obtener cantidades depositadas similares, se realizó una modificación basada en la anterior, pero disminuyendo la cantidad de Pd a la mitad (electrodo E-PdTT_AgEDP2), tal como se describe en la tabla 4.3 del capítulo anterior. Con este ajuste se depositó una cantidad total teórica de $1.86 \cdot 10^{-5}$ g, y se obtuvieron depósitos homogéneos sobre toda la superficie del electrodo en forma de nanoplacas triangulares y nanopirámides bimetálicas (ver EDS del inset de la Figura 5.14) con una distribución uniforme de tamaños, tal como se observa en la Figura 5.14.

Con base en la dependencia de las propiedades catalíticas de las nanopartículas con la morfología y el tamaño [13–16], la presencia dominante de las morfologías observadas en E-PdTT_AgEDP2, con aristas

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

inferiores a los 25 nm, puede favorecer en gran medida la actividad catalítica del electrodo.

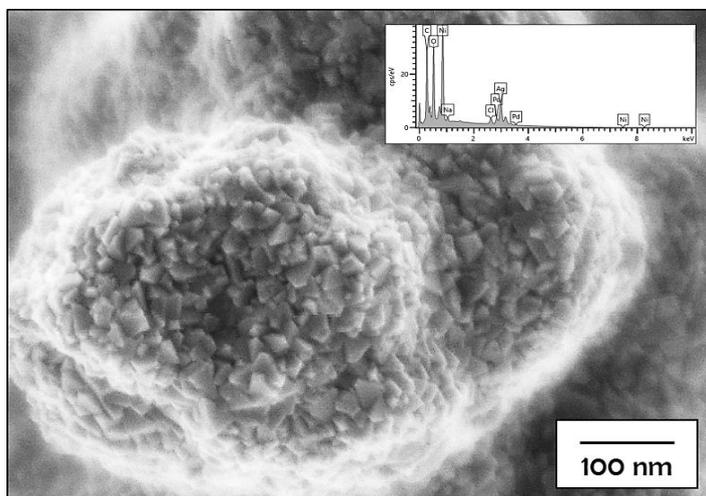


Figura 5.14: Micrografía del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenida mediante HRFESEM (Inset: EDS).

Por otra parte, para comparar distintas técnicas de modificación, se desarrollaron dos electrocatalizadores bajo distintos enfoques, utilizando la misma base de nanopartículas de Ag previamente electrodepositadas, para después incorporar el Pd. Esta base se utilizó debido a que permite la formación de nanoestructuras con tamaños y morfologías que pueden favorecer las propiedades catalíticas de los electrodos, a diferencia de lo que se observa para el electrodo E-PdAgTT al combinar las dispersiones de nanopartículas de ambos materiales.

El primer electrodo (E-PdEDP_AgEDP) se preparó utilizando una técnica de electrodeposición por pulsos para la incorporación del Pd. Para ello, se aplicó 1 pulso de -250 mA con un ancho de pulso de 50 ms y un tiempo de relajación de 300 ms. Teóricamente, con la carga aplicada se obtuvo un

CAPÍTULO V

depósito de $6.89 \cdot 10^{-6}$ g que, sumados a la cantidad de Ag previamente electrodepositada, se obtiene una cantidad total de $1.67 \cdot 10^{-5}$ g.

Esta técnica permite la formación de nanopartículas de pequeños tamaños, con una distribución homogénea y distancias interpartícula bien definidas, dependiendo de las condiciones de los pulsos [20].

En la Figura 5.15 se muestra la micrografía del resultado de la modificación, obtenida con HRFESEM. Se puede observar que el Pd recubre a la base de nanopartículas de Ag con una especie de telaraña compuesta por nanopartículas de Pd muy pequeñas (inferiores a 10 nm).

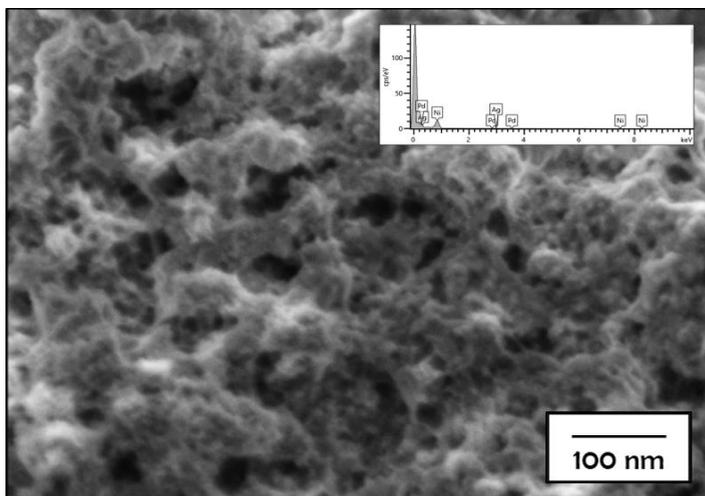
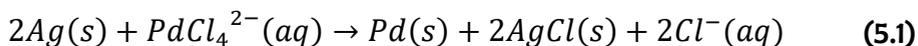


Figura 5.15: Micrografía del electrodo E-PdEDP_AgEDP obtenida mediante HRFESEM (Inset: EDS).

El segundo electrodo (E-PdDG_AgEDP) se desarrolló utilizando una técnica de desplazamiento galvánico, en la que el electrodo con nanopartículas de Ag se sumerge en una disolución de Na_2PdCl_4 (5mM) durante 5 min [21]. Debido a que el potencial estándar de reducción del par $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}$ (0.83

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V vs SHE) es 0.61 V mayor que el del par AgCl/Ag, ocurre una reacción de desplazamiento galvánico de la siguiente manera [21]:



Esto resulta en la formación de nanoestructuras bimetalicas de Ag y Pd de tipo core-shell. En la micrografía de la Figura 5.16 se observa el resultado de esta modificación.

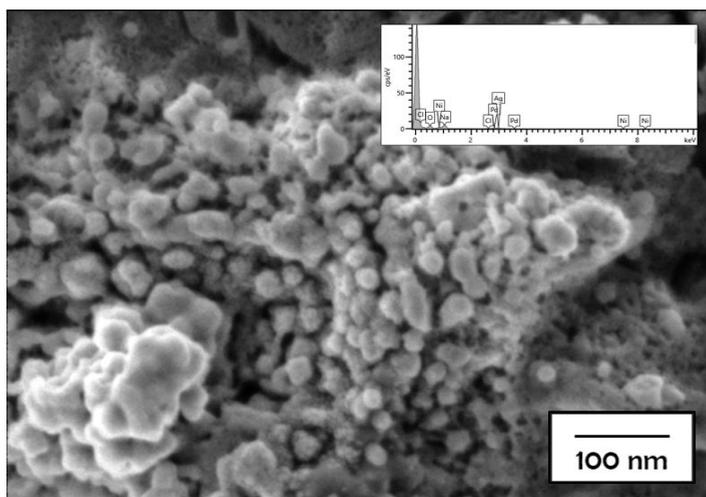


Figura 5.16: Micrografía del electrodo E-PdDG_AgEDP obtenida mediante HRFSEM (Inset: EDS).

Con esta técnica, el Pd se depositó sobre las nanopartículas de Ag reemplazando los átomos de su superficie, para formar nanoestructuras bimetalicas poliédricas con tamaños similares a los de las nanopartículas de Ag de la base. La desventaja de esta técnica es la dificultad para determinar la cantidad de Pd depositada.

En resumen, la deposición de nanopartículas de Ag y Pd de manera individual mediante tratamiento térmico, se caracteriza por nanoestructuras con diferentes morfologías y distancias interpartícula bien

CAPÍTULO V

definidas. Por su parte, las nanopartículas de Ag incorporadas con electrodeposición, presentan tamaños mayores y un mismo tipo de morfología, con un ligero crecimiento dendrítico.

La utilización de estas nanopartículas de Ag como base para la deposición de nanoestructuras de Pd, modifica la morfología de los depósitos obtenidos mediante el tratamiento térmico. Estos depósitos se caracterizan por morfologías con una gran cantidad de bordes y esquinas, lo que puede beneficiar la actividad catalítica de las nanoestructuras. Mientras que, al emplear otras técnicas de incorporación del Pd, como la electrodeposición y el desplazamiento galvánico, se obtienen nanoestructuras que mantienen en cierta forma la morfología de las nanopartículas de la base.

5.3.2. Representaciones de Tafel y parámetros cinéticos

Los primeros ensayos utilizados para la caracterización electroquímica de los electrodos se basan en curvas de polarización de estado estacionario, para la obtención de las representaciones de Tafel. Estas se obtienen a través de la corrección de las curvas de polarización de estado estacionario, como se menciona en el apartado 4.4.2.1 mediante las ecuaciones 4.1 y 4.2. En la Figura 5.17 se representan los pasos de la corrección de las curvas hasta obtener la representación de Tafel. Esta representación permite determinar los parámetros cinéticos de la reacción conociendo la pendiente de Tafel, tal como se describe en el apartado 4.4.2.1 mediante las ecuaciones 4.3, 4.4 y 4.5. En este apartado se describe la caracterización electroquímica completa del electrodo E-PdTT_AgEDP2, al ser el electrodo con los mejores resultados. Posteriormente, se realizará la comparación con los resultados obtenidos del resto de los electrodos. En la Figura 5.18 se muestra la representación de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenida a 30 °C,

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

con su respectiva pendiente en la zona lineal de la curva donde ocurre la reacción de evolución de hidrógeno, la cual está gobernada por la ecuación de Tafel descrita en el capítulo 2 [22].

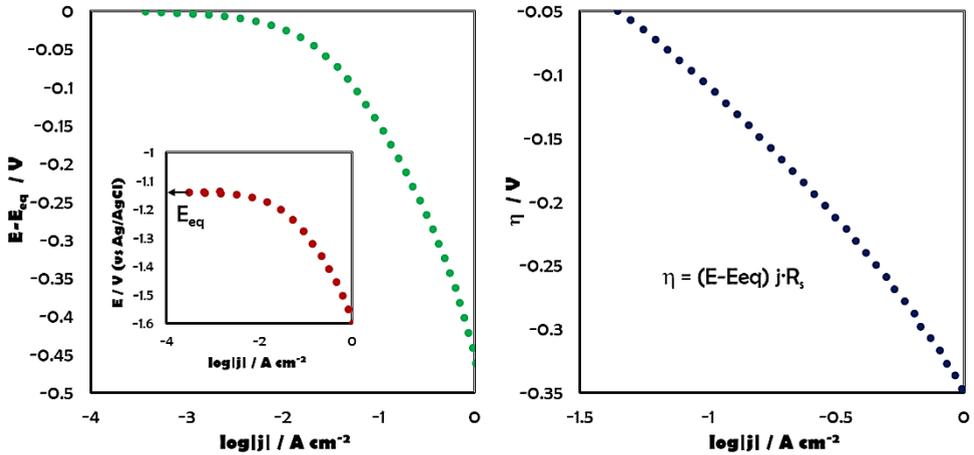


Figura 5.17: A, Esquematización de la corrección de la curva de polarización de estado estacionario para obtener la representación de Tafel.

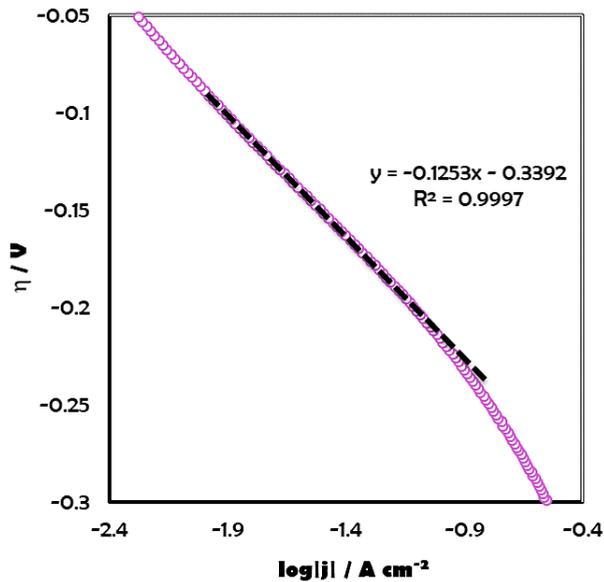


Figura 5.18: Representación de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con la pendiente de Tafel, obtenida en KOH al 30% en peso a 30 °C.

CAPÍTULO V

En la Figura 5.19 se comparan las representaciones de Tafel a 30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C, las cuales muestran el comportamiento del electrodo con respecto a la temperatura. Como puede observarse, al aumentar la temperatura también lo hace la actividad catalítica. El efecto del incremento en la conductividad del electrolito debido a la temperatura es despreciable, ya que este factor se elimina con la corrección realizada con respecto a la caída óhmica.

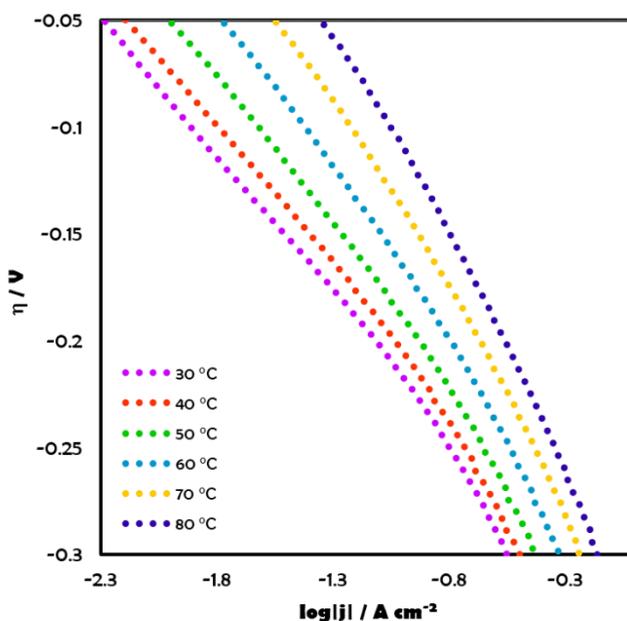


Figura 5.19: Representaciones de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Al ajustar las zonas lineales de todas las representaciones y al obtener sus respectivas pendientes de Tafel, es posible determinar los parámetros cinéticos que caracterizan al proceso y que serán sujetos a comparación. Tales parámetros están representados en la Tabla 5.2 y son:

1. b: Pendiente de Tafel.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2. j_0 : Densidad de corriente de intercambio.
3. α : Coeficiente de transferencia de carga.

Además, se incluye el parámetro η_{100} , el cual representa el sobrepotencial necesario para conseguir una densidad de corriente de $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y se relaciona con la inversión energética necesaria para generar hidrógeno a dicha densidad de corriente.

Tabla 5.2: Parámetros cinéticos del electrodo E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel.

Parámetro	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
$b \text{ (mV}\cdot\text{dec}^{-1}\text{)}$	125.3	132.1	142.2	166.7	184.1	216.7
$j_0 \text{ (mA}\cdot\text{cm}^{-2}\text{)}$	1.96	2.90	4.77	10.19	17.79	32.87
α	0.479	0.469	0.450	0.396	0.369	0.322
$\eta_{100} \text{ (mV)}$	218.1	205.2	189.8	164.5	138.6	109.9

En primer lugar, teniendo en cuenta trabajos previos con electrodos porosos de base níquel [9–11,23–25], los valores de la pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de carga a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, se asemejan a los valores teóricos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ de $118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y 0.5 , respectivamente, que indican que el mecanismo a través del cual tiene lugar la reacción es el de Volmer-Heyrovsky, descrito por las ecuaciones 2.25 y 2.26 en el apartado 2.5 [26].

Por otro lado, la densidad de corriente de intercambio aumenta considerablemente con el aumento de la temperatura, lo cual está relacionado con el incremento de la actividad catalítica del electrodo [26].

Como la densidad de corriente de intercambio es proporcional al coeficiente cinético de la reacción electroquímica, se puede determinar la energía de

CAPÍTULO V

activación de la reacción a partir de la representación del logaritmo de la densidad de corriente de intercambio con respecto a la inversa de la temperatura (Figura 5.20), que sigue la ecuación de Arrhenius (5.2):

$$\log j_o = A' - \left(\frac{E_a}{2.303R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (5.2)$$

Donde A' corresponde con el factor pre-exponencial y está relacionado con la frecuencia de colisiones moleculares, y E_a representa a la energía de activación del proceso.

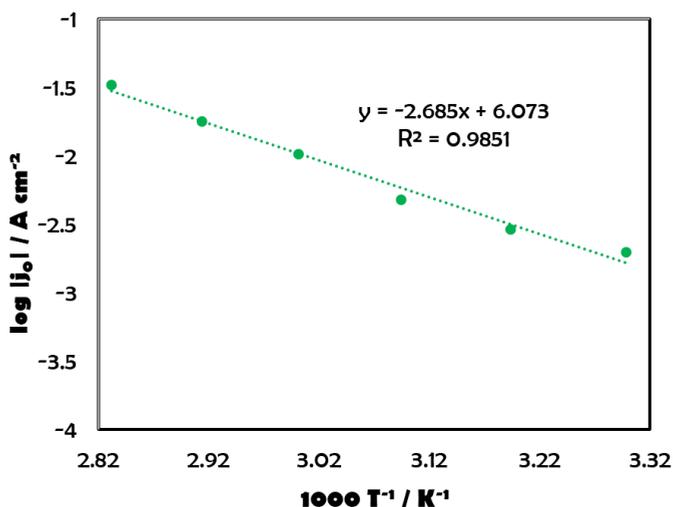


Figura 5.20: Representación de Arrhenius del electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso.

Al igualar la pendiente de la ecuación de la Figura 5.20 con la pendiente en la ecuación (5.2) es posible obtener la energía de activación aparente (con respecto al área geométrica):

$$2.685 = \left(\frac{E_a}{2.303R} \right) \rightarrow E_a = 51.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.3)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este valor es muy similar a la energía de activación de nanopartículas de Pd utilizadas para la reducción de peróxido de hidrógeno [27].

5.3.3. Caracterización mediante EIS

Para complementar la caracterización electroquímica se determinó la respuesta de impedancia mediante EIS. Con esta técnica es posible obtener información sobre la superficie activa del electrodo para poder analizar el efecto intrínseco que proporciona la modificación con nanopartículas en la actividad catalítica de los electrodos. Además, con la EIS es posible complementar la información sobre la cinética de la reacción.

En la Figura 5.21 están representadas las respuestas de impedancia del electrodo E-PdTT_AgEDP2, obtenidas en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas y a cuatro diferentes potenciales. Los diagramas de Nyquist se muestran en las Figuras 5.21A, 5.21C y 5.21E para 30, 50 y 80 °C, respectivamente. De manera similar a los electrodos porosos de Ni caracterizados en trabajos anteriores [9–11,23–25], se pueden diferenciar dos zonas. La zona mostrada en los recuadros pequeños representa la respuesta obtenida a altas frecuencias. En ella se puede observar un comportamiento lineal independiente del potencial aplicado, que se relaciona con la porosidad del electrodo [28]. Por otro lado, en la zona de más bajas frecuencias se observa un semicírculo deformado que depende claramente del potencial aplicado.

En las Figuras 5.21B, 5.21D y 5.21F se muestran los diagramas de fases de Bode, cuyos picos poco agudos pueden deberse a la presencia de dos constantes de tiempo superpuestas.

CAPÍTULO V

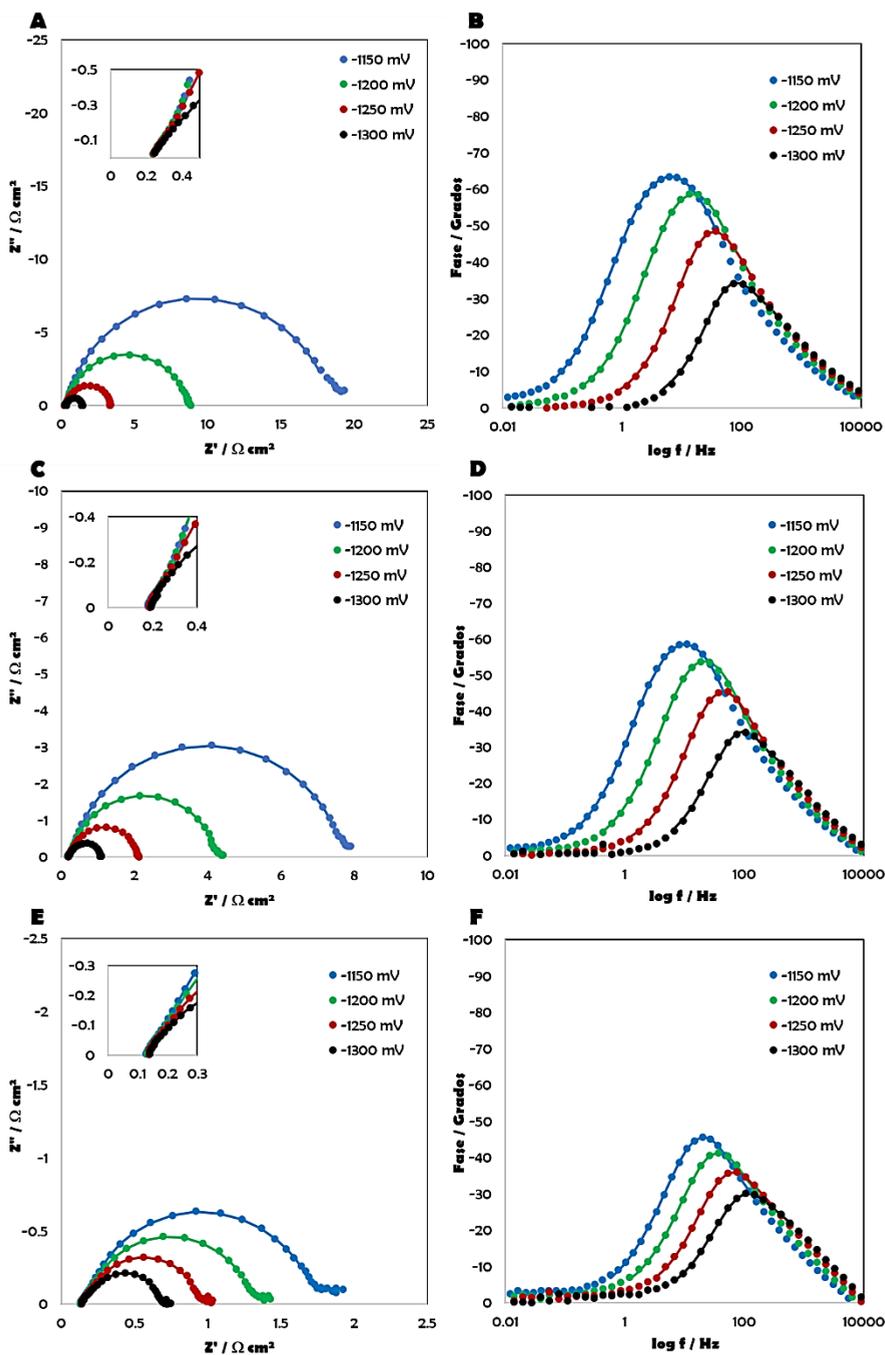


Figura 5.21: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenidas en KOH al 30% en peso. A, C, E: Diagramas de Nyquist a 30, 50 y 80°C, respectivamente. B, D, F: Diagramas de fases de Bode Nyquist a 30, 50 y 80°C, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como puede observarse en los insets de las Figuras 5.21A, 5.21C y 5.21E, la pendiente de la zona lineal a altas frecuencias es mayor a 45° . Anteriormente se habían registrado pendientes de 45° para electrodos porosos de Ni, lo cual está relacionado con una morfología cilíndrica de los poros [24]. Este cambio puede deberse a la deposición de una cantidad considerable de las nanopartículas en el fondo de los poros, dándoles una morfología más similar a un cono, como lo indica el esquema de la Figura 5.22 propuesto por Keiser y colaboradores [28]. Los puntos corresponden a la superposición de los datos obtenidos de la respuesta de impedancia de E-PdTT_AgEDP2 a las frecuencias más altas. Con ello se comprueba que la zona de altas frecuencias de este electrodo coincide la de una morfología cónica de poro.

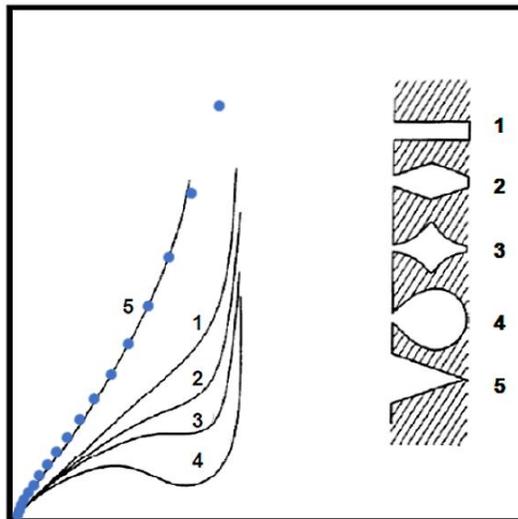


Figura 5.22: Superposición de la representación de Nyquist de la zona de altas frecuencias de E-PdTT_AgEDP2 (puntos) sobre el esquema propuesto por Kaiser y colaboradores.

CAPÍTULO V

Por otro lado, en la Figura 5.23 se muestra el efecto de la temperatura sobre los diagramas de Nyquist del electrodo E-PdTT_AgEDP2, obtenidos en KOH al 30% en peso a un potencial de electrodo de -1150 mV. Como puede observarse, la resistencia de la disolución (R_s), que viene dada por el corte del diagrama a las frecuencias más altas con el eje de las abscisas (ver inset de la Figura 5.23), disminuye con la temperatura debido al incremento de la conductividad tanto del electrolito como del material de electrodo con este parámetro. Por otro lado, la amplitud de los semicírculos también disminuye con la temperatura, lo que se debe a la disminución de las resistencias de transferencia de carga y de la adsorción de hidrógeno con este parámetro. La variación de la temperatura con el potencial es similar a todos los potenciales aplicados.

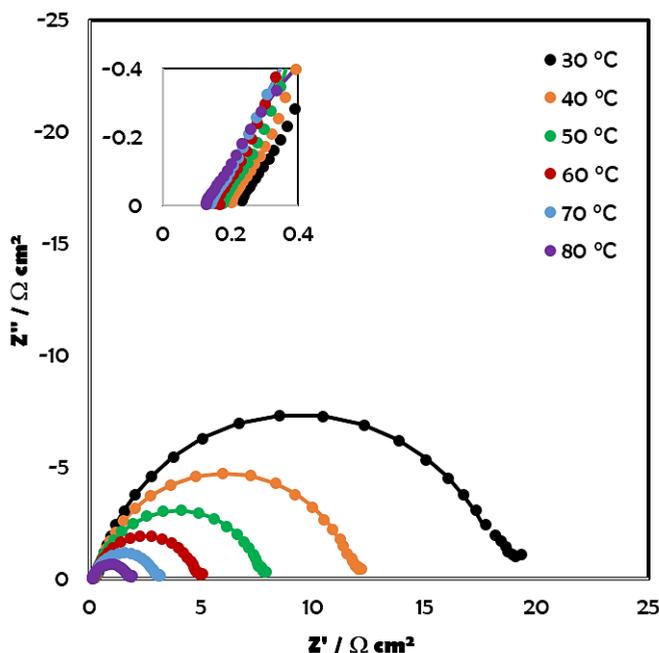


Figura 5.23: Diagrama de Nyquist del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenido en KOH al 30% en peso, mostrando el efecto de la temperatura a un potencial de -1150 mV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La determinación de los parámetros cinéticos a partir de la técnica de EIS, se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un modelo de circuito equivalente, tal como se explica en el apartado 4.4.2.2. Esta aproximación se basa en la modificación de un circuito propuesto por Armstrong y Henderson [29], utilizando un elemento de fase constante (CPE) como se muestra en la Figura 5.24. Este circuito es adecuado ya que predice la formación de dos semicírculos capacitivos en el diagrama de Nyquist dependientes del potencial aplicado (dos constantes de tiempo), y recibe el nombre de 2TP. El primer semicírculo (gobernado por la constante de tiempo τ_1) se relaciona con la transferencia de carga de la reacción y el segundo (gobernado por la constante de tiempo τ_2) con la adsorción de hidrógeno en la superficie del electrodo. En trabajos anteriores se ha demostrado que este circuito presenta un mejor ajuste para los electrodos porosos de Ni, comparado con un circuito de dos constantes de tiempo en serie (2TS) o un circuito de tipo Randless [30].

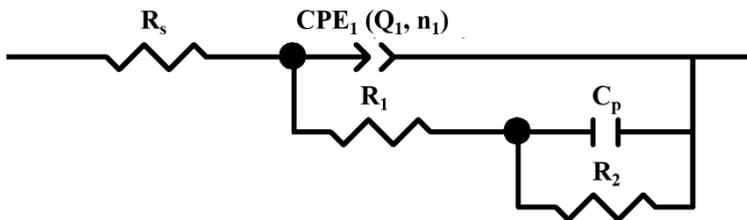


Figura 5.24: Circuito eléctrico equivalente con dos constantes de tiempo en paralelo (2TP) utilizado para el ajuste de las respuestas de impedancia.

En la Figura 5.25 se muestra un ajuste utilizando este circuito para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 a un potencial y temperatura determinados.

CAPÍTULO V

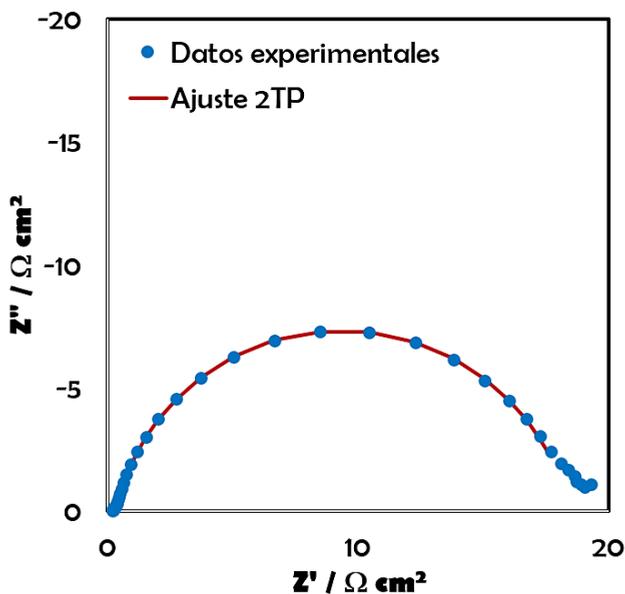


Figura 5.25: Diagrama de Nyquist del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenido en KOH al 30% en peso a 30°C y -1150 mV, con un ajuste 2TP.

En los diagramas de las Figuras 5.21 y 5.23, los puntos representan a los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden al ajuste realizado.

En la Tabla 5.3 se recogen los resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales al circuito equivalente propuesto, mediante el software Zview®, en una disolución de KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

El hecho de que el parámetro relacionado con la bondad del ajuste (χ^2) se encuentre en el orden de 10^{-4} y 10^{-5} , indica que el ajuste realizado es adecuado para el sistema en estudio, lo cual se ve claramente en las representaciones de las Figuras 5.21, 5.23 y 5.25.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.3: Parámetros obtenidos del ajuste de las respuestas de impedancia utilizando un circuito equivalente 2TP para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Parámetros	30 °C			
E (mV)	-1150	-1200	-1250	-1300
χ^2	2.39E-05	1.15E-05	5.95E-05	1.51E-04
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.308	0.282	0.281	0.283
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	3.050	1.270	0.860	0.430
Q_1 ($\text{s}^{\phi} / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.015	0.009	0.005	0.002
n_1	0.86	0.86	0.91	0.99
C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0061	0.0035	0.0026	0.0019
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	15.090	7.130	2.230	0.700
C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0013	0.0016	0.0023	0.0037
Parámetros	50 °C			
E (mV)	-1150	-1200	-1250	-1300
χ^2	2.34E-05	1.79E-05	5.72E-05	6.03E-05
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.228	0.217	0.209	0.205
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	2.070	1.080	0.610	0.380
Q_1 ($\text{s}^{\phi} / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.018	0.012	0.007	0.004
n_1	0.86	0.87	0.90	0.94
C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0073	0.0047	0.0032	0.0023
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5.390	2.940	1.260	0.480
C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0025	0.0023	0.0030	0.0042
Parámetros	80 °C			
E (mV)	-1150	-1200	-1250	-1300
χ^2	7.48E-05	6.70E-05	7.07E-05	2.84E-05
R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.133	0.137	0.141	0.143
R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.400	0.370	0.320	0.260
Q_1 ($\text{s}^{\phi} / \Omega \cdot \text{cm}^2$)	0.026	0.018	0.012	0.008
n_1	0.81	0.82	0.84	0.86
C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0066	0.0046	0.0034	0.0025
R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.210	0.810	0.480	0.280
C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	0.0067	0.0054	0.0051	0.0054

CAPÍTULO V

Los valores de las resistencias R_1 y R_2 disminuyen con el potencial y con la temperatura debido al aumento de la actividad catalítica, mientras que R_s disminuye con la temperatura y se mantiene constante con el potencial.

Por su parte, los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se determinaron a partir de la ecuación propuesta por Brug y colaboradores que relaciona algunos de los parámetros que conforman el circuito equivalente de la Figura 5.24 [31]:

$$C_{dl} = \left[\frac{Q_1}{(R_s^{-1} + R_1^{-1})^{(1-n_1)}} \right]^{1/n_1} \quad (5.4)$$

donde Q_1 representa la constante del CPE, n_1 es el exponente del CPE e indica la rotación del plano complejo de la impedancia, R_s es la resistencia de la disolución y R_1 la resistencia de transferencia de carga. Por su parte, los valores de R_2 y C_p mostrados en el circuito equivalente de la Figura 5.24 y en la Tabla 5.3, representan la resistencia y capacitancia de la segunda constante de tiempo relacionada con la adsorción de H_2 .

Por su parte, se puede observar que el parámetro n_1 aumenta con el potencial aplicado acercándose a la unidad, lo que puede estar relacionado con la disminución de la rugosidad del electrodo debida a una mayor formación de burbujas de H_2 que bloquean los poros. La dependencia de la rugosidad con el potencial aplicado puede observarse con mayor claridad en la curva de la Figura 5.26, que relaciona al factor de rugosidad con el sobrepotencial aplicado al electrodo, y que muestra un comportamiento exponencial. Los valores de F_R se obtuvieron mediante la relación de los valores de C_{dl} con la capacitancia de la doble capa de un electrodo de Ni liso ($20 \mu F \cdot cm^{-2}$) [32,33]:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$$F_R = \frac{C_{ai}(\text{electrodo en estudio})}{C_{ai}(\text{electrodo liso})} \quad (5.5)$$

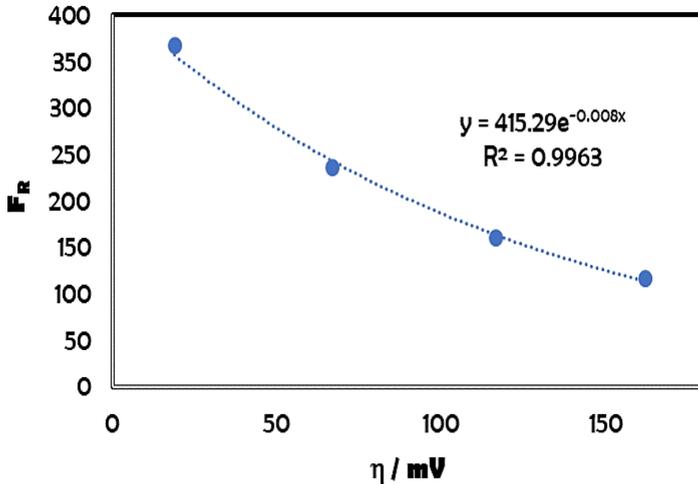


Figura 5.26: Dependencia de F_R con el sobrepotencial aplicado para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso a 50 °C.

De acuerdo al ajuste de la curva de la Figura 5.26, el factor de rugosidad de E-PdTT_AgEDP2 en el potencial de equilibrio se aproxima a 415.29 a 50 °C. Los valores de F_R para todas las temperaturas se indican en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4: Valores de F_R para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en el potencial equilibrio a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	30	40	50	60	70	80
F_R en el equilibrio	334.2	392.62	415.29	424.56	345.56	344.52

Se puede observar un incremento de F_R durante las primeras cuatro temperaturas, seguido de una ligera disminución a 70 y 80 °C. Esta

CAPÍTULO V

dependencia con la temperatura es observable también para C_{dl} en la Tabla 5.3. Por otro lado, los valores de la capacitancia de adsorción (C_p) suelen aumentar con el potencial aplicado, lo cual es un comportamiento habitual en fenómenos de adsorción de intermedios de reacción sobre superficies de electrodos [1,34,35]. Por lo tanto, se comprueba que el ajuste utilizando el circuito de la Figura 5.24 es adecuado.

Los valores del ajuste de las curvas de F_R vs η , como el que se observa en la Figura 5.26, se utilizaron para obtener representaciones de Tafel eliminando el efecto de la rugosidad, lo cual se llevó a cabo dividiendo los valores de las densidades de corriente por los de F_R . Las curvas resultantes se muestran en la Figura 5.27.

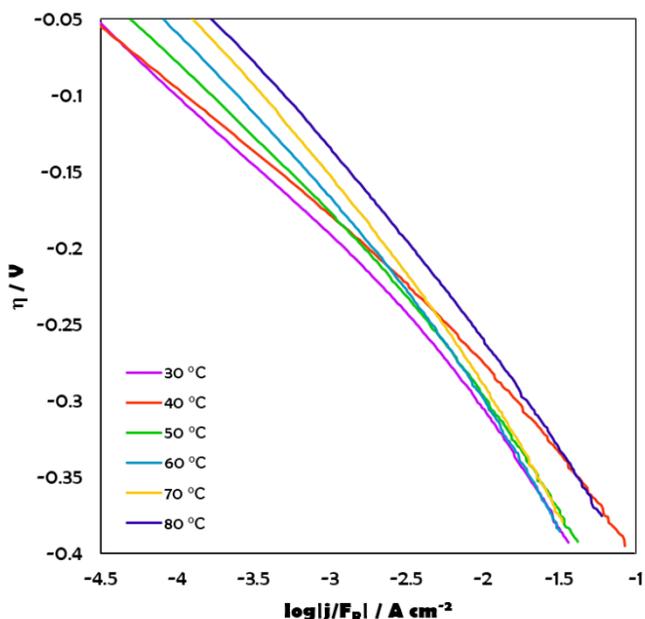


Figura 5.27: Representaciones de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP2 corregidas con respecto a F_R , obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 5.5 se presentan los parámetros cinéticos sin la influencia de la rugosidad obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas. Se pueden observar valores de la pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de carga más cercanos a los reportados en la literatura [36,37].

Tabla 5.5: Parámetros cinéticos del electrodo E-PdTT_AgEDP2 corregidos con F_R , obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas.

Parámetro	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
b' (mV·dec ⁻¹)	87.3	90.6	95.2	105.6	118.1	130.7
j_0/R_f (μA·cm ⁻²)	5.88	7.44	11.53	24.07	51.63	95.69
α'	0.688	0.685	0.672	0.625	0.575	0.535

Con los valores corregidos de la densidad de corriente de intercambio se determinó la energía de activación corregida ($E_a' = 51.72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a partir del ajuste de la representación de Arrhenius mostrada en la Figura 5.28.

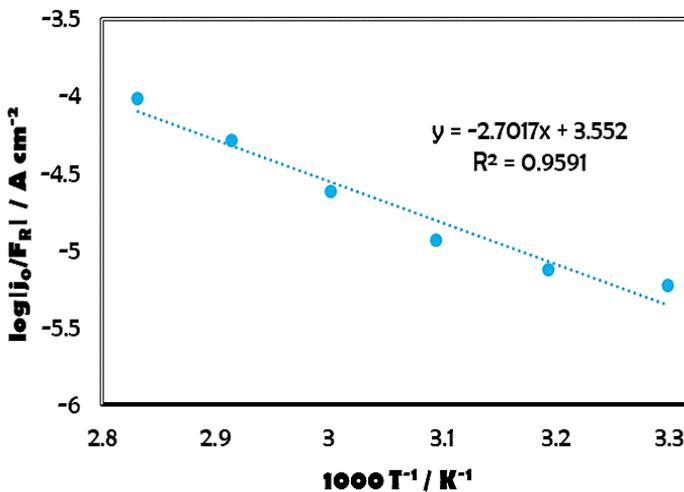


Figura 5.28: Representación de Arrhenius del electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso, corregida con F_R .

CAPÍTULO V

Al comparar E_a con E_a' , se puede observar que la diferencia es casi nula, por lo que se puede decir que la influencia del área superficial de las nanoestructuras en la actividad catalítica de este electrodo es despreciable, y se debe principalmente a la actividad catalítica intrínseca de las nanopartículas. Para comprobar esta suposición, más adelante se hará una comparación con un electrodo poroso de Ni puro.

Otro parámetro relacionado con la cinética de la reacción y la actividad catalítica es la constante de tiempo τ_1 , la cual al igual que la constante de tiempo τ_2 se determina de la siguiente manera:

$$\tau_i = C_i \cdot R_i \quad (5.6)$$

donde C_i y R_i corresponden a C_{dl} y R_1 para τ_1 , y a C_p y R_2 para τ_2 .

La constante de tiempo τ_1 resulta de gran utilidad en la comparación de la actividad catalítica de los electrodos en la reacción de evolución de hidrógeno, ya que a valores menores de esta constante de tiempo, la actividad catalítica es mayor. Los valores de τ_1 y τ_2 para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 se recogen en la Tabla 5.6 para los diferentes potenciales aplicados a la diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.6. Constantes de tiempo (s) del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenidas para los diferentes potenciales a distintas temperaturas.

		Temperatura (°C)					
E (mV)		30	40	50	60	70	80
τ_1	-1150	0.0186	0.0164	0.0151	0.0123	0.0035	0.0026
	-1200	0.0044	0.0105	0.0050	0.0027	0.0028	0.0017
	-1250	0.0022	0.0018	0.0019	0.0016	0.0007	0.0010
	-1300	0.0008	0.0008	0.0008	0.0007	0.0007	0.0006
τ_2	-1150	0.0196	0.0164	0.0133	0.0106	0.0122	0.0081
	-1200	0.0116	0.0059	0.0068	0.0068	0.0051	0.0043
	-1250	0.0052	0.0044	0.0037	0.0033	0.0033	0.0024
	-1300	0.0025	0.0023	0.0020	0.0018	0.0016	0.0015

Se puede observar que las constantes de tiempo disminuyen con el potencial aplicado, lo que se debe a la mayor producción de H₂ a mayores potenciales. Del mismo modo, ambas constantes muestran una tendencia decreciente con la temperatura debido al incremento de la actividad catalítica del electrodo.

5.3.4. Mecanismo de la REH

Una vez completada la caracterización electroquímica mediante las representaciones de Tafel y la EIS, se determina que la reacción de evolución de hidrógeno en el electrodo en estudio se lleva a cabo mediante el mecanismo de Volmer-Heryovsky, donde la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) es la etapa determinante de la velocidad del proceso (*rad*). Bajo esta suposición, la densidad de corriente se expresa como en la ecuación (2.40) del apartado 2.5 en el capítulo 2 y, al reordenar los términos, se puede escribir de la siguiente manera:

CAPÍTULO V

$$\frac{e^{\frac{-(1+\beta_2)F\eta}{RT}}}{j} = \frac{1}{2Fk_2} e^{\frac{-F\eta}{RT}} + \frac{1}{2Fk_2K} \quad (5.7)$$

Si se realiza una representación gráfica del término $e^{\frac{-F\eta}{RT}}$ frente a $\frac{e^{\frac{-(1+\beta_2)F\eta}{RT}}}{j}$, utilizando los datos experimentales de las curvas de polarización de estado estacionario aparentes, se debe obtener una línea recta con pendiente igual a $\frac{1}{2Fk_2}$ y una ordenada en el origen equivalente a $\frac{1}{2Fk_2K}$, para que los datos experimentales correspondan con el modelo de reacción sugerido.

En la Figura 5.29 se muestran las representaciones obtenidas para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 a diferentes temperaturas, en las que se puede observar una buena linealidad en todo el intervalo seleccionado de sobrepotenciales. A sobrepotenciales más elevados se dificulta la adquisición de los datos y se pierde un poco la linealidad, debido a la mayor generación de hidrógeno a esos sobrepotenciales [38].

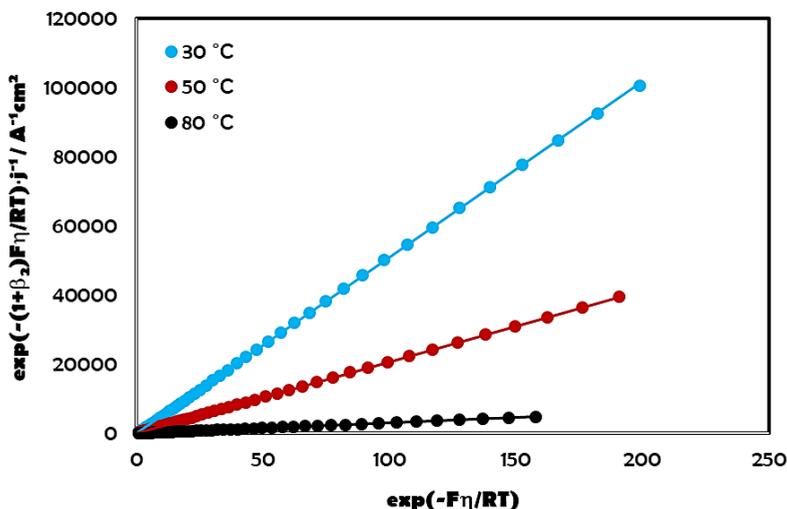


Figura 5.29: Representación y ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo con la ecuación (5.7), para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con estos resultados se confirma que la reacción de evolución de hidrógeno sobre el electrodo en cuestión ocurre a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, y está controlada por la etapa de desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky). En la Tabla 5.7 se reportan los parámetros obtenidos a partir de representaciones como las de la Figura 5.30, a todas las temperaturas.

Se puede observar que K aumenta hasta 50 °C y después disminuye a las temperaturas más elevadas, lo que indica que la adsorción electroquímica del intermedio de la reacción (MH_{ads}) sobre la superficie del electrodo también disminuye a altas temperaturas [38].

Tabla 5.7: Parámetros cinéticos del electrodo E-PdTT_AgEDP2 obtenidos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, considerando la reacción de Heyrovsky como *rd*.

Parámetro	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
$K = k_1/k_{-1}$	0.95	0.82	1.56	1.49	1.05	0.72
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.02	1.11	2.51	3.51	5.67	17.02

El parámetro K se puede utilizar para conocer el grado de recubrimiento de hidrógeno (θ) para cada valor de sobrepotencial, al reemplazarlo en la ecuación (2.39) del apartado 2.5. Al expresar θ en función del sobrepotencial en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, se obtienen las curvas que se muestran en la Figura 5.30.

CAPÍTULO V

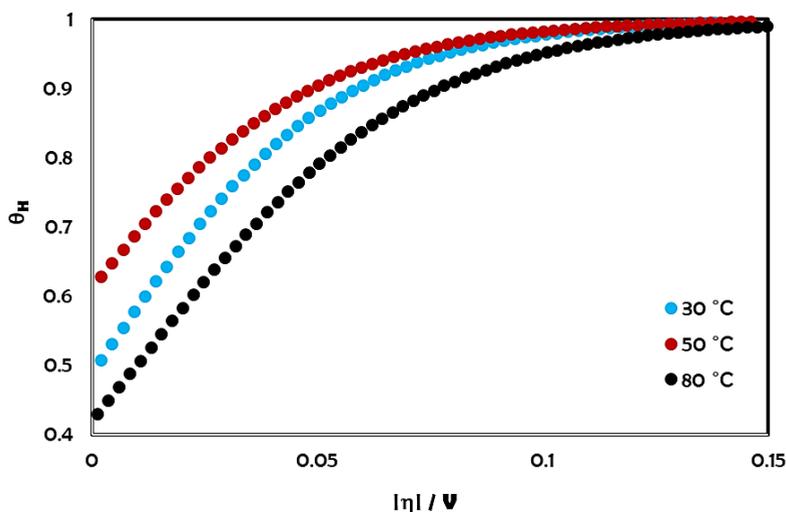


Figura 5.30: Curvas de evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno (θ) en función del sobrepotencial, obtenidas para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Se observa que θ es mayor a 50 °C en todo el intervalo de sobrepotenciales, tal como cabe esperar a partir de los resultados de la Tabla 5.6 para el parámetro K . Este efecto se puede observar con mayor detalle en la Figura 5.31, donde se comparan los valores de θ a un sobrepotencial de -50 mV a las diferentes temperaturas. Aquí se observa cómo θ alcanza un valor máximo a 50 °C y después disminuye a las más altas temperaturas, lo que puede atribuirse a que la reacción de Volmer se ve desfavorecida a estas temperaturas, ya que K relaciona los coeficientes cinéticos directo e inverso de la reacción de Volmer como se indica en la Tabla 5.7.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

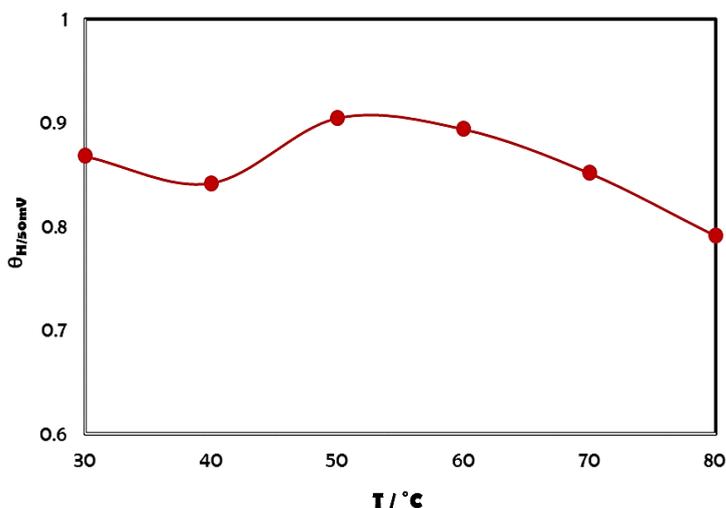


Figura 5.31: Efecto de la temperatura sobre θ para un sobrepotencial de -50 mV para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en KOH al 30% en peso.

A partir de estos resultados, en la Figura 5.32 se realiza una comparación de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización con respecto a las curvas determinadas con el modelo de Heyrovsky, dentro de un intervalo de bajos sobrepotenciales. Los sobrepotenciales más elevados se omiten debido a la gran dispersión que presentan a causa de la evolución vigorosa de hidrógeno.

En estas representaciones se puede observar que los datos obtenidos del modelo de Heyrovsky se ajustan perfectamente con los datos experimentales, confirmando que la reacción de evolución de hidrógeno sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2 tiene lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, donde la etapa de desorción de hidrógeno es la *rd*s.

CAPÍTULO V

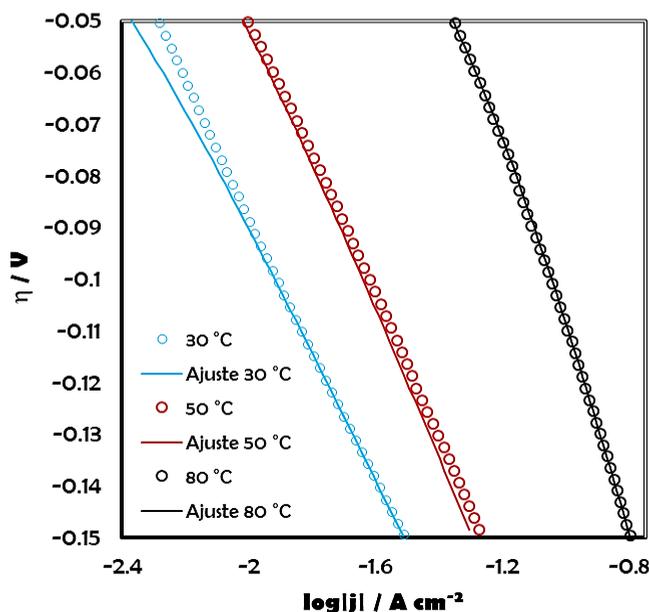


Figura 5.32: Comparación de las representaciones de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP con respecto a los ajustes obtenidos del modelo de Heyrovsky, en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Por otra parte, el parámetro k_2 que se muestra en la Tabla 5.6 aumenta con la temperatura. Esto se relaciona con el incremento de la actividad catalítica y se ha observado anteriormente para electrodos de base Ni [30,38–40].

5.4. Comparación de resultados

En este apartado se presenta la comparación de los resultados obtenidos sobre los distintos electrodos con respecto al electrodo E-PdTT_AgEDP2, dado que éste demostró ser el electrocatalizador con el mejor rendimiento en la REH.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1. Efecto del tratamiento térmico en la incorporación de las nanopartículas

En primer lugar, se realiza una comparación del rendimiento electroquímico del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con el electrodo de Ni poroso utilizado como base, para observar el efecto que tiene el tratamiento térmico en la incorporación de las nanopartículas. Además, se incluyen los resultados del electrodo E-AgEDP, ya que la modificación de este electrodo representa la base sobre la que se depositan las nanoestructuras de Pd sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2. En la Figura 5.33 se comparan las representaciones de Tafel de estos electrodos en KOH al 30% en peso a 30 y 80 °C.

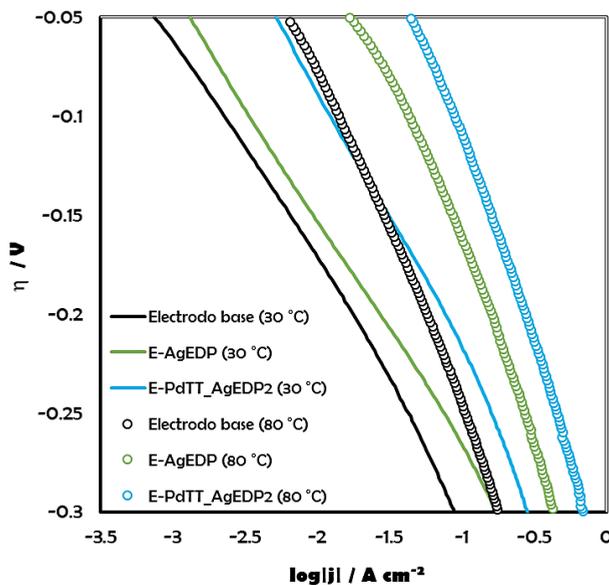


Figura 5.33: Representaciones de Tafel de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Se observa claramente que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 presenta la mejor actividad catalítica aparente a ambas temperaturas. Esto se puede

CAPÍTULO V

interpretar visualmente en el sentido que, para alcanzar una determinada densidad de corriente, este electrodo requiere de la menor inversión energética traducida a sobrepotencial aplicado.

Por su parte, las nanopartículas de Ag electrodepositadas sobre el electrodo base también aumentan la actividad catalítica con respecto al electrodo base, aunque en un menor grado. Sin embargo, su efecto mejora considerablemente a mayores temperaturas, con un rendimiento que se aproxima más al del electrodo E-PdTT_AgED2. En la Tabla 5.8 se presentan los parámetros cinéticos obtenidos de las representaciones de Tafel de la Figura 5.34 para estos electrodos a las diferentes temperaturas.

Tabla 5.8: Comparación de los parámetros cinéticos de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	b (mV·dec ⁻¹)	j ₀ (mA·cm ⁻²)	α	η_{100} (mV)
Ni-base	30	119.3	0.36	0.503	310.30
	40	126.3	0.52	0.491	302.70
	50	133.5	0.86	0.479	287.77
	60	144.2	1.46	0.457	271.32
	70	153.0	2.25	0.444	258.49
	80	174.0	3.99	0.402	246.64
E-AgEDP	30	108.6	0.39	0.553	266.05
	40	117.3	0.60	0.529	265.31
	50	129.4	1.15	0.494	253.17
	60	144.2	2.44	0.457	234.10
	70	159.5	5.55	0.426	201.50
	80	201.2	16.06	0.347	163.35
E-PdTT_AgEDP2	30	125.3	1.96	0.479	218.10
	40	132.1	2.90	0.469	205.20
	50	142.2	4.77	0.450	189.87
	60	166.7	10.19	0.396	164.50
	70	184.1	17.79	0.369	138.64
	80	216.7	32.87	0.322	109.93

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con los valores de la densidad de corriente de intercambio, se puede observar cómo el efecto de las nanopartículas de Ag aumenta de forma considerable de las más bajas temperaturas a la más alta. Esto puede indicar un comportamiento catalítico diferente a altas temperaturas.

La densidad de corriente de intercambio aumenta con la temperatura para todos los electrodos. El electrodo E-AgEDP mejora con respecto al electrodo base y, al añadir el Pd, la mejora es mayor.

Con los valores de las densidades de corriente de intercambio se obtuvieron las representaciones de Arrhenius que se muestran en la Figura 5.34, de las cuales se determinaron las energías de activación que se reportan en la Tabla 5.9.

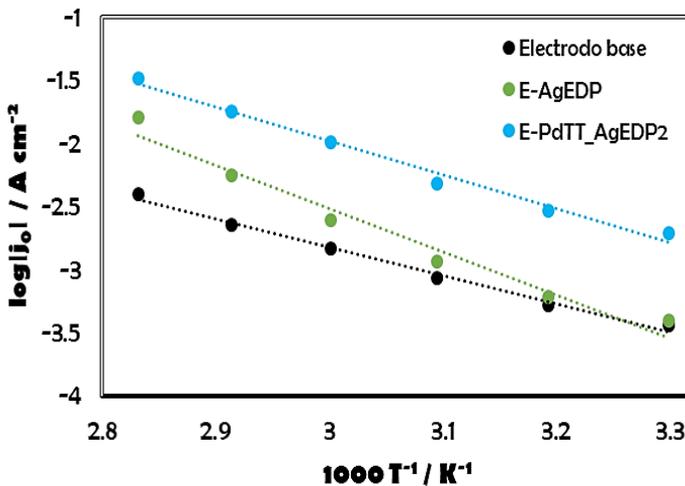


Figura 5.34: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, en KOH al 30% en peso.

CAPÍTULO V

Tabla 5.9. Determinación de las energías de activación (E_a) de los distintos electrodos en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
Ni-base	$y = -2.239x + 3.897, R^2 = 0.9916$	42.87
E-AgEDP	$y = -3.428x + 7.770, R^2 = 0.9683$	65.63
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.685x + 6.073, R^2 = 0.9851$	51.41

La energía de activación del electrodo de Ni base se asemeja a los valores encontrados en la literatura para este tipo de electrodos [11,24]. Se puede observar que este valor es menor que el de los electrodos modificados con nanopartículas. No obstante, el valor del factor pre-exponencial es mayor en el electrodo E-PdTT_AgEDP2 con respecto al electrodo base, lo que significa que la frecuencia de colisiones es mayor en la superficie de este electrodo o, lo que es lo mismo, la velocidad de la reacción es mayor. El caso del electrodo E-AgEDP es distinto ya que, como se mencionó anteriormente, este electrodo exhibe un comportamiento más activo a las temperaturas más altas, por lo que su energía de activación presenta un valor muy elevado con respecto a los demás electrodos.

Por otra parte, se observa un pequeño aumento de las pendientes de Tafel del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con la temperatura, comparadas con las de los electrodos base. Los valores de las pendientes de Tafel del electrodo de Ni se asemejan a los que se encuentran en la literatura para este material [9,11,24,25,35]. De acuerdo con Lasia, un electrodo con menores valores de este parámetro indica una mejor actividad catalítica [26]. Sin embargo, esto varía para cada material, por lo que, al realizar la modificación de los electrodos con materiales distintos al de la base, no resulta un parámetro concluyente sobre las propiedades catalíticas de los electrodos con respecto a la base de Ni.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para una mejor comparación, se considera el parámetro η_{100} que, como se describe en el apartado 5.3.2, está relacionado con la inversión energética para producir una determinada cantidad de hidrógeno. Con los valores de la Tabla 5.6 queda claro que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 requiere de la menor inversión energética. En la Figura 5.35 se observa con mayor detalle la menor inversión energética requerida por parte del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con respecto a los otros electrodos, para alcanzar una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

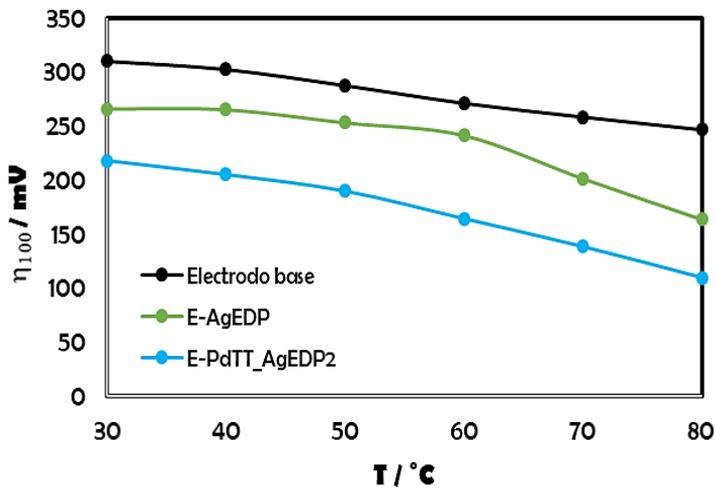


Figura 5.35: Comparación del parámetro η_{100} del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con el electrodo E-AgEDP y el electrodo base, en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Después de realizar la comparación de la actividad catalítica aparente de los electrodos, se complementa la información con los resultados obtenidos de la caracterización mediante EIS. Con esta información se puede determinar la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, al obtener información acerca del área superficial activa y el factor de rugosidad. Además, es posible comparar las resistencias presentes en el proceso cuando

CAPÍTULO V

se utiliza cada electrodo. En las Figuras 5.36 y 5.37 se muestran los diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) del electrodo poroso de Ni puro y del electrodo E-AgEDP, respectivamente, para una temperatura de 30 °C y distintos potenciales de electrodo. La respuesta a las demás temperaturas muestra un comportamiento similar.

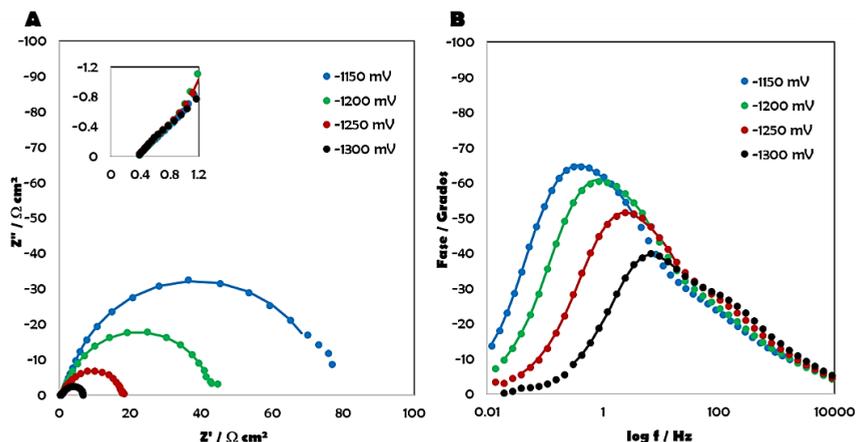


Figura 5.36: Respuestas de impedancia del electrodo Ni-base obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

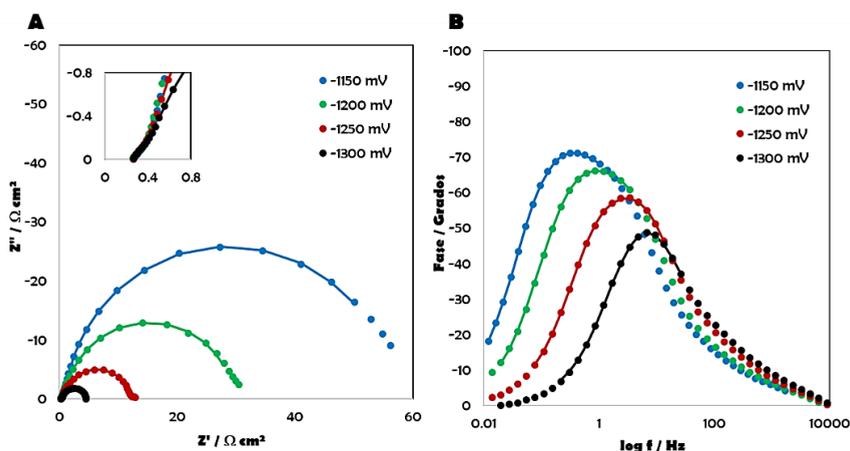


Figura 5.37: Respuestas de impedancia del electrodo E-AgEDP obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al observar la respuesta de impedancia a altas frecuencias en los diagramas de Nyquist, se observa una clara diferencia en el ángulo del electrodo de Ni puro con respecto al electrodo E-AgEDP y lo observado previamente con el electrodo E-PdTT_AgEDP2, ya que éste presenta un ángulo de aproximadamente 45 °C. Este comportamiento se asemeja al de otros electrodos de Ni encontrados en la literatura, y se relaciona con una morfología cilíndrica de los poros [24]. Por su parte, el electrodo E-AgEDP muestra un comportamiento similar al de E-PdTT_AgEDP2, con un ángulo superior a 45°, indicando una morfología de poro cónica. El ajuste de estos diagramas se realizó utilizando el mismo modelo que para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 (2TP). En la literatura se reporta que los electrodos porosos de Ni se ajustan perfectamente con dicho modelo. En las representaciones de Nyquist y Bode de las Figuras 5.36 y 5.37 se puede comprobar la bondad del ajuste entre los datos experimentales y el modelo, donde los puntos representan a los datos experimentales, mientras que las líneas corresponden al ajuste. Los resultados obtenidos de este ajuste se resumen en la Tabla 5.10 para las diferentes temperaturas a un potencial aplicado de -1150 mV, para los demás potenciales el comportamiento es similar.

Tabla 5.10: Parámetros obtenidos del ajuste de las respuestas de impedancia utilizando un circuito equivalente 2TP para los distintos electrodos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, a un potencial de -1150 mV.

Electrodo	T (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\text{s}^0/\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_1	C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Ni-base	30	0.97	15.64	59.17	0.031	0.89	0.0113	0.0200
	50	0.67	10.29	21.86	0.035	0.89	0.0129	0.0215
	80	0.43	3.82	3.95	0.034	0.88	0.0181	0.0188
E-AgEDP	30	0.42	10.84	45.87	0.058	0.93	0.0179	0.0439
	50	0.31	7.79	16.22	0.065	0.93	0.0242	0.0478
	80	0.10	0.29	2.09	0.081	0.70	0.0257	0.0092
E-PdTT_AgEDP2	30	0.30	3.05	15.09	0.015	0.86	0.0013	0.0061
	50	0.22	2.07	5.39	0.018	0.86	0.0025	0.0073
	80	0.13	0.40	1.21	0.026	0.81	0.0067	0.0066

CAPÍTULO V

En los electrodos modificados con nanoestructuras se puede observar una reducción en la resistencia del electrolito (R_s), en la resistencia de transferencia de carga (R_i) y en la resistencia relacionada a la adsorción de hidrógeno (R_2). Esto indica que las nanoestructuras incorporadas a los electrodos favorecen la REH y, por lo tanto, mejoran la actividad catalítica de los electrodos. En la Tabla 5.11 se muestra cómo evolucionan las resistencias R_1 y R_2 en cada uno de los electrodos considerando todas las temperaturas de operación, a un potencial de -1150 mV.

Tabla 5.11. Resistencias presentes en los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, a un potencial de -1150 mV para las distintas temperaturas.

Electrodo		Temperatura (°C)					
		30	40	50	60	70	80
Electrodo base	R_1	15.64	13.0	10.29	6.73	4.92	3.82
	R_2	59.17	39.16	21.86	13.24	7.66	3.95
E-AgEDP	R_1	10.84	9.62	7.79	5.06	4.29	0.29
	R_2	45.87	32.12	16.22	6.72	1.15	2.09
E-PdTT_AgEDP2	R_1	3.04	2.57	2.07	1.51	0.56	0.40
	R_2	15.09	9.00	5.39	3.11	2.26	1.21

Se puede observar que ambas resistencias disminuyen con la temperatura en cada uno de los electrodos, lo cual ocurre de manera similar a los diferentes potenciales. Las energías de activación que se muestran en la Tabla 5.9 están calculadas con respecto a la densidad de corriente de intercambio, la cual está relacionada con la resistencia de transferencia de carga. Por lo tanto, para tomar en cuenta tanto la transferencia de carga como la adsorción de hidrógeno, se pueden calcular las energías de activación utilizando la siguiente expresión de Arrhenius [41]:

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$$\ln\left(\frac{T}{R_T}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln(A') \quad (5.8)$$

donde R_T corresponde a la suma de las resistencias R_1 y R_2 .

En la Figura 5.38 se muestran las representaciones de Arrhenius de los distintos electrodos siguiendo la expresión de la ecuación (5.8), mientras que en la Tabla 5.12 se presentan las regresiones lineales y las energías de activación obtenidas a partir de ellas.

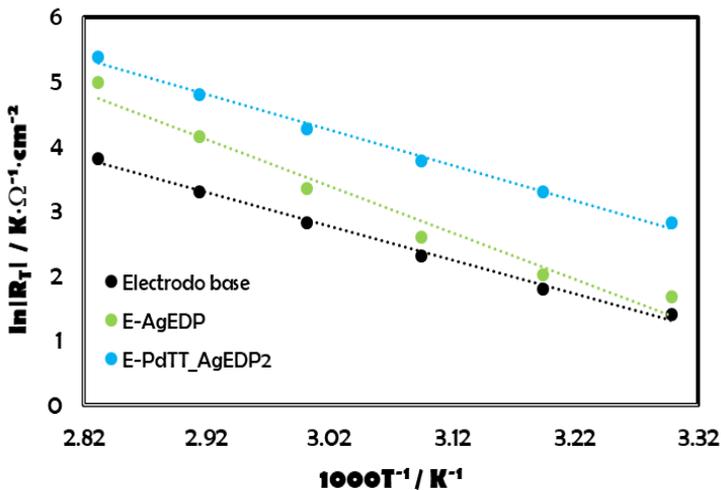


Figura 5.38: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, obtenidas a partir de R_T , en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.12. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, a partir de la expresión de la ecuación (5.8), en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
Ni-base	$y = -5.227x + 18.547, R^2 = 0.9943$	43.46
E-AgEDP	$y = -7.207x + 25.150, R^2 = 0.9681$	59.91
E-PdTT_AgEDP2	$y = -5.4513x + 20.715, R^2 = 0.9932$	45.32

CAPÍTULO V

Al considerar la adsorción de hidrógeno, la energía de activación de los electrodos E-AgEDP y E-PdTT_AgEDP2 disminuye con respecto a los valores de la Tabla 5.9. El valor del electrodo E-PdTT_AgEDP2 se aproxima al del electrodo base, aunque continúa siendo mayor. No obstante, las densidades de corriente de intercambio que presenta este electrodo son considerablemente mayores que las del electrodo base. Asimismo, las resistencias sobre este electrodo son menores, por lo que la REH se ve más favorecida sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2, sin considerar los valores de las energías de activación.

Por otro lado, con los valores de la capacitancia C_{dl} a los diferentes potenciales, se determinó el comportamiento de F_R con respecto a los potenciales aplicados a cada temperatura, con lo que se calcularon los valores de este parámetro en el equilibrio, como se describe en el apartado 5.3.3 para el electrodo E-PdTT_AgEDP2. Estos valores se reportan en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Factores de rugosidad (F_R) determinados en el potencial de equilibrio.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
Ni-base	1193.5	1266.2	1131.8	1118.3	1067.8	1044.8
E-AgEDP	2571.4	2726.4	2663.5	2587.0	2498.9	938.5
E-PdTT_AgEDP2	334.2	392.62	415.3	424.5	345.5	344.5

En esta tabla se observa que los factores de rugosidad del electrodo E-PdTT_AgEDP2 son menores que los del electrodo base. Esto puede estar relacionado a la saturación de los poros y, por lo tanto, la modificación de su morfología, causada por la cantidad total de Ag y Pd depositada. Los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

valores de F_R del electrodo E-AgEDP corresponden a más del doble que los valores del electrodo base. Sin embargo, a la temperatura más alta, el factor de rugosidad de E-AgEDP disminuye considerablemente, haciéndose incluso menor que el del electrodo base.

Por otro lado, al observar el valor de la resistencia R_i en la Tabla 5.11 para este electrodo, se observa que disminuye de forma drástica con respecto a las demás temperaturas, por lo que es posible que las nanopartículas presentes en este electrodo se vuelvan más activas a esta temperatura.

En la Figura 5.39 se representan las curvas de Tafel corregidas con respecto a F_R para los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base. Se puede observar que la curva del electrodo E-AgEDP queda casi superpuesta con la curva del electrodo base. Esto se había observado con anterioridad en electrodos modificados con nanopartículas de Ag bajo condiciones similares de electrodeposición [23], indicando que la mejora observada en la actividad catalítica aparente se debe principalmente al incremento del área superficial, lo que concuerda con los valores de F_R . Sin embargo, la curva del electrodo E-AgEDP a 80 °C exhibe un mejor comportamiento que el electrodo base, lo que representa una mejora asociada a la actividad catalítica intrínseca del electrodo. Esto puede indicar que la actividad intrínseca de estas nanopartículas se ve más favorecida a temperaturas elevadas. Por su parte, el electrodo E-PdTT_AgEDP2 muestra un mejor comportamiento catalítico que el resto de los electrodos.

CAPÍTULO V

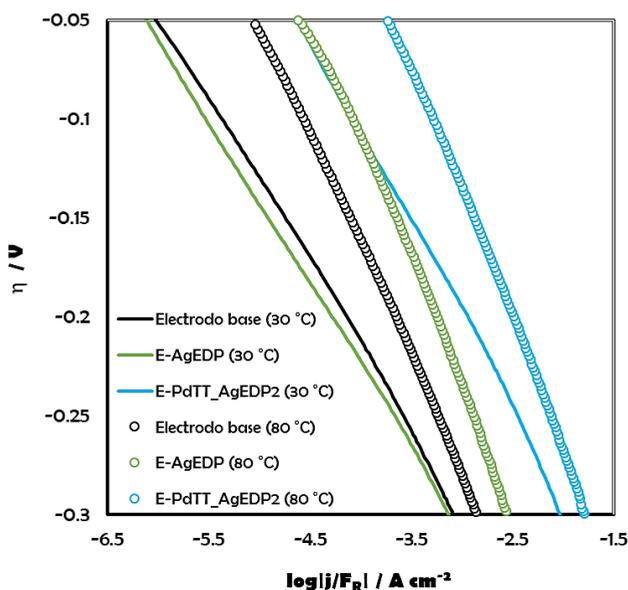


Figura 5.39: Representaciones de Tafel de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, corregidas con respecto a F_R , obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Con la micrografía de la Figura 5.40, obtenida posteriormente a la caracterización electroquímica del electrodo E-AgEDP, se puede descartar que la diferencia de su comportamiento catalítico a altas temperaturas se deba a cambios morfológicos. Esta micrografía no muestra diferencias significativas en la morfología de las nanopartículas comparada con la micrografía de la Figura 5.12. Las pequeñas diferencias se deben a los residuos de KOH que recubren al electrodo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

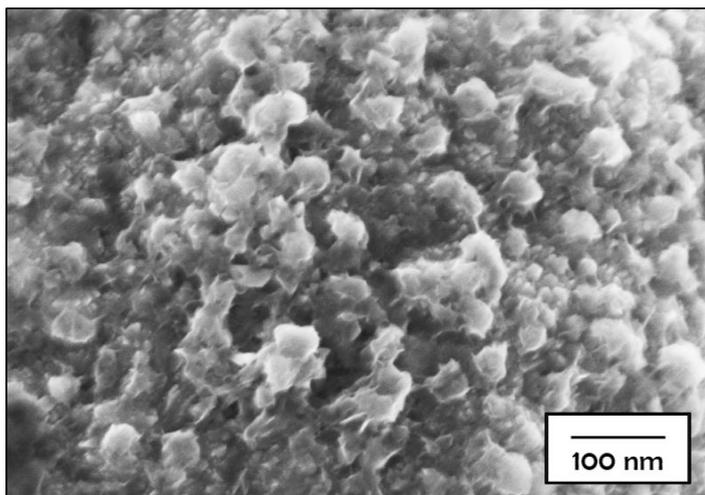


Figura 5.40: Micrografía del electrodo E-AgEDP obtenida mediante HRFESEM posteriormente a la caracterización electroquímica.

Con las representaciones de Tafel corregidas se determinaron los parámetros cinéticos que se reportan en la Tabla 5.14. Estos parámetros proporcionan información de la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, al eliminar el efecto del área superficial.

Tras comparar los valores de la densidad de corriente de intercambio corregida al eliminar el efecto del área superficial (j_0/F_R), se confirma que la mejora que exhibe E-PdTT_AgEDP2 con respecto a los electrodos base (Ni-base y E-AgEDP) se debe a la actividad catalítica intrínseca de las nanoestructuras presentes en su superficie.

Los valores de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga corregidos (b' y α') se aproximan a los valores teóricos de $118 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ y 0.5, respectivamente, cuando la reacción tiene lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky [26].

CAPÍTULO V

Tabla 5.14: Parámetros cinéticos obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas con F_R , en KOH al 30% en peso.

Electrodo	T (°C)	b' (mV·dec ⁻¹)	j_0/F_R (μA·cm ⁻²)	α'
Ni-base	30	84.3	0.30	0.712
	40	87.8	0.41	0.706
	50	95.0	0.76	0.674
	60	96.1	1.31	0.687
	70	104.4	2.10	0.651
	80	113.9	3.84	0.614
E-AgEDP	30	78.9	0.15	0.761
	40	86.5	0.22	0.717
	50	92.9	0.43	0.689
	60	96.1	0.94	0.687
	70	94.2	2.21	0.721
	80	132.0	17.05	0.530
E-PdTT_AgEDP2	30	87.3	5.88	0.688
	40	90.6	7.44	0.685
	50	95.2	11.53	0.672
	60	105.6	24.07	0.625
	70	118.1	51.63	0.575
	80	130.7	95.69	0.535

En la Figura 5.41 se comparan las representaciones de Arrhenius corregidas con los valores de j_0/F_R . En ellas se observa claramente cómo evoluciona el comportamiento del electrodo E-AgEDP, mostrando una diferencia significativa en su rendimiento a las más altas temperaturas. Los valores normalizados de las energías de activación que se reportan en la Tabla 5.15 no muestran diferencias considerables.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

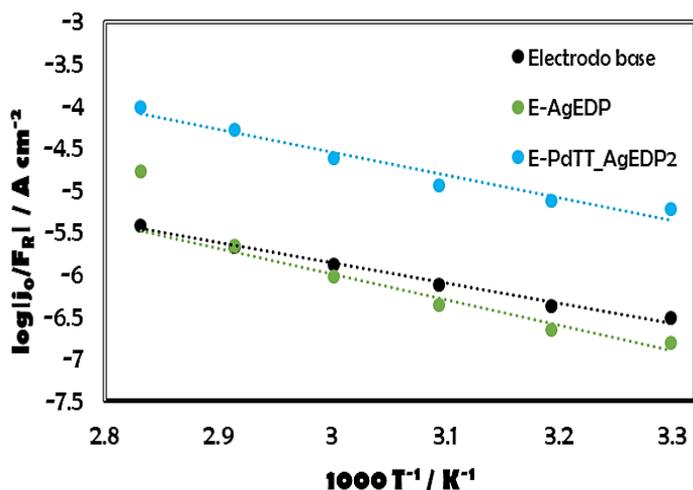


Figura 5.41: Representaciones de Arrhenius corregidas de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.15. Determinación de las energías de activación corregidas (E_a') de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a' (kJ·mol ⁻¹)
Ni-base	$y = -2.403x + 3.897, R^2 = 0.9803$	46.02
E-AgEDP	$y = -3.049x + 3.151, R^2 = 0.9702$	58.39
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.701x + 3.552, R^2 = 0.9591$	51.72

Estos valores están relacionados con la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, al haber eliminado el efecto del área superficial, aunque no se considera el efecto de la adsorción de hidrógeno como en la Tabla 5.12.

Para complementar la comparación de la actividad catalítica de los electrodos, se determinaron las constantes de tiempo τ_1 y τ_2 a partir de los resultados del ajuste de los datos obtenidos mediante EIS. Estos parámetros se comparan en la Tabla 5.16 a un potencial aplicado de -1150 mV, y se

CAPÍTULO V

puede observar que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe los menores valores de ambas constantes, lo que indica una mejor actividad catalítica.

Tabla 5.16. Constantes de tiempo (s) de los electrodos sometidos a comparación, obtenidas a un potencial de -1150 mV.

Electrodo		Temperatura (°C)		
		30	50	80
Ni-base	τ_1	0.3129	0.2212	0.0718
	τ_2	0.6708	0.2814	0.0715
E-AgEDP	τ_1	0.4755	0.3725	0.0027
	τ_2	0.8216	0.3918	0.0538
E-PdTT_AgEDP2	τ_1	0.0186	0.0151	0.0026
	τ_2	0.0196	0.0133	0.0081

Con la comparación de las actividades catalíticas de los electrodos, se concluye que la modificación realizada con nanoestructuras de Pd depositadas sobre una base de nanopartículas de Ag proporciona una mejora considerable en el rendimiento del electrodo.

Por otro lado, al suponer que la REH se lleva a cabo a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky sobre todos los electrodos, con la reacción de desorción de hidrógeno como *rd*s, se obtienen las representaciones gráficas de la ecuación (5.7) para el electrodo base y para el electrodo E-AgEDP. Estas representaciones se muestran en la Figura 5.42 (A. Electrodo base, B. E-AgEDP), y se observa un comportamiento lineal tal como el que exhibe el electrodo E-PdTT_AgEDP2 en la Figura 5.29, lo que confirma la suposición realizada sobre el mecanismo de la reacción. Los parámetros cinéticos obtenidos a partir de estas representaciones se presentan en la Tabla 5.17.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

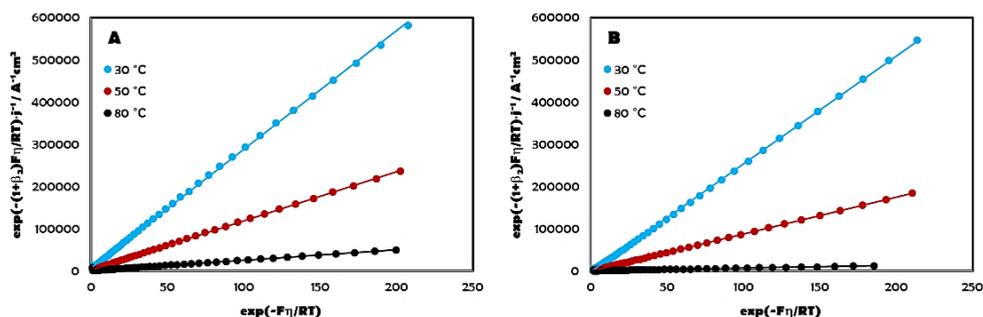


Figura 5.42: Representación y ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo con la ecuación (5.7), del electrodo base (A) y el electrodo E-AgEDP (B) en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Tabla 5.17: Parámetros cinéticos de los electrodos E-AgEDP, E-PdTT_AgEDP2 y el electrodo base, obtenidos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, considerando la reacción de Heyrovsky como *rd*s.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
Ni-base						
$K = k_1/k_{-1}$	0.43	0.44	0.64	0.58	0.51	0.45
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.18	0.20	0.44	0.75	1.17	2.09
E-AgEDP						
$K = k_1/k_{-1}$	0.52	0.62	0.70	0.68	0.59	0.57
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.20	0.23	0.59	1.25	2.86	8.24
E-PdTT_AgEDP2						
$K = k_1/k_{-1}$	0.95	0.82	1.56	1.49	1.05	0.72
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.02	1.11	2.51	3.51	5.67	17.02

Se puede observar que los valores de k_2 son mayores para el electrodo E-PdTT_AgEDP2, lo que indica una mayor velocidad de reacción y, por lo

CAPÍTULO V

tanto, una mejor actividad catalítica. En la Figura 5.43 muestra el efecto que tiene el grado de recubrimiento de hidrógeno (θ) sobre los electrodos sometidos a comparación. Los valores de θ de los electrodos E-PdTT_AgEDP2 y E-AgEDP son superiores sobre todo el intervalo de temperaturas con respecto al electrodo de Ni base, lo que indica que la reacción de Volmer se ve más favorecida sobre estos electrodos. Todos los electrodos sometidos a comparación muestran un comportamiento similar en el que el valor máximo de θ se alcanza a 50 °C, a partir de la cual comienza a disminuir.

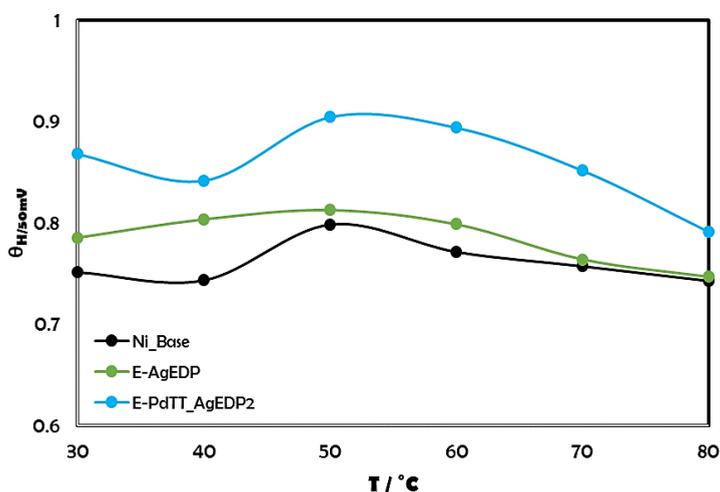


Figura 5.43: Efecto de la temperatura sobre θ para un sobrepotencial de -50 mV, sobre los electrodos E-PdTT_AgEDP2, Ni-Base y E-AgEDP, en KOH al 30% en peso.

De estos resultados se concluye que la incorporación de nanoestructuras de Ag y Pd sobre los electrodos poroso de Ni, mejora su rendimiento en la REH debido a las propiedades catalíticas de las nanoestructuras. Se observa que las energías de activación no representan un parámetro determinante en

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la comparación de las actividades catalíticas de estos electrodos, como sí lo son las densidades de corriente de intercambio, las resistencias presentes en los electrodos, y el parámetro η_{100} .

5.4.2. Comparación del efecto de nanoestructuras bimetálicas de Ag/Pd con respecto a nanoestructuras individuales de Ag y Pd

Uno de los medios para incrementar la actividad catalítica de un electrodo en la REH es la utilización de materiales aleados, como se ha observado para aleaciones base Ni [1,11,24,25,35,39,40]. Por otro lado, las nanopartículas bimetálicas de ciertos materiales han demostrado presentar mejores propiedades que las de las nanopartículas de los mismos materiales de manera individual [21,42].

En este apartado se compara el rendimiento electroquímico del electrodo E-PdTT_AgEDP2, cuyas nanoestructuras son de naturaleza bimetálica, con electrodos modificados con nanopartículas de Ag y Pd de manera individual (E-AgTT y E-PdTT), y un electrodo modificado con nanoestructuras bimetálicas de Ag y Pd (E-PdAgTT), como se describe en el apartado 5.3.1.

En primer lugar, en la Figura 5.44 se muestran las representaciones de Tafel obtenidas sobre estos electrodos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, comparadas con el electrodo base. Se puede observar que todos los electrodos presentan una mejor actividad catalítica aparente (considerando el área geométrica de los electrodos) con respecto al electrodo base.

CAPÍTULO V

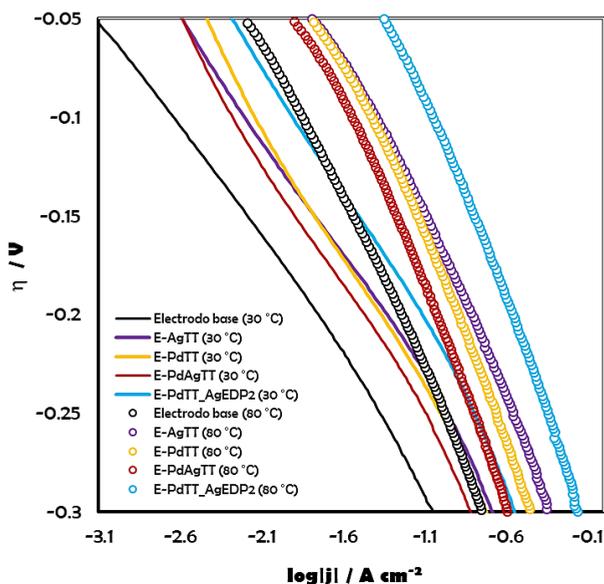


Figura 5.44: Representações de Tafel de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2 comparadas con el electrodo base, obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

De estas curvas se puede apreciar que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe la mejor actividad catalítica aparente a las dos temperaturas que se muestran. Por su parte, los electrodos E-AgTT y E-PdTT presentan un comportamiento muy similar, siendo ligeramente superior la actividad catalítica del de E-AgTT, mientras que la actividad catalítica del electrodo E-PdAgTT es ligeramente inferior a la de los anteriores. Este rendimiento inferior puede deberse a que las nanoestructuras que caracterizan a E-PdAgTT presentan tamaños muy superiores a las que se encuentran en los demás electrodos, como se observa en las microfografías del apartado 5.3.1, lo que afecta a sus propiedades catalíticas.

En la Tabla 5.18 se recogen los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las representaciones de Tafel, junto con el parámetro η_{100} . Aquí se puede

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

observar de forma cuantitativa lo mencionado anteriormente con respecto a la actividad catalítica de los electrodos.

Tabla 5.18: Parámetros cinéticos de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	b (mV·dec ⁻¹)	j ₀ (mA·cm ⁻²)	α	η ₁₀₀ (mV)
E-AgTT	30	113.7	0.81	0.528	245.30
	40	120.3	1.18	0.515	237.16
	50	134.4	2.13	0.476	225.69
	60	153.8	4.41	0.429	209.56
	70	169.6	7.39	0.401	192.25
	80	185.1	12.73	0.378	168.57
E-PdTT	30	124.7	1.06	0.481	251.37
	40	132.4	1.46	0.468	245.51
	50	145.3	2.51	0.441	233.63
	60	164.1	4.74	0.402	217.87
	70	190.7	9.05	0.356	199.36
	80	212.5	14.56	0.329	178.46
E-PdAgTT	30	118.7	0.69	0.506	267.46
	40	134.2	1.17	0.462	263.32
	50	141.7	1.77	0.452	253.19
	60	167.2	3.68	0.394	241.27
	70	185.2	6.09	0.367	225.31
	80	214.7	10.99	0.326	205.60
E-PdTT_AgEDP2	30	125.3	1.96	0.479	218.10
	40	132.1	2.90	0.469	205.20
	50	142.2	4.77	0.450	189.87
	60	166.7	10.19	0.396	164.50
	70	184.1	17.79	0.369	138.64
	80	216.7	32.87	0.323	109.93

Los valores de las pendientes de Tafel y los coeficientes de transferencia de carga son muy cercanos a los valores teóricos cuando la REH ocurre a través

CAPÍTULO V

del mecanismo de Volmer-Heyrovsky ($118 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y 0.5, respectivamente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [26].

Mientras que los electrodos E-AgTT y E-PdTT presentan valores muy similares en todos los parámetros, los valores más bajos de η_{100} y superiores de j_0 del electrodo E-PdTT_AgEDP2, demuestran su mejor rendimiento en la REH. Esta comparación se observa de manera gráfica en las Figuras 5.45 y 5.46, donde se muestran las representaciones de Arrhenius y la evolución del parámetro η_{100} con la temperatura, respectivamente. De las representaciones de Arrhenius se determinaron las energías de activación de los electrodos, las cuales se reportan en la Tabla 5.19. Los valores obtenidos son muy similares para todos los electrodos, por lo que no se puede hacer una comparación sobre su actividad catalítica con base en este parámetro.

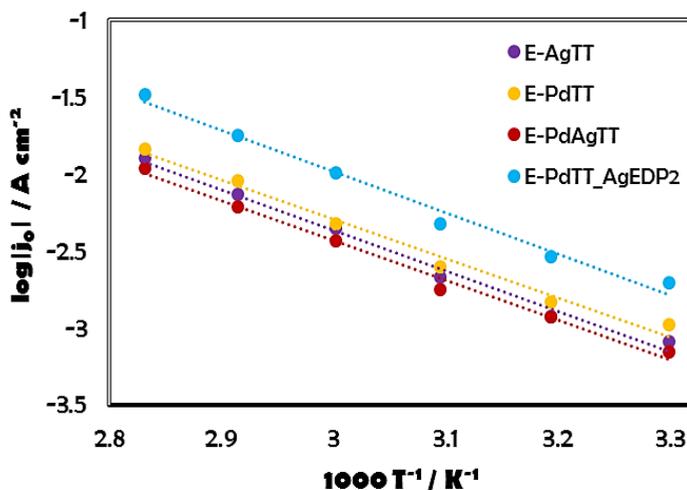


Figura 5.45: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

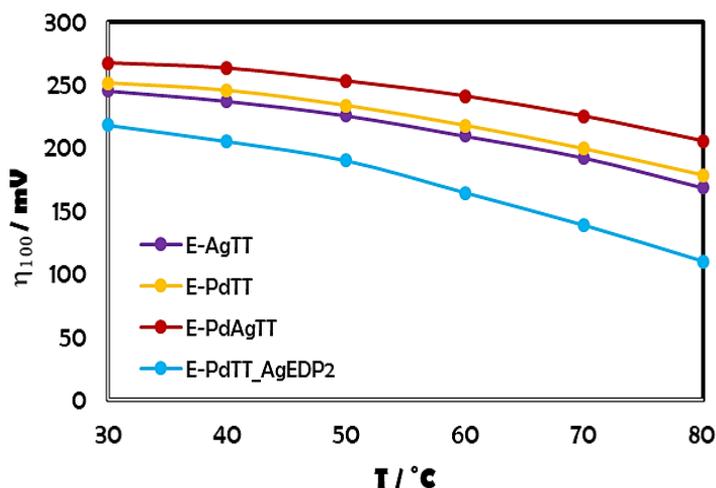


Figura 5.46: Comparación del parámetro η_{100} de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Tabla 5.19. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E-AgTT	$y = -2.650x + 5.588, R^2 = 0.9902$	50.75
E-PdTT	$y = -2.543x + 5.335, R^2 = 0.9848$	48.69
E-PdAgTT	$y = -2.580x + 5.311, R^2 = 0.9908$	49.51
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.685x + 6.073, R^2 = 0.9851$	51.41

La representación de Arrhenius del electrodo E-PdTT_AgEDP2 en la Figura 5.45 se encuentra muy por encima que la del resto de los electrodos, lo que se ve reflejado en los valores del factor pre-exponencial de la Tabla anterior.

Continuando con la comparación de la caracterización electroquímica, se realizó el estudio de EIS de los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT, para hacer la comparación de las respuestas de impedancia. Los datos obtenidos

CAPÍTULO V

se registran en los diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) de las Figuras 5.47 (E-AgTT), 5.48 (E-PdTT) y 5.49 (E-PdAgTT), en KOH al 30% en peso a 30 °C. El ajuste de estos diagramas se realizó utilizando el mismo circuito equivalente que para E-PdTT_AgEDP2 (2TP), y se encuentra representado por las líneas en los diagramas, mientras que los datos experimentales están representados por los puntos. La respuesta a las demás temperaturas muestra un comportamiento similar

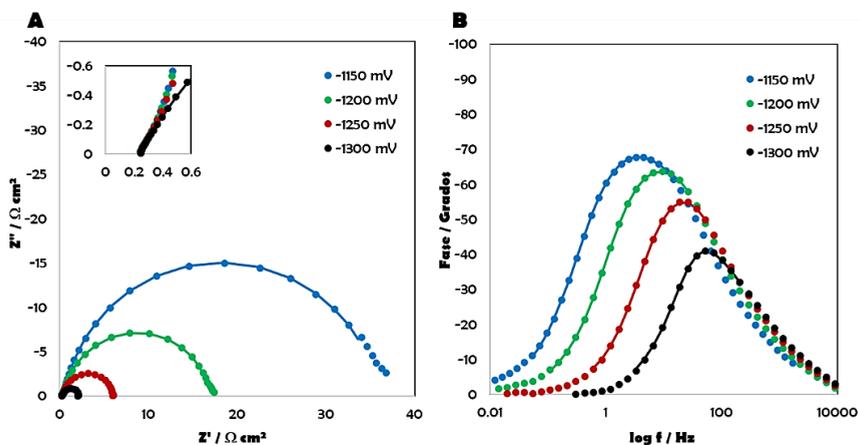


Figura 5.47: Respuestas de impedancia del electrodo E-AgTT obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

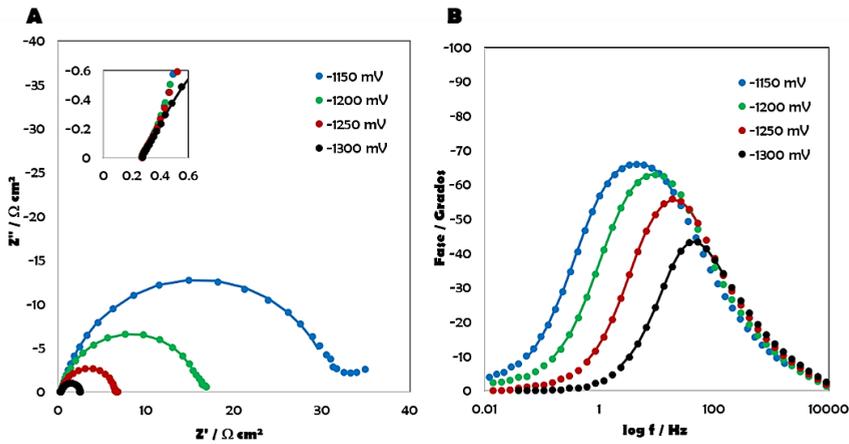


Figura 5.48: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdTT obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

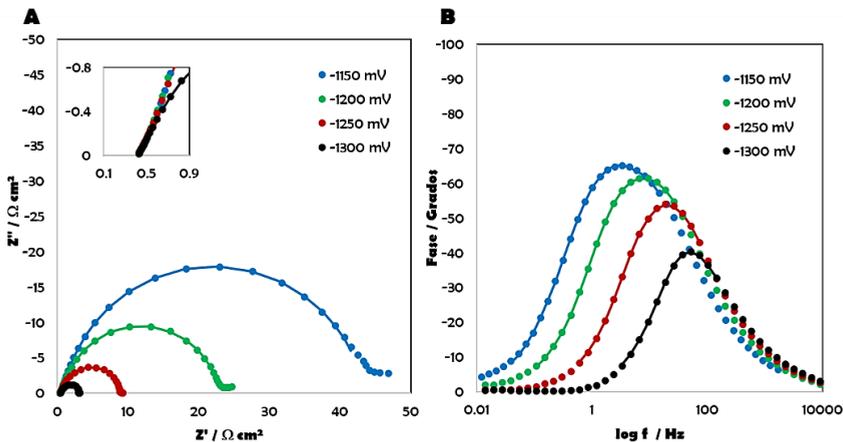


Figura 5.49: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdAgTT obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

Tras comparar estos diagramas con los del electrodo E-PdTT_AgEDP2 mostrados en la Figura 5.21, se observa que todos los electrodos presentan un comportamiento muy similar tanto a bajas como a altas frecuencias, siendo los valores de las resistencias lo que los diferencia.

CAPÍTULO V

De forma cualitativa, se puede observar que las resistencias totales medidas para los electrodos E-AgTT y E-PdTT son muy próximas, siendo ligeramente inferior la del electrodo E-PdTT. Por su parte, la respuesta de impedancias del electrodo E-PdAgTT presenta una resistencia total superior, lo que se relaciona con los resultados observados de las representaciones de Tafel sobre su actividad catalítica con respecto al resto de los electrodos.

En la Tabla 5.20 se registran los datos obtenidos de esta caracterización a un potencial de -1150 mV. De estos resultados se observa de forma cuantitativa lo anteriormente mencionado sobre las resistencias totales.

Tabla 5.20: Parámetros obtenidos del ajuste de las respuestas de impedancia utilizando un circuito equivalente 2TP para los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($\text{s}^2/\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_i	C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
E-AgTT	30	0.34	12.98	22.55	0.014	0.89	0.0022	0.0071
	50	0.24	8.43	6.93	0.021	0.87	0.0048	0.0095
	80	0.14	0.84	2.11	0.032	0.83	0.0052	0.0101
E-PdTT	30	0.39	20.64	9.63	0.014	0.89	0.0062	0.0073
	50	0.27	7.28	5.89	0.020	0.86	0.0027	0.0087
	80	0.19	0.73	2.08	0.027	0.85	0.0047	0.0100
E-PdAgTT	30	0.55	15.94	26.64	0.011	0.88	0.0024	0.0056
	50	0.47	9.35	7.47	0.015	0.87	0.0049	0.0072
	80	0.34	2.10	1.405	0.023	0.84	0.0059	0.0092
E-PdTT_AgEDP2	30	0.30	3.05	15.09	0.015	0.86	0.0013	0.0061
	50	0.22	2.07	5.39	0.018	0.86	0.0025	0.0073
	80	0.13	0.40	1.21	0.026	0.81	0.0067	0.0066

De acuerdo con estos resultados y lo observado en el apartado anterior, se observa que los valores de las resistencias también disminuyen con respecto al electrodo base, en presencia de nanoestructuras de Ag y Pd de manera

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

individual. No obstante, la disminución que se produce en el electrodo E-PdTT_AgEDP2 es mayor. En la Tabla 5.21 se reporta la variación de las resistencias R_1 y R_2 a todas las temperaturas de operación, sobre los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT.

Tabla 5.21. Resistencias presentes en los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT, a las distintas temperaturas.

Electrodo		Temperatura (°C)					
		30	40	50	60	70	80
E-AgTT	R_1	12.98	10.17	8.43	4.79	1.34	0.84
	R_2	22.55	14.28	6.93	4.41	3.99	2.11
E-PdTT	R_1	20.64	14.98	7.28	2.71	1.00	0.73
	R_2	9.63	6.59	5.89	4.85	3.54	2.09
E-PdAgTT	R_1	15.94	11.94	9.35	4.72	2.74	2.10
	R_2	26.64	16.04	7.47	5.67	4.35	1.40
E-PdTT_AgEDP2	R_1	3.04	2.57	2.07	1.51	0.56	0.40
	R_2	15.09	9.00	5.39	3.11	2.26	1.21

Se observa que el electrodo modificado con nanoestructuras de Pd se ve más afectado por la transferencia de carga que por la adsorción de hidrógeno, a diferencia del resto de los electrodos. Sin embargo, al combinar Ag y Pd, el comportamiento de las resistencias se asemeja más al que presenta el electrodo modificado con nanoestructuras de Ag. Si se observan los valores de la Tabla 5.11 para el electrodo E-PdTT_AgEDP2, formado por nanoestructuras de Ag y Pd, se observa un comportamiento similar, pero con valores considerablemente menores.

En la Figura 5.50 se muestran las representaciones de Arrhenius de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a partir de R_T , mientras que en la Tabla 5.22 se presentan las energías de activación calculadas a partir de ellas.

CAPÍTULO V

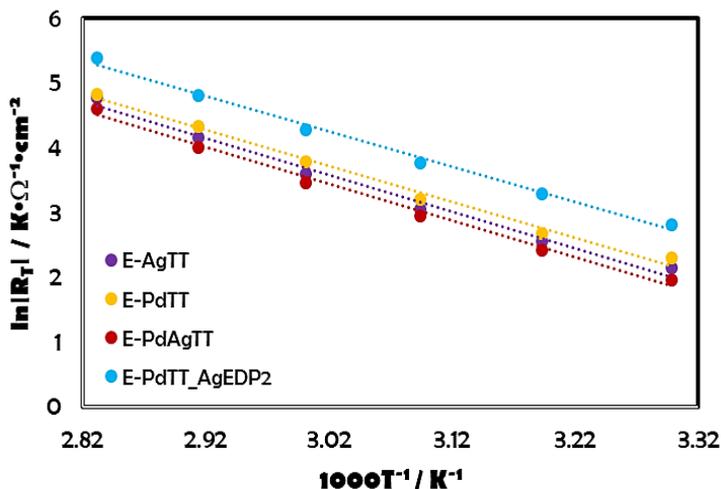


Figura 5.50: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a partir de R_T , en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.22. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, a partir de la expresión de la ecuación (5.8), en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
E-AgTT	$y = -5.656x + 20.662, R^2 = 0.9873$	47.02
E-PdTT	$y = -5.539x + 20.448, R^2 = 0.9913$	46.05
E-PdAgTT	$y = -5.659x + 20.530, R^2 = 0.9932$	47.05
E-PdTT_AgEDP2	$y = -5.451x + 20.715, R^2 = 0.9932$	45.32

Se observa una gran similitud en las energías de activación de todos los electrodos, por lo que no es posible comparar sus actividades catalíticas utilizando este parámetro.

Por otro lado, con los valores de C_{dl} se determinaron los factores de rugosidad, los cuales se reportan en la Tabla 5.23 para todas las temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.23. Factores de rugosidad (F_R) de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, determinados en el potencial de equilibrio.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-AgTT	423.55	480.64	533.87	549.56	501.52	426.49
E-PdTT	456.45	487.80	494.78	508.43	458.43	479.24
E-PdAgTT	326.81	373.94	399.18	380.05	428.27	469.62
E-PdTT_AgEDP2	334.19	392.62	415.29	424.56	345.56	344.52

Al utilizar prácticamente la misma cantidad de material en las deposiciones de todos estos electrodos, las diferencias en los factores de rugosidad se pueden deber a los diferentes tamaños de las nanoestructuras resultantes. Por ejemplo, el electrodo E-PdAgTT que presenta valores más bajos de F_R a las más bajas temperaturas, se caracteriza por nanoestructuras de mayor tamaño (ver Figura 5.11), lo que para la misma cantidad de material representa una menor área superficial con respecto al volumen.

Al eliminar el efecto del área superficial dividiendo por F_R las densidades de corriente, se obtuvieron las representaciones de Tafel mostradas en la Figura 5.51. Estas curvas representan la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, y se puede observar que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 continúa exhibiendo el mejor rendimiento.

Por otro lado, se observa que todos los electrodos continúan mostrando una actividad catalítica superior a la del electrodo base, lo que significa que la mejora se debe a la actividad catalítica intrínseca de las nanoestructuras, y que esta es mayor para las nanoestructuras bimetalicas de tipo core-shell que se encuentran incorporadas en el electrodo E-PdTT_AgEDP2. El efecto intrínseco de las nanoestructuras bimetalicas de tipo aleación presentes en el electrodo E-PdAgTT es menor debido al gran tamaño que presentan,

CAPÍTULO V

como se puede observar en la micrografía de la Figura 5.11, lo que está relacionado con lo mencionado anteriormente sobre la dependencia de la actividad catalítica de las nanoestructuras con su tamaño. Sin embargo, al comparar el rendimiento de este electrodo con el de los electrodos E-AgTT y E-PdTT, caracterizados por nanoestructuras individuales de Ag y Pd, respectivamente, su actividad catalítica es muy similar, a pesar de los mayores tamaños de las nanoestructuras del electrodo E-PdAgTT. Esto puede deberse a un efecto sinérgico de la Ag y el Pd al conformar nanoestructuras bimetálicas y, si los tamaños fueran menores como en el caso del electrodo E-PdTT_AgEDP2, su actividad catalítica sería aún mayor que la de los electrodos E-AgTT y E-PdTT.

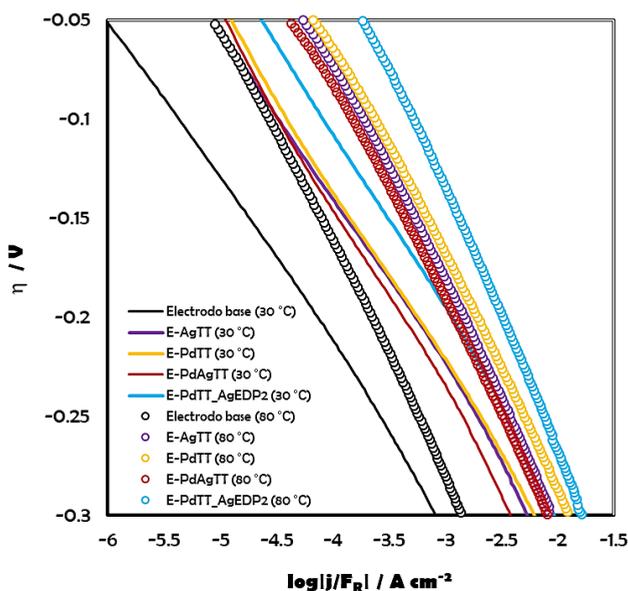


Figura 5.51: Representaciones de Tafel de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2 comparadas con el electrodo base, corregidas con respecto a F_R , obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De estas representaciones se determinaron los parámetros cinéticos corregidos que se muestran en la Tabla 5.24, en los que se demuestra de forma cuantitativa la mejor actividad catalítica intrínseca del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con los valores del parámetro j_0/F_R , mientras que los demás electrodos presentan valores similares en todos los parámetros.

Tabla 5.24: Parámetros cinéticos corregidos de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas con F_R .

Electrodo	T (°C)	b' (mV·dec ⁻¹)	j_0/F_R ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	α'
E-AgTT	30	81.5	1.91	0.7372
	40	88.1	2.47	0.7044
	50	95.4	3.97	0.6713
	60	104.8	8.02	0.6300
	70	106.8	14.86	0.6367
	80	118.5	29.92	0.5906
E-PdTT	30	83.9	2.34	0.7161
	40	98.4	2.99	0.6307
	50	100.8	5.07	0.6354
	60	109.5	9.34	0.6029
	70	127.4	19.76	0.5338
	80	116.1	32.10	0.6028
E-PdAgTT	30	87.2	2.12	0.6890
	40	95.4	3.17	0.6505
	50	103.5	4.43	0.6188
	60	110.9	9.71	0.5953
	70	124.9	14.19	0.5444
	80	116.8	23.53	0.5992
E-PdTT_AgEDP2	30	87.3	5.88	0.6882
	40	90.6	7.44	0.6850
	50	95.2	11.53	0.6727
	60	105.6	24.07	0.6252
	70	118.1	51.63	0.5758
	80	130.7	95.69	0.5354

CAPÍTULO V

Las representaciones de Arrhenius corregidas con respecto a F_R se muestran en la Figura 5.52, y las energías de activación obtenidas a partir de ellas se reportan en la Tabla 5.25.

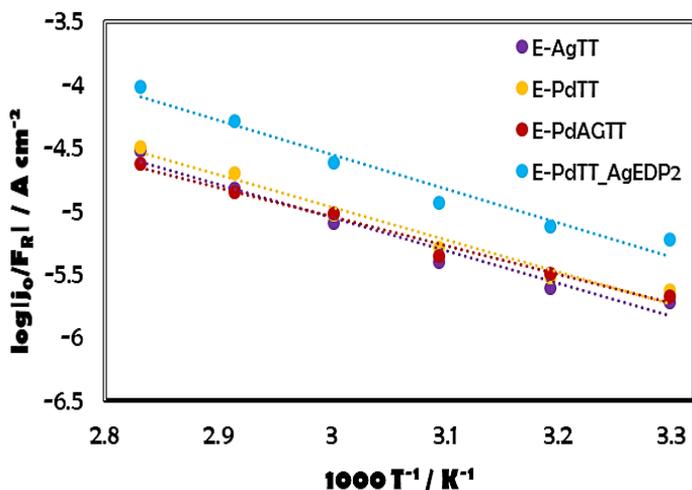


Figura 5.52: Representaciones de Arrhenius corregidas de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.25. Determinación de las energías de activación corregidas (E_a') de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a' (kJ·mol ⁻¹)
E-AgTT	$y = -2.6189x + 2.8068$, $R^2 = 0.9675$	50.14
E-PdTT	$y = -2.5599x + 2.7094$, $R^2 = 0.9727$	49.01
E-PdAgTT	$y = -2.2914x + 1.8314$, $R^2 = 0.9837$	43.87
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.7017x + 3.552$, $R^2 = 0.9591$	51.72

Tras comparar las representaciones de Arrhenius corregidas con las de la Figura 5.45, los datos de los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT quedan

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

casi superpuestos. No obstante, el valor de la energía de activación corregida del electrodo E-PdAgTT disminuye de manera clara, lo que puede estar relacionado con una mayor actividad intrínseca de las nanoestructuras bimetalicas presentes en este electrodo.

Si bien el electrodo E-PdTT_AgEDP2 también contiene nanoestructuras bimetalicas, éstas pueden estar formadas al estilo de nanoestructuras tipo core-shell, ya que la incorporación del Pd se llevó a cabo sobre nanopartículas previamente depositadas, tal como se ilustra en la Figura 5.53.

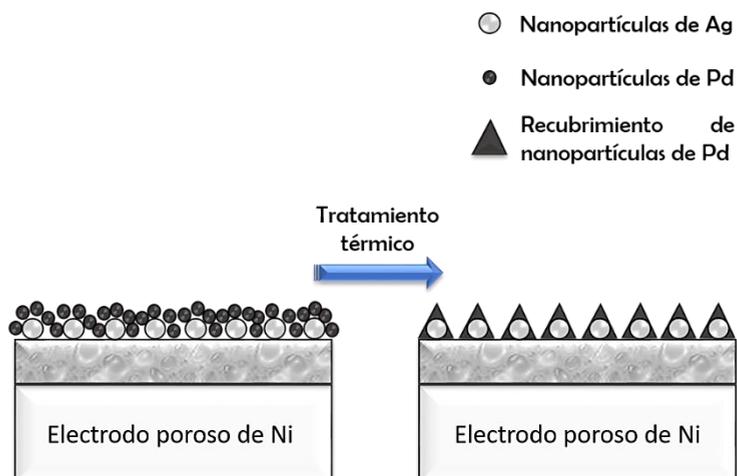


Figura 5.53: Esquema de la formación de nanoestructuras tipo core-shell de Pd/Ag sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2.

Por su parte, el electrodo E-PdAgTT se modificó combinando las dispersiones de nanopartículas de Pd y Ag, aplicando posteriormente el tratamiento térmico, promoviendo de esta manera la formación de nanoestructuras bimetalicas tipo aleación.

CAPÍTULO V

Por otra parte, con los datos obtenidos del estudio de la respuesta de impedancias, se determinaron las constantes de tiempo τ_1 y τ_2 de los electrodos sometidos a comparación, las cuales se recogen en la Tabla 5.26.

Tabla 5.26. Constantes de tiempo (s) de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a un potencial aplicado de -1150 mV.

Electrodo		Temperatura (°C)		
		30	50	80
E-AgTT	τ_1	0.0925	0.0800	0.0085
	τ_2	0.0499	0.0330	0.0109
E-PdTT	τ_1	0.1513	0.0635	0.0072
	τ_2	0.0600	0.0158	0.0097
E-PdAgTT	τ_1	0.0894	0.0676	0.0193
	τ_2	0.0651	0.0367	0.0082
E-PdTT_AgEDP2	τ_1	0.0186	0.0151	0.0026
	τ_2	0.0196	0.0133	0.0081

Los menores valores de las constantes de tiempo del electrodo E-PdTT_AgEDP2 confirman su mejor actividad catalítica con respecto a los demás electrodos.

Para comprobar que la REH sobre los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT se lleva a cabo mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky con la reacción de Heyrovsky como *rd*s, se obtuvieron representaciones de la ecuación (5.7) para todos los electrodos. Estas representaciones se muestran en la Figura 5.54, y se puede observar para todos los electrodos el comportamiento lineal que demuestra que la reacción se lleva a cabo bajo el modelo supuesto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

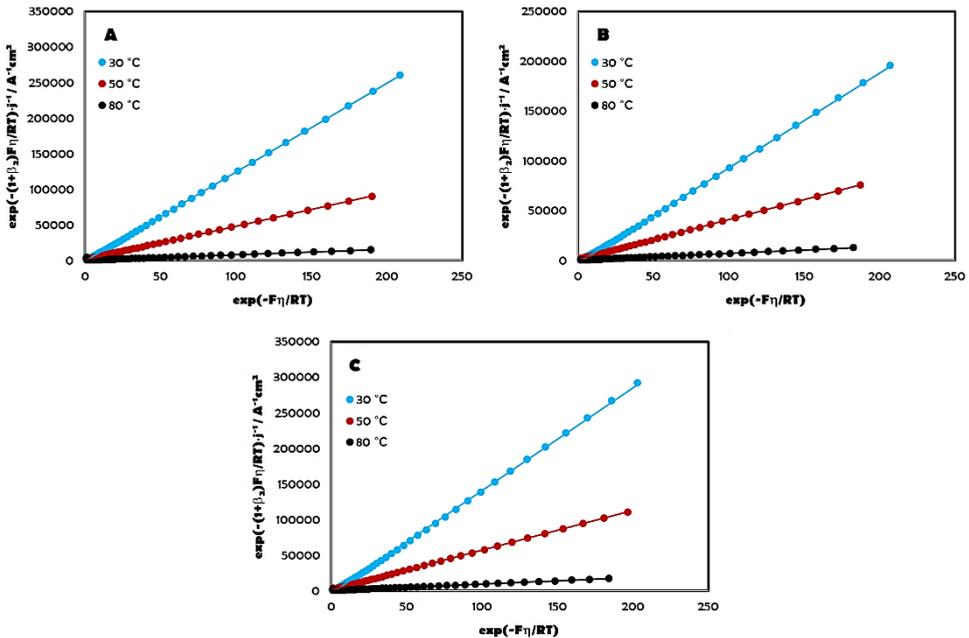


Figura 5.54: Representación y ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo con la ecuación (5.7), de E-AgTT (A), E-PdTT (B) y E-PdAgTT (C), en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Con estas representaciones se determinaron los parámetros cinéticos que se recogen en la Tabla 5.27. Los parámetros obtenidos sobre los electrodos E-AgTT, E-PdTT y E-PdAgTT se muestran muy similares, lo que se relaciona con las similitudes en su actividad catalítica intrínseca, ya que el parámetro K es independiente del área superficial de los electrodos.

Por otro lado, tras comparar los valores de los coeficientes cinéticos k_2 con respecto al electrodo E-PdTT_AgEDP2, se confirma el mejor rendimiento de este último en la REH.

CAPÍTULO V

Tabla 5.27: Parámetros cinéticos de los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, considerando la reacción de Heyrovsky como *rd.s.*

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-AgTT						
$K = k_1/k_{-1}$	0.29	0.44	0.52	0.32	0.34	0.36
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² s ⁻¹)	0.41	0.46	1.10	2.18	3.77	6.64
E-PdTT						
$K = k_1/k_{-1}$	0.44	0.39	0.50	0.40	0.39	0.29
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² s ⁻¹)	0.54	0.58	1.29	2.45	4.58	7.51
E-PdAgTT						
$K = k_1/k_{-1}$	0.46	0.40	0.64	0.44	0.43	0.33
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² s ⁻¹)	0.35	0.46	0.92	1.87	3.15	5.67
E-PdTT_AgEDP2						
$K = k_1/k_{-1}$	0.95	0.82	1.56	1.49	1.05	0.72
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² s ⁻¹)	1.02	1.11	2.51	3.51	5.67	17.02

Con los valores del parámetro K se determinó el grado de recubrimiento de hidrógeno sobre todos los electrodos, el cual se muestra de manera gráfica en la Figura 5.55 a un sobrepotencial de -50 mV para todas las temperaturas. Se observa un comportamiento similar sobre todos los electrodos, en el que se obtiene un valor máximo a 50 °C. Sin embargo, los valores que presenta E-PdTT_AgEDP2 son más cercanos a la unidad, lo que indica un mayor favorecimiento del proceso de desorción electroquímica sobre este electrodo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

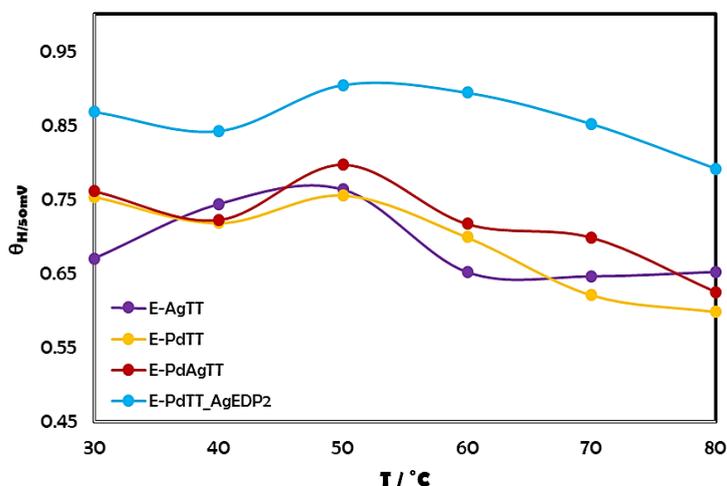


Figura 5.55: Efecto de la temperatura sobre θ para un sobrepotencial de -50 mV, sobre los electrodos E-AgTT, E-PdTT, E-PdAgTT y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

En resumen, para electrodos modificados bajo la misma técnica de incorporación de nanoestructuras (deposición por gravedad de las nanopartículas y posterior tratamiento térmico), la REH se ve más favorecida sobre nanoestructuras bimetalicas de tipo core-shell con pequeños tamaños y con morfologías caracterizadas por bordes y esquinas, ya que este tipo de morfologías favorece las propiedades catalíticas del material [13–16].

Por otra parte, no es posible comparar de manera clara el efecto de las nanoestructuras bimetalicas aleadas del electrodo E-PdAgTT y las de tipo core-shell del electrodo E-PdTT_AgEDP2, ya que los tamaños de las nanoestructuras del electrodo E-PdAgTT son muy cercanos al límite de los 100 nm de un nanomaterial, lo que desfavorece su actividad catalítica.

CAPÍTULO V

5.4.3. Efecto de la cantidad de material depositado

En este apartado se recopilan los datos obtenidos de la caracterización electroquímica de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2. Ya que estos electrodos están modificados bajo el mismo enfoque variando la cantidad de Pd depositada (doble cantidad de Pd en el electrodo E-PdTT_AgEDP2), se comparan sus rendimientos en la REH para observar las diferencias que proporcionan la cantidad de material depositada y los tamaños de las nanoestructuras que los caracterizan.

En primer lugar, la Figura 5.56 muestra la comparación de las representaciones de Tafel a 30 y 80 °C, en las que se puede observar que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe una mejor actividad catalítica aparente a ambas temperaturas, comparadas con la curva del electrodo base.

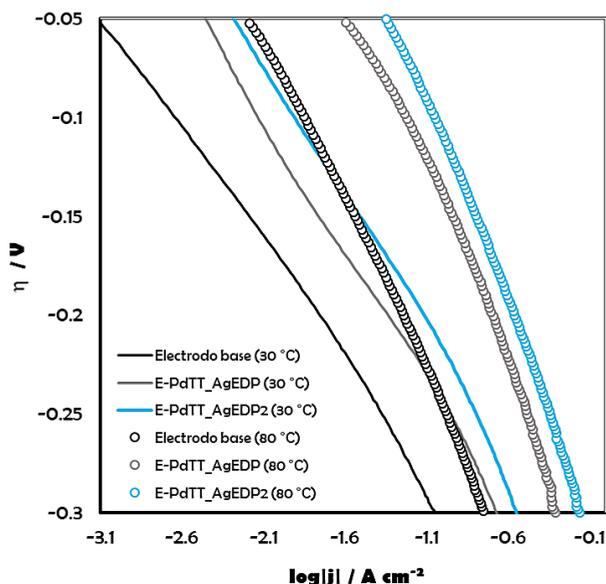


Figura 5.56: Representaciones de Tafel de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2 comparadas con el electrodo base, obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ambos electrodos muestran una actividad catalítica superior a la del electrodo base. Esto se observa de manera más clara en los parámetros cinéticos determinados a partir de estas representaciones que se comparan en la Tabla 5.28 junto con el parámetro η_{100} , con los cuales se comprueba también el mejor rendimiento de E-PdTT_AgEDP2. La evolución de η_{100} con la temperatura se muestra en la Figura 5.57 sobre ambos electrodos, y se observa claramente el menor requerimiento energético del electrodo E-PdTT_AgEDP2 para alcanzar la densidad de corriente determinada.

Tabla 5.28: Comparación de los parámetros cinéticos de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	b (mV·dec ⁻¹)	j ₀ (mA·cm ⁻²)	α	η_{100} (mV)
E-PdTT_AgEDP	30	120.5	0.99	0.498	244.42
	40	130.3	1.72	0.476	231.42
	50	148.9	3.88	0.430	208.70
	60	165.3	7.42	0.399	197.43
	70	185.0	13.29	0.367	163.39
	80	217.7	24.21	0.321	139.31
E-PdTT_AgEDP2	30	125.3	1.96	0.479	218.10
	40	132.1	2.90	0.469	205.20
	50	142.2	4.77	0.450	189.87
	60	166.7	10.19	0.396	164.50
	70	184.1	17.79	0.369	138.64
	80	216.7	32.87	0.322	109.93

En la Figura 5.58 se muestran las representaciones de Arrhenius de ambos electrodos. En estas representaciones se puede distinguir claramente el mejor rendimiento de E-PdTT_AgEDP2 al presentar mayores valores de las densidades de corriente de intercambio.

CAPÍTULO V

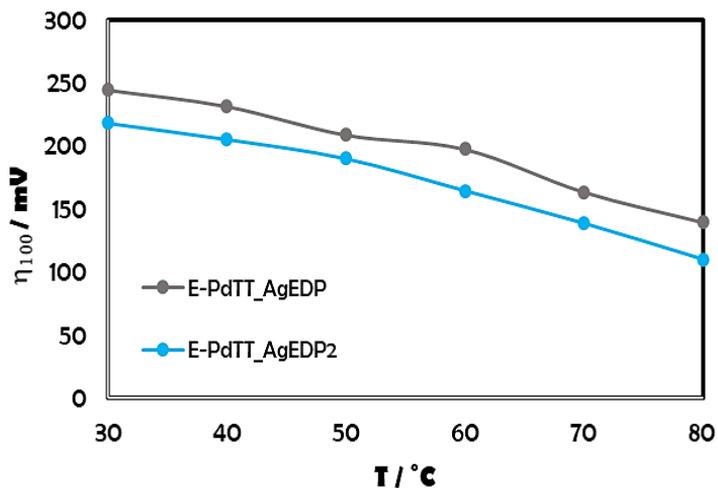


Figura 5.57: Comparación del parámetro η_{100} de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

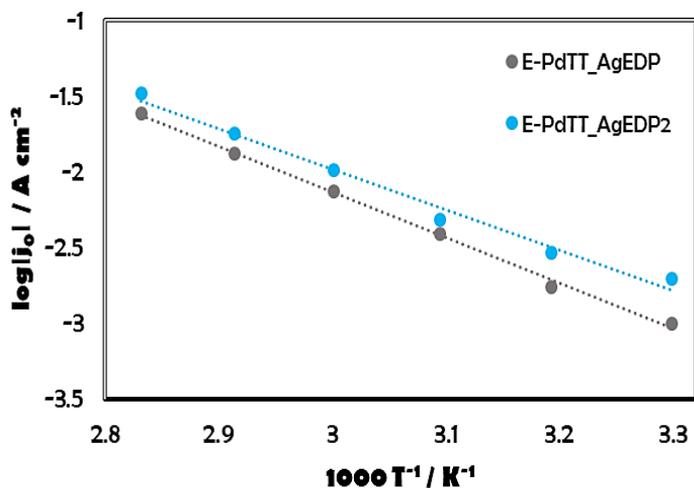


Figura 5.58: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De estas representaciones se determinaron las energías de activación de la Tabla 5.29. Ya que estos electrodos están modificados de la misma manera, es posible hacer una comparación de su actividad catalítica relacionada con sus energías de activación.

Tabla 5.29: Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
E-PdTT_AgEDP	$y = -3.0211x + 6.9318, R^2 = 0.9976$	57.84
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.685x + 6.073, R^2 = 0.9851$	51.41

Se puede observar que la energía de activación del electrodo E-PdTT_AgEDP2 es ligeramente inferior que la de E-PdTT_AgEDP.

Las nanoestructuras del electrodo E-PdTT_AgEDP2 presentan menores tamaños que las nanoestructuras del electrodo E-PdTT_AgEDP, y se caracterizan por una mayor presencia de bordes y esquinas, como puede observarse en las micrografías de las Figuras 5.13 y 5.14 mostradas en el apartado 5.3. Esto puede favorecer sus propiedades catalíticas con respecto a las nanoestructuras del electrodo E-PdTT_AgEDP, lo que se refleja en los valores de las densidades de corriente de intercambio.

Para comparar la actividad catalítica intrínseca de estos electrodos, se midió la respuesta de impedancias del electrodo E-PdTT_AgEDP. Los diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) de este electrodo se muestran en la Figura 5.59, en los que las líneas representan al ajuste realizado utilizando el mismo modelo que para el electrodo E-PdTT_AgEDP2 (2TP), y los puntos son los datos experimentales. La respuesta a las demás temperaturas muestra un comportamiento similar.

CAPÍTULO V

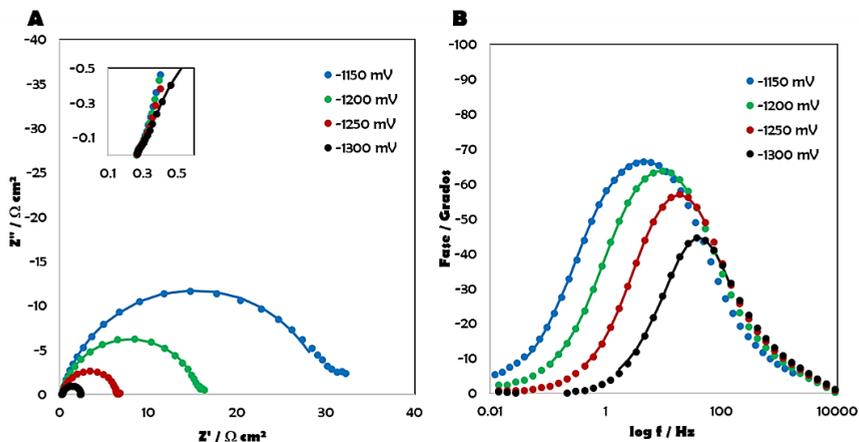


Figura 5.59: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdTT_AgEDP obtenidas en KOH al 30% en peso a 30 °C. A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

Tras comparar estos diagramas con los del electrodo E-PdTT_AgEDP2, se observa un comportamiento muy similar en todo el intervalo de frecuencias, diferenciado únicamente por los valores de las resistencias. Los parámetros obtenidos del ajuste de estos diagramas se muestran en la Tabla 5.30.

De estos valores se observa que la resistencia de transferencia de carga (R_1) disminuye al aumentar la cantidad de Pd. Sin embargo, la resistencia asociada a la adsorción de hidrógeno (R_2) aumenta de forma considerable con la cantidad de Pd. Esto se observa con mayor detalle en la Tabla 5.31, en la que se comparan los valores de las resistencias R_1 y R_2 de ambos electrodos a todas las temperaturas de operación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.30: Parámetros obtenidos del ajuste de las respuestas de impedancia utilizando un circuito equivalente 2TP para los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($s^0/\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_1	C_p ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($F \cdot \text{cm}^{-2}$)
E-PdTT_AgEDP	30	0.27	0.47	29.39	0.018	0.83	0.0022	0.0054
	50	0.21	0.67	9.87	0.027	0.83	0.0036	0.0090
	80	0.14	0.26	1.59	0.044	0.79	0.0091	0.0102
E-PdTT_AgEDP2	30	0.30	3.05	15.09	0.015	0.86	0.0013	0.0061
	50	0.22	2.07	5.39	0.018	0.86	0.0025	0.0073
	80	0.13	0.40	1.21	0.026	0.81	0.0067	0.0066

Tabla 5.31. Resistencias presentes en los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, a las distintas temperaturas.

Electrodo		Temperatura (°C)					
		30	40	50	60	70	80
E-PdTT_AgEDP	R_1	0.47	0.65	0.67	0.50	0.40	0.26
	R_2	29.39	17.24	9.87	5.68	3.10	1.59
E-PdTT_AgEDP2	R_1	3.04	2.57	2.07	1.51	0.56	0.40
	R_2	15.09	9.00	5.39	3.11	2.26	1.21

Con estos resultados se determinan las energías de activación de ambos electrodos relacionadas con ambas resistencias, siguiendo la expresión la ecuación (5.8), a partir del ajuste de las representaciones de Arrhenius mostradas en la Figura 5.60. Estos valores se reportan en la Tabla 5.32.

CAPÍTULO V

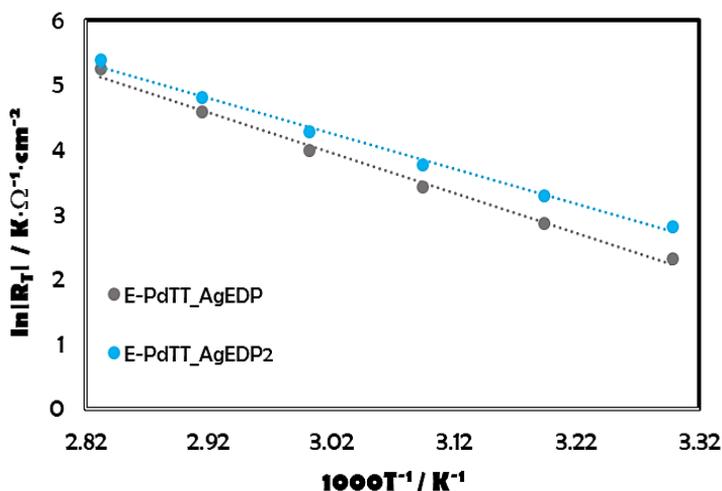


Figura 5.60: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a partir de R_T , en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.32. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2 a partir de la expresión de la ecuación (5.8), en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
E-PdTT_AgEDP	$y = -6.216x + 22.732$, $R^2 = 0.9939$	51.68
E-PdTT_AgEDP2	$y = -5.451x + 20.715$, $R^2 = 0.9932$	45.32

Se observa que las energías de activación no difieren en gran medida; sin embargo, el valor que muestra el electrodo E-PdTT_AgEDP es mayor.

Por otra parte, los valores obtenidos de F_R a partir de la capacitancia de la doble capa se recogen en la Tabla 5.33. En promedio, el área superficial del electrodo E-PdTT_AgEDP es mayor, lo que puede deberse a la mayor cantidad de Pd depositada. Esto se refleja en los mayores valores de F_R que va presentando este electrodo conforme aumenta la temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.33. Factores de rugosidad (F_R) de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, determinados en el potencial de equilibrio.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-PdTT_AgEDP	285.9	340.64	491.09	535.83	626.14	548.35
E-PdTT_AgEDP2	334.19	392.62	415.29	424.56	345.56	344.52

Al corregir los datos de las representaciones de Tafel con F_R , se obtienen las curvas de la Figura 5.61. Se puede observar que a 30 °C el electrodo E-PdTT_AgEDP2 presenta una mejor actividad intrínseca. Sin embargo, el electrodo E-PdTT_AgEDP exhibe una mejor actividad a 80 °C a los sobrepotenciales más altos.

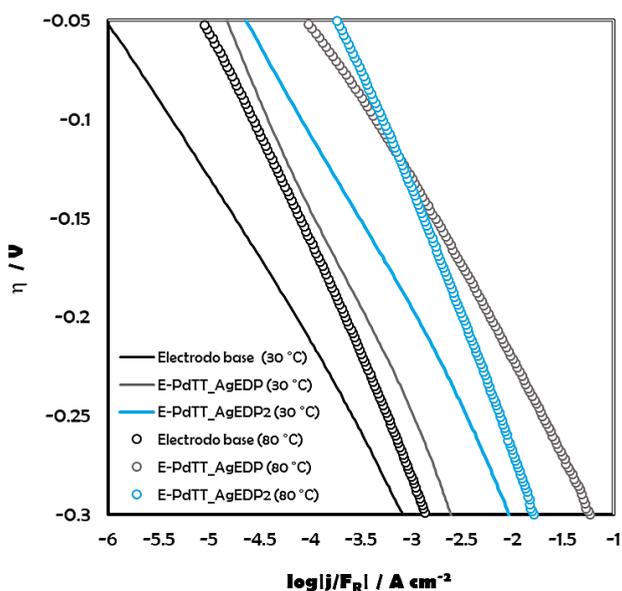


Figura 5.61: Representaciones de Tafel de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2 comparadas con el electrodo base, corregidas con respecto a F_R , obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

CAPÍTULO V

Por otro lado, al comparar con la curva del electrodo base, se observa que la mejora se debe a la actividad catalítica intrínseca de las nanoestructuras en ambos electrodos.

Los parámetros cinéticos obtenidos de esta corrección se muestran en la Tabla 5.34. Pese al mejor rendimiento del electrodo E-PdTT_AgEDP a 80 °C a los sobrepotenciales más altos, el valor de la densidad de corriente de intercambio corregida del electrodo E-PdTT_AgEDP2 es considerablemente mayor. Los resultados que se muestran en esta Tabla indican que éste electrodo se caracteriza por una mejor actividad catalítica intrínseca. Sin embargo, al determinar las energías de activación a partir de las representaciones de Arrhenius corregidas que se muestran en la Figura 5.62, el electrodo E-PdTT_AgEDP muestra un valor más bajo, como se observa en la Tabla 5.35, aunque este cálculo no considera la adsorción de hidrógeno como el de la Tabla 5.32.

Tabla 5.34: Parámetros cinéticos corregidos de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas con F_R .

Electrodo	T (°C)	b' (mV·dec ⁻¹)	j_0/F_R ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	α'
E-PdTT_AgEDP	30	99.6	3.45	0.603
	40	117.1	5.08	0.529
	50	118.3	7.88	0.541
	60	121.7	13.43	0.542
	70	118.4	21.18	0.574
	80	93.7	44.12	0.747
E-PdTT_AgEDP2	30	87.3	5.88	0.688
	40	90.6	7.44	0.685
	50	95.2	11.53	0.672
	60	105.6	24.07	0.625
	70	118.1	51.63	0.575
	80	130.7	95.69	0.535

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

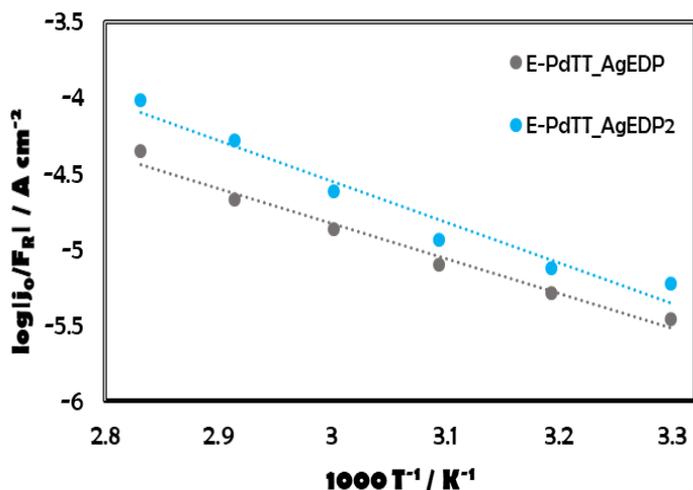


Figura 5.62: Representaciones de Arrhenius corregidas de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.35. Determinación de las energías de activación corregidas (E_a') de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a' (kJ·mol ⁻¹)
E-PdTT_AgEDP	$y = -2.32x + 2.1293, R^2 = 0.9795$	44.42
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.7017x + 3.552, R^2 = 0.9591$	51.72

El electrodo E-PdTT_AgEDP muestra una considerable disminución en la energía de activación. Sin embargo, su representación de Arrhenius se observa por debajo de la del electrodo E-PdTT_AgEDP2 debido a los menores valores de j_0/F_R . Por lo tanto, aunque la energía de activación se ve favorecida al incrementar la cantidad de Pd, la actividad catalítica intrínseca se ve más favorecida sobre nanoestructuras más pequeñas, con esquinas y bordes más definidos.

CAPÍTULO V

En la Tabla 5.36 se muestran los valores de las constantes de tiempo de ambos electrodos. En ella se observa que la constante de tiempo relacionada a la transferencia de carga es inferior para el electrodo E-PdTT_AgEDP. Sin embargo, al comparar ambos electrodos sumando las dos constantes de tiempo, la influencia de la mayor resistencia de adsorción de hidrógeno que exhibe el electrodo E-PdTT_AgEDP reflejada en τ_2 , afecta su actividad catalítica haciéndola menor que la del electrodo E-PdTT_AgEDP2.

Tabla 5.36. Constantes de tiempo (s) de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a un potencial aplicado de -1150 mV.

Electrodo		Temperatura (°C)		
		30	50	80
E-PdTT_AgEDP	τ_1	0.0025	0.0061	0.0027
	τ_2	0.0653	0.0357	0.0144
E-PdTT_AgEDP2	τ_1	0.0186	0.0151	0.0026
	τ_2	0.0196	0.0133	0.0081

Por otra parte, asumiendo que en ambos electrodos la REH se lleva a cabo a través del mecanismo de Volmer-Heryrovsky, con la reacción de desorción de hidrógeno como *rd*s, se determinan los parámetros cinéticos K y k_2 a partir del ajuste de las representaciones gráficas de la ecuación (5.7). La representación del electrodo E-PdTT_AgEDP se muestra en la Figura 5.63, y los parámetros cinéticos se reportan en la Tabla 5.37.

El comportamiento lineal de estas representaciones permite confirmar que la REH se lleva a cabo mediante el mecanismo propuesto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

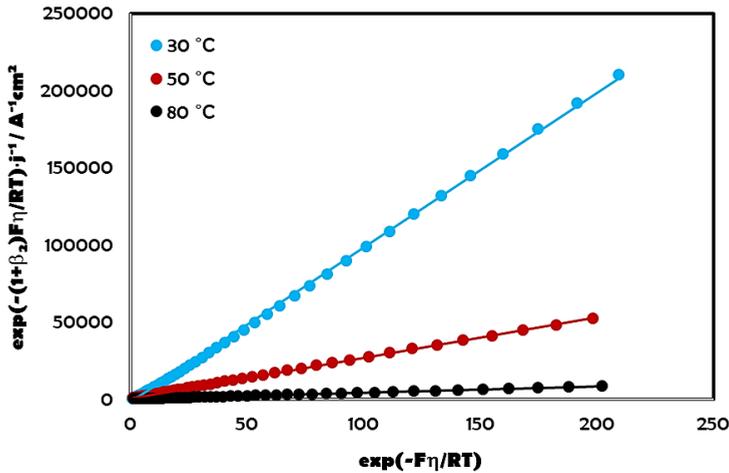


Figura 5.63: Representación y ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo con la ecuación (5.7), del electrodo E-PdTT_AgEDP en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Los valores del parámetro k_2 de la Tabla 5.37 indican que la velocidad de la reacción es mayor sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2, lo que demuestra su mejor actividad catalítica.

Tabla 5.37: Parámetros cinéticos de los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, considerando la reacción de Heyrovsky como *rd.s.*

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-PdTT_AgEDP						
$K = k_1/k_{-1}$	0.32	0.37	0.52	0.38	0.32	0.22
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)	0.51	0.67	1.97	3.76	6.79	12.7
E-PdTT_AgEDP2						
$K = k_1/k_{-1}$	0.95	0.82	1.56	1.49	1.05	0.72
$k_2 \cdot 10^8$ (mol·cm ⁻² ·s ⁻¹)	1.02	1.11	2.51	3.51	5.67	17.02

CAPÍTULO V

Por otra parte, con los valores de K se determinaron los grados de recubrimiento de hidrógeno sobre ambos electrodos. En la Figura 5.64 se observa el comportamiento de θ a un sobrepotencial de -50 mV a las diferentes temperaturas.

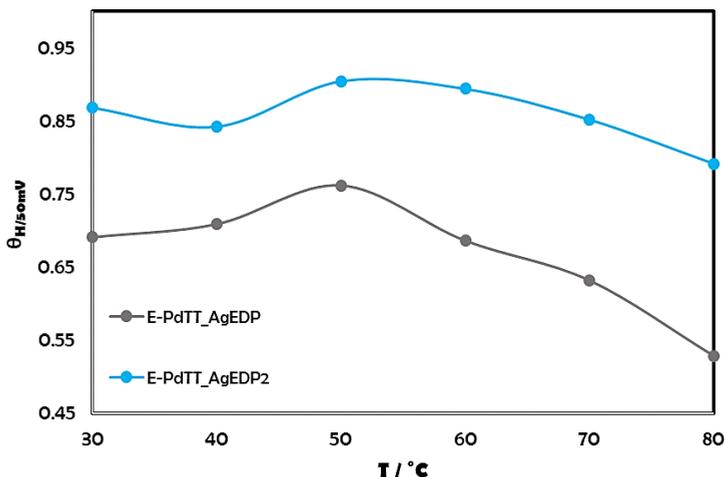


Figura 5.64: Efecto de la temperatura sobre θ para un sobrepotencial de -50 mV, sobre los electrodos E-PdTT_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

En esta Figura se observa que el grado de recubrimiento es mayor en todos los puntos para el electrodo E-PdTT_AgEDP2, lo que indica que el pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer se encuentra desplazado hacia la producción del hidrógeno (la especie adsorbida), a causa de una desorción más rápida.

En resumen, a pesar de la mayor cantidad de Pd presente en el electrodo E-PdTT_AgEDP, el mayor tamaño de sus nanoestructuras desfavorece su actividad catalítica en comparación con la actividad catalítica mostrada por el electrodo E-PdTT_AgEDP2. Es por ello que resulta de gran

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

importancia la obtención de nanoestructuras de pequeños tamaños en aplicaciones de catálisis.

5.4.4. Comparación con respecto a electrodos modificados con diferentes técnicas de incorporación de las nanoestructuras

En este apartado se realiza la comparación del comportamiento electroquímico de electrodos modificados con los mismos materiales, pero con técnicas distintas. El electrodo E-PdEDP_AgEDP se modificó mediante la electrodeposición de nanopartículas de Pd, aplicando un pulso de intensidad de corriente sobre la base de nanopartículas de Ag. Por su parte, el electrodo E-PdDG_AgEDP se obtuvo por medio de desplazamiento galvánico, en la que el Pd se depositó sobre las nanopartículas de Ag reemplazando a los átomos de su superficie.

El electrodo E-PdTT_AgEDP2 representa a los electrodos modificados por tratamiento térmico, al ser el que exhibe la mejor actividad catalítica.

En primer lugar, se compara la actividad catalítica aparente de los electrodos a través de las representaciones de Tafel que se muestran en la Figura 5.65, reproducidas a 30 y 80 °C, y comparadas con las del electrodo base. En ellas se observa una clara diferencia del comportamiento del electrodo E-PdTT_AgEDP2 con respecto al del resto de los electrodos, mostrando una mejor actividad catalítica aparente. En cambio, los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP exhiben un comportamiento muy similar en ambas temperaturas, y muy cercano al del electrodo base, por lo que la mejora proporcionada por las nanoestructuras de estos electrodos es mínima.

CAPÍTULO V

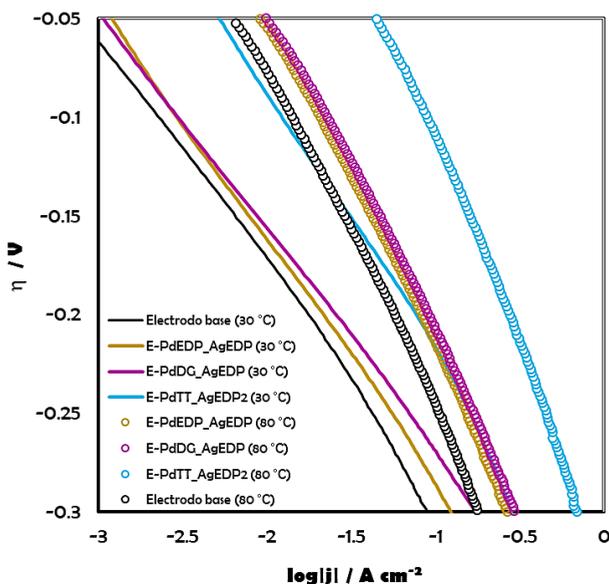


Figura 5.65: Representaciones de Tafel de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, comparadas con el electrodo base, obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Los parámetros cinéticos determinados a partir de estas curvas se presentan en la Tabla 5.38. Al comparar estos resultados, se comprueba que E-PdTT_AgEDP2 presenta el mejor comportamiento catalítico, tras mostrar valores de j_0 muy superiores y valores de η_{100} muy inferiores a los que se observan para los demás electrodos. Éstos últimos muestran valores muy similares en todos los parámetros, lo que concuerda con lo observado en las representaciones de Tafel. Los valores de las pendientes de Tafel y de α que presentan los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP, indican que la REH se lleva a cabo a través del mismo mecanismo observado en todos los casos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.38: Parámetros cinéticos de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	b (mV·dec ⁻¹)	j ₀ (mA·cm ⁻²)	α	η ₁₀₀ (mV)
E-PdEDP_AgEDP	30	113.7	0.37	0.528	286.27
	40	124.9	0.67	0.496	279.86
	50	139.2	1.14	0.460	273.78
	60	142.7	1.62	0.462	259.70
	70	157.9	3.03	0.430	242.59
	80	176.5	6.07	0.396	214.91
E-PdDG_AgEDP	30	107	0.34	0.561	269.46
	40	121.6	0.69	0.510	266.73
	50	132.5	1.17	0.483	258.48
	60	149.3	2.27	0.442	248.21
	70	161.7	3.85	0.420	229.45
	80	179	6.93	0.391	207.68
E-PdTT_AgEDP2	30	125.3	1.96	0.479	218.10
	40	132.1	2.90	0.469	205.20
	50	142.2	4.77	0.450	189.87
	60	166.7	10.19	0.396	164.50
	70	184.1	17.79	0.369	138.64
	80	216.7	32.87	0.322	109.93

Con los valores de j_0 se obtuvieron las representaciones de Arrhenius que se muestran en la Figura 5.66.

CAPÍTULO V

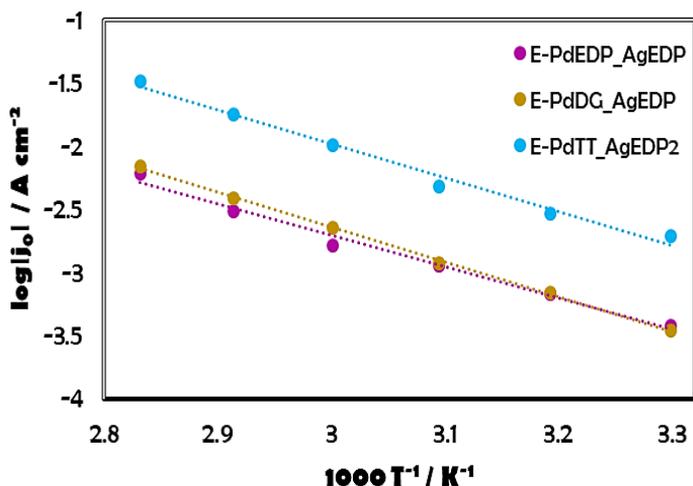


Figura 5.66: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Como puede observarse en la Figura anterior, la pendiente de la línea correspondiente al ajuste de regresión lineal realizado para los tres electrodos es muy similar, lo que se traduce en que los valores de las energías de activación de la Tabla 5.39 son parecidos. Sin embargo, la representación del electrodo E-PdTT_AgEDP2 se encuentra por encima de la de los otros electrodos debido a su mejor actividad catalítica.

Tabla 5.39. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
E-PdEDP_AgEDP	$y = -2.484x + 4.748$, $R^2 = 0.9865$	47.57
E-PdDG_AgEDP	$y = -2.760x + 5.641$, $R^2 = 0.9987$	52.85
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.685x + 6.073$, $R^2 = 0.9851$	51.41

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, en la Figura 5.67 se representa la evolución del parámetro η_{100} de estos electrodos, con respecto a la temperatura.

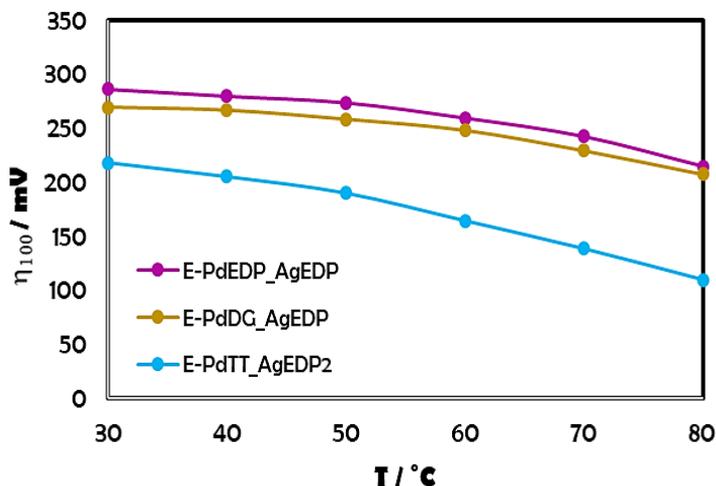


Figura 5.67: Comparación del parámetro η_{100} de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP₂, en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

De manera similar a lo que se observa en las representaciones de Arrhenius, el electrodo E-PdTT_AgEDP₂ demuestra poseer la mejor actividad catalítica, al requerir menores sobrepotenciales para obtener una densidad de corriente determinada. Por su parte, los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP muestran un comportamiento muy parecido.

Estas similitudes se observan también en los resultados de la caracterización mediante EIS. En las Figuras 5.68 y 5.69 se muestran las representaciones de Nyquist (A) y Bode (B) a 30 °C de los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP, respectivamente. En ellas se observa claramente la similitud que presentan en la respuesta de impedancias en todo el intervalo de frecuencias, con valores muy similares de las resistencias presentes en el proceso.

CAPÍTULO V

La respuesta observada a las frecuencias más altas presenta un ángulo de aproximadamente 45° , lo que caracteriza a electrodos con morfología cilíndrica de poros. Esto puede deberse a que el material depositado mediante estas técnicas no produce una saturación de los poros.

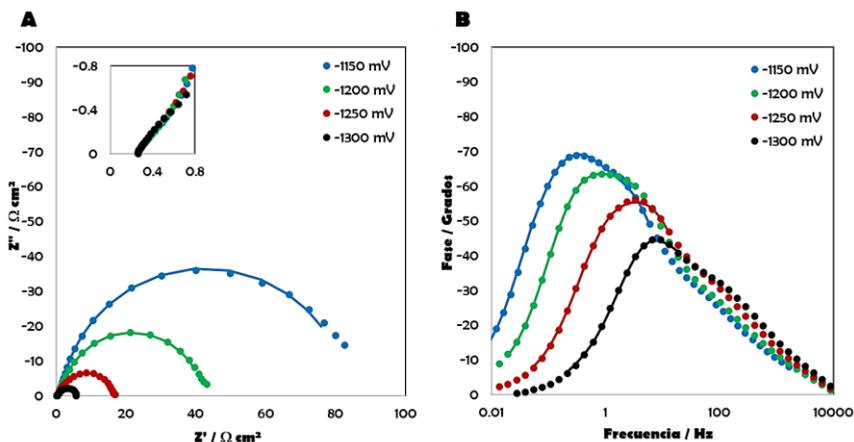


Figura 5.68: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdEDP_AgEDP obtenidas en KOH al 30% en peso a 30°C . A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

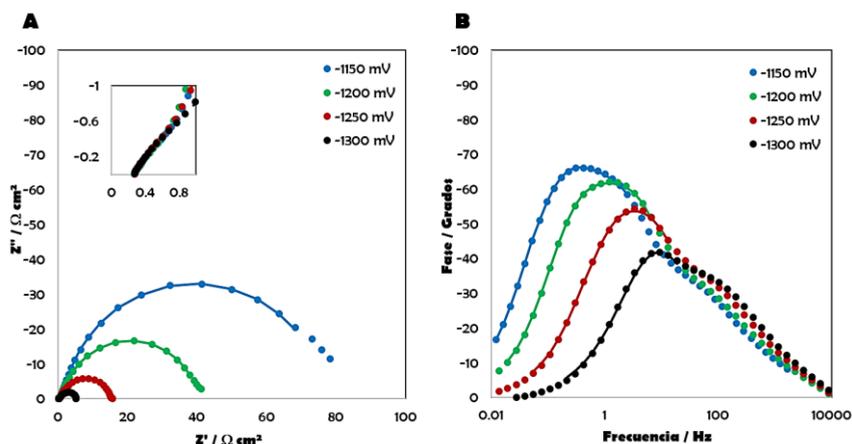


Figura 5.69: Respuestas de impedancia del electrodo E-PdDG_AgEDP obtenidas en KOH al 30% en peso a 30°C . A, Diagrama de Nyquist. B, Diagrama de fases de Bode.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 5.40 se registran los datos obtenidos del ajuste de estos diagramas, donde se puede observar con mayor claridad la similitud de los resultados de los electrodos antes mencionados.

Tabla 5.40: Parámetros obtenidos del ajuste de las respuestas de impedancia utilizando un circuito equivalente 2TP para los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Electrodo	T (°C)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q_1 ($s^0/\Omega \cdot \text{cm}^2$)	n_1	C_p ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
E-PdEDP_AgEDP	30	0.63	16.16	68.17	0.038	0.90	0.0120	0.0256
	50	0.46	9.41	23.99	0.047	0.91	0.0160	0.0328
	80	0.22	1.69	3.41	0.054	0.84	0.0130	0.0231
E-PdTT_AgEDP	30	0.71	19.71	58.56	0.036	0.88	0.0110	0.0226
	50	0.49	13.54	16.12	0.047	0.87	0.0140	0.0279
	80	0.19	0.91	4.03	0.050	0.78	0.0130	0.0130
E-PdTT_AgEDP2	30	0.30	3.05	15.09	0.015	0.86	0.0013	0.0061
	50	0.22	2.07	5.39	0.018	0.86	0.0025	0.0073
	80	0.13	0.40	1.21	0.026	0.81	0.0067	0.0066

Por su parte, el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe los menores valores de resistencias, lo que se relaciona con su mejor actividad catalítica. Esto se observa con mayor detalle en la Tabla 5.41, donde se comparan las resistencias R_1 y R_2 de estos electrodos a todas las temperaturas.

Tabla 5.41. Resistencias presentes en los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, a las distintas temperaturas.

Electrodo		Temperatura (°C)					
		30	40	50	60	70	80
E-PdEDP_AgEDP	R_1	16.16	10.30	9.41	7.62	5.35	1.69
	R_2	68.17	42.03	23.99	11.82	4.78	3.41
E-PdDG_AgEDP	R_1	25.94	18.23	13.54	5.31	5.55	0.91
	R_2	50.06	29.52	16.12	11.16	3.66	4.04
E-PdTT_AgEDP2	R_1	3.040	2.57	2.07	1.51	0.56	0.40
	R_2	15.09	9.00	5.39	3.11	2.26	1.21

CAPÍTULO V

Con estos resultados se obtuvieron las representaciones de Arrhenius que se muestran en la Figura 5.70, de las cuales se determinaron las energías de activación que se recogen en la Tabla 5.42.

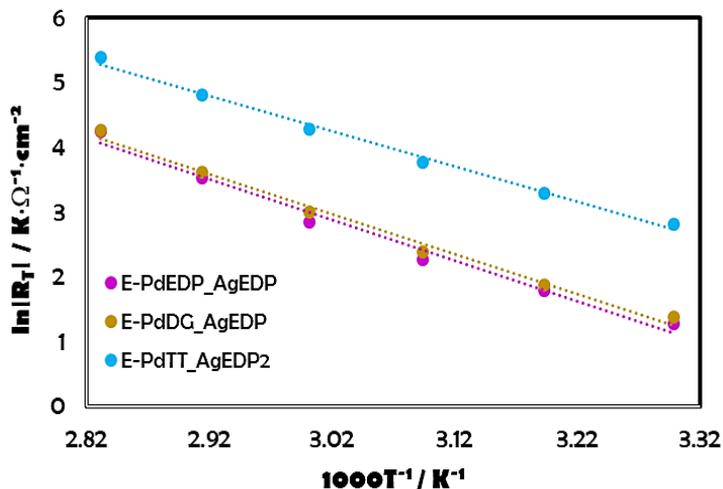


Figura 5.70: Representaciones de Arrhenius de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidas a partir de R_T , en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.42. Determinación de las energías de activación (E_a) de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, a partir de la expresión de la ecuación (5.8), en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a (kJ·mol ⁻¹)
E-PdEDP_AgEDP	$y = -6.258x + 21.781$, $R^2 = 0.984$	52.03
E-PdDG_AgEDP	$y = -6.170x + 21.611$, $R^2 = 0.9904$	51.29
E-PdTT_AgEDP2	$y = -5.451x + 20.715$, $R^2 = 0.9932$	45.32

Se observa que los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP muestran valores ligeramente mayores que el del electrodo E-PdTT_AgEDP2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, en la Tabla 5.43 se presentan los valores de F_R determinados a partir de la capacitancia de la doble capa, como en los apartados anteriores. Los valores más altos que presentan los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP pueden estar relacionados a lo anteriormente mencionado sobre la no saturación de los poros.

Tabla 5.43: Factores de rugosidad (F_R) de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2,, determinados en el potencial de equilibrio.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-PdEDP_AgEDP	1602.6	1714.2	1859.8	1856.6	1915.6	1830.7
E-PdDG_AgEDP	1309.5	2156.6	2006.9	1521.4	1475.0	1126.7
E-PdTT_AgEDP2	334.1	392.6	415.2	424.5	345.5	344.5

A partir de estos valores se realizó la corrección de las representaciones de Tafel eliminando el efecto del área superficial, para comparar la actividad catalítica intrínseca de los electrodos. Estas representaciones se muestran en la Figura 5.71 a 30 y 80 °C, y se comparan con las curvas del electrodo base. En ellas se observa que la actividad catalítica intrínseca que exhiben los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP es muy similar, con una ligera diferencia a los sobrepotenciales más altos. Además, al comparar con el electrodo base, se observa que la mejora proporcionada por estos electrodos se debe a la actividad catalítica intrínseca de sus nanoestructuras, aunque su efecto es mínimo. Por su parte, el electrodo E-PdTT_AgEDP2 muestra una actividad intrínseca claramente mayor que la de los electrodos anteriores, donde incluso su rendimiento a 30 °C es superior al rendimiento de estos electrodos a 80 °C.

CAPÍTULO V

Los parámetros cinéticos obtenidos de esta corrección se muestran en la Tabla 5.44, donde se comprueba de forma numérica lo mencionado anteriormente.

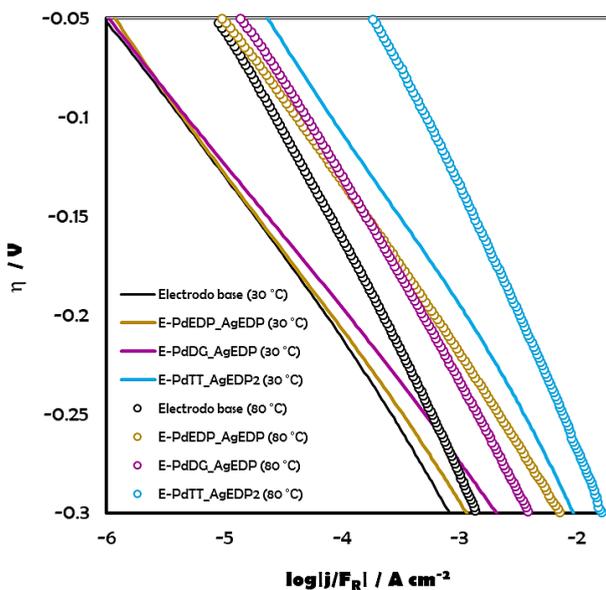


Figura 5.71: Representaciones de Tafel de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2 comparadas con el electrodo base, corregidas con respecto a F_R , obtenidas en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.44: Parámetros cinéticos corregidos de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2,, obtenidos a partir de las representaciones de Tafel corregidas con F_R .

Electrodo	T (°C)	b' (mV·dec ⁻¹)	j_0/F_R (μA·cm ⁻²)	α'
E-PdEDP_AgEDP	30	78.7	0.23	0.763
	40	87.1	0.39	0.712
	50	93.8	0.61	0.682
	60	95.4	0.87	0.692
	70	93.7	1.59	0.725
	80	88.4	3.31	0.791
E-PdDG_AgEDP	30	80.7	0.26	0.744
	40	76.9	0.32	0.807
	50	84.1	0.58	0.761
	60	94.3	1.49	0.700
	70	91.3	2.64	0.744
	80	105.3	6.14	0.664
E-PdTT_AgEDP2	30	87.3	5.88	0.688
	40	90.6	7.44	0.685
	50	95.2	11.53	0.672
	60	105.6	24.07	0.625
	70	118.1	51.63	0.575
	80	130.7	95.69	0.535

Tras obtener los valores corregidos de la densidad de corriente de intercambio, se obtuvieron las representaciones de Arrhenius (Figura 5.72) para el cálculo de las energías de activación corregidas, las cuales están reportadas en la Tabla 5.45. Estas energías de activación están asociadas a la actividad catalítica intrínseca de los electrodos, al eliminar el efecto del área superficial; no obstante, los valores determinados no consideran la adsorción de hidrógeno como los que se muestran en la Tabla 5.42.

CAPÍTULO V

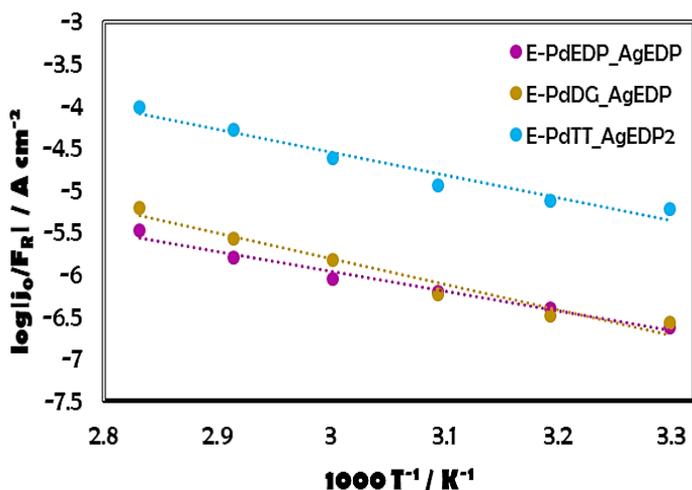


Figura 5.72: Representaciones de Arrhenius corregidas de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.45. Determinación de las energías de activación corregidas (E_a') de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

Electrodo	Regresión lineal	E_a' (kJ·mol ⁻¹)
E-PdEDP_AgEDP	$y = -2.351x + 1.087$, $R^2 = 0.9772$	45.01
E-PdDG_AgEDP	$y = -3.036x + 3.291$, $R^2 = 0.9619$	58.14
E-PdTT_AgEDP2	$y = -2.701x + 3.552$, $R^2 = 0.9591$	51.72

Se observa que las representaciones de Arrhenius de los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP están prácticamente superpuestas a las temperaturas más bajas. No obstante, el electrodo E-PdDG_AgEDP presenta un mejor rendimiento a las temperaturas más altas, lo que resulta en una mayor energía de activación al realizar el ajuste de las representaciones de Arrhenius.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adicionalmente, con los resultados obtenidos de la medición de las respuestas de impedancias, se determinaron los valores de las constantes de tiempo presentes en el proceso. Estos valores se muestran en la Tabla 5.46, y se puede observar que a la mayor temperatura la constante τ_1 del electrodo E-PdDG_AgEDP es menor que en el caso del electrodo E-PdEDP_AgEDP. Esto puede relacionarse con su mejor rendimiento a las más altas temperaturas, al estar más favorecida la transferencia de carga. Por su parte, como se ha visto anteriormente, el electrodo E-PdTT_AgEDP2 demuestra la mejor actividad catalítica, al presentar valores de las constantes de tiempo muy inferiores a las que muestran los demás electrodos.

Tabla 5.46. Constantes de tiempo (s) de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2,, obtenidas a un potencial aplicado de -1150 mV.

Electrodo		Temperatura (°C)		
		30	50	80
E-PdEDP_AgEDP	τ_1	0.4142	0.3093	0.0392
	τ_2	0.8545	0.3901	0.0439
E-PdDG_AgEDP	τ_1	0.4473	0.3788	0.0119
	τ_2	0.6816	0.2371	0.0547
E-PdTT_AgEDP2	τ_1	0.0186	0.0151	0.0026
	τ_2	0.0196	0.0133	0.0081

Por otra parte, en la Figura 5.73 se muestran las representaciones obtenidas de la ecuación (5.7) de los electrodos E-PdEDP_AgEDP (A) y E-PdDG_AgEDP (B), confirmando que la REH se lleva a cabo mediante el mismo mecanismo que sobre el electrodo E-PdTT_AgEDP2. A partir de

CAPÍTULO V

estas representaciones se determinaron los parámetros cinéticos reportados en la Tabla 5.47.

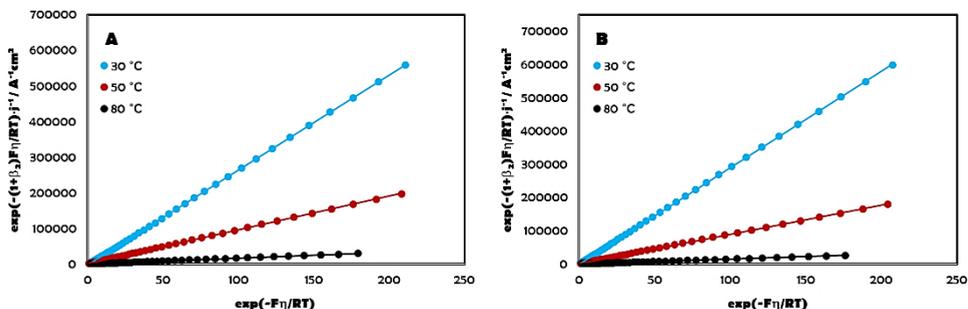


Figura 5.73: Representación y ajuste lineal de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo con la ecuación (5.7), de E-PdEDP_AgEDP (A) y E-PdDG_AgEDP (B) en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas.

Tabla 5.47: Parámetros cinéticos de los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, obtenidos en KOH al 30% en peso a diferentes temperaturas, considerando la reacción de Heyrovsky como *rd*s.

Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
E-PdEDP_AgEDP						
$K = k_1/k_{-1}$	0.63	0.61	0.99	1.16	0.70	0.54
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.19	0.26	0.54	0.82	1.51	3.13
E-PdDG_AgEDP						
$K = k_1/k_{-1}$	0.82	0.85	0.96	0.56	0.48	0.45
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.18	0.27	0.58	1.11	1.94	3.58
E-PdTT_AgEDP2						
$K = k_1/k_{-1}$	0.95	0.82	1.56	1.49	1.05	0.72
$k_2 \cdot 10^8$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	1.02	1.11	2.51	3.51	5.67	17.02

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores del parámetro k_2 de los electrodos E-PdEDP_AgEDP y E-PdDG_AgEDP demuestran la similitud del rendimiento de estos electrodos. No obstante, los valores de K indican que el grado de recubrimiento evoluciona de una manera diferente sobre estos electrodos. Esto se demuestra en la Figura 5.74, donde se observa el comportamiento de θ a un sobrepotencial de -50 mV a las diferentes temperaturas. Mientras que en el electrodo E-PdEDP_AgEDP el valor máximo de θ se presenta a 60 °C, en el electrodo E-PdDG_AgEDP esto ocurre a 50 °C como ocurre con el resto de los electrodos.

Por su parte, los parámetros cinéticos del electrodo E-PdTT_AgEDP2 confirman nuevamente que es el electrodo con la mejor actividad catalítica.

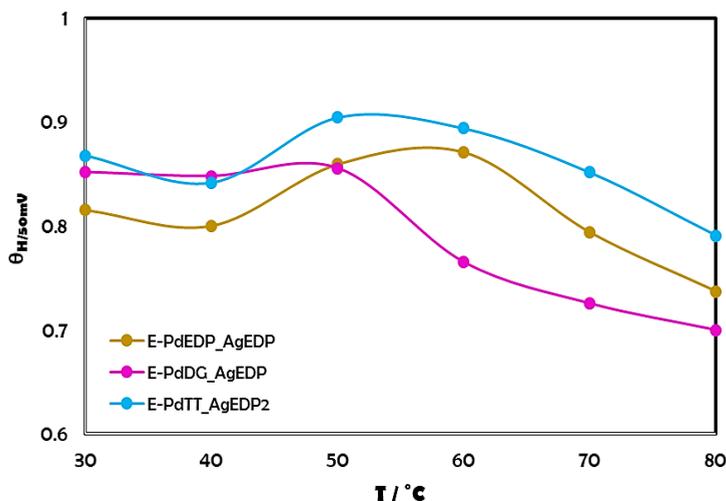


Figura 5.74: Efecto de la temperatura sobre θ para un sobrepotencial de -50 mV, sobre los electrodos E-PdEDP_AgEDP, E-PdDG_AgEDP y E-PdTT_AgEDP2, en KOH al 30% en peso.

CAPÍTULO V

En resumen, el electrodo modificado mediante tratamiento térmico presenta el mejor rendimiento en la REH, al estar formado por nanoestructuras con morfologías caracterizadas por bordes y esquinas, que favorecen sus propiedades catalíticas. Los depósitos obtenidos a través de las técnicas de electrodeposición y desplazamiento galvánico, conservan la morfología de las nanopartículas de Ag previamente depositadas, lo que desfavorece sus propiedades catalíticas con respecto a la actividad mostrada por el electrodo E-PdTT_AgEDP2.

5.4. Conclusiones

- La deposición de nanoestructuras sobre una superficie de Ni libre de óxido favorece su adherencia y, por lo tanto, la estabilidad de los depósitos durante la REH.
- La incorporación de nanoestructuras sobre electrodos porosos de Ni mejora su actividad catalítica. No obstante, esto depende en gran medida de los tamaños y morfologías de los depósitos. Las nanoestructuras con morfologías caracterizadas por esquinas y bordes bien definidos exhiben mejores propiedades catalíticas.
- Las nanoestructuras bimetálicas de tipo core-shell exhiben un mejor rendimiento que las nanoestructuras individuales de los materiales que las conforman. Las nanoestructuras de tipo aleación que se obtuvieron en el presente trabajo no son completamente comparables con las de tipo core-shell, debido a la gran diferencia de tamaños. Los grandes tamaños de estas nanoestructuras, cercanos al límite de 100 nm, provocan que la actividad catalítica del electrodo no muestre una mejora considerable como en el caso de las nanoestructuras de tipo core-shell.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Una mayor cantidad de material depositado influye en los tamaños de las nanoestructuras resultantes, lo que afecta a sus propiedades catalíticas. A mayores tamaños del mismo tipo de nanoestructuras, se obtiene una menor actividad catalítica.
- La modificación realizada mediante la deposición de nanopartículas previamente sintetizadas por vía química, y posterior tratamiento térmico, proporciona nanoestructuras con mejores propiedades catalíticas, en comparación con otras técnicas de modificación como la electrodeposición y el desplazamiento galvánico.

5.5. Referencias

- [1] L. Birry, A. Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735–749.
- [2] R. Desai, V. Mankad, S.K. Gupta, P.K. Jha, Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 4 (2012) 30–34. doi:10.1166/nnl.2012.1278.
- [3] A. Tashdjian, M.G. Sánchez-Loredo, G.A. González, Preparation of silver nanoparticles-based sensors for the electrochemical detection of thiourea in leaching solutions of waste electrical and electronic equipment, *Electroanalysis.* 25 (2013) 2124–2129. doi:10.1002/elan.201300242.
- [4] S.L. Smitha, K.M. Nissamudeen, D. Philip, K.G. Gopchandran, Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 71

CAPÍTULO V

- (2008) 186–190. doi:10.1016/j.saa.2007.12.002.
- [5] Y.A. Krutyakov, A.A. Kudrinskiy, A.Y. Olenin, G. V Lisichkin, Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects, *Russ. Chem. Rev.* **77** (2008) 233–257. doi:10.1070/rc2008v077n03abeh003751.
- [6] A. Kalaiselvi, S.M. Roopan, G. Madhumitha, C. Ramalingam, G. Elango, Synthesis and characterization of palladium nanoparticles using *Catharanthus roseus* leaf extract and its application in the photo-catalytic degradation, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **135** (2015) 116–119. doi:10.1016/j.saa.2014.07.010.
- [7] M. Adlim, M. Abu Bakar, K.Y. Liew, J. Ismail, Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity, *J. Mol. Catal. A Chem.* **212** (2004) 141–149. doi:10.1016/j.molcata.2003.08.012.
- [8] D.B. Pacardo, M. Sethi, S.E. Jones, R.R. Naik, M.R. Knecht, Biomimetic synthesis of pd nanocatalysts for the stille coupling reaction, *ACS Nano.* **3** (2009) 1288–1296. doi:10.1021/nn9002709.
- [9] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* **37** (2012) 2147–2156. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.155.
- [10] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J.G. Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *Int. J. Hydrogen Energy.* **36** (2011) 9428–9438. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.05.047.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- [11] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 10157–10169. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.06.016.
- [12] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 2111–2120. doi:10.1016/S0013-4686(99)00422-3.
- [13] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025–1102. doi:10.1021/cr030063a..
- [14] R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 12663–12676.
- [15] B.R. Cuenya, Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 3127–3150. doi:10.1016/j.tsf.2010.01.018.
- [16] T.K. Sau, A.L. Rogach, F. Jäckel, T.A. Klar, J. Feldmann, Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1805–1825. doi:10.1002/adma.200902557.
- [17] Y.J. Song, M. Wang, X.Y. Zhang, J.Y. Wu, T. Zhang, Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of highyield silver nanospheres and nanowires, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–8. doi:10.1186/1556-276X-9-17.

CAPÍTULO V

- [18] I.A. Safo, M. Werheid, C. Dosche, M. Oezaslan, The role of polyvinylpyrrolidone (PVP) as a capping and structure-directing agent in the formation of Pt nanocubes, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3095–3106. doi:10.1039/c9na00186g.
- [19] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 17883–17905. doi:10.1039/c5dt02964c.
- [20] F. Pagnanelli, P. Altimari, M. Bellagamba, G. Granata, E. Moscardini, P.G. Schiavi, L. Toro, Pulsed electrodeposition of cobalt nanoparticles on copper: Influence of the operating parameters on size distribution and morphology, *Electrochim. Acta.* 155 (2015) 228–235. doi:10.1016/j.electacta.2014.12.112.
- [21] J. Huang, S. Vongehr, S. Tang, H. Lu, X. Meng, Highly catalytic Pd-Ag bimetallic dendrites, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 15005–15010. doi:10.1021/jp104675d.
- [22] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry* vol. 2, Plenum Press (1970) New York.
- [23] V. Pérez-Herranz, R. Medina, P. Taymans, C. González-Buch, E.M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, G.J. Labrada-Delgado, Modification of porous nickel electrodes with silver nanoparticles for hydrogen production, *J. Electroanal. Chem.* 808 (2018) 420–426. doi:10.1016/j.jelechem.2017.06.022.
- [24] C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Study of the catalytic activity of 3D macroporous Ni and NiMo cathodes for hydrogen production by alkaline water electrolysis, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 791–803.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

doi:10.1007/s10800-016-0970-0.

- [25] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz, Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 11578–11587. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.06.067.
- [26] A. Lasia, Hydrogen evolution reaction, in: *Handb. Fuel Cells*, John Wiley & Sons Ltd (2010) Chichester, UK. doi:10.1002/9780470974001.f204033.
- [27] D. Cao, L. Sun, G. Wang, Y. Lv, M. Zhang, Kinetics of hydrogen peroxide electroreduction on Pd nanoparticles in acidic medium, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 31–37. doi:10.1016/j.jelechem.2008.04.007.
- [28] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, Abschätzung der porenstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen, *Electrochim. Acta*. 21 (1976) 539–543. doi:10.1016/0013-4686(76)85147-X.
- [29] R.D. Armstrong, M. Henderson, Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39 (1972) 81–90.
- [30] C. González Buch (2016), Desarrollo de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino (Tesis Doctoral), Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [31] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 275–295.
- [32] R. De Levie, *Electrochemical Responses of Porous and Rough*

CAPÍTULO V

- Electrodes, in: P. Delahay, C.W. Tobias (Eds.), *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. Vol. 6 Electrochem.*, Interscience, New York, 1967: pp. 329 – 397.
- [33] A.N. Correia, S.A.S. MacHado, L.A. Avaca, Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 600–604. doi:10.1016/S1388-2481(99)00122-8.
- [34] E.B. Castro, M.J. De Giz, E.R. Gonzalez, J.R. Vilche, An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 951–959. doi:10.1016/S0013-4686(96)00272-1.
- [35] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 179–197. doi:10.1016/j.molcata.2004.10.029.
- [36] A. Rami, A. Lasia, Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 376–382. doi:10.1007/BF01092692.
- [37] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123–141. doi:10.1016/0022-0728(90)87140-F.
- [38] I. Herraiz-Cardona (2012), *Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua (Tesis Doctoral)*, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [39] M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, Mechanistic study of the

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- hydrogen evolution reaction on NiCoZn electrodes, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1775–1779. doi:10.1016/0013-4686(94)85164-6.
- [40] N.A. Assunção, M.J. Giz, G. Tremiliosi, E.R. Gonzalez, A Study of the Hydrogen Evolution Reaction on a Ni/NiFeS Electrodeposited Coating, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2794–2800. doi:10.1149/1.1837897.
- [41] I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1308–1315. doi:10.1016/j.electacta.2010.10.093.
- [42] N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic nanoparticles - Novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.* 22 (1998) 1179–1201. doi:10.1039/a805753b.

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

CONCLUSIONES FINALES

Con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas de electrodos porosos de Ni en la reacción de evolución de hidrógeno (REH), se llevaron a cabo una serie de modificaciones basadas en la utilización de nanopartículas de Ag y Pd. Estas modificaciones se realizaron sobre superficies libres de óxido para favorecer la adherencia de los depósitos y su estabilidad durante la REH.

En primer lugar, se realizó la síntesis de las nanopartículas mediante reducción química en disolución acuosa. Para ello, se utilizó borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizante. Como resultado, se obtuvieron nanopartículas con morfologías casi esféricas con una distribución bimodal de tamaños (entre 5 y 15 nm) en el caso de la Ag, y una distribución más homogénea por parte del Pd con tamaños cercanos a 5 nm. De acuerdo al estudio realizado mediante espectroscopía UV-vis, estas nanopartículas exhiben una buena estabilidad con el tiempo.

La modificación de los electrodos se basó principalmente en la incorporación de las nanopartículas por gravedad y un posterior tratamiento térmico a 350 °C bajo una atmósfera inerte durante 1 hora. Los electrodos modificados únicamente con Ag (electrodo E-AgTT) y Pd (electrodo E-PdTT) bajo este método, presentaron nanoestructuras con morfologías variables como placas triangulares, cubos y poliedros, siendo esta última la morfología dominante. Los tamaños de partícula varían de acuerdo al material de modificación y a la zona del electrodo en la cual se depositan. Por ejemplo, el electrodo modificado con nanoestructuras de Ag se caracteriza principalmente por nanopartículas poliédricas de alrededor de 10 nm, algunos nanocubos y nanoplacas triangulares con aristas de

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

aproximadamente 20 nm, y unos cuantos agregados que llegan a los 40 nm. Sin embargo, en las zonas de mayor altitud del electrodo, se tienen principalmente nanopartículas poliédricas con tamaños aproximados a los 5 nm y algunas cercanas a los 18 nm. Por su parte, el electrodo modificado con nanoestructuras de Pd presenta de igual manera dos distribuciones de tamaños dependiendo de la ubicación de las nanoestructuras en la superficie del electrodo. En las partes más bajas se tienen nanopartículas con morfologías poliédricas cuyos tamaños varían de 12 a 30 nm, mientras que en las zonas más elevadas se obtienen tamaños que van de 10 a 15 nm con una morfología dominante poliédrica, pero con algunas nanopartículas cúbicas y otras con forma de placas triangulares.

Se realizó una modificación combinando ambos materiales (electrodo E-PdAgTT) para formar nanoestructuras bimetalicas, resultando en nanoplacas con morfologías muy irregulares y con tamaños cercanos al límite de los 100 nm que caracteriza a los nanomateriales.

Como una variante, se desarrolló un electrodo con nanopartículas de Ag incorporadas mediante electrodeposición a una intensidad de corriente constante (electrodo E-AgEDP), lo cual se utilizó como base para la deposición de nanopartículas de Pd a través del método de tratamiento térmico. Con la electrodeposición se obtuvieron nanopartículas de Ag con una morfología poliédrica con principios de crecimiento dendrítico, cuyos tamaños varían de 15 a 35 nm.

El uso de nanopartículas de Ag electrodepositadas modificó la morfología de los depósitos de Pd, lo que dio lugar a nanoestructuras con morfologías dominante del tipo de placas triangulares, tetraedros y pirámides. En este tipo de morfologías, gran parte de los átomos se localizan en bordes y

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

esquinas, lo que intensifica sus propiedades catalíticas al ser sitios muy activos.

Se modificaron dos electrodos bajo este método, en uno de los cuales se mantuvo la cantidad total de Pd utilizada para el electrodo E-PdTT (electrodo E-PdTT_AgEDP). Se observó que al tener una cantidad de Ag previamente depositada influyó en gran medida en los tamaños de los depósitos resultantes, obteniendo algunas partículas de gran tamaño con forma de placas.

Por otra parte, se desarrolló un electrodo reduciendo a la mitad la cantidad de Pd utilizada en la modificación (electrodo E-PdTT_AgEDP2). Con lo cual, al sumar esta cantidad con la de la Ag electrodepositada, se obtiene una cantidad similar a la empleada en los primeros electrodos. Con esta modificación se obtuvieron nanoestructuras con una distribución de tamaños muy homogénea en toda la superficie del electrodo, caracterizadas por morfologías triangulares y piramidales con aristas de aproximadamente 25 nm e inferiores.

Por último, se desarrollaron dos electrodos utilizando diferentes técnicas para la incorporación del Pd sobre la superficie recubierta con nanopartículas de Ag. La primera técnica está basada en la electrodeposición aplicando un pulso de una intensidad de corriente elevada con una duración de unos cuantos milisegundos. Como resultado, se obtuvo una especie de telaraña compuesta por nanopartículas de Pd con tamaños inferiores a los 10 nm, recubriendo la base de nanopartículas de Ag (electrodo E-PdEDP_AgEDP). La segunda técnica se basó en el desplazamiento galvánico que ocurre al sumergir Ag sólida en una disolución con iones de Pd. Estos iones reemplazan a los átomos de Ag de la superficie produciendo nanoestructuras bimetálicas con un núcleo de Ag

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

y una superficie de Pd. Como resultado se obtuvieron nanopartículas con morfologías y tamaños similares a las de las nanopartículas de Ag de la base (electrodo E-PdDG_AgEDP).

Con respecto al efecto de las nanoestructuras en la actividad catalítica aparente:

- Se realizó la caracterización electroquímica basada en representaciones de Tafel obtenidas a partir de curvas de polarización de estado estacionario. Con estas representaciones se aprecia que los electrodos modificados exhiben una mejor actividad catalítica que el electrodo poroso base. Mediante un análisis visual de las curvas se observa que para obtener un valor determinado de densidad de corriente se requiere de un menor potencial aplicado por parte de los electrodos modificados, siendo E-PdTT_AgEDP2 el electrodo que muestra un mejor rendimiento.
- La comparación de los parámetros cinéticos determinados a partir de las representaciones de Tafel demuestra lo mencionado anteriormente. En comparación con el electrodo poroso de Ni puro, todos los electrodos modificados presentan valores mayores de densidad de corriente de intercambio y menores valores del parámetro η_{100} (relacionado con la inversión energética para obtener una densidad de corriente de $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), lo que indica un mejor rendimiento. Sin embargo, al determinar las energías de activación, los electrodos modificados presentan valores mayores, por lo que este parámetro no resulta determinante en la comparación de la actividad catalítica de los electrodos.
- Los valores de las pendientes de Tafel y de los coeficientes de transferencia de carga muestran que la reacción de evolución de

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

hidrógeno procede mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky para todos los electrodos.

Por otra parte, del estudio realizado mediante EIS se concluye que:

- Los depósitos incorporados a los electrodos mediante tratamiento térmico disminuyen los valores de factor de rugosidad, lo que puede deberse a la deposición de material al interior de los poros, disminuyendo su área superficial. Esto se puede observar en la respuesta de impedancia a las frecuencias más altas de los diagramas de Nyquist, al comparar la respuesta de los electrodos modificados con la del electrodo base.
- En los diagramas de Nyquist y en los parámetros obtenidos a partir de su ajuste mediante un circuito equivalente 2TP, se observó que las resistencias totales de los electrodos modificados son menores comparadas con la resistencia total del electrodo base, lo que indica un incremento en su actividad catalítica.
- De la corrección de las representaciones de Tafel con el factor de rugosidad, se concluye que la mejora en el rendimiento de los electrodos se debe principalmente a la actividad catalítica intrínseca que proporcionan las nanoestructuras, donde el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe el mejor rendimiento. No obstante, el electrodo E-AgEDP muestra un comportamiento diferente a las temperaturas más bajas, donde se puede observar que la mejora se debe principalmente al incremento del área superficial. Mientras que a las temperaturas más altas se observa un efecto catalítico intrínseco.

Con respecto a las diferentes técnicas de modificación utilizadas, fue posible obtener nanoestructuras con morfologías y tamaños muy variados. No

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

obstante, estos factores influyen en gran medida en su actividad catalítica, siendo las nanoestructuras del electrodo E-PdTT_AgEDP2, obtenidas mediante la aplicación del tratamiento térmico, las que presentaron un mejor rendimiento. Esto se debe principalmente a los pequeños tamaños (de aproximadamente 25 nm) y a las morfologías caracterizadas por esquinas y bordes bien definidos, al ser estos sitios muy activos.

A partir de todos estos resultados se concluye que el electrodo E-PdTT_AgEDP2 exhibe el mejor rendimiento en la reacción de evolución de hidrógeno. Esto se debe a la presencia de nanoestructuras bimetálicas con morfologías piramidales y de placas triangulares, cuyas aristas presentan tamaños de aproximadamente 25 nm, y que muestran una disposición homogénea sobre toda la superficie del electrodo. Se ha demostrado que este tipo de morfologías exhiben un mejor rendimiento a comparación de otras morfologías, como la cúbica y la esférica, debido a que un gran porcentaje de los átomos se localizan en los bordes y esquinas de la partícula, lo que los vuelve muy activos.

En resumen, a pesar del elevado costo de ciertos materiales con excelentes propiedades catalíticas como el Pd, es posible utilizarlos en cantidades muy pequeñas con forma de nanoestructuras para mejorar el rendimiento de los electrodos utilizados en la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua. No obstante, resulta importante tener en cuenta la morfología y los tamaños de las nanoestructuras, ya que esto influye en gran medida en su actividad catalítica.

FINAL CONCLUSIONS

With the aim of improving the catalytic properties of porous Ni electrodes in the hydrogen evolution reaction (HER), a series of modifications based

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

on the utilization of Ag and Pd nanoparticles were carried out. In order to improve the adherence and the stability of the deposits during the HER, these modifications were achieved on free-oxide surfaces.

First, the nanoparticles were synthesized by chemical reduction in aqueous solution. Sodium borohydride (NaBH_4) was used as reducing agent whereas polyvinylpyrrolidone (PVP) was used as stabilizing agent. As a result, near spherical nanoparticles were obtained, with a bimodal size distribution (between 5 and 15 nm) in the case of Ag, and a more homogeneous distribution in the case of Pd, with sizes around 5 nm. According to the UV-vis spectroscopy analysis, these nanoparticles exhibit a good stability with time.

The modification of the electrodes was based on the incorporation of nanoparticles by gravity deposition with a further heat treatment at 350 °C for 1 hour under inert atmosphere. The electrodes modified individually with Ag (electrode E-AgTT) and Pd (electrode E-PdTT) by this method showed nanostructures with different morphologies such as triangular plates, cubes and polyhedra, being the latter the dominant morphology. The particle size varies depending on the material of modification and the location on the electrode where they are deposited. As an example, the electrode modified with Ag nanostructures is mainly characterized by polyhedral nanoparticles of around 10 nm, some nanocubes and nanoplates with edges of approximately 20 nm, and some aggregates of around 40 nm. However, the higher zones of the electrode are mainly characterized by polyhedral nanoparticles with sizes around 5 nm and some of them close to 18 nm. On the other hand, the electrode modified with Pd nanostructures also shows two different sized distributions, depending on the location of the nanoparticles on the electrode's surface. The lowest zones of the electrode's surface contain nanoparticles with polyhedral morphologies with sizes

258

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

ranging from 12 to 30 nm, whereas the highest zones contain polyhedral nanoparticles with sized ranging from 10 to 15 nm, and some cubic nanoparticles and triangular nanoplates.

Another modification was based on the combination of Ag and Pd (electrode E-PdAgTT), in order to obtain bimetallic nanostructures. This resulted in nanoplates with irregular morphologies and sizes at the limit of a nanomaterial (100 nm).

As a variant, an electrode with Ag nanoparticles incorporated by constant-current electrodeposition was developed (electrode E-AgEDP). This modification was also used for the further incorporation of Pd by heat treatment. With the electrodeposition polyhedral Ag nanoparticles with sizes around 15 and 35 nm were obtained, along with some dendritic growth.

The use of previously electrodeposited nanoparticles modified the final morphology of the Pd deposits. This resulted in morphologies such as triangular plates, tetrahedra and pyramids. In these kind of morphologies, great percentage of the atoms are found on the surface, which makes them very active.

Two electrodes were modified using this method. The first electrode was modified using the same amount of Pd as for the electrode E-PdTT (electrode E-PD TT_AgEDP). The amount of Ag previously electrodeposited greatly influenced the final size and morphology of the deposits, which resulted in plate-like particles with great sizes.

On the other hand, another electrode was developed by using half the amount of Pd used in the previous modification (electrode E-PdTT_AgEDP2). The total amount of Ag and Pd was similar to the amount used in the first electrodes. With this modification, nanostructures with a

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

very homogenous size distribution were obtained. These nanostructures were characterized by triangular and pyramidal morphologies with edges of approximately 25 nm and below.

Finally, two electrodes were developed by using different techniques for the incorporation of Pd onto the previously electrodeposited Ag nanoparticles. The first technique was based on pulsed-current electrodeposition by applying a pulse of a high constant current for a few milliseconds. As a result, a web-like coating made of Pd nanoparticles with sizes of around 10 nm was obtained, covering the previously electrodeposited Ag nanoparticles. The second technique was based on the galvanic replacement reaction, which takes place when solid Ag is immersed in a dissolution containing Pd ions. These ions replace the Ag atoms from the surface, producing bimetallic nanostructures with a nucleus made of Ag. As a result, nanoparticles with morphologies and sizes similar to those from the Ag nanoparticles previously electrodeposited were obtained.

In regard to the effect of the nanostructures in the apparent catalytic activity:

- The electrochemical characterization based on Tafel representations was made. From these representations, it was observed that the electrodes modified with nanostructures exhibited a better catalytic activity than a pure porous Ni electrode. Also, from these curves, it was observed that the electrodes modified with nanostructures required lower potentials to reach a determined current density, being E-PdTT_AgEDP2 the electrode with the best performance.
- The kinetic parameters obtained from the Tafel representations confirm the previous observations. In comparison with the pure porous Ni electrode, the electrodes modified with nanostructures

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

show higher values of the exchange current density and lower values of the parameter η_{100} (which is related to the energy investment to reach a current density of $-100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), which indicates a better performance. However, these electrodes exhibit higher values of the activation energy. For this reason, this parameter is not determining in the comparison of the catalytic activity of the electrodes.

- The observed values of the Tafel slopes and the charge transfer coefficients indicate that the hydrogen evolution reaction on these electrodes proceeds by the Volmer-Heyrovsky mechanism.

On the other hand, from the EIS study it is concluded that:

- The deposits incorporated by heat treatment diminish the values of the roughness factor, which can be due to the deposition of the nanostructures inside the pores, reducing the surface area of the electrodes. This can be observed from impedance response of the modified electrodes at the higher frequencies in the Nyquist representations, when compared with the base electrode.
- From the Nyquist representations and from the parameters obtained from their adjustment using a 2TP equivalent circuit, it was observed that the total resistance is lower on the modified electrodes than on the base electrode, which is related to a better catalytic activity.
- From the correction of the Tafel representations with the roughness factor, it is concluded that the improvement showed by the modified electrodes is due to the intrinsic catalytic activity of the nanostructures, where the electrode E-PdTT_AgEDP2 shows the best performance. However, the electrode E-AgEDP exhibits a different behavior at the lowest temperatures. It was observed that

CONCLUSIONES FINALES/FINAL CONCLUSIONS

the improvement in this electrode was mainly due to the effect of the surface area of the Ag nanoparticles. Although, an intrinsic catalytic effect was observed at the highest temperature.

About the different techniques used for the modification of the electrodes, it was possible to obtain nanostructures with different sizes and morphologies. Nevertheless, these factors greatly influence their catalytic activity. The nanostructures incorporated by heat treatment on the electrode E-PdTT_AgEDP2 exhibited the best performance. This is mainly due to the short sizes (approximately 25 nm) and to the morphologies with corners and edges, which are characterized by more active sites.

From these results, it is concluded that the electrode E-PdTT_AgEDP2 exhibits the best catalytic performance in the hydrogen evolution reaction. This is due to the presence of bimetallic nanostructures with pyramidal and triangular plate-like morphologies, with sizes of around 25 nm and a homogenous distribution along the surface of the electrode. It has been demonstrated that this kind of morphologies show better catalytic properties compared to other morphologies, such as cubic and spherical, due to the great percentage of atoms found in the corners and edges, which makes them very active.

In summary, despite the high costs of some catalytic materials, such as Pd, it is possible to use very small amounts of these materials in the form of nanostructures to improve the catalytic performance of the electrodes employed for hydrogen production by water electrolysis. However, it is important to consider the size and morphology of the nanostructures, since this greatly influences their catalytic activity.

Publicaciones realizadas durante el desarrollo de la presente tesis

Artículos en revistas internacionales:

- “Modification of porous Ni electrodes with silver nanoparticles for hydrogen production. V. Pérez-Herranz, R. Medina, P. Taymans, C. González-Buch, E.M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, G.J. Labrada-Delgado. Journal of Electroanalytical Chemistry (2018) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.022>.
- “Electrodeposition of Pd Nanoparticles with Different Size and Morphologies on Smooth Ni Electrodes for H₂ Production Application”. R. Medina-Orta, V. Pérez-Herranz, G. Sánchez-Loredo, E.M. Ortega (enviado).
- “Synthesis of Au nanoparticles and incorporation to a porous Ni electrode to improve its catalytic performance towards the HER”. R. Medina-Orta, M.G. Sánchez-Loredo, G.J. Labrada-Delgado, H.G. Silva Pereyra, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz (enviado).

Congresos:

- “Electrodeposition of Pd nanoparticles on Ni electrodes to improve their activity towards the hydrogen evolution reaction”. R. Medina, E. M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, V. Pérez-Herranz. 69th Annual ISE Meeting, Bologna, Italy, 2nd – 7th of September 2018.
- “Highly concentrated Ag nanoparticle dispersions for the modification of affordable materials for water treatment, energy production and medicine”. M.G. Sánchez-Loredo, J. Ramírez-González, J. Silva-Herzog, F. Torres-Méndez, G. Labrada-Delgado,

F. Figueiredo, N. Pinho, R. Medina-Orta, V. Pérez-Herranz. The tenth International symposium on Nano and Supramolecular chemistry . Dresden, Germany. 9th – 12nd of July 2018.

- “Synthesis of Pd nanoparticles on smooth Ni electrodes for hydrogen production application by different electrochemical techniques”. R. Medina, E. M. Ortega, G. Sánchez-Loredo, V. Pérez-Herranz. 12th European Symposium on Electrochemical Engineering. Leeuwarden, The Netherlands. 13th – 17th of June 2021 (aceptado).