

Universidad Autónoma de Zacatecas "Francisco García Salinas"

Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica
Doctorado en Ciencias de la Ingeniería



Tesis:

Síntesis, caracterización y análisis cinético de electrocatalizadores multimetálicos de Ru, Ir, Sn y Sb para la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido

Que Presenta:

M. en C. Nicté Julieta Pérez Viramontes

Como un requisito para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias de la Ingeniería

Director:

Dr. Sergio Miguel Durón Torres.

Zacatecas Zac., Diciembre 2020

Resumen

El hidrógeno (H_2) es un combustible con alta densidad energética por unidad de masa, sus propiedades lo hacen el combustible idóneo para su uso en dispositivos de conversión energética, en cuya combustión solo es generada agua. No obstante, no se encuentra de manera libre en la naturaleza, por tal motivo el desarrollo de tecnologías para su obtención más eficiente, ha sido uno de los principales objetivos de muchos investigadores en el área energética. Dentro de las tecnologías en las que se ha centrado el estudio de la producción de hidrógeno se encuentran los electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico (PEMWE, por sus siglas en inglés *Protonic Exchange Membrane Water Electrolyser*). En estos dispositivos es consumida una cantidad determinada de energía para separar la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno.

En la electrólisis del agua es necesario aplicar un exceso de energía, debido a la lentitud la reacción de evolución de oxígeno. Por ello se requiere el uso de catalizadores para reducir el sobrepotencial anódico en medio ácido. Comúnmente se emplean RuO_2 y IrO_2 no obstante, son de elevado costo. Una alternativa son las mezclas de éstos con óxidos de metales comunes, más baratos y resistentes a la corrosión, características de los materiales llamados soportes. Para asegurar un contacto entre catalizador y soporte se han propuesto distintas técnicas de síntesis, preferentemente, aquellas que consten de una sola etapa.

En este trabajo, se sintetizaron óxidos multimetálicos de Ru, Ir, Sn y Sb mediante descomposición térmica, obteniendo los óxidos: Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O para su evaluación respecto a la reacción de evolución de oxígeno y con fines de comparación: RuO_2 , IrO_2 y ATO. El análisis fisicoquímico de estos materiales mostró que los catalizadores se encuentran compuestos por una mezcla de fases. Lo anterior fue obtenido mediante técnicas como difracción de rayos X y reducción a temperatura programada. A partir de microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión fue posible determinar que estos catalizadores tienen tamaño nanométrico. Por último fue evaluada la conductividad eléctrica de los óxidos, donde se determinó que en su mayoría poseen conductividad tipo metálica.

El análisis electroquímico de los catalizadores se realizó en una celda de tres electrodos, utilizando como electrodo papel Toray modificado con los óxidos y como electrolito soporte

H₂SO₄ 0.5 M. Mediante voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés *Cyclic Voltammetry*), fue posible observar la presencia de las especies activas para la REO, Ru(V) en los catalizadores Ru-O y Ru-Sn-Sb-O, así como el Ir(V) en los catalizadores Ir-O e Ir-Sn-Sb-O, mientras que en el óxido Ru-Ir-Sn-Sb-O no fue posible hacer la determinación inmediata de estos óxidos debido al traslape de las señales entre las múltiples especies. Mediante voltamperometría de barrido lineal (LV por sus siglas en inglés *Linear Voltammetry*), se observó el potencial de inicio para la REO, el cual fue de 1.38 V para el Ru-O, de 1.40 V en el Ru-Sn-Sb-O e Ir-Sn-Sb-O, 1.5 V en el IrO₂. El ATO no es electroactivo para la OER no obstante, es utilizado como soporte catalítico, el cual es un material que se utiliza para aumentar el área de contacto para que suceda la OER, así como para . Además fue posible construir los gráficos de Tafel a partir de LV, para la mayoría de los catalizadores, a bajos sobrepotenciales se obtuvo una pendiente de Tafel cercana a los 40 mV dec⁻¹ y coeficientes de transferencia de 1.5. Mientras que los catalizadores del Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O muestran una pendiente de Tafel cercana a 60 mV dec⁻¹ y un coeficiente de transferencia de 1. La corriente de intercambio (i_0) fue similar en todos los catalizadores y cercano a 1×10^{-5} mA mg⁻¹. Por otro lado, fue posible estudiar la dependencia de la REO con respecto a la temperatura y de la energía de activación aparente (ΔH_r), la cual presentó un valor cercano a 38 kJmol⁻¹ sobre el RuO₂, de 40 kJmol⁻¹ para el Ru-Sn-Sb-O, de 43 kJmol⁻¹ para el Ir-Sn-Sb-O, de 43 kJmol⁻¹ para el IrO₂ y 39 kJmol⁻¹ para el óxido Ru-Ir-Sn-Sb-O. Los valores de las propiedades cinéticas para los materiales presentados en esta tesis son comparables a otros previamente reportados. Así, Siracusano et. al. han reportado que la energía de activación para la OER sobre mezcla de catalizadores Ru-Ir en electrolizadores de agua tipo PEM en dos diferentes membranas, es cercano a los 38.49 kJ mol⁻¹ y un potencial de celda para el inicio de la OER cercano a 1.40 V y con una pendiente de Tafel de 60 mV dec⁻¹. Por otro lado Suermann et. al. reportan una energía de activación aparente para OER de 66 kJ mol⁻¹ en electrodos de IrO₂. De acuerdo con las características de los catalizadores, se propone que el Ru-Ir-Sn-Sb-O tiene las propiedades fisicoquímicas más adecuadas que los catalizadores Ru-Sn-Sb-O e Ir-Sn-Sb-O, tanto en reducción de sobrepotencial de activación, energía de activación aparente y estabilidad para ser utilizado como ánodo en electrolizadores de agua tipo PEM.

Abstract

Hydrogen (H_2) is a fuel with high energy density per unit mass, its properties make it the ideal fuel for use in energy conversion devices, in whose combustion only water is generated. However, it is not found freely in nature, for this reason the development of technologies to obtain it more efficiently, has been one of the main objectives of many researchers in the energy area. Among the technologies on which the study of hydrogen production has focused are Protonic Exchange Membrane Water Electrolyzers (PEMWE). In these devices a certain amount of energy is consumed to divide the water molecule into hydrogen and oxygen.

In the water electrolysis it is necessary to apply an energy excess, due to the slow oxygen evolution reaction (OER). Therefore, the use of catalysts is required to reduce the anodic overpotential in an acidic medium. Commonly used are RuO_2 and IrO_2 , however, they are noble metals with high cost. An alternative is to mix them with cheaper material, corrosion-resistant base metal oxides, which are characteristic of the supports. To ensure contact between catalyst and support, different synthesis techniques have been proposed, preferably those consisting of a single stage.

In this work, multimetallic oxides of Ru, Ir, Sn and Sb were synthesized by thermal decomposition method, obtaining the oxides: Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O and Ru-Ir-Sn-Sb-O for evaluation with respect to the oxygen evolution reaction and for comparative purposes: RuO_2 , IrO_2 and ATO (antimony doped tin oxide). The physicochemical analysis of these materials showed that the catalysts are composed of a mixture of phases. This was obtained by techniques such as X-ray diffraction (XRD) and Temperature Programmed Reduction (TPR). From Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) it was possible to determine that these catalysts have nanometric size. Finally, it was evaluated the electrical conductivity (EC) of the oxides, where it was determined that most of them have metallic type conductivity.

The electrochemical analysis of the catalysts was carried out in a typical three electrodes cell, using as a working electrode a carbon paper (Toray) modified with the oxides and as support electrolyte H_2SO_4 0.5 M. By cyclic voltammetry (CV), it was possible to observe the presence of the active species for OER, Ru(V) in the RuO_2 and Ru-Sn-Sb-O catalysts, as well as Ir(V) in the IrO_2 and Ir-Sn-Sb-O catalysts, while in the Ru-Ir-Sn-Sb-O oxide it was not

possible to make the immediate determination of these oxides due to the overlapping of the signals between the multiple species. Using linear scanning voltammetry (LSV), the starting potential for OER was observed, which was 1.38 V in RuO₂, 1.40 V in Ru-Sn-Sb-O and Ir-Sn-Sb-O, 1.5 V for IrO₂. ATO is not electroactive for REO, however, it is used as a carrier. It was also possible to construct Tafel graphs from VL, for most catalysts, at low overpotentials a Tafel slope of about 40 mV dec⁻¹ and transfer coefficients of 1.5 were obtained. In contrast, IrO₂ and Ru-Ir-Sn-Sb-O catalysts, show a Tafel slope close to 60 mV dec⁻¹ and a transfer coefficient of 1. The exchange current (i_0) was similar in all catalysts and close to 1×10^{-5} mA mg⁻¹. On the other hand, it was possible to study the dependence of OER with the temperature and apparent activation energy (ΔH_f), which presented a value close to 38 kJmol⁻¹ on RuO₂, 40 kJmol⁻¹ for Ru-Sn-Sb-O, 43 kJmol⁻¹ for Ir-Sn-Sb-O, 43 kJmol⁻¹ for IrO₂ and 39 kJmol⁻¹ for quaternary oxide. The characteristics of the synthesized oxides indicate that they can be considered as potential catalysts for REO in an acidic medium, with possible application in proton exchange membrane water electrolyzers. The values of the kinetic properties for the materials presented in this thesis are comparable to others previously reported. Thus, Siracusano et. al. have reported that the activation energy for the EOR on mixture of Ru-Ir catalysts in PEM type water electrolyzers on two different membranes, is close to 38.49 kJ mol⁻¹ and a onsetpotential for OER close to 1.40 V and with a Tafel slope of 60 mV dec⁻¹. On the other hand, Suermann et. al. report an apparent activation energy for EOI of 66 kJ mol⁻¹ on IrO₂ electrodes. According to the characteristics of the catalysts, it is proposed that Ru-Ir-Sn-Sb-O has the most suitable physicochemical properties than Ru-Sn-Sb-O and Ir-Sn-Sb-O catalysts, both in overpotential reduction, apparent activation energy and stability.

Keywords:

Ruthenium, Iridium, Mixed oxide, Electrocatalysis, OER

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para realizar estudios de doctorado, 2017-2020.

A la Universidad Autónoma de Zacatecas “Francisco García Salinas” y al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, por brindarme las herramientas para continuar formación profesional, permitiéndome estudiar un posgrado.

Un agradecimiento especial a mi asesor de tesis, el Dr. Sergio Miguel Durón Torres, por confiar en mí, admitirme dentro de su grupo de investigación y permitirme trabajar en este proyecto, quien me motivó a seguir superándome, por sus consejos, llamadas de atención, por su paciencia y sobre todo por su apoyo desde inicios de mi formación académica.

A la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez y al Ing. Miguel J. Meléndez Zaragoza por su apoyo en la realización de la caracterización fisicoquímica de los óxidos mixtos en el Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV) Chihuahua.

A mis revisores de tesis y jurados en este examen de grado: Dr. Sergio Miguel Durón Torres, Dra. Ismailia Leilani Escalante García, Dr. Jesús Adrián Díaz Real, Dr. José Ismael de la Rosa Vargas y Dr. José de Jesús Villa Hernández, por sus recomendaciones y observaciones que permitieron mejorar el presente documento.

A todos mis compañeros y amigos del Laboratorio de Electroquímica UAZ, Ale de la Rosa, Ivoné Rojas, Daniel Lozano, Gerardo Vega, Aldo, Miguel Muñoz, Rocío García y Verónica Ávila. Por su ayuda en las adversidades con este proyecto. Y sobre todo ¡por el café!

A mis padres Sergio y Margarita por su entrega y dedicación, a mis hermanos Soemy, Cuauhtémoc y Abraham por su cariño y paciencia, a Alán y a Lilián por ser mi motivación en cada uno de mis proyectos, siempre.

Índice General

Resumen	i
Abstract.....	iii
Agradecimientos.....	i
Índice General.....	ii
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas.....	xi
I. Introducción General.....	xii
II. Justificación.....	xvii
III. Hipótesis	xviii
IV. Objetivos.....	xix
a. Objetivo General.....	xix
b. Objetivos Particulares.....	xix
Capítulo 1 Métodos de Producción de Hidrógeno: Fundamentos y Aplicaciones.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Economía del Hidrógeno	2
1.3 Métodos de obtención de Hidrógeno	4
1.4 Dispositivos electroquímicos para la producción de Hidrógeno	7
1.4.1 Electrólisis Alcalina	9
1.4.2 Electrólisis en óxido sólido.	10
1.4.3 Electrólisis Ácida.	12
1.5 Termodinámica de la electrólisis del agua.....	15
1.5.1 Principio de la electrólisis del agua.....	16
1.5.2 Potencial a Circuito Abierto.....	17
1.5.3 Sobrepotencial de Activación.....	20

1.5.4 Sobrepotencial debido al transporte de masa	29
1.5.5 Sobrepotencial por transporte iónico.....	30
1.5.6 Sobrepotencial por caídas óhmicas	30
1.5.7 Curvas I-V en los electrolizadores de agua.....	31
Capítulo 2 : Electrocatalizadores y Soportes para la REO	33
2.1 Introducción	33
2.2 Electrocatalizadores para la OER.....	35
1.6.2 Soportes catalíticos para su aplicación en electrolizadores de agua.	37
Capítulo 3 : Síntesis y caracterización de físicoquímica de catalizadores multimetálicos RuO ₂ , IrO ₂ , Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O para la REO.....	42
3.1 Introducción	42
3.2 Metodología Experimental	42
3.2.1 Síntesis de los materiales por la técnica de descomposición térmica simple.....	43
3.2.2 Difracción de Rayos X.....	44
3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X (SEM y EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	45
3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)	45
3.2.5 Conductividad eléctrica por la técnica de cuatro puntas	45
3.3 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores	46
3.3.1 Estructura cristalina de los electrocatalizadores mediante Difracción de Rayos X (XRD)	47
3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X	53
<u>3.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión</u>	<u>62</u>
3.3.4 Reducción a Temperatura Programada	67

3.3.5 Conductividad eléctrica de polvos catalíticos.....	73
3.3.6 Conclusiones	79
Capítulo 4 : Caracterización Electroquímica y análisis Cinético de los electrocatalizadores RuO ₂ , IrO ₂ , Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O durante la OER.	81
4.1 Introducción	81
4.2 Metodología	82
4.2.1 Preparación de las tintas catalíticas.....	82
4.2.2 Preparación de electrodos para análisis en media celda.....	82
4.2.3 Montaje típico de celda electroquímica de tres electrodos	82
4.2.4 Voltamperometría Cíclica (CV).....	83
4.2.5 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV)	83
4.2.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	83
4.2.8 Cronoamperometría.....	83
4.2.8 Evaluación de la dependencia de la Reacción de Evolución de Oxígeno con la temperatura.....	84
4.3 Comportamiento electroquímico del RuO ₂ e IrO ₂	84
4.4.1 Voltamperometría Cíclica	87
4.4.2 Voltamperometría Lineal	94
4.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	100
4.4.5 Cronoamperometría.....	108
4.10 Conclusiones	113
Capítulo 5 : Dependencia de los parámetros cinéticos de la OER con la Temperatura	115
5.1. Introducción	115
5.2 Metodología	115
5.2.1 Evaluación de la dependencia de la Reacción de Evolución de Oxígeno con la temperatura.....	115

5.3 Conceptos básicos de cinética electroquímica.....	116
5.4 Efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de la reacción de evolución de oxígeno sobre la superficie de los catalizadores multimetálicos.....	119
5.4.6 Conclusiones.....	123
Capítulo 6 : Conclusiones Generales.....	125
Trabajo Futuro.....	127
Referencias.....	128
APÉNDICE A:.....	136
Publicaciones y Presentaciones en Congresos.....	136

Índice de Figuras

Figura 1.1. Fuentes de producción de Hidrógeno a nivel mundial[5].	2
Figura 1.2. Posibles escenarios para la producción de hidrógeno y energía eléctrica renovable.[15]	3
Figura 1.3. Técnicas de producción de hidrógeno[16].	5
Figura 1.4. Representación esquemática de un electrolizador de agua alcalino, el cual emplea un separador microporoso[5].	10
Figura 1.5. Esquema básico de funcionamiento del un electrolizador de agua de óxido sólido[5].	12
Figura 1.6. Representación esquemática de un electrolizador de agua tipo PEM[5].	13
Figura 1.7. Principio básico operacional de un MEA en un electrolizador de agua tipo PEM.	14
Figura 1.8. Efecto de la presión en (a) $W_{H_2}^{rev}$ a 60 °C y (b) $Q_{H_2}^{rev}$ considerando producción de O ₂ y de H ₂ como gases ideales secos, así como para gases ideales húmedos[5].	20
Figura 1.9. Diagrama de energía contra coordenada de reacción de acuerdo a la teoría de complejo activado[5].	20
Figura 2.1. Sobrepotencial teórico para la reacción de evolución de oxígeno contra la diferencia entre la energía libre estándar de dos intermediarios consecutivos ($\Delta G_{O^*} - \Delta G_{HO^*}/eV$) para varios óxidos binarios.[25]	37
Figura 3.1. Adsorción disociativa de la molécula del agua sobre la superficie de Ru (110). Adaptado de [81]	46
Figura 3.2. Oxidación de CO sobre la superficie de IrO _x y de IrO ₂ tomado de [84].	47
Figura 3.3. Patrón de difracción de Rayos-X del ATO sintetizado por descomposición térmica simple y su comparación con la carta cristalográfica del SnO ₂ .	48
Figura 3.4. Patrones de difracción de Rayos-X del (a) IrO ₂ y (b) Ir-Sn-Sb-O sintetizados por descomposición térmica simple y su comparación con las cartas cristalográficas del SnO ₂ , IrO ₂ e Ir ⁰ .	50
Figura 3.5 Patrones de difracción de Rayos-X del (a) RuO ₂ y (b) Ru-Sn-Sb-O	51
Figura 3.6. Patrón de difracción de Rayos X del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O.	52
Figura 3.7. Micrografía SEM del soporte ATO. (a) 50.000x y (b) 200.000x.	53

Figura 3.8. Micrografías SEM del IrO ₂ (a) 50.000x y (b) 200.000x y del catalizador Ir-Sn-Sb-O (c) 50.000x y (d) 200.000x.....	54
Figura 3.9 Micrografías SEM para el óxido multimetálico (a) RuO ₂ y (b) Ru-Sn-Sb-O.....	55
Figura 3.10. Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador RuO ₂ . (a) Ru, (b) O y (c) Cl.....	57
Figura 3.11 Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador Ru-Sn-Sb-O. (a) Ru, (b) Sn, (c) O y (d) Cl.	58
Figura 3.12. Micrografías SEM para el óxido multimetálico (a) Ru ₂₅ Ir ₇₅ O y (b) Ru ₇₅ Ir ₂₅ O.	59
Figura 3.13. Micrografías SEM de del Ru-Ir-Sn-Sb-O. (a) 10.000x y (b) 25.000x.	60
Figura 3.14. Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O. (a) Ru, (b) Sn, c) O y (d) Cl.....	62
Figura 3.15. Micrografías TEM del ATO. (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) imagen obtenida a partir de microscopia electrónica de transmisión de las nanopartículas y (d) determinación de algunas distancias interplanares presentes en las partículas.	63
Figura 3.16 Micrografías TEM del IrO ₂ . (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) HRTEM de las nanopartículas y (d) determinación de algunas distancias interplanares presentes en las partículas.....	65
Figura 3.17. Micrografías TEM del Ir-Sn-Sb-O. (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) HRTEM de las nanopartículas, con dos áreas seleccionadas para análisis EDS y (d) HRTEM de las nanopartículas y determinación de distancias interplanares.	66
Figura 3.18 Perfil de reducción a temperatura programada del SnO ₂ comercial (—) y del ATO (---) con una rampa de calentamiento de 10 °C min ⁻¹	68
Figura 3.19. Perfil de reducción a temperatura programada del IrO ₂ (—), Ir-Sn-Sb-O (···) y ATO (---) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min ⁻¹	70
Figura 3.20. Perfil de reducción a temperatura programada del RuO ₂ (···), Ru-Sn-Sb-O (—) y ATO (---) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min ⁻¹	71

Figura 3.21. Perfil de reducción a temperatura programada del RuO ₂ (· · ·), IrO ₂ (—), ATO (— —) y Ru-Sn-Sb-O (- · ·) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min ⁻¹	73
Figura 3.22. Variación de la conductividad eléctrica (■) y del espesor del cilindro (●) con respecto al aumento de la presión de compactación en el ATO.	74
Figura 3.23. Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de compactación (●) en el IrO ₂ ; cambio de la conductividad eléctrica (▲) y espesor de compactación (◆) en el Ir-Sn-Sb-O.	75
Figura 3.24. Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de compactación (●) en el RuO ₂ ; cambio de la conductividad eléctrica (▲) y espesor de compactación (◆) en el Ru-Sn-Sb-O.	76
Figura 3.25 Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de la muestra (●) con respecto de la presión del catalizador Ru-Ir-Sb-Sb-O.	78
Figura 4.1. Mecanismo de reacción de la OER sobre la superficie de IrO ₂ [25].	85
Figura 4.2. Esquema de almacenamiento de carga y del mecanismo de reacción de la OER sobre la superficie de RuO ₂ hidratado[25].	86
Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores IrO ₂ (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (· · ·), en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s ⁻¹	88
Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO ₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s ⁻¹	89
Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO ₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s ⁻¹	90
Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO ₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s ⁻¹	91
Figura 4.7 Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO ₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s ⁻¹	93
Figura 4.8. (a) Voltamperometría cíclica en la región no Faradéica de un electrodo de papel Toray con el catalizador IrO ₂ , a diferentes velocidades de barrido en H ₂ SO ₄ 0.5 a 25 °C M, (b) densidad de corriente en función de la velocidad de barrido. En la pendiente el valor de la capacitancia de la doble capa en mF.	94

Figura 4.9. (a) Voltamperometría lineal en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25 °C y 3 mVs ⁻¹ de IrO ₂ (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (···). (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de IrO ₂ (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (···).....	95
Figura 4.10 . (a) Voltamperometría lineal de RuO ₂ (-·-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -) en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25 °C y una velocidad de barrido de 3 mVs ⁻¹ (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de RuO ₂ (-·-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -).....	97
Figura 4.11. (a) Voltamperometría lineal de RuO ₂ (-·-), IrO ₂ (- · ·), Ru ₇₅ Ir ₂₅ O (- -) y Ru ₂₅ Ir ₇₅ O (—) en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25 °C y una velocidad de barrido de 3 mVs ⁻¹ (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de Ru ₇₅ Ir ₂₅ O (- -) y Ru ₂₅ Ir ₇₅ O (—).	98
Figura 4.12 (a) Voltamperometría lineal de RuO ₂ (-·-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -) en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25 °C y una velocidad de barrido de 3 mVs ⁻¹ (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de RuO ₂ (-·-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -).	99
Figura 4.13. Circuito equivalente usado en el análisis de EIS, usando un modelo especies específicamente adsorbidas.	101
Figura 4.14. Diagrama de Nyquist a 1.34 V(●), 1.39 V(■), 1.44 V (▲), 1.49 V (◆) y 1.54 V (×) vs NHE del catalizador IrO ₂ , en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 20 °C.....	102
Figura 4.15. Diagrama de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) a 1.49 V vs NHE en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz de los electrodos IrO ₂ (●) e Ir-Sn-Sb-O (◆) en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25 °C.	104
Figura 4.16. Diagramas de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) de los catalizadores RuO ₂ (◆) y Ru-Sn-Sb-O (▲) durante la OER a un potencial de 1.39 V vs NHE, en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz. En H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C.....	105
Figura 4.17. Diagramas de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) de los catalizadores Ru-Ir-Sn-Sb-O (◆), comparado con los catalizadores Ir-Sn-Sb-O (●) y Ru-Sn-Sb-O (▲) durante la OER a un potencial de 1.39 V vs NHE, en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz. En H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C.....	106
Figura 4.19. Perfiles de degradación de los catalizadores IrO ₂ (—) e Ir-Sn-Sb-O (· · ·) sobre electrodos de papel Toray, evaluado por CA en H ₂ SO ₄ 0.5 M, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.	109

Figura 4.20. Perfiles de degradación de los catalizadores RuO_2 (\cdots) e Ru-Sn-Sb-O (—) evaluado por CA, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.	110
Figura 4.21 Perfiles de degradación de los catalizadores Ir-Sn-Sb-O (\cdots), Ru-Sn-Sb-O (—) y Ru-Ir-Sn-Sb-O (— —) sobre electrodos de papel Toray, evaluado por CA en H_2SO_4 0.5 M, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.	112
Figura 5.1. Voltamperometrías de barrido lineal a diferentes temperaturas para los catalizadores (a) IrO_2 , (b) RuO_2 , (c) Ir-Sn-Sb-O , (d) Ru-Sn-Sb-O , (e) $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ y (f) Ru-Ir-Sn-Sb-O	120
Figura 5.2 Dependencia del coeficiente de transferencia con respecto a la temperatura de los catalizadores $\text{IrO}_2(\bullet)$, $\text{RuO}_2(+)$, $\text{Ir-Sn-Sb-O}(\blacklozenge)$, $\text{Ru-Sn-Sb-O}(\blacktriangle)$, $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}(\times)$ y $\text{Ru-Ir-Sn-Sb-O}(\blacksquare)$	121
Figura 5.3. Gráfico de Conway del inverso de la pendiente de Tafel contra el inverso de la temperatura para los catalizadores $\text{IrO}_2(\bullet)$, $\text{RuO}_2(+)$, $\text{Ir-Sn-Sb-O}(\blacklozenge)$, $\text{Ru-Sn-Sb-O}(\blacktriangle)$, $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}(\times)$ y $\text{Ru-Ir-Sn-Sb-O}(\blacksquare)$	121
Figura 5.4 Dependencia de la corriente de intercambio con el inverso de la temperatura para los catalizadores $\text{IrO}_2(\bullet)$, $\text{RuO}_2(+)$, $\text{Ir-Sn-Sb-O}(\blacklozenge)$, $\text{Ru-Sn-Sb-O}(\blacktriangle)$, $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}(\times)$ y $\text{Ru-Ir-Sn-Sb-O}(\blacksquare)$	123

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Algunos métodos de producción e hidrógeno y sus características principales[2,17].	6
Tabla 2.1. Comparación de materiales obtenidos por diferentes técnicas de síntesis.	39
Tabla 2.2. Tabla comparativa de diferentes propiedades electrocatalíticas de catalizadores soportados para la OER	41
Tabla 3.1. Concentración molar de las sales utilizada en la síntesis de los diferentes catalizadores.	43
Tabla 3.2. Porcentaje atómico de los metales de interés en los diferentes catalizadores.	43
Tabla 3.3. Proporciones atómicas de los catalizadores RuO ₂ y Ru-Sn-Sb-O obtenidos a partir de análisis elemental, EDS, acoplado a SEM.	56
Tabla 3.4. Análisis EDS para los catalizadores Ru ₇₅ Ir ₂₅ O y Ru ₇₅ Ir ₂₅ O.	59
Tabla 3.5. Proporciones atómicas en el catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O obtenidos a partir de análisis elemental, EDS, acoplado a SEM.	60
Tabla 3.6. Porcentaje atómico elemental del ATO, analizado mediante EDS en TEM.	64
Tabla 3.7. Porcentaje atómico elemental del IrO ₂ y del Ir-Sn-Sb-O.	67
Tabla 3.8. Conductividad eléctrica (Sm ⁻¹) a una presión de compactación de 19 psi.	79
Tabla 4.1 Capacitancia de la doble capa obtenida a partir de VC.	94
Tabla 4.2. Condensado de parámetros cinéticos obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente R _s (CPE _{dl} (R _s (CPE _a R _a))), para los catalizadores IrO ₂ , Ir-Sn-Sb-O, RuO ₂ , Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz en H ₂ SO ₄ 0.5 M y 25 °C.	107
Tabla 4.3. Resumen de parámetros cinéticos obtenidos a partir de la ecuación de Tafel, a 20 °C.	113
Tabla 5.1. Fracción entálpica y fracción entrópica de los coeficientes de transferencia.	122
Tabla 5.2. Valores de la energía de activación aparente para la OER sobre los distintos electrocatalizadores.	123

I. Introducción General

Debido al incremento de la demanda energética a nivel mundial como producto del aumento de la población, así como del desarrollo tecnológico e industrial. En la actualidad, la mayor cantidad de energía eléctrica que es consumida se produce a partir de combustibles fósiles los cuales, producen gases de efecto invernadero como el CO, CO₂, NO_x y SO_x [1]. La contaminación debido a estos gases afecta la salud del ser humano, a los animales y a los ecosistemas en general. La precipitación de estos contaminantes en forma de ácidos, han provocado además la erosión de suelos fértiles, así como el desgaste de recubrimientos de vehículos y de hogares. Para evitar esto el uso de las energías conocidas como limpias, es una alternativa para la producción de energía eléctrica con baja emisión de gases de efecto invernadero.

Se denominan energías renovables a aquellas fuentes de energía que tienen un potencial virtualmente inagotable, como lo son la energía solar (térmica y radiación), olas y viento marino, energía hidráulica, biomasa, entre otras. No obstante, este tipo de fuentes de energía son intermitentes, lo que hace necesario el uso de sistemas de almacenamiento de energía. Para este propósito, la energía puede ser almacenada de diferentes formas: energía mecánica (energía cinética y potencial), almacenamiento térmico (calor sensible y calor latente), almacenamiento eléctrico y magnético (condensadores) y uno en especial, el almacenamiento químico y electroquímico (hidrógeno, baterías, reacciones nucleares, etc.) [2]. El almacenamiento mediante procesos químicos y electroquímicos ha cobrado gran interés a partir de mediados del siglo pasado ya que, permite la obtención de energía eléctrica a partir de procesos relativamente sencillos y compactos, tal es el caso de las baterías. El hidrógeno como vector energético ha sido considerado en la llamada economía del hidrógeno ya que, la oxidación de este elemento produce simplemente agua, además de que al ser el elemento más ligero, la molécula de hidrógeno tiene una densidad energética por unidad de masa superior a la de otros combustibles[3,4].

Dentro de las formas de almacenamiento de la energía en forma química, la electrólisis del agua ha tenido mucha relevancia, ya que se puede obtener hidrógeno altamente puro[5,6], en comparación con el obtenido mediante otros procesos, como el reformado de hidrocarburos. La electrólisis del agua, consiste en la disociación de la molécula del agua con el paso de

corriente eléctrica la cual idealmente podría ser obtenida a partir de una fuente de energía renovable. En la electrólisis, una fuente de energía eléctrica se encuentra conectado a dos electrodos, ánodo y cátodo, en contacto con un un electrolito, frecuentemente acuoso. Una vez que comienza el flujo de electrones, inician las reacciones electroquímicas, el agua se ioniza e hidrógeno es producido en el cátodo, mientras que del lado del ánodo es obtenido oxígeno. De esta manera, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, es necesario consumir una molécula de H₂O y dos electrones (e⁻) para producir una molécula de H₂ y media molécula de O₂. De manera ideal, es necesario un potencial de 1.23 V para que inicie la reacción de electrólisis del agua[6]. La eficiencia real del sistema se puede ver afectado por diferentes factores, a cada uno de ellos se le asocia con un aumento en el sobrepotencial para que la reacción de disociación suceda, así pues, es requerido un exceso de energía. Los principales sobrepotenciales son el sobrepotencial de activación, debido un exceso de consumo de energía para que puedan iniciar tanto la reacción anódica (sobrepotencial anódico) como la reacción catódica (sobrepotencial catódico); el sobrepotencial por transporte de masa, debido a la insuficiencia de reactivos en la superficie de los electrodos; el sobrepotencial por transporte iónico, asociado al transporte de iones en el electrolito; y el sobrepotencial por caídas óhmicas, relacionado principalmente a las conexiones eléctricas del sistema[7–9].

En un sistema diseñado con un mínimo de caída óhmica, el mayor sobrepotencial para la electrólisis del agua es debido al sobrepotencial de activación anódico, es decir a la Reacción de Evolución de Oxígeno (OER por sus siglas en inglés, *Oxygen Evolution Reaction*). Para disminuir el exceso de energía anódico es necesario el empleo de catalizadores y en medio ácido, el uso de metales nobles es común para este fin. Ejemplos de ello son el óxido de rutenio y el óxido de iridio los cuales presentan gran actividad electrocatalítica para la OER.

Tanto el iridio como el rutenio son de baja abundancia en la corteza terrestre, lo cual eleva su costo de manera significativa comparado con otros metales. Por otro lado, estos catalizadores presentan algunos problemas en las condiciones comunes de operación de los electrolizadores de agua, así, en medio ácido y a altos sobrepotenciales el rutenio y el iridio tienden a disolverse[10–12]. Para minimizar el uso de catalizadores puros en los electrodos, es común mezclarlos con soportes, lo cual aumenta la resistencia a la corrosión y acrecenta

el área electroactiva, obteniéndose resultados similares a los presentados con catalizadores puros. [13,14].

Un soporte catalítico es un material sobre el cual suele depositarse el catalizador o fase activa. Existen varias características que un soporte debe de tener para poder maximizar las propiedades catalíticas de los materiales: elevada área superficial para asegurar una elevada dispersión del catalizador, elevada conductividad eléctrica para facilitar el transporte de electrones y su interacción con los iones que participan en las reacciones electroquímicas, estabilidad mecánica y química, previniendo de esta manera que los catalizadores se disuelvan; y por último, una buena interacción catalizador/soporte con lo cual se pretende mejorar la actividad catalítica de los materiales.

En este sentido, múltiples técnicas de síntesis y mezclas de catalizadores/soportes han sido probados. Dentro de los materiales que han sido estudiadas para electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico, destacan las mezclas Ir:Ru soportadas en óxidos semiconductores.

Con el propósito de contribuir al campo de los catalizadores para la reacción de evolución electroquímica de oxígeno, el propósito de la presente tesis fue la síntesis en una sola etapa de un material catalizador/ soporte, basado en óxidos mixtos de Ru, Ir y Sn empleando una técnica de descomposición térmica simple. . Con fines de comparación se sintetizaron por separado RuO_2 , IrO_2 y una mezcla binaria Ru:Ir y ATO como soporte. Adicionalmente, fueron evaluadas las propiedades electrocatalíticas de los catalizadores no soportados RuO_2 e IrO_2 .

En el Capítulo 1 se explora el panorama general de algunas técnicas de producción de hidrógeno, y se centra en los dispositivos electroquímicos para la producción de hidrógeno, donde se abordan las tres principales tecnologías de producción de hidrógeno, los electrolizadores alcalinos, los electrolizadores de óxido sólido y profundizando principalmente en los electrolizadores alcalinos. Se discuten algunos de los aspectos de los electrolizadores de agua, tales como las principales reacciones electroquímicas, los principios de la termodinámica en las cuales se basan los procesos, así como algunos de los fenómenos de transporte de calor y masa que limitan la producción de hidrógeno.

En el Capítulo 2 se abordan de manera más profunda los antecedentes de los catalizadores comúnmente utilizados para la OER en medio ácido. Algunas de las propiedades deseables tanto en electrocatalizadores como en soportes para su uso en electrolizadores de agua PEM. Se aborda además, cómo pueden ser comparada la electroactividad de los electrocatalizadores y se resumen los principales avances en la catálisis para la OER, comparando distintas técnicas de síntesis.

En el Capítulo 3 se presenta la metodología utilizada para sintetizar electrocatalizadores mediante la técnica de descomposición térmica simple, así como la metodología y técnicas de caracterización fisicoquímica. Este capítulo describe el uso de cada técnica, y la caracterización fisicoquímica de cada uno de los materiales. Posteriormente, se discuten las propiedades y características del soporte SnO₂ dopado con Sb y la comparación de sus propiedades con las de los catalizadores IrO₂, Ir-Sn-Sb-O, RuO₂, Ru-Sn-Sb-O, Ru₇₂Ir₂₅ y Ru₂₅Ir₇₅ y Ru-Ir-Sn-Sb-O. Para los diferentes materiales, fue posible la determinación de estructura cristalina a partir de difracción de Rayos X. La morfología, composición e información cristalográfica de los óxidos fue determinada a partir de Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia Electrónica de Transmisión y Energía dispersiva de Rayos X. Los tipos de óxidos presentes en los catalizadores fueron determinados por reducción a temperatura programada. Por último la conductividad eléctrica de los catalizadores fue determinada con la técnica de resistividad eléctrica de cuatro puntas, donde se determinó la conductividad eléctrica en función del aumento en la concentración de los óxidos metálicos.

En el Capítulo 4 se describen las propiedades electroquímicas de los catalizadores, mediante el análisis de diferentes técnicas, como son: voltamperometría cíclica, voltamperometría de barrido lineal y espectroscopía de impedancia electroquímica, además de la técnica de cronoamperometría para determinar la estabilidad de los electrocatalizadores sintetizados. En este capítulo también se aborda la descripción y cálculos de algunos parámetros cinéticos de los electrocatalizadores estudiados respecto a la OER tales como la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia de carga y la corriente de intercambio. Asimismo, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica se obtuvieron otros parámetros cinéticos para los diferentes catalizadores, como la capacitancia de la doble capa y la resistencia a la transferencia de carga.

En el Capítulo 5, se analiza la dependencia de los parámetros cinéticos para la OER con la temperatura, para observar si hay un cambio aparente en el mecanismo de reacción, además, con la ecuación tipo Arrhenius fue posible la determinación de la energía de activación aparente para la reacción de interés.

Por último en el Capítulo 6 se enuncian las conclusiones generales de la investigación de los electrocatalizadores multimetálicos. Discutiendo las ventajas de la síntesis en una sola etapa respecto a otras técnicas para la producción y soporte de catalizadores. Se discute la posible sinergia entre las propiedades físicas y químicas de las múltiples especies químicas sintetizadas: plantean los catalizadores multimetálicos Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y sobre todo óxido mixto Ru-Ir-Sn-Sb-O y su potencial como catalizadores para su uso en electrolizadores de agua tipo PEM.

II. Justificación

Con la finalidad de realizar una contribución en el campo de la electrocatálisis para la reacción de evolución de oxígeno, en esta propuesta se plantea la síntesis de electrocatalizadores multimetálicos como una alternativa a los óxidos de metales nobles actualmente utilizados, el óxido de iridio y óxido de rutenio. Aunque éstos catalizadores presentan alta actividad electrocatalítica, al ser metales de baja abundancia en la corteza terrestre son de elevado costo, además de ser poco estables a los potenciales de operación de los electrolizadores de agua tipo PEM.

De acuerdo a las evidencias documentadas, la estabilidad de los catalizadores basados en óxidos metálicos puede aumentarse mediante el uso de varias alternativas:

No excediendo el sobrepotencial al cual se solubilizan dicho óxido.

Soportando el catalizador en un óxido más barato, como suele ser óxido de estaño u óxidos de titanio dopados, hechos regularmente mediante mezclas mecánicas.

Realizar mezcla química de metales nobles y metales comunes (baratos), provocando, idealmente un aumento de estabilidad debido a efectos sinérgicos entre los diferentes elementos que participan en la mezcla catalítica.

Éste último procedimiento ha sido descrito por diferentes autores, tratando de obtener materiales de composición homogénea, que sean estables, y de bajo costo, aplicando diferentes técnicas. Además, se ha encontrado que los materiales nanoestructurados han sido más electroactivos que aquellos de tamaño macrométrico.

La obtención de electrocatalizadores soportados en una sola etapa de síntesis, así como el estudio de su comportamiento durante la reacción de evolución de oxígeno es el propósito principal de la presente tesis.

III. Hipótesis

Los catalizadores de óxidos mixtos nanoestructurados basados en los metales Ru, Ir, Sn, y Sb poseen actividad catalítica para la reacción de evolución de oxígeno suficiente para reducir el sobrepotencial anódico hasta un valor cercano al potencial termoneutral (1.48 V), además de presentar alta conductividad eléctrica y estabilidad electroquímica a las condiciones de operación de los electrolizadores de agua en medio ácido.

IV. Objetivos

a. Objetivo General

Evaluar la cinética de la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido, sobre la superficie de los electrocatalizadores de óxidos multimetálicos de Ru, Ir, Sn y Sb, tomando como base los parámetros cinéticos de la reacción, así como las propiedades físicas y químicas de los catalizadores en media celda.

b. Objetivos Particulares

1. Formular una vía de síntesis para la síntesis de los óxidos mixtos.
2. Proponer un mecanismo de síntesis de los óxidos mixtos de acuerdo a la técnica empleada para la obtención de dichos óxidos.
3. Determinar la morfología, el tamaño de partícula, la estructura cristalina y los parámetros de red, la composición microscópica, estados de oxidación y área superficial específica de los óxidos mixtos sintetizados.
4. Caracterizar mediante las técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica, los diferentes electrocatalizadores, con la finalidad de obtener los parámetros cinéticos de los diferentes electrocatalizadores estudiados ante la OER..
5. Plantear un modelo cinético a partir de los resultados obtenidos de las diferentes técnicas de caracterización de la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido.
6. Obtener la energía de activación aparente a partir de una ecuación tipo Arrhenius, a partir de la construcción de gráficos de corriente de intercambio en función de la temperatura.

Capítulo 1 Métodos de Producción de Hidrógeno: Fundamentos y Aplicaciones

1.1 Introducción

La electrólisis del agua es una técnica con la cual se puede generar hidrógeno limpio. A diferencia de otras técnicas de producción de hidrógeno, en ésta no se produce CO₂. No obstante, la electrólisis tiene el gran inconveniente de que la energía eléctrica que se consume en su proceso es de elevado costo. El impacto ambiental de los métodos tradicionales para la producción de hidrógeno, como el reformado de hidrocarburos, relacionado con la producción de dióxido de carbono, puede ser disminuido con el empleo de tecnologías no convencionales, que empleen fuentes alternas de energía. Así, el H₂ puede ser considerado como una forma de almacenamiento, al transformar las energías mecánica, térmica o luminosa (eólica, solar, hidráulica, mareomotriz, etc.) en energía química. Otra ventaja que tiene el hidrógeno como vector de energía y combustible es que, a diferencia de otros compuestos su oxidación produce solamente agua.

El hidrógeno tiene varias ventajas como portador energético, una de las principales es su densidad energética por unidad de masa, donde, por ejemplo su poder calorífico superior (HHV, por sus siglas en inglés de *Higher Heat Value*) tiene un valor de 39.4 kWh/kg, el cual es superior a la de combustibles comunes como el metano (15.4 kWh/kg), propano (14 kWh/kg) y la gasolina (13.3 kWh/kg).

Además, la industria petroquímica y de producción de amoníaco son los principales consumidores de hidrógeno, seguido posteriormente de la producción de metanol y por último la industria metalúrgica, así pues, la necesidad de producción de hidrógeno no es solamente para aplicaciones energéticas.

Actualmente el H₂ puede ser obtenido por diferentes procesos (químicos, electroquímicos, termoquímicos, fotoquímicos, entre otros). En la Figura 1.1 se presentan las fuentes de obtención de hidrógeno a nivel mundial, donde, la mayor producción es a partir de reformado de metano con vapor, el cual representa cerca del 50 %, la industria cloro-álcali representa cerca del 3 % de hidrógeno, donde este es obtenido como sub-producto y la electrólisis del agua apenas representa el 1 %. Dependiendo de la forma de obtención, se incrementará o

disminuirá el costo por kg de hidrógeno. Por ejemplo, en la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, entre el 70 y 90 % del costo por kg es debido al consumo de energía eléctrica, la cual, aún es producida a partir de fuentes convencionales. Aún si la energía fuera producida a partir de fuentes renovables, el costo podría ser elevado debido a que en general, la producción de electricidad a partir de fuentes renovables sigue siendo costosa.

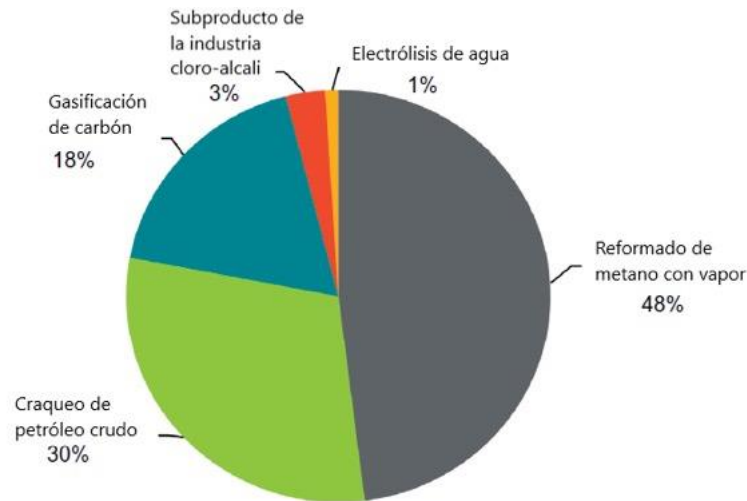


Figura 1.1. Fuentes de producción de Hidrógeno a nivel mundial[5].

Una gran ventaja de la producción de hidrógeno mediante electrólisis de agua, hablando específicamente de los electrolizadores de membrana de intercambio protónico, es que se obtiene hidrógeno de alta pureza. Como subproducto en esta reacción es obtenido oxígeno, el cual puede ser utilizado para otras aplicaciones.

1.2 Economía del Hidrógeno

Basándose en el desarrollo sostenible, el hidrógeno como vector energético producido por energías renovables está llamando cada vez más la atención. En este sentido, se le llama “Economía del Hidrógeno” al modelo económico que se basa en el hidrógeno como vector energético. El hidrógeno tiene la función de almacenar energía previamente obtenida a partir de otras fuentes, las cuales, idealmente deberían ser renovables. Un esquema del funcionamiento de la Economía del Hidrógeno se muestra en la Figura 1.2, donde se

muestran algunas rutas de obtención de hidrógeno, así como las rutas de distribución y algunas aplicaciones.

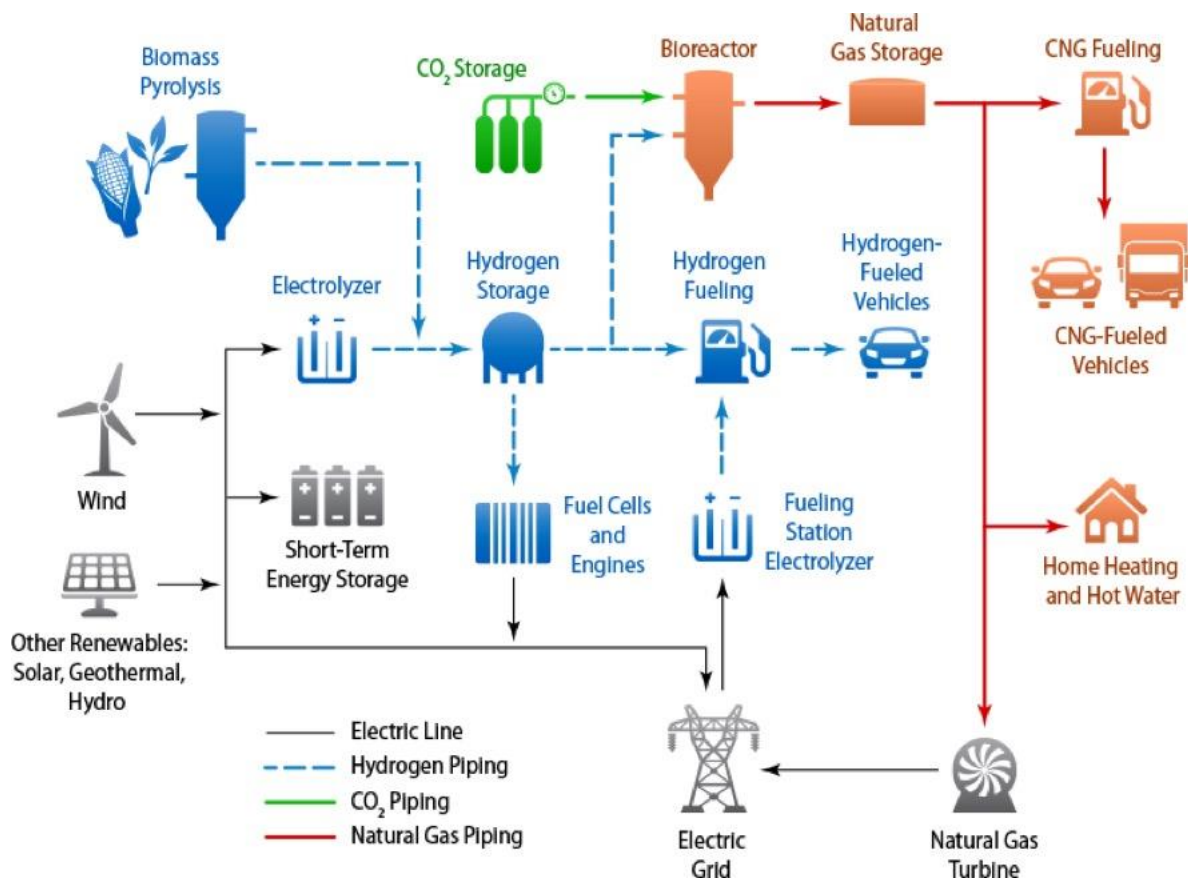


Figura 1.2. Posibles escenarios para la producción de hidrógeno y energía eléctrica renovable.[15]

El hidrógeno es entonces, una opción viable como vector energético por múltiples razones:

- Puede ser obtenido a partir de varias fuentes. El precursor más abundante considerado dentro de la economía del hidrógeno por ser limpio es el agua.
- Es almacenado en diferentes formas, en sus diferentes estados de agregación líquido, sólido o gaseoso. Otro método de almacenamiento consiste en la formación de compuestos químicos con alto contenido de hidrógeno, como el metanol, etanol amoniacado o bien en hidruros metálicos.
- Se produce a partir de energía eléctrica en los procesos de disociación electrolítica y puede utilizarse como combustible para una producción de corriente eléctrica, en procesos que son altamente eficientes.

- Así también, puede ser transportado de manera segura como cualquier otro combustible.

El H₂ potencialmente puede proveer energía a todos los niveles económicos, industria, residencias, transporte, aplicaciones móviles, entre otros. En este modelo se plantea que el hidrógeno pueda sustituir al petróleo como fuente principal de combustibles, además de que está planeado para que las áreas remotas tengan disponibilidad de energía eléctrica de fácil uso y producción. Esencialmente, el hidrógeno puede ser obtenido sin liberar contaminantes a partir de tres métodos:

A partir de la electrólisis del agua, donde se emplee energía eléctrica obtenida a partir de energía nuclear o bien fuentes de energía renovable.

A partir de sistemas de reformado de hidrocarburos combinado con sistemas de captación y almacenamiento de CO₂.

A partir de procesos termoquímicos o biológicos basados en energía de biomasa renovable.

De las tres tecnologías mencionadas, la electrolisis del agua destaca ya que, en principio es un proceso eficiente y que no tiene en gran complicación con las reacciones secundarias que pudiera tener el carbón, que podría reducir la eficiencia de los múltiples procesos, además, no existe la transferencia con otros contaminantes como el azufre, el cual si es liberado a la atmósfera, se puede transformar en otras sustancias más nocivas como los SO_x.

Las tecnologías de producción, almacenamiento, transporte y conversión de hidrógeno han estado disponibles por varios años, las cuales hacen que la economía del hidrógeno se convierta en una realidad, no obstante, actualmente estos procesos todavía son más costosos que los convencionales a partir de combustibles fósiles, ya que no se cuenta con la infraestructura para la migración de las fuentes convencionales a los procesos basados en la economía del hidrógeno.

1.3 Métodos de obtención de Hidrógeno

Actualmente existen varios procesos para la producción de hidrógeno, tanto como producto principal como producto secundario. Uno de los principales métodos para producción de hidrógeno a gran escala es el reformado de metano o bien de gas natural con vapor de agua.

Existen otros métodos menos utilizados, no obstante son importantes en la llamada economía del hidrógeno como lo son el reformado de metanol, la oxidación parcial, reformado autotérmico, reformado en seco, gasificación de combustibles pesados y biomasa pesada, procesos biológicos, fotólisis del agua, termólisis del agua, disociación catalítica del agua y la electrólisis del agua. En la Figura 1.3 se muestra un esquema de la clasificación de los métodos de obtención de hidrógeno.

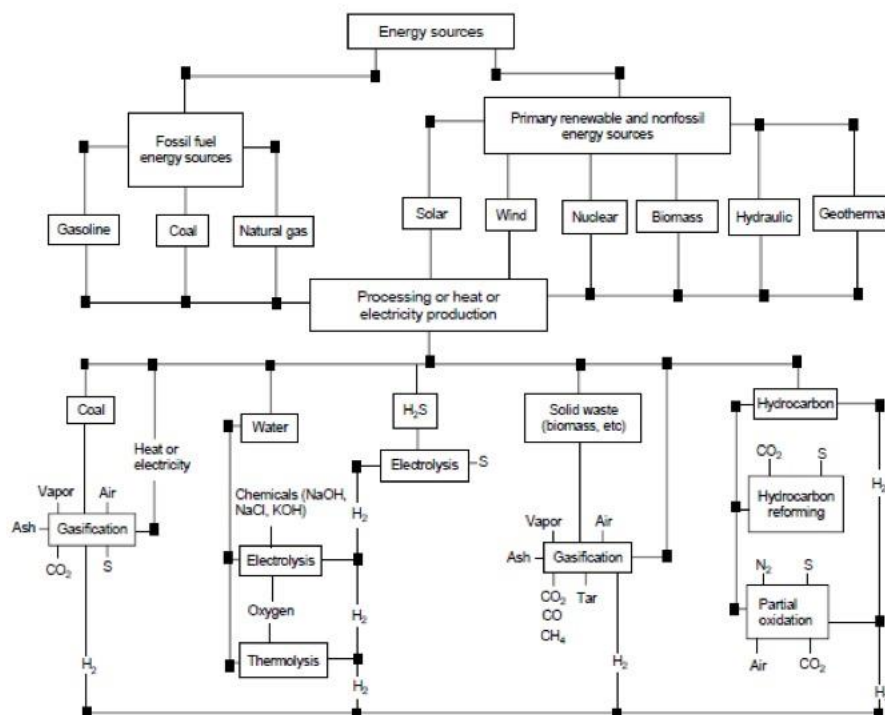


Figura 1.3. Técnicas de producción de hidrógeno[16].

De acuerdo a la Figura 1.3, hay varios aspectos a considerar cuando se selecciona el método de obtención de hidrógeno, por ejemplo: la disponibilidad de la fuente de obtención, así como las fuentes primarias de energía que se va a utilizar, facilidad de transporte de los insumos, etc. En la Tabla 1, se muestran las reacciones generales de algunas de las diferentes metodologías de obtención de hidrógeno, se puede observar que algunas tecnologías producen una gran cantidad de CO, CO₂ y algunos compuestos contaminantes. En el caso de la Biomasa, el hidrógeno, el CO y el CO₂ producidos no altera los niveles de concentración de carbón en la corteza terrestre, además de que continúa con el ciclo natural del carbón.

Tabla 1.1. Algunos métodos de producción e hidrógeno y sus características principales[2,17].

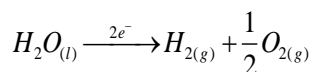
Método de Producción	Tipo de dispositivo	Fuente de Energía	Temperatura / °C	Reacción general	Principal ventaja	Principal desventaja
Electrólisis del Agua	Electrolizadores ácidos	Energía eléctrica	50-80			Tecnología costosa
	Electrolizadores Alcalinos	obtenida a partir de procesos convencionales	60-80	$H_2O_{(l)} \xrightarrow{e^-} H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	Bajas emisiones de CO ₂ en la producción de hidrógeno.	Bajas eficiencias de conversión
	Electrolizadores de alta temperatura	o por fuentes de energía renovables.	900-1000			Tecnología en desarrollo
	Termólisis	Diferentes fuentes de energía térmica, p.e. concentradores solares, energía nuclear, geotérmica, etc.	2000	$H_2O_{(l)} \xrightarrow{calor} H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$		Necesidad de una gran cantidad de energía térmica. Requieren materiales resistentes.
Procesos Térmicos y Termoquímicos	Termoquímicos		900	$H_2SO_{4(aq)} \xrightarrow{400-500^\circ C} H_2O_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} + SO_{3(g)}$	Procesos altamente eficientes para la conversión a hidrógeno.	
				$SO_{3(g)} \xrightarrow{800-900^\circ C} SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$		
				$SO_{2(g)} + I_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \longrightarrow 2HI_{(g)} + H_2SO_{4(aq)}$		
				$2HI_{(g)} \xrightarrow{425-450^\circ C} H_{2(g)} + I_{2(g)}$		
Fotónico	Fotocatalítico	Energía eléctrica/ energía solar	25-30	$H_2O_{(l)} \xrightarrow{h\nu} H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	Uso de energía solar.	Baja eficiencia.
	Fotoelectrólisis					
Biomasa	Reformado de biomasa	Fuentes de energía térmica.	600	$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow 5H_2 + 5CO + C$	No se altera el ciclo natural del carbón.	Bajas eficiencias de conversión, formación de compuestos no deseados.
				$C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow 5H_2 + 6CO$		
	$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow 6H_2 + 6CO$					
Reformado de hidrocarburos	Procesos biológicos	--	25-35	$C_6H_{10}O_5 + 2H_2O \longrightarrow 2CH_3COOH + 2CO_2 + 4H_2$	Procesos bien establecidos	Altas emisiones de CO y CO ₂ .
	Procesos Oxidativos	Quema de hidrocarburos.	600	$C_nH_m + [Ox] \rightarrow xH_2 + yCO + zCO_2$		
	Procesos No oxidativos		900	$C_nH_m + [energía] \rightarrow xH_2 + yC + zC_pH_q$		

Debido a la simplicidad de la reacción, la disponibilidad de agua, las bajas emisiones de contaminantes de carbón, bajas temperaturas de operación, eficiencias de conversión a hidrógeno cercanas al 80 %, entre otras razones, la electrólisis del agua es considerada como una de las mejores opciones para la obtención de hidrógeno limpio.

En el siguiente apartado se describen los dispositivos electroquímicos para la producción de hidrógeno.

1.4 Dispositivos electroquímicos para la producción de Hidrógeno

Los electrolizadores de agua son dispositivos capaces de convertir el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, los cuales pueden posteriormente almacenarse, o bien emplearse en celdas de combustible. Algunas de las ventajas de la electrólisis del agua como metodología para la producción de hidrógeno se mencionaron en el apartado anterior. La Reacción 1.1 muestra la reacción general para la electrólisis del agua[17].



Reacción 1.1

Para que suceda la electrólisis de 1 mol de agua, es necesario que haga reaccionar con la carga eléctrica equivalente a dos moles de electrones, donde cada mol de electrones equivale a una carga igual a F (constante de Faraday, $F=96485 \text{ C mol}^{-1}$). Cuando una reacción química ocurre con transferencia de electrones, se denomina reacción electroquímica. De forma general, una celda electrolítica (lugar donde ocurren las reacciones electroquímicas) está compuesta de un ánodo (electrodo positivo), un cátodo (electrodo negativo) y un electrolito (encargado del transporte de iones). La reacción global en las celdas electroquímicas se puede separar en reacciones electródicas. Por un lado la reacción que ocurre en el ánodo es una reacción de oxidación, por otro lado, la reacción que ocurre en el cátodo es una reacción de reducción. Esto suele aplicarse tanto a celdas galvánicas (producen energía a partir de reacciones espontáneas) como a celdas electrolíticas (consumen energía para producir una reacción específica). En ésta discusión, solo se hablará de celdas electrolíticas.

Un volt (V) está definido como la diferencia de potencial que es necesario suministrar a una unidad de corriente (J/C) para ser trasladado entre dos electrodos. Así pues, el potencial de

celda (E_{celda}) es la diferencia de energía expresada en volts que produce el movimiento de electrones. La Ecuación 1.1 es utilizada para el cálculo del potencial entre los dos electrodos [5].

$$E_{\text{celda}} = E_c - E_a \quad \text{Ecuación 1.1}$$

En ésta expresión por convención, E_c es el potencial de reducción de la reacción en el cátodo y E_a es el potencial de reducción de la reacción en el ánodo. Toda celda electroquímica consta de dos medias celdas, no obstante, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de media celda, por lo cual es asignado un potencial estándar de reducción para una reacción de referencia, la reacción de reducción de hidrógeno, a la cual se le asigna un potencial de 0 V. Es común entonces que los potenciales de las celdas electroquímicas se encuentren referenciados al electrodo normal de hidrógeno (NHE, por sus siglas en inglés *Normal Hydrogen Electrode*). La otra reacción importante en el proceso de electrólisis del agua es la reacción de reducción de oxígeno, la cual tiene un potencial de reducción de 1.229 V[18]. Así pues para que suceda la electrólisis del agua, es necesario aplicar una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo de 1.229 V de acuerdo con la Ecuación 1.1.

Dependiendo del tipo de electrolito y por lo tanto del pH al cual sucede la reacción de electrólisis, se puede encontrar tres tipos de electrolizadores de agua[6,19]:

Alcalino: la electrólisis del agua ocurre en condiciones básicas (AWE, por sus siglas en inglés *Alkaline Water Electrolysis*) en donde, el electrolito contiene en su mayoría iones OH^- . Se pueden encontrar dos tipos de electrolitos, líquidos (los más comúnmente utilizados), así como electrolitos sólidos (SPE, por sus siglas en inglés *Solid Polymer Electrolyte*), al ser electrolitos que intercambian aniones, también pueden encontrarse como membranas de intercambio aniónico (AEM, por sus siglas en inglés *Anion-Exchange Membrane*).

Óxido sólido: Como su nombre lo dice, los electrolizadores de agua requieren un óxido sólido como electrolito (SOE, por sus siglas en inglés *Solid Oxide Electrolyte*), donde los electrolitos más comunes son materiales cerámicos como los óxidos de itrio estabilizados con zirconio. Estos sistemas operan a elevada temperatura, cercana a los 1000 °C, a la cual es posible la transferencia de los iones O^{2-} .

Ácido: La electrólisis del agua tiene lugar en medio ácido (mayor concentración de H^+ en el electrolito), al igual que en los electrolizadores alcalinos, es posible encontrar electrolizadores de agua con electrolito sólido o SPE. El electrolito sólido suelen ser membras de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés *Proton Exchange Membrane*).

A continuación se hará una breve revisión de las características principales de los diferentes tipos de electrolizadores, así como de sus componentes.

1.4.1 Electrólisis Alcalina

La electrólisis en medio alcalino fue descubierta en por Troostwijk y Diemann en 1789, desde entonces, se ha logrado la maduración de la tecnología de la AWE para la producción de hidrógeno. Los electrolizadores de este tipo son capaces de operarse hasta potencias del orden de los MW, además de ser los sistemas electroquímicos más comerciales para la producción de hidrógeno.

Este tipo de electrólisis ocurre en soluciones con altas concentraciones de iones hidroxilo (OH^-), para lograr esto, se utilizan soluciones acuosas de KOH (20-40 % m/m). La Reacción 1.2, se refiere a la reacción de reducción de la molécula de agua para la producción de hidrógeno y iones OH^- , mientras que la Reacción 1.3 se refiere a la reacción de oxidación que origina oxígeno gaseoso y agua.



Típicamente, se utiliza un separador microporoso de asbesto para dividir los compartimentos anódicos y catódicos, además, éste tiene la función de apartar los gases producidos en los electrodos. Una de las grandes ventajas de los AWE es que los electrocatalizadores empleados son materiales de bajo costo, tales como el níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe), etc. La Figura 1.4 es una representación general de un electrolizador alcalino, el cual emplea un separador microporoso para contener al electrolito.

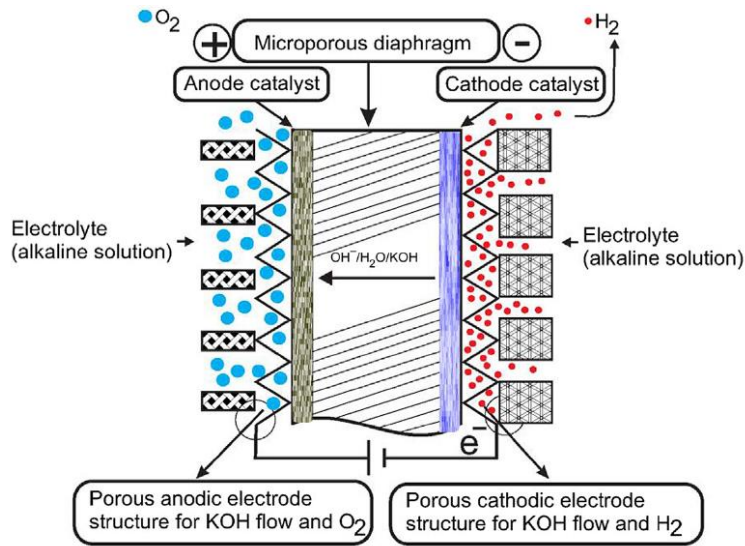


Figura 1.4. Representación esquemática de un electrolizador de agua alcalino, el cual emplea un separador microporoso[5].

Hay tres desventajas principales en este tipo de sistemas: bajo rango de carga parcial (< 40 %), limitada carga de corriente, bajas presiones de operación y la formación de compuestos no deseados. Una de las principales áreas de investigación en la electrólisis alcalina se enfoca en el desarrollo de diafragmas impermeables al O_2 y al H_2 los cuales sean estables a las concentraciones de KOH y a las temperaturas empleadas en los electrolizadores alcalinos ($\geq 85^\circ C$), para evitar una caída en la eficiencia de estos sistemas. En este tipo de dispositivos, la mayor resistencia para la reacción de electrólisis (lo cual representa un exceso en el consumo de energía) se debe al diafragma.

1.4.2 Electrólisis en óxido sólido.

Los electrolizadores de agua de alta temperatura o SOE, están compuestos principalmente de materiales cerámicos. El electrolito generalmente es de ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 (YSZ, *yttrium stabilized zirconium oxide*), el cual ha mostrado ser un material estable a altas temperaturas, esta es una característica deseable ya que a una temperatura cercana a los $1000^\circ C$ sucede la conducción del ión O^{2-} . Los ánodos de las SOE normalmente son construidos con una manganita de estroncio y lantano (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*) en YSZ, no obstante, hay varios materiales cerámicos candidatos para este propósito. El material para la construcción del cátodo suele ser Ni soportado sobre YSZ (Ni/YSZ).

La reacción general para la electrólisis del vapor de agua es similar a la reacción de baja temperatura, no obstante, difiere en las reacciones electródicas. En el lado del cátodo sucede la reacción de reducción del agua, para producir hidrógeno gaseoso y el ión O^{2-} , tal como se describe en la Reacción 1.4, posteriormente esta especie iónica se difunde en la matriz cerámica del electrolizador y es transportado hasta el ánodo, donde sucede el proceso de oxidación del ión O^{2-} para dar lugar a oxígeno gaseoso, como muestra la Reacción 1.5.



El esquema general del principio de funcionamiento de un electrolizador de óxido sólido se muestra en la Figura 1.5. Dönitz y Erdle fueron los primeros en reportar el proceso de electrólisis a alta temperatura. Éste tipo de sistemas desde entonces ha llamado en gran medida la atención debido a que, convierte la energía eléctrica en hidrógeno como forma de almacenamiento con una eficiencia Faradaica cercana al 100 % y con un voltaje de operación cercano al 1.07 V. Otra característica importante de los SOE es que algunos materiales cerámicos presentan conducción protónica, esta propiedad ocurre en algunos electrolitos en un rango de temperatura de 400-750 °C. Esta tecnología podría operar con más de una reacción, por ejemplo, pueden ser utilizados en la electrólisis de CO_2 a CO , o bien para la electrólisis de varios reactivos como H_2O/CO_2 para la producción de gas de síntesis.

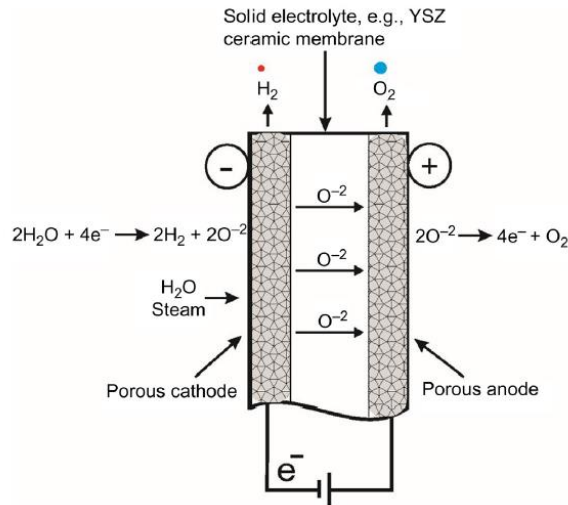


Figura 1.5. Esquema básico de funcionamiento de un electrolizador de agua de óxido sólido[5].

1.4.3 Electrólisis Ácida.

Un caso especial de electrolizadores de agua en medio ácido son los electrolizadores de agua tipo PEM, donde el electrolito utilizado es una membrana de intercambio protónico, la cual contiene ácido persulfónico (PFSA, *persulfonic acid*). Para que esta membrana funcione se debe de mantener hidratada ya que, el transporte protónico se hace mediante los iones hidronio (H_3O^+), también llamados protones (H^+). Los espesores de la membrana van desde los 50 μm hasta los 200 μm . La PEM más común es el Nafion.

Los espesores de la membrana, así como la permeabilidad protónica y la impermeabilidad a los gases, hace que la construcción de los electrolizadores de agua PEM sea sencilla, compacta y con menos pérdidas por caídas óhmicas que las encontradas en electrolizadores alcalinos, además permiten una respuesta de operación más rápida, y son sistemas más ligeros y de menor volumen.

Otra de las grandes ventajas del uso de estos dispositivos es que al utilizar agua desionizada como reactivo, así como la impermeabilidad de la membrana a los gases, se facilite la obtención H_2 y O_2 de alta pureza, ahorrando en gastos de operación y purificación de gases.

En el ánodo la molécula de agua se divide debido a una reacción de oxidación, obteniéndose por un lado los átomos de oxígeno, además de protones y electrones, esto se representa con la Reacción 1.6. El oxígeno atómico se encuentra adsorbido en la superficie del

electrocatalizador anódico y ahí se recombina con otro de los átomos adsorbidos, formando así oxígeno molecular. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de oxígeno (OER, *Oxygen Evolution Reaction*).

Los electrones que se generan circulan a través de un circuito externo, lo cual sucede al mismo tiempo que se producen los protones (H^+) y éstos fluyen a través del electrolito sólido, como se muestra en la Reacción 1.7. Mientras sucede la OER, los protones son transportados hacia el cátodo por el electrolito, éstos se recombina con los electrones que llegan a través del circuito externo, formando así las moléculas de hidrógeno, las cuales son desprendidas en forma de gas. Esta reacción es conocida como la reacción de evolución de hidrógeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*).

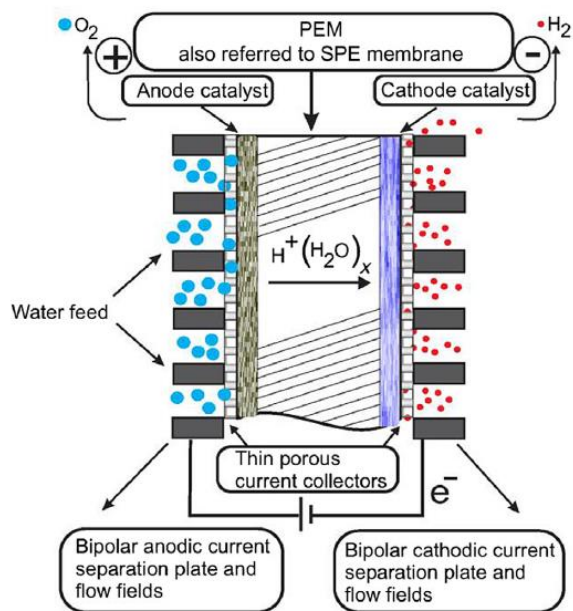


Figura 1.6. Representación esquemática de un electrolizador de agua tipo PEM[5].

Para poder lograr un buen contacto entre el electrolito y los catalizadores en el MEA, se requiere la síntesis de electrocatalizadores nanoparticulados en forma de polvo, con la finalidad de que sean dispersados en una suspensión y posteriormente colocarlo en la superficie de la membrana, lo cual minimiza la resistencia por caída óhmica dentro de la celda. Posteriormente se requiere un tratamiento térmico para lograr la adherencia entre el catalizador y el electrolito.

Los electrocatalizadores más activos tanto para la OER y para la HER son metales preciosos los cuales se envenenan con facilidad, por esa razón, es común encontrar los electrocatalizadores mezclados con materiales más resistentes al envenenamiento y a la corrosión, de gran área superficial y elaborados con metales comunes de menor costo, conocidos como soportes. Éstos últimos también representan un área de oportunidad en la investigación, debido a que se trata de encontrar el soporte que aumente la actividad electrocatalítica para el catalizador o bien su estabilidad debido a efectos sinérgicos entre ambos.

La electrólisis del agua basada en los electrolizadores tipo PEM tiene un número de ventajas en comparación con la electrólisis del agua tradicional en medio alcalino: ecológicamente más limpios, compactos y de menores costos energéticos. Igual que cualquier otra tecnología para almacenamiento y conversión de energía, los electrolizadores de agua PEM presentan algunas desventajas, como un exceso de consumo energético en el lado del ánodo debido a la OER y el uso de metales nobles como catalizadores, que son los más electroactivos y resistentes a la condiciones ácidas de operación de los electrolizadores PEM.

1.5 Termodinámica de la electrólisis del agua

La reacción general para la disociación de la molécula del agua mediante la electrólisis del agua se mostró con anterioridad en la Reacción 1. Este proceso puede llevarse a cabo tanto en fase líquida como en fase vapor, esto cambia entonces, la energía necesaria para que suceda el proceso de disociación. La energía de la reacción está dada por la Ecuación 1.2, llamada de Gibbs-Helmholtz.

$$\Delta H(T, P) = \Delta G(T, P) + T\Delta S(T, P)$$

Ecuación 1.2

Donde, $\Delta H (T,P)$ es el cambio en la entalpía de reacción, ΔG es la energía libre de Gibbs, T es la temperatura absoluta a la cual sucede la reacción y P es la presión absoluta. De acuerdo a esta reacción, en determinado rango de temperatura (temperatura ambiente hasta 1000 °C) y determinado rango de presión (1 a 800 bar), el proceso de disociación de la molécula del agua es una reacción no espontánea es decir, requerirá una adición de energía para que pueda suceder la reacción. Para reacciones espontáneas, el valor de ΔG es positivo.

1.5.1 Principio de la electrólisis del agua

Como se mencionó con anterioridad, la reacción de electrólisis del agua es un proceso endotérmico, en un amplio rango de T y P , no obstante, los productos de la reacción se mantienen en estado gaseoso. Como ha sido mencionado, la disociación de la molécula del agua mediante corriente eléctrica involucra reacciones anódicas y catódicas. Las reacciones se ven modificadas por el pH del electrolito, así como las especies que se encuentren en él. Por ejemplo, como se muestra en la para la electrólisis del agua en medio ácido.

La celda electrolítica es una cámara galvánica que contiene dos interfaces electrodo/electrolito, las cuales se encuentran conectadas en serie. De acuerdo con la Ecuación 1, la electrólisis del agua requiere una cantidad mínima igual a $\Delta H (T,P)$, donde $\Delta G (T,P)$ representa el trabajo eléctrico, mientras que el término $T\Delta S (T,P)$ representa el calor necesario para el proceso.

Po otro lado, el trabajo eléctrico y la energía térmica no son los únicos que intervienen dentro del proceso de electrólisis, sino, que hay varias barreras de energía las cuales son necesarias vencer para poder disociar a la molécula del agua, las cuales, son expresadas en forma de sobrepotencial, η , expresado en volts. Así pues, la diferencia de potencial necesario para que se realice el proceso de electrólisis está dado por la Ecuación 2[6].

$$E_{cell}(j) = E(j) + \eta_A^a(j) + |\eta_A^c(j)| + \eta_{masa}(j) + \eta_{ohm}(j) \quad \text{Ecuación 1.3}$$

Donde, E_{cell} es el voltaje de la celda electrolítica en V, E es el potencial termodinámico para la electrólisis (en Jmol^{-1}), $\eta_A^a(j)$ y $|\eta_A^c(j)|$ son los sobrepotenciales de activación anódico y catódico para que se lleve a cabo las reacciones de hidrógeno y oxígeno. El término η_{masa} se

refiere a la limitación de transferencia de masa que existe debido a varios factores, como al de los reactivos en los catalizadores, platos colectores de corriente, la morfología de los platos separadores, así como a las burbujas de los gases como producto en los electrodos. Por último, el término η_{ohm} se refiere a las caídas óhmicas, debido a la resistencia al flujo de electrones en las diferentes conexiones, como la circuitería externa, así como en la membrana. A continuación se hará una breve descripción de cada uno de los términos que se ven involucrados en la Ecuación 1.3.

1.5.2 Potencial a Circuito Abierto

El comportamiento ideal de los electrolizadores de agua, está dado por la Ecuación de Nerst, en términos de potencial y de acuerdo a la Reacción 1, está dada por la Ecuación 1.4 [20,21].

$$E = E_{rev}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad \text{Ecuación 1.4}$$

Aquí, E_{rev}^0 , se refiere al potencial estándar reversible a la temperatura y presión estándar, p_i es la presión parcial de la especie i ($i = H_2O, H_2, O_2$), R es la constante universal de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T es la temperatura promedio de operación de la celda, F es la constante de Faraday ($F=96485 \text{ C mol}^{-1}$), y n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, en el caso de la electrólisis del agua para la producción de 1 mol de H_2 , $n=2$.

A partir de la relación entre el potencial y la energía libre de Gibbs, el potencial a circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*) se puede calcular como se muestra en la Ecuación 1.5[22].

$$E = \frac{\Delta G(T, P)}{nF} \quad \text{Ecuación 1.5}$$

$$E^0 = \frac{\Delta G^0(T, P)}{nF} \quad \text{Ecuación 1.6}$$

De igual forma, el valor $\Delta G(T,P)$ debe de ajustarse de acuerdo a la temperatura y presión de operación. La cual para condiciones estándar el cálculo de ΔG^0 puede ser obtenido a partir de los valores del ΔH^0 y ΔS de acuerdo a la Ecuación 1.7 [5,22].

$$\Delta G^0 = \Delta H^0(T) - T\Delta S(T, P_0) = \sum v_i H_i - T \sum v_i S_i \quad \text{Ecuación 1.7}$$

Donde v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción, el cual es positivo para los productos y negativo para los reactivos en la reacción electroquímica. H_i y S_i se refieren a la entalpía y a la entropía de las especies i a una temperatura y a una presión determinada. El cambio en la energía libre en condiciones estándar de temperatura y de presión es de $56.32 \text{ kcal mol}^{-1}$, cuando el agua se obtiene como un producto líquido. De acuerdo a la Ecuación 1.7, el OCV dependerá de las presiones parciales de reactivos y productos y de la temperatura. Por lo tanto, la ecuación de Nerst predice que a una temperatura dada, el potencial ideal para un electrolizador de agua puede verse modificado por la influencia de la presión.

1.5.2.1 Efecto de la P y T en el Potencial a Circuito Abierto

La temperatura (T) y la presión (P) de operación son dos variables de interés práctico para el cálculo de la energía necesaria para la disociación de la molécula del agua. Por ejemplo, en los AWE y los electrolizadores PEM se alimenta agua en estado líquido para producir hidrógeno, además de que suelen operar a condiciones de T y P similares a las ambientales. La energía específica requerida (a P y T estándar) es igual al valor absoluto del máximo calor de combustión (HHV, *Higher Heating Value*) del hidrógeno a la mismas P y T de operación. En la sección 1.4.2 se mencionó que los SOE operan con vapor de agua, por lo tanto la energía específica requerida para la disociación de la molécula del agua en fase vapor será igual al valor absoluto del calor mínimo de combustión (LHV, *Lower Heating Value*) del hidrógeno para producir la misma cantidad de agua a las mismas condiciones de T y P. Desde el punto de vista de una reacción electroquímica, la mínima cantidad de energía requerida para disociar a la molécula del agua es obtenida para una reacción reversible (a la condición de corriente mínima, $j=0$). Para hacer la comparación entre los diferentes procesos, la energía que se consume para la disociación de las moléculas suele expresarse por mol de hidrógeno evolucionado.

Una suposición que simplifica los cálculos en términos de conversión, es asumir que los productos de la Reacción 1.1, son oxígeno e hidrógeno molecular en estado gaseoso, y que

además se encuentren secos ya que, en este sentido la energía que se consume por unidad de mol de hidrógeno producido, sería el valor mínimo, ($W_{H_2}^{rev}$, mínimo trabajo eléctrico en $J mol^{-1}$), así como el calor mínimo en condiciones isotérmicas ($Q_{H_2}^{rev}$, en $J mol^{-1}$). Estas podrían ser calculados con la Ecuación 1.8 y la Ecuación 1.9 respectivamente[5].

$$W_{H_2}^{rev} = \Delta G(T, P^\theta) + RT \ln \left[\left(\frac{P^A}{P^\theta} \right)^{1/2} \left(\frac{P^C}{P^\theta} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1.8}$$

$$Q_{H_2}^{rev} = T\Delta S(T, P^\theta) - RT \ln \left[\left(\frac{P^A}{P^\theta} \right)^{1/2} \left(\frac{P^C}{P^\theta} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1.9}$$

$$\Delta H(T, P^\theta) = W_{H_2}^{rev} + Q_{H_2}^{rev} = \Delta G(T, P^\theta) + T\Delta S(T, P^\theta) \quad \text{Ecuación 1.10}$$

Donde, $\Delta H(T, P^\theta)$ es el cambio en la entalpia de reacción de electrólisis del agua, $\Delta G(T, P^\theta)$ es la energía libre de Gibbs de la electrólisis del agua, $\Delta S(T, P^\theta)$ es el cambio en la entropía de la reacción de electrólisis del agua, P^A es la presión anódica, P^C es la presión en el cátodo y P^θ es la presión de referencia (generalmente 1 bar). De acuerdo a las ecuaciones anteriores, para gases ideales secos, se puede decir lo siguiente:

- Cuando la presión del sistema aumente, la demanda de energía también debe de incrementar, tanto como decrece la cantidad de calor requerida para el proceso de electrólisis.
- La energía extra requerida para producir hidrógeno y por lo tanto oxígeno a elevadas presiones deben de ser mínimas.
- Las ecuaciones deberían de verse modificadas cuando se trata de gases hidratados.

Los efectos de la presión en $W_{H_2}^{rev}$ y $Q_{H_2}^{rev}$, se muestran en la Figura 1.8, donde se puede observar que la desviación entre el proceso de producción de gases húmedos ideales con respecto a los gases secos ideales aumenta conforme se incrementa la presión. Por lo tanto, los procesos reales siempre consumirán más energía con respecto de los procesos ideales, esto tiene un impacto en la eficiencia de los electrolizadores de agua.

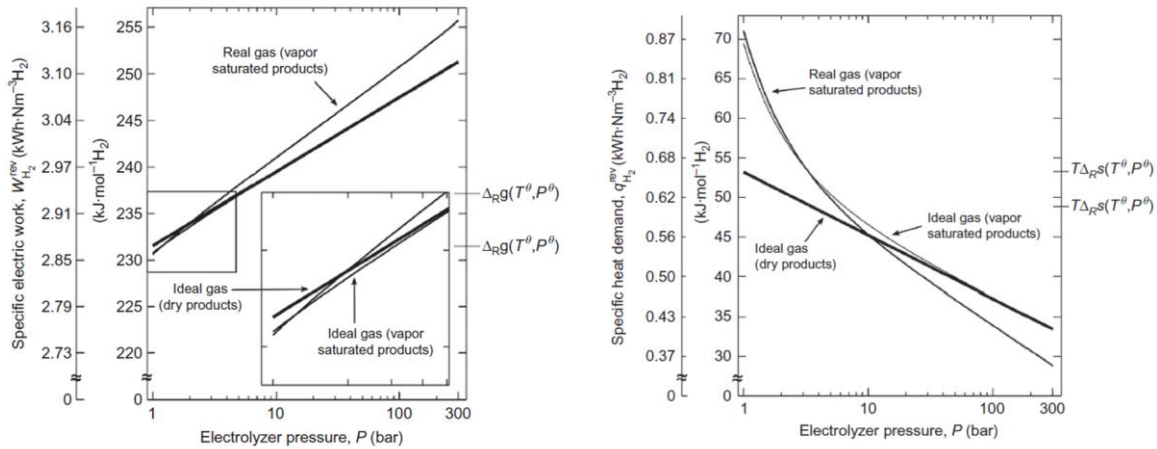


Figura 1.8. Efecto de la presión en (a) $W_{H_2}^{rev}$ a 60 °C y (b) $Q_{H_2}^{rev}$ considerando producción de O_2 y de H_2 como gases ideales secos, así como para gases ideales húmedos[5].

1.5.3 Sobrepotencial de Activación

El sobrepotencial de activación se refiere al consumo de un exceso de energía en una reacción para que esta pueda realizarse. Esta pérdida energética se ve directamente afectada por la temperatura. En la Figura 1.9, puede verse una representación de un diagrama de energía potencial contra coordenada de reacción, que muestra cuanta energía debe ser utilizada para que la reacción se lleve a cabo.

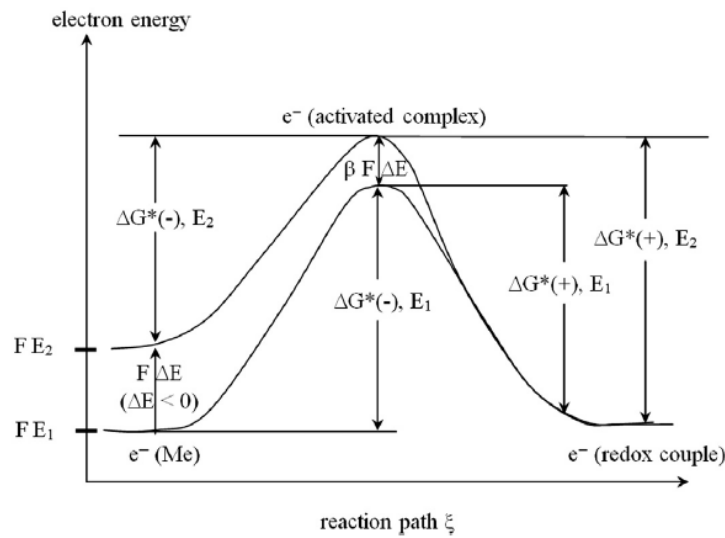


Figura 1.9. Diagrama de energía contra coordenada de reacción de acuerdo a la teoría de complejo activado[5].

Para entender desde el punto de vista cinético cómo suceden las reacciones electroquímicas, se hace uso de la Ecuación de Butler-Volmer (VB), Ecuación 1.11[18].

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{(1-\beta) n F}{RT} \eta \right] \right\} \quad \text{Ecuación 1.11}$$

Donde, j es la densidad de corriente a través de la interfase (en Acm^{-2}), j_0 es la corriente de intercambio (en Acm^{-2}), β es coeficiente de transferencia de carga, F es la constante de Faraday, R es la constante de gases ideales, T es la temperatura del sistema (en K) y η es el sobrepotencial. El sobrepotencial aplicado se encuentra definido por la Ecuación 1.12, donde E_{ap} es el potencial aplicado, mientras que E es el potencial a circuito abierto (potencial de equilibrio).

$$\eta = E_{ap} - E \quad \text{Ecuación 1.12}$$

La corriente de intercambio (j_0) es una propiedad de las reacciones en equilibrio que nos da una idea de qué tan rápido ocurre una reacción. Es una propiedad intrínseca de los electrodo, específica para un par redox a determinadas condiciones de P y T.

La expresión de la ecuación de BV se ve afectada para transferencia de un solo electrón o bien, para reacciones heterogéneas en la cual pueden ocurrir tanto procesos químicos (transformaciones químicas) como procesos electroquímicos (con transferencia de electrones). Haciendo este cambio, la ecuación de BV puede adoptar la forma de la Ecuación 1.13.

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{\bar{\alpha} F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\bar{\alpha} F}{RT} \eta \right] \right\} \quad \text{Ecuación 1.13}$$

En esta ecuación, los coeficientes de transferencia $\tilde{\alpha}$ y $\bar{\alpha}$ son parámetros que caracterizan a las reacciones con múltiples etapas y los cuales dependen de la estequiometría de la reacción, el número de pasos para que suceda una reacción, el número de electrones transferidos durante la etapa determinante de la reacción (rds, *rate-determining step*) y el número de electrones transferidos antes de la rds. Ahora, si se aplica esta ecuación a las reacciones de interés en a los procesos de electrólisis del agua, la HER y la OER, correspondientes a las reacciones catódica y anódica, entonces se obtienen la Ecuación 1.14 y Ecuación 1.15 respectivamente[5].

$$j_{HER} = (j_0)_{HER} \left\{ \exp \left[\frac{\tilde{\alpha}_{HER} F}{RT} \eta_{HER} \right] - \exp \left[-\frac{\bar{\alpha}_{HER} F}{RT} \eta_{HER} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 1.14}$$

$$j_{OER} = (j_0)_{OER} \left\{ \exp \left[\frac{\tilde{\alpha}_{OER} F}{RT} \eta_{OER} \right] - \exp \left[-\frac{\bar{\alpha}_{OER} F}{RT} \eta_{OER} \right] \right\} \quad \text{Ecuación 1.15}$$

Donde $\bar{\alpha}$ y $\tilde{\alpha}$ se denominan coeficiente de transferencia catódico y anódico, éstos se definen mediante la Ecuación 1.16 y Ecuación 1.17 [21].

$$\bar{\alpha} = \frac{n - \bar{\gamma}}{\nu} - r\beta \quad \text{Ecuación 1.16}$$

$$\tilde{\alpha} = \frac{\bar{\gamma}}{\nu} + r\beta \quad \text{Ecuación 1.17}$$

En las relaciones anteriores, n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica global, $\bar{\gamma}$ es el número de electrones transferidos en las etapas que preceden a la etapa determinante de la reacción, ν es el número de veces que tiene que ocurrir la rds para que se realice la reacción global, r es un coeficiente cuyo valor es 1 si la rds es una etapa electroquímica, si rds es una etapa química, dicho coeficiente tiene un valor de 0. Cuando se habla de la transferencia de un solo electrón en la reacción, β es llamado factor de simetría. En la ecuación de BV, se ha encontrado que $\alpha_{an}=2$ y $\alpha_{cat}=0.5$ como valores típicos para el coeficientes de transferencia en electrolizadores de agua tipo PEM.

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación de BV que puede ser utilizada cuando se aplica un sobrepotencial lejano del equilibrio (entre 50 mV a 100 mV)[18]. Aquí el η puede adquirir una dependencia logarítmica con respecto a la corriente. Para una reacción anódica la ecuación de Tafel puede ser escrita mediante la Ecuación 1.18, si se reordena para dar a lugar a la ecuación de una línea recta se obtiene la Ecuación 1.19. A partir de estas ecuaciones, uno de los parámetros más importantes a determinar según la cinética electroquímica es pendiente de Tafel b . Ésta se define como la variación del sobrepotencial por década de corriente y está definida por la Ecuación 1.20, a partir de ella se puede obtener el coeficiente de transferencia (α). La Ecuación 1.21 es la ordenada al origen de la Ecuación de Tafel [21,22], este representa el valor de sobrepotencial al cual la corriente es la unidad. Con esta ecuación es posible determinar el valor de la corriente de intercambio para una determinada reacción.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln(j_0) - \frac{RT}{\alpha F} \ln(j) \quad \text{Ecuación 1.18}$$

$$\eta = a - b \log(j) \quad \text{Ecuación 1.19}$$

$$b = \frac{\partial \eta}{\partial \log(j)} = 2.303 \frac{RT}{\alpha F} \quad \text{Ecuación 1.20}$$

$$a = \frac{RT}{\alpha F} \ln(j_0) \quad \text{Ecuación 1.21}$$

De acuerdo a lo descrito en la Ecuación 1.20 y en la Ecuación 1.21, la pendiente b adquirirá un valor dependiente del coeficiente de transferencia, que a su vez es función de las características involucradas en la reacción electroquímica global. Por su parte, el valor de b , está relacionado con un mecanismo de reacción específico. El análisis de un mecanismo de reacción multietapas se basa en la existencia de una etapa determinante de la reacción y cualquier mecanismo propuesto para una determinada reacción electroquímica global presentará una pendiente de Tafel cuyo valor es dependiente del mecanismo.

El estudio de la actividad electrocatalítica del material se realiza mediante el análisis de la relación entre la corriente y el potencial aplicado, la cual puede ser obtenida mediante la

ecuación de Butler-Volmer, o bien, mediante la ecuación de Tafel. De acuerdo a la ecuación de Tafel, la velocidad de una reacción se ve afectada el incrementar el sobrepotencial en el electrodo. Para una corriente constante, si el material del electrodo cambia, el sobrepotencial adquirirá diferentes valores debido al cambio en las energías de activación. La energía de activación y el mecanismo de reacción están asociadas a la naturaleza del material. El objetivo de la electrocatálisis es la obtención de nuevos materiales electrocatalíticos que disminuyan la energía de activación de una reacción electroquímica en particular a partir de una modificación del mecanismo de reacción que le confieran una alta actividad electrocatalítica, además de sintetizar nuevos electrocatalizadores que sean altamente estables, y de bajo costo.

El sobrepotencial de activación puede ser calculado para el ánodo o para el cátodo despejándolo de la ecuación de BV. Las ecuaciones para el cálculo del sobrepotencial anódico y del sobrepotencial catódico se muestran en la Ecuación 1.22 y Ecuación 1.23[6,9,23].

$$\eta_{act,an} = \frac{RT_{an}}{\alpha_{an}F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{j_{0,an}} \right) \quad \text{Ecuación 1.22}$$

$$\eta_{act,cat} = \frac{RT_{cat}}{\alpha_{cat}F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{j}{j_{0,cat}} \right) \quad \text{Ecuación 1.23}$$

Por otra parte, el valor de la corriente de intercambio puede tener una dependencia con respecto a la Temperatura. Una expresión propuesta para este fin, fue propuesto por García-Valverde[6], la cual se muestra en la Ecuación 17. Ésta se obtiene mediante la aplicación de la ecuación de Arrhenius. Aquí. El término E_{exc} se refiere a la energía de activación para una reacción electroquímica en un determinado electrodo. $j_{0,ref}$ es la corriente de intercambio obtenida a una temperatura de referencia T_{ref} .

$$j_0 = j_{0,ref} \exp \left[\frac{-E_{exc}}{R} \left(\frac{1}{T_{prom}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1.24}$$

El enfoque de la determinación de los parámetros que afectan a HER y a la OER se muestran en la siguiente sección. Donde se abordarán aspectos como el mecanismo de reacción, así como la determinación de los parámetros cinéticos de interés en dichos dispositivos.

1.5.3.1 Reacción de Evolución de Hidrógeno

Como ha sido señalado el mecanismo de una reacción electroquímica depende específicamente del material catalítico sobre el cual se realiza la reacción.

Existen dos mecanismos principales conocidos para la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido:

1. Mecanismo de Volmer-Tafel. Adsorción electroquímica de hidrógeno, seguida de una desorción química de una molécula de hidrógeno (ECC, *Electrochemical step followed by a Chemical Process*). Este mecanismo propone a la Reacción 1.8 como la etapa electroquímica (EC=Volmer) y a la segunda etapa, de desorción química (C=Tafel), como en la Reacción 1.9[18,20,24].



2. Mecanismo de Volmer-Kobosew-Nekrassow. Adsorción electroquímica de hidrógeno seguida nuevamente por una reacción electroquímica entre el hidrógeno adsorbido y un ion hidronio, proponiéndose un mecanismo ECEC. La cual propone nuevamente a la Reacción 1.8 como la primera etapa, seguida de una descarga electródica, como se muestra en la Reacción 1.10.



1.5.3.2 Reacción de Evolución de Oxígeno

Una aproximación similar al descrito en la sección anterior puede ser utilizado para describir los mecanismos para la OER en el lado del ánodo en medio ácido, principalmente evaluados en electrolizadores de agua PEM. A la fecha, se han propuesto 4 diferentes mecanismos de

reacción para la OER en medio ácido basados en estudios de catálisis heterogénea, éstos se describen a continuación y se muestra adicionalmente el valor de la pendiente de Tafel asociado en función de la etapa determinante de cada mecanismo, asumiendo que $\beta=0.5$. Para el cálculo del coeficiente de transferencia fueron tomadas las mismas consideraciones [18,20,24].

I. Krasilshchikov

	Pendiente de Tafel (b) / mV dec ⁻¹	Coeficiente de transferencia (α)	
$S + H_2O \longrightarrow S - OH + H^+ + e^-$	118	0.5	Reacción 1.11
$S - OH \longrightarrow S - O^- + H^+$	59	1.0	Reacción 1.12
$S - O^- \longrightarrow S - O + e^-$	39	1.5	Reacción 1.13
$2S - O \longrightarrow 2S + O_2$	15	2.0	Reacción 1.14

El mecanismo Krasilshchikov es el que predomina sobre electrocatalizadores anódicos de metales nobles, el cual se describe de la Reacción 1.11-Reacción 1.14.

II. Ruta del óxido químico

	Pendiente de Tafel (b) / mV dec ⁻¹	Coeficiente de transferencia (α)	
$S + H_2O \longrightarrow S - OH + H^+ + e^-$	118	0.5	Reacción 1.15
$2S - OH \longrightarrow S - O + S + H_2O$	30	1.0	Reacción 1.16
$2S - O \longrightarrow 2S + O_2$	15	2.0	Reacción 1.17

III. Ruta del óxido electroquímico

	Pendiente de Tafel (b) / mV dec ⁻¹	Coefficiente de transferencia (α)	
$S + H_2O \longrightarrow S - OH + H^+ + e^-$	118	0.5	Reacción 1.18
$S - OH \longrightarrow S - O + H^+ + e^-$	39	1.0	Reacción 1.19
$2S - O \longrightarrow 2S + O_2$	15	2.0	Reacción 1.20

IV. Ruta Metal-Peróxido Electroquímico

	Pendiente de Tafel (b) / mV dec ⁻¹	Coefficiente de transferencia (α)	
$S + H_2O \longrightarrow S - OH + H^+ + e^-$	118	0.5	Reacción 1.21
$S - OH \longrightarrow S - O + H^+ + e^-$	39	1.5	Reacción 1.22
$S - O + H_2O \longrightarrow S - OOH + H^+ + e^-$	24	2.5	Reacción 1.23
$S - OOH \longrightarrow S + O_2 + H + e^-$	17	3.5	Reacción 1.24

Bockris hizo estudios de modelos cinéticos para diferentes mecanismos de reacción concebibles para la OER, donde demostró que la pendiente de Tafel calculada para cada mecanismo es dependiente de la rds para un mecanismo determinado de acuerdo a la Ecuación 1.19. Además, la etapa determinante de la reacción puede ser diferente a bajos sobrepotenciales (menor a 1.52 V vs NHE) y a altos sobrepotenciales. Múltiples arreglos de rds en diferentes mecanismos de reacción propuestos pueden dar a lugar a múltiples pendientes de Tafel, por esto, es importante determinar a partir de diferentes técnicas, cuál es el mecanismo de reacción específico que se sigue para la OER sobre un catalizador en específico.

A partir del valor de la pendiente de Tafel, se puede obtener información de la estequiometría y etapas de la reacción en la reacción global. En el análisis de los diferentes valores de la pendiente de Tafel, se puede considerar que cada una de las reacciones ocurren con la transferencia de un solo electrón, y que no se pueden transferir más de un electrón al mismo

tiempo. Existen varios casos para el cálculo de la pendiente de Tafel en función de la rds dentro de los mecanismos de reacción propuestos. El caso primero es considerar que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón, donde el valor de $\bar{\gamma}$ en la Ecuación 1.17 debe de ser 0 y con $\beta=0.5$ entonces se obtendría un valor de la pendiente de Tafel de 120 mVdec^{-1} . Si la transferencia del segundo electrón fuera la rds, entonces $\bar{\gamma}$ tendría un valor de 1, dando como resultado una pendiente de Tafel de 40 mVdec^{-1} y un coeficiente de transferencia de 1.5. Para cada uno de los distintos mecanismos de reacción propuestos con anterioridad hay una posibilidad que haya una etapa determinante de la reacción, a cada una de ellas corresponde un valor de pendiente de Tafel y coeficiente de transferencia, como se muestra delante de cada una de las reacciones anteriores.

En el análisis cinético de la reacción de evolución de oxígeno, el estudio de parámetros como el valor de la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio, es fundamental. Su determinación permite la diferenciación entre diferentes mecanismos de reacción propuestos. Durante la OER sobre un material en medio ácido han sido observada experimentalmente la aparición de al menos dos pendientes de Tafel, una a bajos sobrepotenciales aproximadamente a 25 mV respecto al potencial de inicio de la OER y otra a sobrepotenciales superiores a los 25 mV respecto al inicio de la OER.

Los valores obtenidos dependen marcadamente del electrocatalizador empleado. Así, se ha encontrado que la pendiente de Tafel para la OER sobre la superficie del RuO_2 policristalino es cercana a los 40 mVdec^{-1} , proponiendo a la transferencia del segundo electrón como la rds, correspondiendo a un mecanismo ECCEC de Krasilshchikov, mientras que la pendiente de Tafel sobre la superficie del IrO_2 presenta un valor cercano a los 60 mVdec^{-1} , indicando una cinética de reacción más lenta sobre la superficie del IrO_2 , con una etapa química como la etapa determinante de la reacción, mecanismo ECC. A altos sobrepotenciales comunmente se observa un aumento en la pendiente de Tafel, lo que sugiere un cambio de mecanismo de reacción, esto generalmente está asociado con el desprendimiento del $\text{O}_2(\text{g})$ generado. Sobre algunos electrocatalizadores, pueden observarse pendientes de Tafel que no coinciden con ninguna rds correspondiente a alguno de los mecanismos propuestos, así es posible determinar valores de b que se encuentran entre 60

mVdec⁻¹ y 120 mVdec⁻¹, en ese caso podrían corresponder a mecanismos mezclados sobre superficies altamente heterogéneas desde el punto de vista electrocatalítico.

En la selección de los electrocatalizadores para la OER en medio ácido es indispensable la determinación del mecanismo de reacción y las rds, así como los efectos sinérgicos que existen entre las propiedades de los catalizadores y sus soportes.

1.5.4 Sobrepotencial debido al transporte de masa

La limitante por transporte de masa en los electrolizadores PEM depende de varios factores tales como el flujo de masa a través de los poros en las mallas que distribuyen los gases, el flujo de reactivos y adsorción a través de los catalizadores, así como el transporte de masa a través de la membrana de intercambio. Estos fenómenos están regido por la Ley de Fick, que para la difusión en la dirección x toma la forma[6,9]:

$$J = -D \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad \text{Ecuación 1.25}$$

Donde J es el flujo debido a la difusión, D es el coeficiente de difusión efectivo debido al transporte de masa, C_i es la concentración molar de la especie i .

Para la pérdida de voltaje debido al bloqueo de los productos de reacción en los sitios activos de los electrodos (lo cual produce un bloqueo para la adsorción de los reactivos), puede utilizarse una combinación entre la Ley de Fick y la Ecuación de Nerst. Esto corresponde a una tasa de difusión límite a altas densidades de corriente, la cual puede ser aplicada tanto a ánodo como a cátodo, considerando la diferencia en los coeficientes de difusión tanto anódico como catódico[6,9].

$$V_{trans,a} = \frac{RT_a}{nF} \ln \left(\frac{C_{O_2,mem}}{C_{O_2mem,0}} \right) \quad \text{Ecuación 1.26}$$

$$V_{trans,c} = \frac{RT_c}{nF} \ln \left(\frac{C_{H_2,mem}}{C_{H_2mem,0}} \right) \quad \text{Ecuación 1.27}$$

Donde $C_{i,mem}$ es la concentración de la especie i en la interfaz de la membrana-electrodo, la cual puede ser calculada a partir de la Ley de Faraday y $C_{i mem,0}$ es la concentración de las especies i en la membrana en una condición inicial 0, tomada como referencia. Otras correcciones para el transporte de masa pueden hacerse, por ejemplo el transporte en los poros de los electrodos.

1.5.5 Sobrepotencial por transporte iónico

El sobrepotencial debido al transporte óhmico debido a los colectores de corriente y los platos separadores, normalmente son modelados con la Ley de Ohm, asumiendo un conjunto de resistencias. Por ejemplo, el sobrepotencial debido a los platos separadores puede ser obtenida a partir de la ecuación Ecuación 1.28. Aquí I es la corriente de la celda δ_{mem} es el espesor de la membrana y A es el área geométrica de la membrana, por último σ_{mem} es la conductividad protónica de la membrana[6,9].

$$V_{ion} = \delta_{mem} \frac{I}{A\sigma_{mem}} \quad \text{Ecuación 1.28}$$

La conductividad protónica de la membrana puede ser calculada a partir de distintas relaciones empíricas, una de esas relaciones se muestra en la Ecuación 1.29. Aquí λ es el coeficiente de absorción del agua, también llamado grado de hidratación[23].

$$\delta_{mem} = (0.005139\lambda - 0.00326) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T_{prom}} \right) \right] \quad \text{Ecuación 1.29}$$

1.5.6 Sobrepotencial por caídas óhmicas

El sobrepotencial por caídas óhmicas en los electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico puede ser fácilmente calculado en los electrolizadores de agua PEM mediante la Ley de Ohm a partir de la Ecuación 1.30.

$$V_{ohm} = R_{Tot} I \quad \text{Ecuación 1.30}$$

En esta ecuación R_{Tot} se refiere a la resistencia total de la celda e I es la corriente total en el electrolizador.

1.5.7 Curvas I-V en los electrolizadores de agua

La Ecuación 1.3 es la relación que indica el potencial total de la celda en función de distintos parámetros a considerar, no obstante, en las secciones anteriores se discutió que cada uno de esos sobrepotenciales están directamente relacionados con la corriente. La relación entre el voltaje y la corriente en las celdas electrolíticas (curvas I-V) están determinadas por la termodinámica de los procesos irreversibles. En estas gráficas, el voltaje de la celda es una función de la densidad de corriente de operación de la celda. En los electrolizadores de agua tipo PEM, normalmente el término de sobrepotencial debido al transporte de masa generalmente es despreciado debido a que su valor es muy pequeño comparado con los demás sobrepotenciales.

Los puntos en cuales la disipación de calor cubre las necesidades entrópicas de la celda son llamados puntos termoneutrales (donde el procesos es de tipo endotérmico), éstos pueden ayudar con la comparación entre las diferentes tecnologías de celdas electrolíticas. En este punto, se obtiene un valor de densidad de corriente para el cual el voltaje de celda es igual al voltaje termoneutral (1.48 V a condiciones estándar). El valor del punto termoneutral en electrolizadores de agua de baja temperatura suele alcanzarse a bajas densidades de corriente, menores a 50 mAcm^{-2} .

De acuerdo con lo anterior, para minimizar los diferentes sobrepotenciales en los electrolizadores de agua pueden emplearse diferentes técnicas, como el aumento de la temperatura, aumento de la concentración de las especies reactivas o bien el uso de electrocatalizadores, tanto para la reacción de evolución de hidrógeno como para la reacción de evolución de oxígeno. El proceso de electrólisis sucede en medio acuoso, por tal motivo el sistema se encuentra saturado por el reactivo y no existe limitante por transporte de masa de agua hacia los electrodos.

El aumento de la temperatura es otro de los factores que pueden ser controlados ya que una cantidad de calor puede ser gernada debido a las irreversibilidades de los procesos electroquímicos y por lo tanto podría provocar un aumento en la temperatura del sistema, no obstante los electrolizadores de agua de baja temperatura están limitados por la temperatura

de ebullición del agua, para evitar la evaporación de estos sistemas generalmente operan a temperaturas cercanas a los 80 °C. Debido a lo anterior, el uso de electrocatalizadores para acelerar las reacciones se hace necesario con la intención de minimizar el sobrepotencial de activación de la HER y de la OER, donde la reacción anódica representa el proceso limitante al realizarse más lentamente que la HER.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión de los electrocatalizadores para la OER más ampliamente utilizados en medio ácido y sus principales características que los hacen aptos para ser utilizados en electrolizadores tipo PEM. También se describen las características deseables en los soportes para electrocatalizadores, tanto para promover su electroactividad como para aumentar su estabilidad a las condiciones de operación de los dispositivos electroquímicos. Finalmente se hace una revisión de la literatura, respecto a diferentes mezclas de electrocatalizadores y/o soportes comunmente utilizadas y la descripción del tipo de partículas que han sido obtenidas de acuerdo a las diferentes metodologías de síntesis empleadas.

Capítulo 2 : Electrocatalizadores y Soportes para la REO

2.1 Introducción

Los catalizadores son sustancias que pueden ser añadidas durante una reacción química, participan en ella pero no son consumidos durante el proceso. En el área de la electroquímica, y principalmente en los procesos de conversión de energía, la electrocatálisis juega un papel fundamental en el desarrollo de tecnología más eficiente y duradera.

En general, los electrocatalizadores para aplicaciones energéticas deben de ser diseñados de manera que cumplan una serie de características físicas y químicas:

- Selectividad del catalizador para la reacción de interés.
- Actividad específica del catalizador.
- Elevada conductividad eléctrica.
- Gran área superficial específica.
- Estabilidad química y térmica a las condiciones de operación de los dispositivos.
- Minimización de la cantidad de metales preciosos a utilizar.
- Capacidad para el transporte de masa.
- Manufactura fácil y económica.

Una de las características más importante es la actividad electrocatalítica, que en general está enfocada en la reducción de la energía de activación de las reacciones involucradas, no obstante, los catalizadores pueden promover a su vez un cambio en el mecanismo de reacción de los procesos y por lo tanto en el estado de transición.

Con el fin de favorecer la sucesión de las reacciones electroquímicas, aumentar el área superficial, aumentar la estabilidad química y en general maximizar las propiedades de los catalizadores en función de su desempeño electrocatalítico, se hace uso de soportes catalíticos. El soporte catalítico es la sustancia sobre la cual es depositada la fase activa, permitiendo maximizar mediante efectos sinérgicos las propiedades de los catalizadores. Los soportes, también deberán cumplir con importantes características:

- Ser químicamente inerte.
- Permitir la dispersión del catalizador, previniendo los fenómenos de aglomeración,

- Tener elevada conductividad eléctrica (minimizando las caídas óhmicas debido al transporte de electrones)
- Ser porosos para permitir el transporte de masa, tanto de reactivos como de productos.
- Ser resistente a la corrosión.
- Tener alta resistencia y conductividad térmica.
- Tener elasticidad, lubricidad y compresibilidad.
- Permitir la adsorción de reactivos y desorción de productos.

Existen diferentes técnicas para la obtención de catalizadores soportados, por ejemplo: precipitación química de baja temperatura, impregnación, método coloidal, microemulsiones, poliol, poliol asistido por microondas, electrodeposición, spray pirólisis, entre otros. Los electrocatalizadores anódicos conocidos como ánodos dimensionalmente estables (DSA, por sus siglas en inglés, *Dimensionally Stable Anodes*) han mostrado ser resistentes a la corrosión y conductores eléctricos, propiciando la reacción de evolución de oxígeno.

Los metales de transición se encuentran entre los electrocatalizadores más versátiles y activos para las reacciones de evolución de oxígeno, reducción de oxígeno e incluso evolución de hidrógeno. Para catalizar la OER, el RuO₂ y el IrO₂ han mostrado ser altamente catalíticos. Sin embargo, son de baja abundancia en la corteza terrestre, lo cual eleva considerablemente su costo, además, el óxido de rutenio forma especies que se disuelven a los potenciales a los que sucede la OER, haciéndolos inestables. En la fabricación de electrolizadores sería entonces necesaria la sustitución de los electrodos constantemente, lo cual impacta en los costos de mantenimiento y de operación de dichos dispositivos.

La razón de la actividad es debido a las reacciones redox superficiales que tienen lugar en los iones de los metales de transición, los cuales actúan como sitios activos. En dichos centros redox, la interacción con los intermediarios con la superficie del óxido (debido a su estructura), son capaces de catalizar una variedad de reacciones las cuales ocurren en un rango de potencial cercano al que ocurre la reacción de la pareja redox en la superficie. No obstante si se forman compuestos solubles, se comienza a degradar el catalizador, esto se puede evitar manteniendo el potencial de operación por debajo del límite al cual suceden la reacción redox, o bien, aumentando el límite de potencial de la formación de compuestos

solubles. Esto último se puede lograr con la mezcla entre diferentes óxidos, Además, hay que tomar en cuenta que la corriente durante el proceso de electrólisis está directamente relacionada con las especies reactivas, por ello, el aumento del área electroactiva se considera al fabricar estos materiales. El método de preparación de los óxidos influye en gran medida de la obtención de una elevada área superficial (o bien del tamaño de partícula).

2.2 Electrocatalizadores para la OER

Actualmente, se investigan diferentes técnicas para reducir la cantidad de catalizador empleado por celda, sin comprometer el área electroactiva. El uso de catalizadores soportados es de las técnicas más utilizadas para lograr esto.

El iridio es un metal de transición perteneciente a los metales nobles, el óxido de este metal es considerado como uno de los electrocatalizadores más prometedores para la OER en medio ácido. En años recientes se ha encontrado que la electroactividad de este óxido es mayor para su estado amorfo que para el óxido de iridio con estructura tipo rutilo[11]. El rutenio es un metal de considerable importancia en la electroquímica de materiales. Tiene un uso muy amplio en la electrocatálisis, por ejemplo es ampliamente utilizado como catalizador en las celdas de combustible para oxidación de metanol, así como catalizador en la reacción de reducción de oxígeno. Por otro lado, sus óxidos son ampliamente utilizados como catalizadores en la industria de producción de cloro, así como en la electrólisis del agua para la OER. La forma en la que funciona la catálisis del rutenio no es ampliamente entendida, ya que podría tener múltiples funciones en las diferentes reacciones de interés. Al igual que en el caso de los óxidos de iridio, se ha encontrado que los óxidos de rutenio con estructura tipo rutilo han sido de las especies más electroactivas para la OER, no obstante, el Ru^0 también es electroactivo para la OER en medio ácido, y con un menos sobrepotencial que el óxido de rutenio.

En la electrólisis en medio ácido, se ha encontrado que los óxidos de metales preciosos con estructura tipo rutilo, como el óxido de rutenio y el óxido de iridio, así como el óxido de iridio amorfo son los que presentan mayor actividad electrocatalítica para la OER. El análisis entre la electroactividad catalítica mediante el análisis de las curvas volcán, en las cuales se grafica el sobrepotencial contra el valor de la Energía libre de Gibbs de adsorción entre dos intermediarios consecutivos de la reacción se muestra en la Figura 2.1. Se espera que los

electrocatalizadores más activos sean aquellos en los que el sobrepotencial para la formación de los intermediarios para dar a lugar a la evolución de oxígeno sea el menor, y que el cambio en el ΔG entre los dos intermediarios no sea ni tan débil para dar tiempo a que suceda la transición entre las dos especies, pero que no sea tan fuerte como para permitir la desorción de los productos de reacción. Donde se observa que los aquellos que representan mayor actividad catalítica son el RuO_2 e IrO_2 . [25]

Miles y Thomason estudiaron sistemáticamente la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido, encontrando que la actividad de los metales era de la siguiente forma: $\text{Ir} \sim \text{Ru} > \text{Pd} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Nb} > \text{Zr} \sim \text{Ti} \sim \text{Ta}$. Al ser los más activos el IrO_2 e RuO_2 , son los más empleados para la OER en medio ácido. Cuando solo se utiliza óxido de rutenio para catalizar la OER, se forman compuestos solubles como los rutanatos y perrutanatos a los potenciales al que sucede las reacciones redox. La formación de dichos compuestos solubles puede reducirse al realizar mezclas de RuO_2 con otros óxidos metálicos, como el IrO_2 [26–29]. Esto sucede porque la mezcla de estos óxidos eleva el potencial limitante de la oxidación superficial. Se han investigado mezclas de ambos óxidos, tratando de mantener la actividad del óxido de rutenio y la estabilidad del óxido de iridio. Sin embargo, estos metales, son de baja abundancia en la corteza terrestre, elevando su costo [10,27,30,31], por lo que se prefiere usarlos soportados, debido a la posible interacción entre catalizador y el soporte, la cual podría tener varios efectos durante la OER. La interacción electrónica entre el catalizador y el soporte (EMSI por sus siglas en inglés *Electronic Metal-Support Interactions*) describe la transferencia electrónica que existen entre las especies metálicas de los catalizadores y el soporte, proveyendo de una estabilización electrónica [32], 1

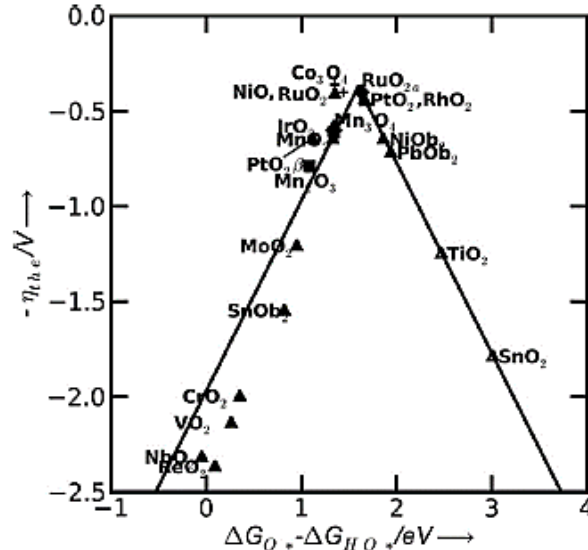


Figura 2.1. Sobrepotencial teórico para la reacción de evolución de oxígeno contra la diferencia entre la energía libre estándar de dos intermediarios consecutivos ($\Delta G_{O^*} - \Delta G_{HO^*}/eV$) para varios óxidos binarios.[25]

1.6.2 Soportes catalíticos para su aplicación en electrolizadores de agua.

En celdas de combustible de baja temperatura el soporte más ampliamente utilizado tanto para ánodo como para cátodo (por ejemplo celdas PEM).[33–36] son los materiales a base de carbón, principalmente por sus características físicas como su gran área superficial (cerca de $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), así como su conductividad eléctrica (25 Scm^{-1})[37], no obstante, estos materiales tienden a corroerse a elevados sobrepotenciales[34].

Actualmente en electrolizadores de baja temperatura, del lado del cátodo (donde sucede la evolución de hidrógeno) suele ser utilizado carbón como soporte catalítico por las características ya mencionadas no obstante, los materiales basados en carbón no pueden emplearse en el ánodo, ya que aquí se requiere mayor sobrepotencial para que ocurra la reacción electroquímica del oxígeno, lo cual representa un problema cuando se trata de la estabilidad del carbón. Por esta razón, se emplean otro tipo de soportes en el ánodo, como óxidos inorgánicos como los óxidos de titanio subestequiométricos (TiO_2), óxidos de titanio dopados, óxidos de tungsteno (WO_x) y óxidos de estaño dopados ($\text{SnO}_2\text{-X}$, donde X representa un elemento dopante como Sb, In o F), entre otros. De los anteriores, el óxido de estaño dopado con antimonio, (ATO, por sus siglas en inglés *Antimony Doped Tin oxide*) es un semiconductor que tiene propiedades físicoquímicas que son atractivas en distintas aplicaciones, como en circuitos eléctricos, celdas fotovoltaicas, baterías, así como soporte

catalítico en electrolizadores de agua en medio ácido. Dentro de las principales propiedades como catalizador, es resistencia a la corrosión, de elevada área superficial, compatibilidad química con el catalizador y elevada conductividad eléctrica.[14,38–41]

Uno de los objetivos de la electrocatálisis, es mejorar la actividad del catalizador, mezclando dos o más componentes, buscando los efectos sinérgicos de ambos. Un ejemplo de esto es la mezcla de RuO_2 e IrO_2 , el cual trata de mantener la actividad del óxido de rutenio y la estabilidad del óxido de iridio frente a la OER.[10,27,30,42,43]

El enriquecimiento superficial es normal en los óxidos mixtos, ya que la afinidad por el oxígeno es diferente entre los dos componentes. Así, si se realizara una mezcla entre dos óxidos metálicos, uno de metal noble y otro de metales comunes, debido a la gran diferencia entre la actividad de los dos óxidos, se alcanza un máximo en la actividad a una concentración relativamente pequeña de metal precioso.

Debido al interés de buscar electrocatalizadores con las características señaladas en el apartado anterior, principalmente la estabilidad y la reducción del costo de producción, múltiples autores han estudiado diferentes técnicas para la obtención de electrocatalizadores multimetálicos. La técnica de síntesis es importante en la producción de electrocatalizadores, ya que, dependiendo de las condiciones en dicha etapa podrán obtenerse diferentes estructuras, tamaños de partícula, exposición de planos, tipo de cristal, distribución de catalizador y de los metales, un buen contacto entre catalizador y soporte, etc. Un menor tamaño de partícula de los catalizadores está asociada con el área expuesta de sitios activos, donde se esperaría que menores tiempos de reacción, así como de calcinación asegurarían un menor tamaño de partícula. En la Tabla 2.1 se hace un condensado de materiales mixtos obtenidos con diferentes técnicas, en ella se describen algunas de las ventajas y desventajas de cada una de las metodologías, así como algunos ejemplos de materiales sintetizados por cada una ellas, así como de algunas características de dichos materiales.

Tabla 2.1. Comparación de materiales obtenidos por diferentes técnicas de síntesis.

Técnica	Condiciones de síntesis	Ventajas	Desventajas	Precusores metálicos	Características	Tamaño de partícula	Referencia
Precipitación química de baja temperatura	Uso de sales precursoras metálicas	-Síntesis baja temperatura	- Distribución no homogénea de tamaño de partícula. -Aglomeración.	IrCl ₃ , RuCl ₃	Oxidos mixtos de Ru-Ir, empleando varias proporciones	4.4-14.9 nm	[43-45]
				SnCl ₄ , SbCl ₃	Obtención de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO)	100 nm	[14]
Impregnación	Uso de sales precursoras metálicas	-Síntesis en medio acuoso. - Síntesis a baja temperatura.	- Distribución no homogénea de los catalizadores. - Aglomeración de nanopartículas.	HAuCl ₄			[33,46]
Coloidal	Similar al método de precipitación química de baja temperatura. Involucra un agente que recubre las partículas para el control de tamaño.	-Se realiza a baja temperatura. -Se pueden sintetizar catalizadores multimetálicos. - Utilizada para dispersar catalizadores sobre soportes.	- el pH para la formación del coloide varía dependiendo de los metales. -Es necesaria la agitación para la distribución de los catalizadores.	RuCl ₃ ATO	Rutenio soportado en ATO	10- 15 nm	[29]
				RuCl ₃	Nanopartículas de óxido de rutenio	4.5 nm	[13]
Poliol	Es utilizado un glicol como solvente, así como un agente reductor para la síntesis de las nanopartículas metálicas.	- Síntesis de baja temperatura. -Síntesis de catalizadores multimetálicos y catalizadores soportados.	- Aglomeración de sistemas. - Heterogeneidad	H ₂ IrCl ₆	Ir _x Sn _{1-x} O ₂	15 nm	[47,48]
Fusión de Adams	Uso de una sal precursora, la formación de los catalizadores es mediante el intercambio de iones. Se emplea una sal precursora y nitrato de sodio.	- Obtención de múltiples catalizadores. -Pequeños tamaños de partícula.	- Aglomeración de sistemas. - Heterogeneidad	H ₂ IrCl ₆ RuCl ₃	Mezcla Ir ₂ RuO ₂ soportado en SnO ₂ con estructura tipo rutilo.	15 nm	[29,49,50]
				H ₂ IrCl ₆ RuCl ₃	Ir _x Ru _{1-x} O ₂ con estructura tipo rutilo. Ir _{0.4} Ru _{0.6} Mo _x O _y	2.1 nm	[51]
Asistida por microondas	Similar a las otras técnicas. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, para cualquier material que contenga cargas eléctricas.	- Tiempos de calentamiento y de reacción cortos, así como de nucleación y cristalización.	- Aplicable a especies cargadas y polares.	H ₂ PtCl ₆	Pt-WO ₃ /C	2.6 nm	[33,52]
Microemulsiones	Son necesaria la formación de una emulsión utilizando una fase acuosa y una fase oleosa, estabilizada con un surfactante	- Es controlable el tamaño de partícula.	- Alternativa costosa, necesario buscar el surfactante.	IrCl ₃ RuCl ₃	Ir/C Ru/C	4 nm 5 nm	[53-57]

De acuerdo con la revisión del Capítulo 1, hay varias propiedades a comparar en el desempeño de los electrocatalizadores durante la OER, por ejemplo potencial de inicio de dicha reacción, la corriente de intercambio normalizada al área geométrica del electrodo o bien, a la carga del metal activo. Otro de los parámetros importantes de comparación entre electrocatalizadores es la pendiente de Tafel a condiciones específicas de la reacción ya que, es un indicador de la rds en la reacción global.

En la Tabla 2.2 se describen algunas de las propiedades electrocatalíticas de algunos catalizadores simples, así como de catalizadores multimetálicos. Los electrocatalizadores se han evaluado desde media celda utilizando un electrolito soporte, típicamente HClO_4 1.0 M o H_2SO_4 0.5 M. A bajos sobrepotenciales se ha encontrado que los ánodos de RuO_2 durante la OER en medio ácido tiene una pendiente de Tafel cercana a 40 mVdec^{-1} , mientras que en el IrO_2 muestra una pendiente de Tafel cercana a 60 mVdec^{-1} . Se han realizado mezclas de estos dos catalizadores, encontrando que la pendiente de Tafel aumenta conforme aumenta el contenido de IrO_2 [10,27,28,30,43,51,58].

Se han observado pendientes de Tafel con un valor de entre $60\text{-}120 \text{ mVdec}^{-1}$, para los cuales se propone que es un mecanismo mezclado, entre una rds limitada por la disociación de una especie química (60 mVdec^{-1}) y la transferencia del primer electrón (120 mVdec^{-1}). Por otro lado a altos sobrepotenciales se ha observado que la pendiente de Tafel tiende a los 120 mVdec^{-1} , sugiriendo un cambio en el mecanismo de reacción.

Por otro lado se ha encontrado que algunos efectos sinérgicos entre el IrO_2 y el ATO, o bien otros materiales mixtos favorece a la reducción de la pendiente de Tafel, de acuerdo a lo reportado por Ardizzone et. al.[59] y Kadakia et. al. [50,60,61] ya que se favorece el suceso de la OER. Por tal motivo la síntesis en una sola etapa ha sido investigado en gran medida. Dentro de las mezclas principalmente utilizadas son el IrO_2 y el RuO_2 soportado sobre algunos óxidos de estaño dopados con diferentes elementos[39,62,63].

Este trabajo de investigación se enfocó en la obtención electrocatalizadores multimetálicos donde, se favorezca la obtención de bajos sobrepotenciales para la reacción de evolución de oxígeno, donde se inhiba la disolución de las especies de Rutenio en medio ácido, haciendo los catalizadores más estables, en general refiriéndose a una mezcla cuaternaria de Ru, Ir, Sn y Sb.

Tabla 2.2. Tabla comparativa de diferentes propiedades electrocatalíticas de catalizadores soportados para la OER

Ánodo	Electrolito	Cátodo	Temperatura/ °C	E/ V (100 mAcm ⁻¹)	j/ mAcm ⁻² (1.5 V)	Pendiente de Tafel mVdec ⁻¹	Referencia
IrO ₂ -SnO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	---	20	1.45	---	60	[64]
SnO ₂ -IrO ₂ - Ta ₂ O ₅ SnO ₂	0.1 M NaClO ₄	---	20				[59,65]
RuO ₂							[66]
RuO ₂ -Ce/Ti	0.1 M HClO ₄			1.42		30	[67,68]
Ir-Sn	0.5 M H ₂ SO ₄	---	---	1.50	---	65	[69]
IrO ₂	0.1 M HClO ₄		---	---	0.3	40	[70]
IrO ₂	1.0 M H ₂ SO ₄				8	40	[71]
IrO ₂ -F (Ir,Sn,Nb)O ₂	1.0 N H ₂ SO ₄	---	---	---	25 3	62 100	[50,60,61]
IrO ₂ -RuO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄		---	---	15	40-100	[27]
Ir _x Sn _{1-x} O ₂	H ₂ SO ₄				12	55-60	[47,72-74]
RuO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	---	25	---	4.5	50	[75]
Ru RuO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	---	---	---	15 2	---	[76]
IrO _x RuIrO _x	Nafion®115	Pt/C 30% wt	90	---	400 800	80 80	[58,77,78]
IrO ₂ /Papel carbón	Nafion®212	Pt/C	90	---	---	---	[79]
Au-IrO ₂ composito	Nafion®212	Pt/C 70 % wt	30	1.45		---	[80]
RuO ₂ /ATO	Nafion®212	Pt/C 50 % wt	25	1.38	600	---	[29]
RuO ₂ /Ti	1.0 M H ₂ SO ₄	---	---	1.5	100	40	[81]

Capítulo 3 : Síntesis y caracterización de fisicoquímica de catalizadores multimetálicos RuO₂, IrO₂, Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O para la REO.

3.1 Introducción

En el área de la catálisis es importante la caracterización tanto física como química de los materiales, ya que además de la identificación de las especies presentes en los catalizadores y la determinación de sus propiedades, nos permite atribuir la razón de su actividad catalítica. En este sentido, existen distintas técnicas de caracterización microscópica para la determinación de morfología como lo son la microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*), microscopia electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*). De TEM de alta resolución, es posible (en algunos casos) la observación de los planos cristalográficos, lo cual, con un adecuado análisis permite la determinación de la estructura cristalina de los catalizadores. La espectrometría de dispersión de energía de Rayos-X (EDS, *Energy Dispersive Spectrometry*), generalmente acoplada a SEM y TEM, permite evaluar la composición química elemental de los catalizadores, a partir de los Rayos-X dispersados característicos de los elementos.

Otras técnicas de análisis, como lo son reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*) permite obtener información de los compuestos relacionados a especies oxidadas presentes en una muestra en función de la temperatura de reducción con H₂. Específicamente para algunos catalizadores basados en óxidos metálicos, puede identificarse la presencia de distintos óxidos debido a la obtención de múltiples señales de reducción. La cristalinidad de los catalizadores, las múltiples fases presentes y el tamaño de cristalito entre otras propiedades, pueden ser obtenidas de la técnica de difracción de Rayos-X (XRD, *X-ray Diffraction*).

3.2 Metodología Experimental

En esta sección se describe la metodología seguida para la síntesis y caracterización fisicoquímica de los materiales catalizador/soporte de Ru, Ir, Sn y Sb, en el cual se analizó el efecto de la proporción atómica de los metales activos y su efecto en la catálisis para la

reacción de evolución de oxígeno en medio ácido, para su posible aplicación de electrolizadores de agua de membrana de intercambio protónico.

3.2.1 Síntesis de los materiales por la técnica de descomposición térmica simple.

Los catalizadores multimetálicos fueron preparados por la técnica de descomposición térmica simple. Como sales precursoras fueron empleadas H_2IrCl_6 , RuCl_3 , SnCl_4 y SbCl_5 (Aldrich), con las cuales fueron preparadas soluciones de concentración 0.25 M en etanol. Cada solución contenía diferente proporción atómica de los metales de interés en la solución, las cuales se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Concentración molar de las sales utilizada en la síntesis de los diferentes catalizadores.

Catalizador	Concentración molar de la sal precursora. (M)			
	RuCl_3	H_2IrCl_6	SnCl_4	SbCl_5
IrO_x	0.25	0	0	0
RuO_x	0	0.25	0	0
Ru-Sn-Sb-O	0.1	0	0.14	0.01
Ir-Sn-Sb-O	0	0.1	0.14	0.01
Ru-Ir-Sn-Sb-O	7.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}	0.14	0.01
Sn-Sb-O	0	0	0.23	0.02
Ru₇₅Ir₂₅O	0.19	0.06	0	0
Ir₂₅Ru₇₅O	0.06	0.19	0	0

Tabla 3.2. Porcentaje atómico de los metales de interés en los diferentes catalizadores.

Catalizador	Porcentaje atómico del metal (% atm.)			
	Ru	Ir	Sn	Sb
RuO₂	100	0	0	0
IrO₂	0	100	0	0
Ru-Sn-Sb-O	40	0	57	3
Ir-Sn-Sb-O	0	40	57	3
Ru-Ir-Sn-Sb-O	30	10	57	3
ATO	0	0	95	5
Ru₇₅Ir₂₅O	75	25	0	0
Ir₂₅Ru₇₅O	25	75	0	0

De las soluciones descritas en la Tabla 3.1, cada catalizador fue preparado de la siguiente manera: La solución precursora fue calentada a 50 °C en atmósfera de N_2 por un periodo de dos horas. Pasado este tiempo, el solvente fue evaporado a 80 °C por un periodo de 24 h, posteriormente el material obtenido fue calcinado a 450 °C por un periodo de 30 minutos. El catalizador fue lavado tres veces con agua desionizada caliente y una vez con etanol. El polvo obtenido fue secado a 80 °C por un periodo de 24 horas antes de utilizarse. Los números empleados como subíndice en los compuestos bimetálicos de Ru e Ir, indican la proporción

atómica de los metales en cada catalizador. La Tabla 3.2 muestra la proporción atómica propuesta para cada uno de los electrocatalizadores multimetálicos. La nomenclatura de los catalizadores fueron asignados en función del porcentaje atómico propuestos de los metales de interés presentes en cada uno de ellos.

El soporte ATO, así como los catalizadores IrO_2 y RuO_2 fueron sintetizados para ser empleados como referencia en la comparación de las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de los óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O. Además se sintetizaron dos catalizadores bimetálicos Ru_xIr_y con el objeto de elegir la mejor proporción atómica entre estos dos metales activos para la OER que provean actividad y estabilidad de los catalizadores en condiciones ácidas. La proporción más efectiva fue posteriormente seleccionada para la síntesis del catalizador cuaternario Ru-Ir-Sn-Sb-O.

3.2.2 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos utilizando un difractómetro Xpert PRO, Malvert Panalytical, con un detector X'Celerator y una radiación $\text{Cu K}\alpha$. (longitud de onda?)

Los tamaños de cristal aparentes fueron determinados mediante la Ecuación de Scherrer (Ecuación 3.1), la cual es aplicable a especies de tamaño nanométrico, que superen las dimensiones de 0.1 a 0.2 μm .

$$d = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Ecuación 3.1

en esta expresión, κ , es el factor de forma del cristal, cuyo valor es cercano a 0.9. λ , es la longitud de onda de los rayos-X, β es la anchura a la media altura de un pico de difracción de mayor abundancia a un ángulo de Bragg θ .

3.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X (SEM y EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron adquiridas con un microscopio JSEM 7401F, JEOL, con un cañón electrónico de emisión de campo a un voltaje de aceleración de 30 kV.

La microscopía electrónica de transmisión se realizó con un instrumento JEM-2200FS, JEOL, con un cañón electrónico de emisión de campo a un voltaje de aceleración de 200 kV.

La composición atómica microscópica de los materiales se evaluó utilizando un analizador de energía dispersiva de Rayos-X acoplado a SEM, para la estimación de la composición microscópica del catalizador, y acoplado a TEM para la estimación de la composición puntual de partículas específicas.

3.2.4 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) se llevó a cabo utilizando un instrumento ChemiSorb 2720, Micromeritics, a través del software ChemiSoft TPx. Se empleó un rango de temperatura de 25 °C a 850 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ empleando un flujo de 30 mL min⁻¹ de una mezcla gaseosa H₂/Ar al 10%. Previo al análisis, las muestras fueron tratadas durante 20 min a 150 °C bajo un flujo de N₂ con la intención de eliminar la presencia de agua de la muestra.

3.2.5 Conductividad eléctrica por la técnica de cuatro puntas

Las mediciones de resistividad eléctrica (ρ) de cuatro puntos fueron realizadas usando un miliohmmetro 4338B, Agilent, a temperatura ambiente. Para controlar la presión de la compactación del polvo, se utilizó un sistema de cilindro-pistón de acero inoxidable de fabricación casera. Las mediciones de resistividad se obtuvieron comprimiendo los polvos mediante una prensa mecánica 4386, Caver Inc., a presiones de 3, 6, 9, 12, 15 y 18 psi. La conductividad eléctrica (σ) se calculó a partir de la Ecuación 3.2[49].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \left(\frac{L}{A}\right) \frac{1}{R}$$

Ecuación 3.2

donde L/A corresponde al factor de corrección geométrica del sistema de medición. El espesor de la muestra compactada fue medida con el uso de un sistema micrométrico, y se asumió que el diámetro del pistón era invariable con la presión de compactación.

3.3 Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores

Las propiedades físicas y estructurales de los materiales son un factor determinante en la actividad catalítica para las reacciones de interés. Por ejemplo, en la OER un factor importante es la presencia de sitios electrofílicos, susceptibles a los ataques nucleofílicos sobre las superficies expuestas de los diferentes óxidos para permitir la adsorción de la molécula de agua, así como sitios electrodonadores para permitir el desplazamiento de los protones (H_3O^+)[81]. Se ha propuesto que en el óxido de rutenio los planos RuO_2 (110) y RuO_2 (100) presentan átomos de rutenio y oxígeno expuestos sobre los cuales puede adsorberse disociativamente la molécula de agua, de igual forma sucede con los planos IrO_2 (110) y IrO_2 (100) del óxido de Ir. Estos materiales han sido analizados para la OER en medio alcalino (KOH 0.1 M), donde la orientación (100) tuvo un menor sobrepotencial para la reacción de interés [82]. En la Figura se puede observar la secuencia de adsorción de la molécula del agua sobre las orientaciones mencionadas.

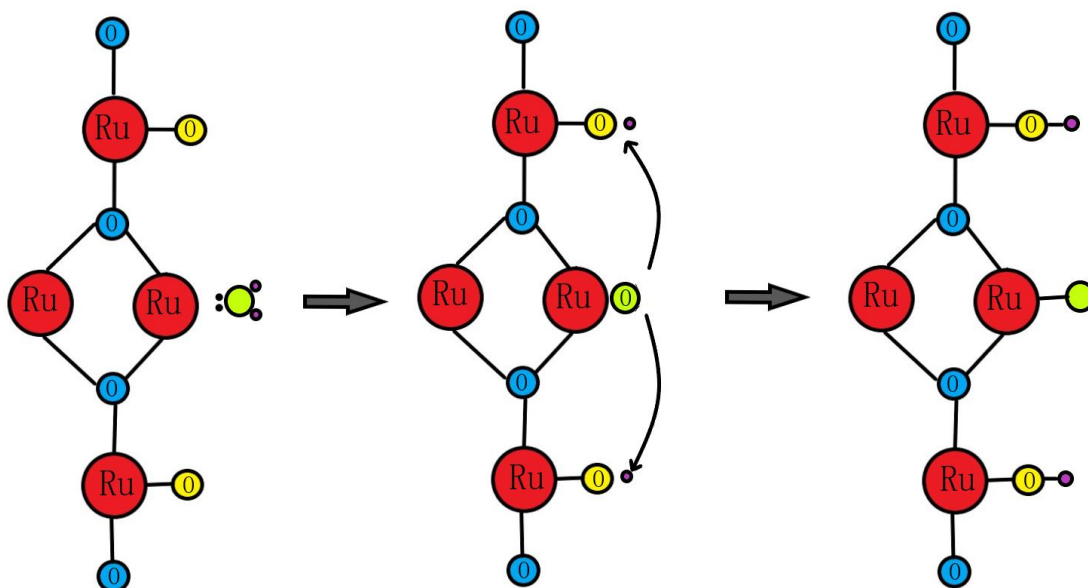


Figura 3.1. Adsorción disociativa de la molécula del agua sobre la superficie de Ru (110). Adaptado de [81]

Por otro lado, Pfeifer et. al. [11,83] han estudiado la función del oxígeno expuesto en el óxido de iridio amorfo (IrO_x) en la adsorción disociativa del H_2O , utilizando una molécula de CO como especie nucleofílica, haciendo posible la reacción de oxidación de CO_2 sobre la superficie del IrO_x , este proceso ocurre a mayor energía de activación sobre la superficie del IrO_2 tipo rutilo, esto debido a que el O en la superficie del IrO_x se encuentra más expuesto que en la superficie del IrO_2 con estructura tipo rutilo. La representación esquemática de este fenómeno se muestra en la Figura 3.2.

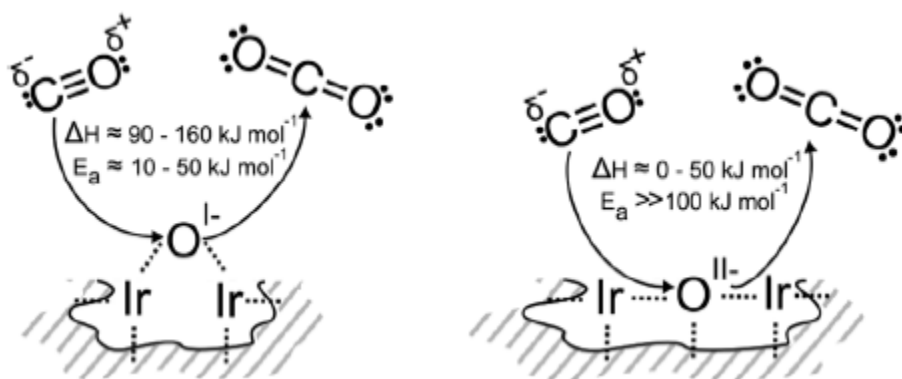


Figura 3.2. Oxidación de CO sobre la superficie de IrO_x y de IrO_2 tomado de [84].

3.3.1 Estructura cristalina de los electrocatalizadores mediante Difracción de Rayos X (XRD)
 La caracterización de materiales mediante difracción de rayos-X permite la obtención de las fases cristalinas presentes en los materiales o bien sugerir si la muestra sólida estaría compuesta por especies amorfas. En la presente sección se muestra el análisis de Difracción de Rayos-X sobre polvos, en el soporte $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, de los catalizadores RuO_2 e IrO_2 , así como de los óxidos mixtos Ir-Sn-Sb-O , Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O . Los patrones de difracción experimentales de los diferentes óxidos fueron analizados y comparados con los patrones de difracción estándar (JCPDS, *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Los patrones de difracción de Rayos X del ATO se muestra en la Figura 3.3, los cuales no se observan como picos de difracción relativamente anchos, lo que es un primer indicador de que las partículas son policristalinas y de tamaño pequeño.

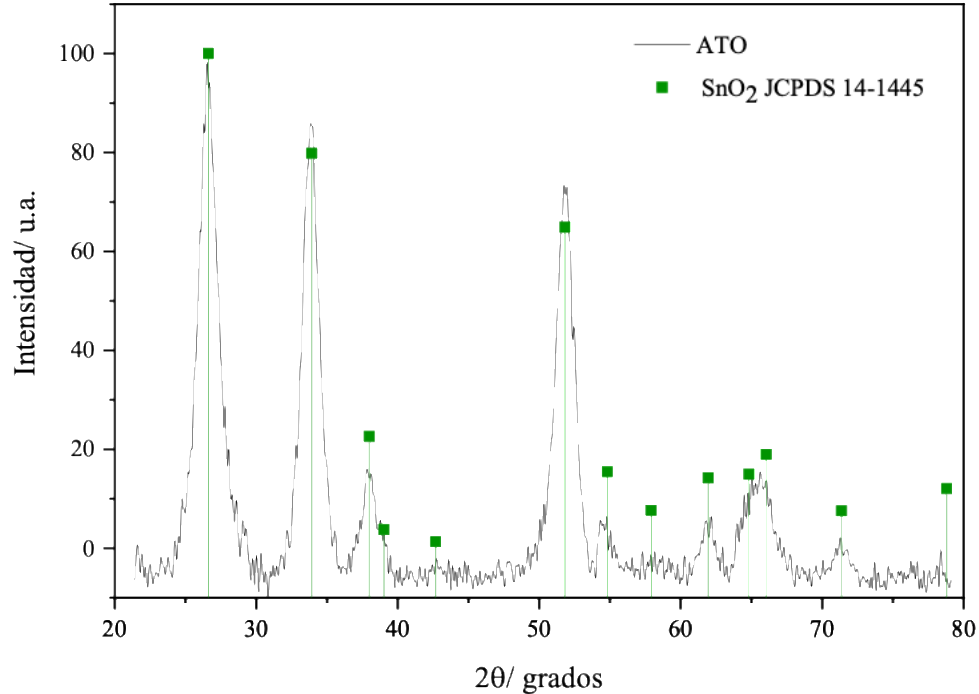


Figura 3.3. Patrón de difracción de Rayos-X del ATO sintetizado por descomposición térmica simple y su comparación con la carta cristalográfica del SnO₂.

La Figura 3.3 muestra el patrón de difracción experimental de ATO (curva negra continua), el cual fue comparado con el patrón de referencia de SnO₂ mostrado en la figura como líneas verdes ascendentes con un cuadrado en la parte superior (JCPDS 14-1445). El difractograma muestra múltiples picos a valores de 2θ de 27.8°, 33.9°, 38.1°, 52.46°, 55.28°, 61.78°, 67° y 72.2°, que están asociados respectivamente con los planos (110), (101), (200), (211), (220), (310) y (301) del SnO₂. Estos ángulos de difracción están relacionados con una estructura de rutilo del óxido. El pequeño desplazamiento observado en los picos de difracción de ATO con respecto a los de referencia, sugiere que el óxido de estaño está dopado con antimonio. La intensidad en los picos de difracción muestran una predominancia del plano (110) en el ATO, así como abundancia en las orientaciones (101) y (220).

Los patrones de XRD del IrO₂ e Ir-Sn-Sb-O se muestra en las Figuras 3.4 (a) y (b), donde son comparados con las cartas cristalográficas del Ir⁰ (JCPDS 46-1044) con líneas verticales de color rojo (▲), y del IrO₂ con estructura tipo rutilo, JCPDS 15-0870, con la líneas verticales en azul (●).

En el patrón de XRD del IrO₂, se observan picos intensos en valores de 2θ , con una señal de difracción ancha en los ángulos de difracción: 26.02°, 34.96°, 53.42°, 58.1°, 65.52° y 72.48°, los cuales coinciden con el patrón de la tarjeta cristalográfica JCPDS 15-0870 y que se atribuyen a las señales de difracción de los planos cristalográficos (110), (101), (221), (002), (310) y (202) del IrO₂, con estructura tipo rutilo. El pico ancho observado a 47.74° está asociado al plano (200) del Ir metálico con una estructura cúbica (JCPDS 46-1044), se ha encontrado que éste material también es un catalizador activo para la reacción de interés. El pico de difracción a 40.64° está asociado con el solapamiento entre la difracción de los planos (200) y (111) del IrO₂ y el plano (111) del Ir⁰. De manera similar, el pico a 69.04° podría estar asociado a la superposición del plano (301) del IrO₂ y del plano (220) del Ir⁰. Los ligeros desplazamientos apreciados en el difractograma de IrO₂ con respecto a las tarjetas de referencia, pueden atribuirse a la presencia del Ir metálico o de otros óxidos de iridio no estequiométricos. Así, los resultados del XRD demuestran que el IrO₂ sintetizado por descomposición térmica simple es principalmente una mezcla de fases de Ir metálico y de óxido de iridio.

Por otra parte, en el difractograma de Ir-Sn-Sb-O, Fig 3.4 (b), se observa la presencia de picos a 27.54°, 33.82°, 37.88°, 51.96°, 54.76°, 57.76°, 61.77°, 64.58°, 65.88° y 69.12°, que corresponden como antes a los ángulos de difracción de la estructura de rutilo de SnO₂. En este catalizador las señales en 27.54°, 33.82° son angostas, sugiriendo un tamaño de cristal mayor en las orientaciones (110) y (101), lo cual contrasta con los tamaños de cristal obtenidos en el soporte sintetizado de manera individual. Una vez más, los picos de 40.62° y 47.2° pueden asociarse con el Ir⁰ de estructura cúbica. En este catalizador no fue posible identificar ningún pico de difracción relacionado con el IrO₂; sin embargo, no se descarta la posibilidad de la presencia de IrO₂ amorfo, ya que no suele presentar un patrón definido de XRD. La presencia de las especies amorfas pudo ser constatado mediante otras técnicas, como la reducción a temperatura programada, TPR, cuyos resultados se muestran mas adelante.

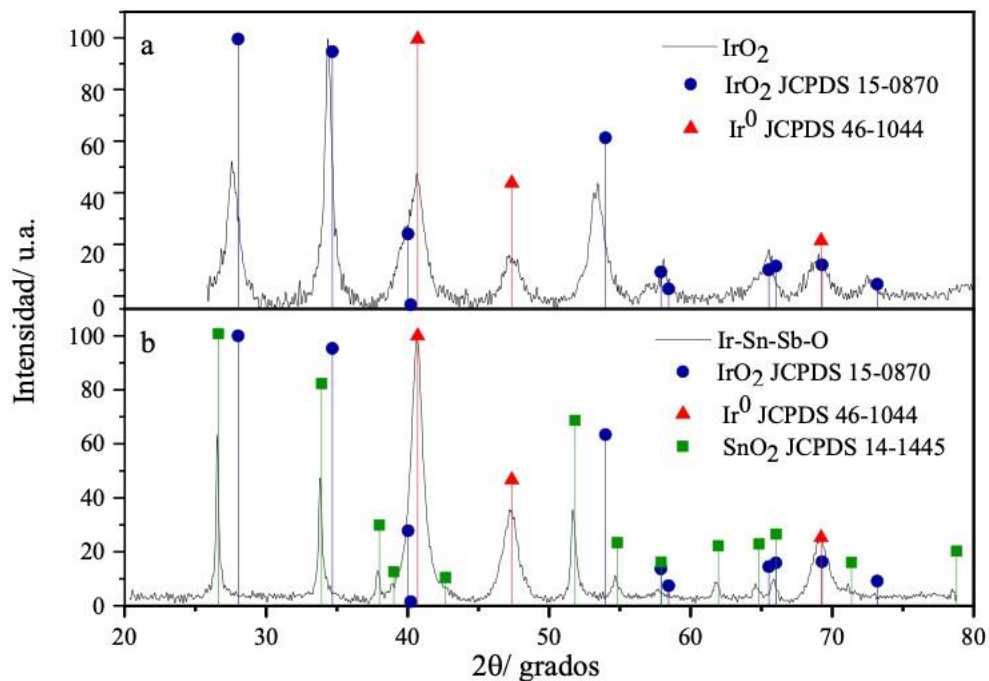


Figura 3.4. Patrones de difracción de Rayos-X del (a) IrO₂ y (b) Ir-Sn-Sb-O sintetizados por descomposición térmica simple y su comparación con las cartas cristalográficas del SnO₂, IrO₂ e Ir⁰.

Los patrones de difracción de Rayos X de los catalizadores RuO₂ y Ru-Sn-Sb-O se muestran en la Figura 3.5, la señal de respuesta son picos anchos pero bien definidos, este tipo de patrones es obtenido generalmente para partículas policristalinas y pequeñas.

El patrón de XRD del RuO₂, referente a la Figura 3.5a, se observan picos en valores de 2θ correspondientes a 28.06° correspondiente al plano (110), otro a 35.12° asociado al plano (100), un pico ancho a 40.61° asociado a los planos (020) y (111), otra señal a 54°, correspondiente al plano (121) y por último una señal a ancha con un máximo a 67°, asociado al traslape entre los planos (130), (112) y (031), de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS 65-2824 del RuO₂ con estructura de rutilo. En comparación con el óxido de iridio, la formación del óxido de rutenio no presenta una fase metálica. Los ligeros desplazamientos apreciados en el difractograma de RuO₂ con respecto a las tarjetas de referencia pueden atribuirse a la presencia óxidos de rutenio no estequiométricos, lo que podrían provocar cambios en la difracción de los rayos X. La presencia de las orientaciones (110) y (100) del RuO₂ indican que este material tendría actividad para la OER.

En la Figura 3.5b se observa el patrón de difracción del Ru-Sn-Sb-O, el cual es similar al del RuO₂, apareciendo picos de difracción atribuibles a la presencia de RuO₂ con estructura tipo rutilo, siendo los planos (110) y (100) los predominantes. La comparación del patrón de difracción del Ru-Sn-Sb-O con la carta cristalográfica JCPDS 14-1445 correspondiente al SnO₂ muestra la posible presencia de este último óxido. Por ejemplo, en las señales de difracción cercanas a 28° y 35° en 2θ, se observan dos pequeños hombros, el primero a un valor de ángulo de 27° y el segundo 34°, las cuales corresponden a las señales de difracción de los planos (110) y (101) del SnO₂, adicionalmente se puede apreciar un pequeño pico de difracción a 52° correspondiente al plano (211) del mismo óxido. Al ser picos de baja intensidad y anchos, se sugiere que el tamaño de los cristales de SnO₂ en esta muestra corresponde a partículas pequeñas y una baja concentración de óxido de estaño.

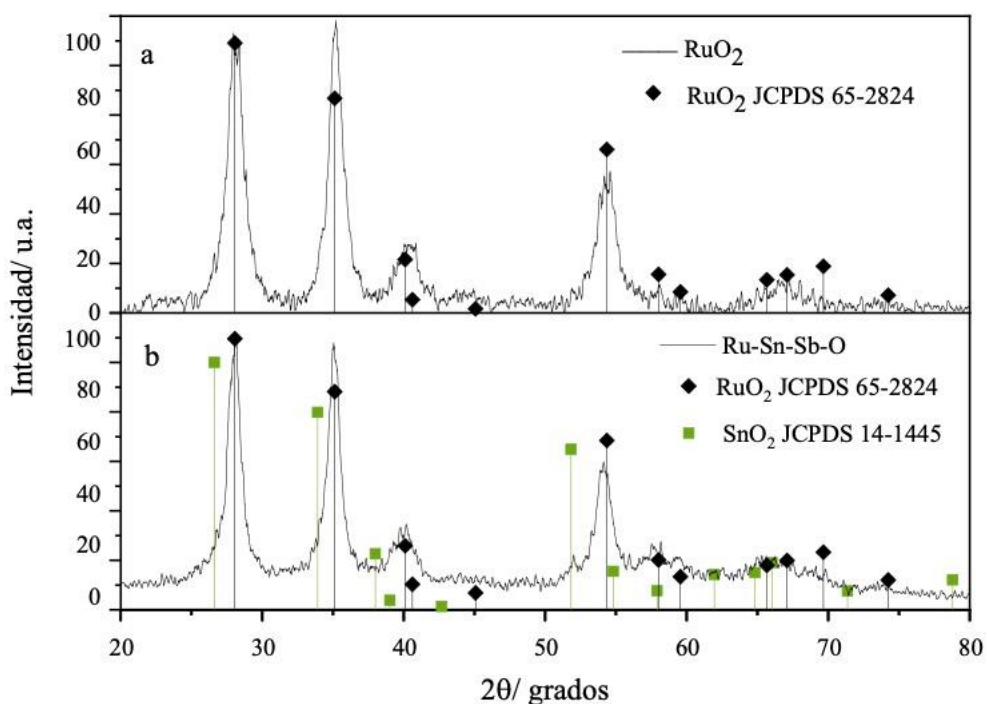


Figura 3.5 Patrones de difracción de Rayos-X del (a) RuO₂ y (b) Ru-Sn-Sb-O

El patrón de difracción de Rayos X del Ru-Ir-Sn-Sb-O se muestra en la Figura 3.6 y su comparación con las cartas cristalográficas JCPDS 65-2824, JCPDS 15-0870 y JCPDS 14-

1445 del RuO_2 , IrO_2 y SnO_2 respectivamente. Es evidente que los picos de difracción del IrO_2 y del RuO_2 se encuentran traslapados ya que, las señales de difracción correspondientes a estos óxidos suelen aparecer en valores muy cercanos de 2θ . Así pueden observarse anchos picos de difracción a 27.5° , 35° , 55° , 58° y 67° , asociados a los planos (110), (011), (121), (220), (002) y (022) respectivamente. Debido al bajo contenido de IrO_2 , propuesto en la etapa de síntesis, el difractograma revela principalmente la presencia del óxido de rutenio.

Pot otra parte, el difractograma muestra picos bien definidos a 27.8° , 33.9° , 38.1° , 52.46° y 61.78° , los cuales están asociados con los planos (110), (101), (200), (211), y (310) del SnO_2 , para este mismo óxido las señales a 55.28° del plano (220), 67° del plano (301) y 72.2° del plano (202) se encuentran traslapadas con las señales del óxido de iridio y óxido de rutenio. En este catalizador, las baja intensidad de las señales correspondientes a la difracción del Ir^0 , indica una presencia mínima de este metal.

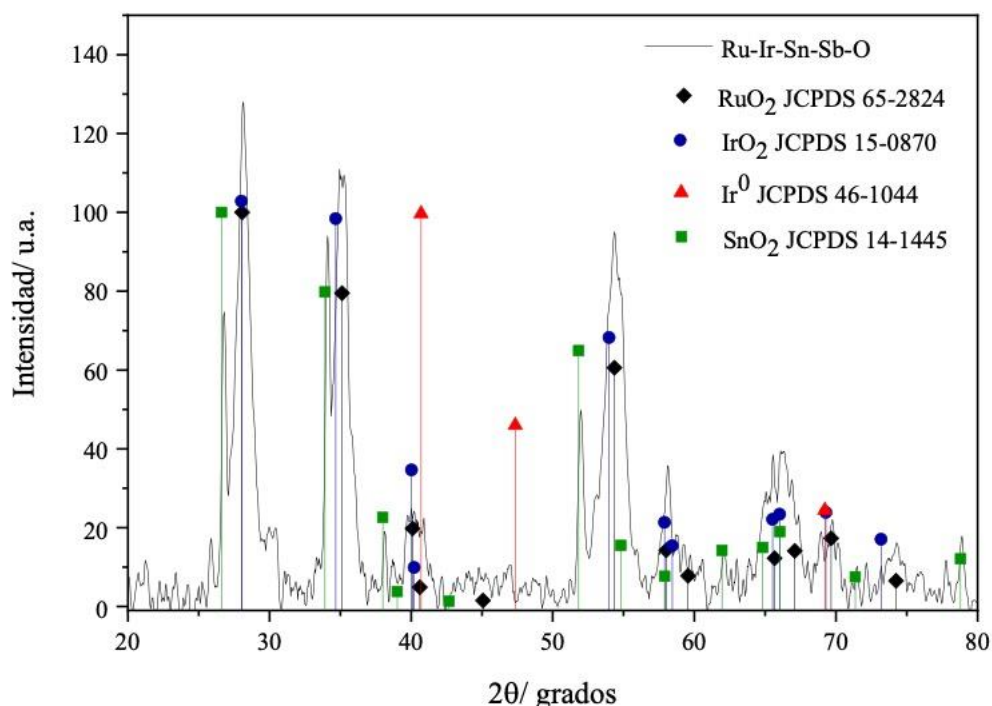


Figura 3.6. Patrón de difracción de Rayos X del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido acoplado a Espectroscopia de Energía Dispersa de Rayos X

La morfología de los catalizadores sintetizados fueron revelada inicialmente mediante microscopia electrónica de barrido. En la Figura 3.7 se muestran las micrografías SEM del soporte ATO con diferentes aumentos. La Figura 3.7a corresponde a una micrografía con un aumento de 50.000x, en ella se puede ver que el material está compuesto por aglomerados de partículas con un tamaño promedio de 50 nm. Una micrografía con una mayor amplificación de 200.000x, **Figura 3.7b**, revela que el SnO₂-Sb está compuesto por partículas regulares de forma globular de tamaños cercanos a los 10 nm.

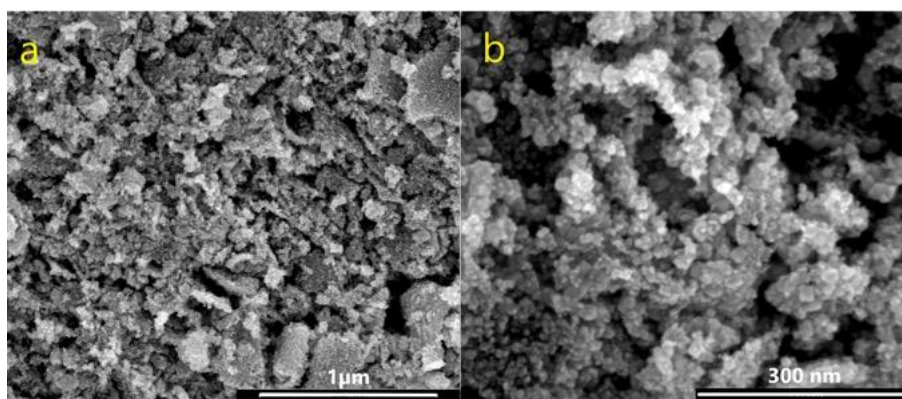


Figura 3.7. Micrografía SEM del soporte ATO. (a) 50.000x y (b) 200.000x.

La Figura 3.8 muestra las micrografías SEM de los materiales IrO₂ e Ir-Sn-Sb-O. En la Figura 3.8a y 3.8 b es posible apreciar que el IrO₂ exhibe una morfología más homogénea que la mostrada por el óxido ternario en las Figuras 3.8 c y d. En este último caso, se pueden apreciar dos fases: partículas nanométricas principalmente formadas por cristales de IrO₂ y partículas de mayor tamaño en forma de láminas superpuestas que corresponden principalmente al óxido de estaño dopado con antimonio o ATO. En la micrografía de Figura 3.8b 200,000 aumentos, se comprueba una morfología casi esférica del óxido de iridio. La imagen SEM de alta ampliación, Figura 3.8d, sugiere que las partículas finas del Ir-Sn-Sb-O, atribuidas al óxido de iridio, tienen un tamaño de partícula inferior a 10 nm.

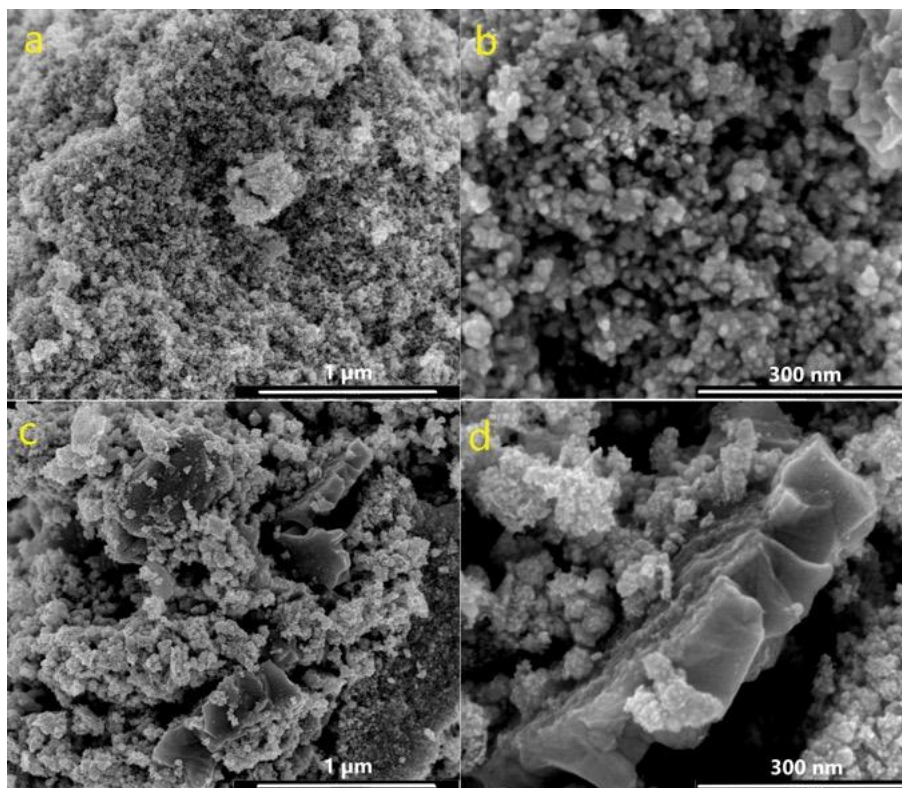


Figura 3.8. Micrografías SEM del IrO₂ (a) 50.000x y (b) 200.000x y del catalizador Ir-Sn-Sb-O (c) 50.000x y (d) 200.000x.

Las micrografías obtenidas a partir de microscopía electrónica de barrido de los materiales RuO₂, Ru-Sn-Sb-O se muestran en la Figura 3.9a y Figura 3.9b respectivamente. Los materiales muestran tener una forma globular, los cuales se encuentran aglomerados en grandes cúmulos. Se sugiere que el tamaño de las partículas de estos catalizadores se encuentran en el orden nanométrico. En ambos catalizadores es difícil determinar el tamaño de partícula así como la morfología exacta debido a la resolución del microscopio electrónico, no obstante, se puede observar que el Ru-Sn-Sb-O presenta menores tamaño de partícula que el RuO₂.

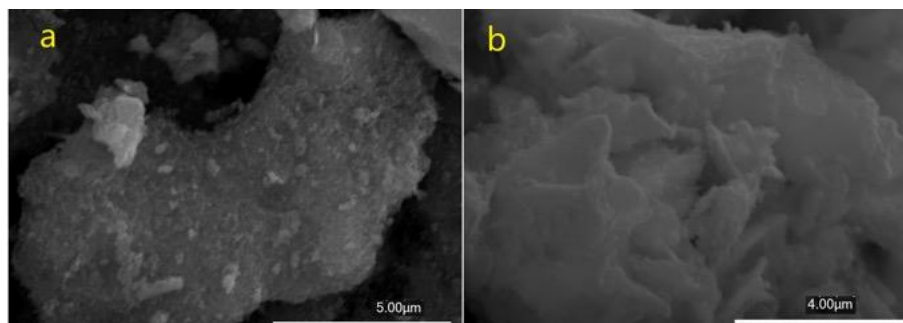


Figura 3.9 Micrografías SEM para el óxido multimetálico (a) RuO_2 y (b) Ru-Sn-Sb-O .

De acuerdo al análisis elemental obtenido mediante EDS acoplado a SEM pudieron ser determinados los porcentajes atómicos en diferentes áreas de la muestras, los cuales son presentados en la Tabla 3.3. Sobre la superficie de RuO_2 en el Área 1 correspondiente RuO_2 se encontró que la proporción atómica entre el Ru y el O tienen una relación cercana 1:1, mientras que en el Área 2 se observa una razón cercana Ru:O de 2:3, dichas proporciones atómicas pueden deberse a la formación de múltiples especies de RuO_x , de manera similar a lo que ocurrió en el catalizador IrO_2 . Por otro lado, el análisis EDS en SEM en el Ru-Sn-Sb-O en el Área 1 muestra una proporción atómica entre los metales Ru:Sn cercana de 1:2, estas proporciones atómicas difieren a las que se propusieron en la etapa de síntesis. En la misma región, el porcentaje atómico de Sb se mantuvo por debajo del 2 % atómico, lo que confirma que el antimonio se encuentra como un agente dopante. En esta misma región, la relación atómica O:M ($M=\text{Ru}+\text{Sn}+\text{Sb}$) es cercana al 2:1, esto podría indicar que las especies predominantes en este catalizador son los dióxidos de ambos metales, RuO_2 y SnO_2 . La presencia de estas fases mayoritarias pudo ser confirmado a partir de otras técnicas como XRD y TPR. Las proporciones atómicas son similares a las encontradas en otras regiones, esto podría indicar que el catalizador Ru-Sn-Sb-O es un material homogéneo en su composición. Por otro lado, el análisis elemental de EDS muestra la presencia de Cl en ambos catalizadores con un porcentaje atómico menor al 4 % en el catalizador RuO_2 , mientras que en el catalizador Ru-Sn-Sb-O el Cl se encontró con un porcentaje atómico cercano al 2 %, la presencia del Cl puede estar asociada a cloro residual tanto de las sales precursoras de Ru, Sn y Sb.

Tabla 3.3. Proporciones atómicas de los catalizadores RuO₂ y Ru-Sn-Sb-O obtenidos a partir de análisis elemental, EDS, acoplado a SEM.

Catalizador	Área	Elemento/at. %				
		Ru	O	Sn	Sb	Cl
RuO ₂	1	28.52	67.66	-----	-----	3.81
	2	25.93	71.17	-----	-----	2.73
Ru-Sn-Sb-O	1	13.36	62.00	20.69	1.95	2.00
	2	16.25	57.50	22.28	1.85	2.20
	3	11.15	66.44	19.16	1.95	1.30

Por otro lado, se realizó el mapeo EDS en SEM, con la finalidad de observar la distribución y homogeneidad de cada uno de los elementos en el catalizador. El mapeo de EDS del catalizador RuO₂ se muestra en la Figura 3.10, donde se puede apreciar que la distribución del Ru es homogénea sobre toda la superficie del catalizador, siendo éste el principal componente del catalizador con un porcentaje másico mayoritario.

En la Figura 3.10.b se muestra el mapa EDS del O, donde se observa también una presencia homogénea sobre toda la superficie del catalizador, coincidiendo con la distribución del Ru, lo que podría indicar que metal se encuentra en forma oxidada, tal como se describió en la Tabla 3.3. Se observa también una distribución generalizada de Cl (Figura 3.10.c), como resultado del Cl residual de la sal precursora. A pesar de encontrarse el Cl sobre toda la superficie del catalizador, el porcentaje atómico de este elemento es baja, cercano al 3% atómico, de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 3.3. La baja concentración atómica de cloro residual es consistente con el hecho de no observar un efecto de envenenamiento por este elemento en la actividad electrocatalítica de los diferentes materiales estudiados.

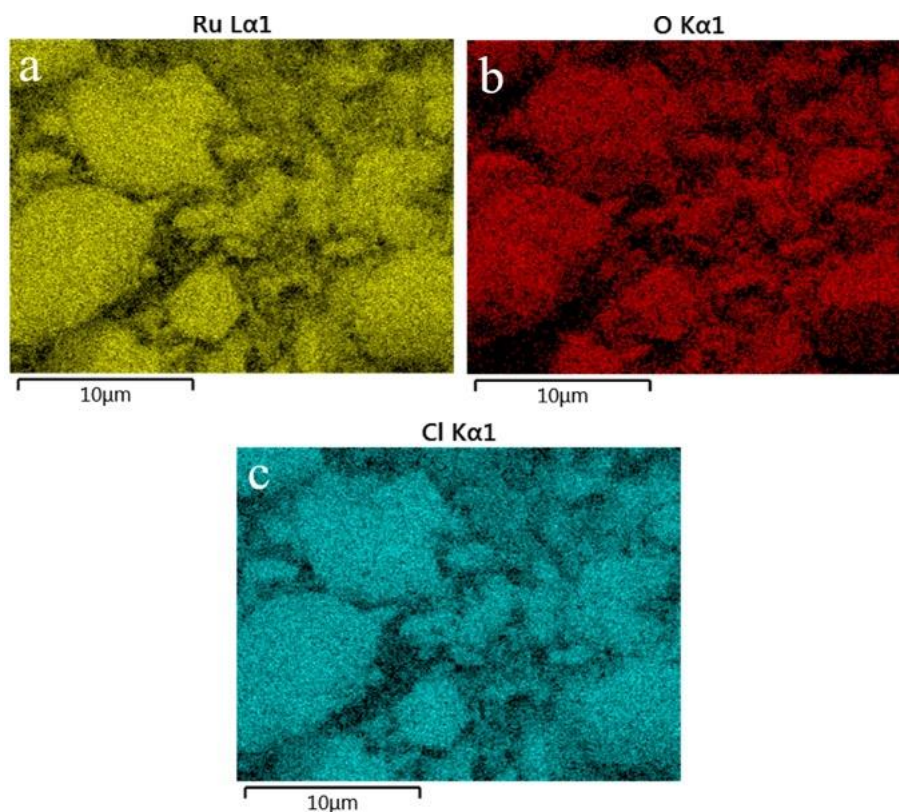


Figura 3.10. Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador RuO_2 . (a) Ru, (b) O y (c) Cl.

Respecto a los óxido ternarios de rutenio, en la Figura 3.11a se muestra el mapeo EDS del Ru sobre la superficie del catalizador Ru-Sn-Sb-O, el cual de manera similar al óxido de Ru se encuentra distribuido de manera uniforme sobre la superficie de todo el catalizador, además de encontrarse en mayor proporción atómica que el Sn cuya distribución se presenta en la Figura 3.11b. A diferencia de Ru, la distribución del Sn es heterogénea y se presentan zonas específicas de acumulación del elemento. El porcentaje atómico de este elemento es menor a lo esperado de acuerdo al porcentaje propuesto en la síntesis. Por otro lado en la Figura 3.11c se muestra la distribución del O, el cual aparece distribuido de manera uniforme sobre toda la superficie del catalizador. En este catalizador ternario, también es posible observar la presencia de Cl residual (Figura 3.11d) sobre toda la superficie del catalizador.

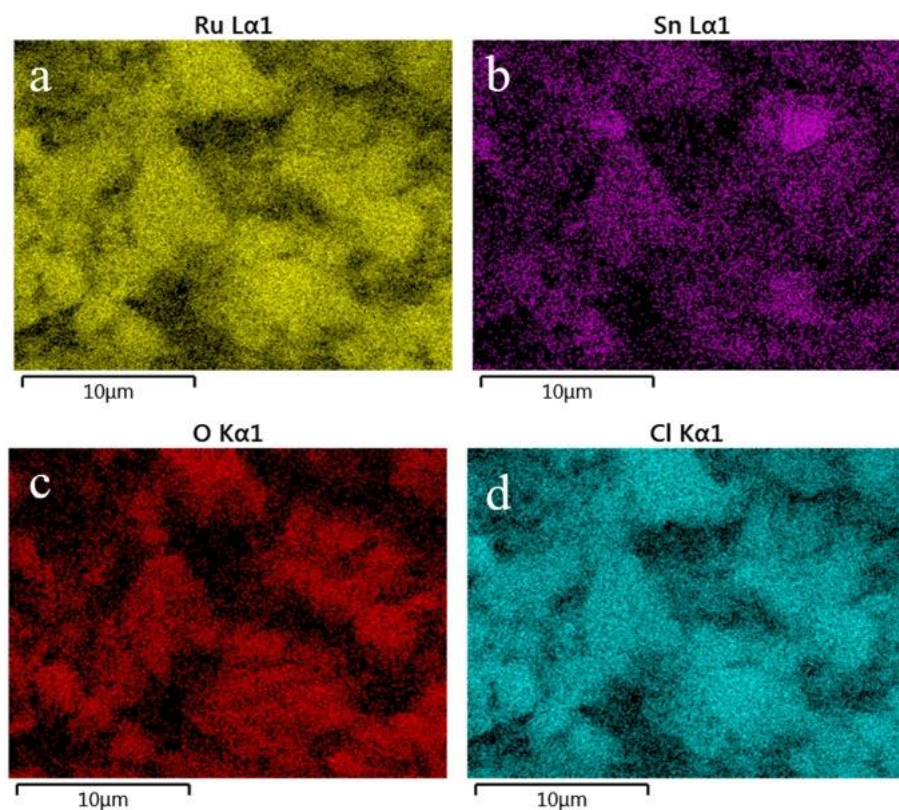


Figura 3.11 Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador Ru-Sn-Sb-O. (a) Ru, (b) Sn, (c) O y (d) Cl.

Como ha sido señalado anteriormente, con el fin de evaluar la mejor relación atómica entre Ru e Ir, se sintetizaron catalizadores binarios con dos diferentes relaciones entre ambos metales. Para estos también se realizaron caracterizaciones microscópicas y fisicoquímicas. En la Figura 3.12 se muestran las micrográficas SEM de los catalizadores $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ y $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$. La morfología del catalizador $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ es de un catalizador sinterizado, se observan grandes cúmulos de aglomerados de nanopartículas, con una aparente superficie rugosa. Por otro lado, el catalizador $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ se observa cúmulos se observan en forma de astillas. El análisis de composición elemental obtenida a partir de EDS se muestran en la Tabla 3.4. Los porcentajes atómicos del catalizador $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ en el Área 1 indican una proporción Ru:Ir de 1:3, la cual es muy aproximada a la proporción elemental propuesta para la síntesis, no obstante se observa un porcentaje atómico de oxígeno pequeño, sugiriendo que no todos los metales se encuentran en fase oxidada.

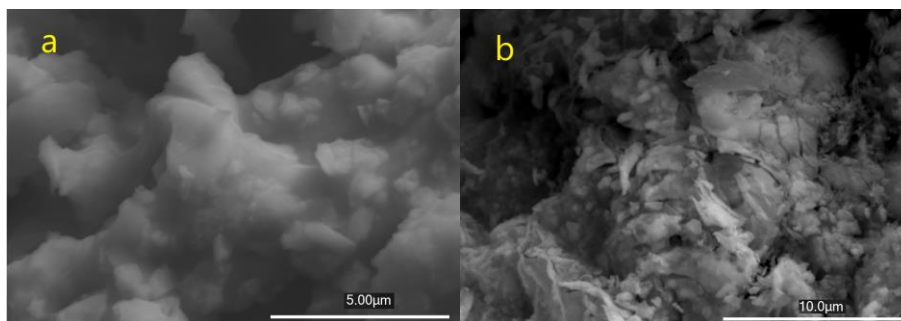


Figura 3.12. Micrografías SEM para el óxido multimetálico (a) $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ y (b) $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$.

Para el mismo catalizador en las Áreas 2 y 3, se observaron porcentajes atómicos diferentes a la primera región, con una relación Ru:Ir de 1:2, otra vez el porcentaje atómico de oxígeno es bajo como para asumir que los metales se encuentran en estado oxidado. Se infiere que podría tratarse de una mezcla de óxidos no estequiométricos y/o la presencia de especies metálicas, lo cual ya se ha observado con anterioridad con esta metodología de síntesis.

Por el contrario, los porcentajes atómicos del catalizador $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ son equivalentes en las tres regiones analizadas, con una proporción metálica Ru:Ir cercana a 5:1 y una mayor presencia de oxígeno, sugiriendo un mayor estado oxidado de los metales. Sin embargo, otra vez los porcentajes relativos entre los metales indican diferencia respecto a las cantidades esperadas en la síntesis.

Tabla 3.4. Análisis EDS para los catalizadores $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ y $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$.

Catalizador	Área	Ru	Ir	O
		Elemento/at. %		
$\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$	1	21.57	62.86	15.56
	2	33.43	51.06	15.50
	3	29.80	51.04	19.15
$\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$	1	48.64	9.48	41.88
	2	49.22	10.27	40.51
	3	50.12	10.97	38.90

De acuerdo al desempeño electroquímico en media celda, lo cual se discutirá en el capítulo siguiente, se determinó que la mejor proporción Ru:Ir era la relación cercana a 3:1. ésta se tomo como base para la síntesis posterior del catalizador cuaternario Ru-Ir-Sn-Sb-O, para el cual se propusieron los porcentajes atómicos teóricos de los metales de 30 % Ru, 10 % Ir, 57 % Sn y 3 % Sb.

Finalmente, la morfología superficial del electrocatalizador cuaternario: Ru-Ir-Sn-Sb-O analizado con microscopia electrónica de barrido se muestra en las Figuras 3.13 para ampliaciones 10.000x (a) y 25.000x (b). El catalizador presenta aglomerados irregulares, los cuales en algunos casos superan el tamaño de un micrómetro. La morfología heterogénea encontrada para estos materiales incluye una mezcla de partículas finas de forma globular de algunos nanómetros, mezcladas con aglomerados de material de tamaños superiores a los 3 μm .

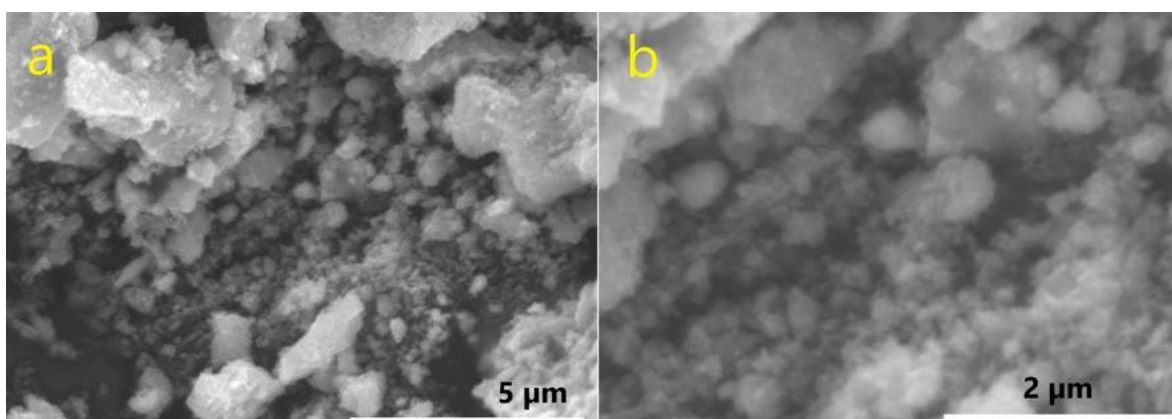


Figura 3.13. Micrografías SEM de del Ru-Ir-Sn-Sb-O. (a) 10.000x y (b) 25.000x.

La composición atómica de este catalizador cuaternario analizado mediante EDS en dos diferentes regiones, se muestra en la Tabla 3.5. Se puede observar que el metal con mayor porcentaje atómico es Ru, después el Sn y por último el Ir. La relación de Sn con respecto a la teórica propuesta en la etapa de síntesis no se mantiene en este catalizador, dando como resultado una posible formación mayoritaria de RuO_2 . La relación entre el porcentaje total de los metales y el porcentaje de oxígeno presente en la muestra sugiere una relación M:O de 1:2, lo cual sugiere que las especies formadas mayoritariamente son dióxidos de los metales. El porcentaje atómico mayoritario de Ru y sus posibles óxidos, fue consistente con los patrones de difracción de rayos X y las medidas de TPR presentadas mas adelante.

Tabla 3.5. Proporciones atómicas en el catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O obtenidos a partir de análisis elemental, EDS, acoplado a SEM.

Catalizador	Área	Element/at.%					
		Ru	Ir	O	Sn	Sb	Cl
Ru-Ir-Sn-Sb-O	1	17.24	4.83	69.25	6.85	-----	1.83
	2	18.82	5.37	68.36	5.93	-----	1.52

En la Figura 3.14 se muestra el mapeo elemental del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O. En la Figura 3.14a se muestra al elemento Ru, el cual se encuentra sobre toda la superficie del catalizador, lo mismo sucede con el Ir (Figura 3.14b), se observa que ambos metales aparecen en las mismas zonas, esto propone la asociación de ambos metales dentro de la estructura del catalizador. A diferencia del Ru y del Ir, el Sn (Figura 3.14c) muestra una distribución heterogénea en la superficie del catalizador, éste se concentra en dos regiones principales, como se ha discutido en los análisis de TEM las partículas de óxido de estaño en las síntesis de los catalizadores multimetálicos crece en forma de partículas de mayor tamaño que en los catalizadores RuO_2 e IrO_2 , lo cual sugiere una nucleación más rápida de las partículas de Sn en la etapa de síntesis. A pesar de estar concentrado principalmente en dos áreas, el Sn se encuentra en toda la superficie del catalizador. En la Figura 3.14d se muestra la distribución superficial del O, nuevamente se encuentra sobre toda la superficie del catalizador, cuya presencia se atribuye a la formación de las especies metálicas oxidadas, mostrando mayor concentración en la región donde se presenta el Sn. La relación atómica entre el oxígeno y los metales se discutió en la Tabla 3.5 donde, la relación M:O sugirió la formación de los dióxidos de los metales. Por último en Figura 3.14e se observó la presencia de cloro, principalmente en las regiones donde se concentran el Ru e Ir, una baja concentración de este material se observa en las regiones donde se presenta el Sn, esto propone que el cloro residual es principalmente debido a las sales de Ru y de Ir. Al igual que en los catalizadores anteriores, el porcentaje de cloro es bajo, menor al 2 % atómico, esto propone una conversión de las sales a óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de estaño respectivamente.

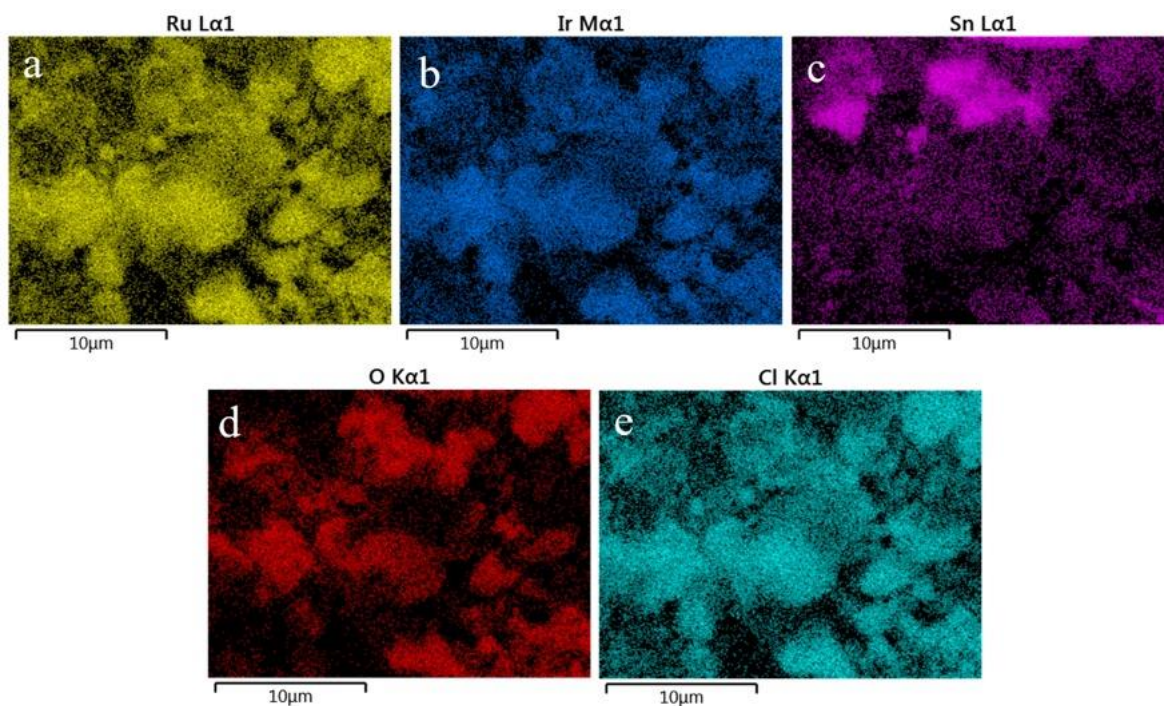


Figura 3.14. Mapeo elemental a partir de EDS acoplado a SEM, de catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O. (a) Ru, (b) Sn, (c) O y (d) Cl.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Además de micrografías SEM, fueron obtenidas micrografías TEM para los diferentes materiales sintetizados, lo cual permitió determinar con mayor precisión la forma de las partículas, así como la distribución del tamaño de las mismas.

En la Figura 3.15 se muestran las micrografías del soporte catalítico ATO sintetizado por descomposición térmica. Las micrografías del modo de campo claro de la microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM) mostraron que el material es un sistema polidisperso de partículas globulares, como se muestra en la Figura 3.15a. Del análisis de la imagen de la Figura 3.15b, modo de campo oscuro STEM, se obtuvo el histograma que se muestra como una inserción. Se puede observar aquí que las nanopartículas ATO muestran tamaños entre 3 nm y >10 nm, siendo 5 nm y 7 nm los tamaños con las frecuencias más abundantes.

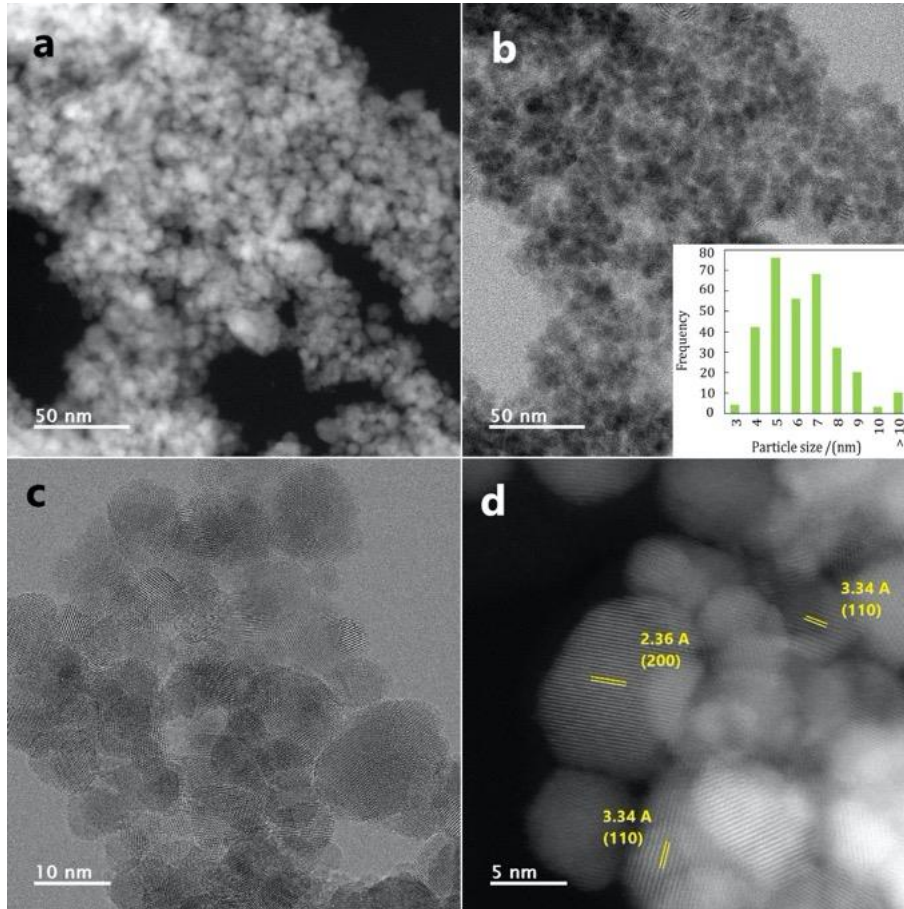


Figura 3.15. Micrografías TEM del ATO. (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) imagen obtenida a partir de microscopía electrónica de transmisión de las nanopartículas y (d) determinación de algunas distancias interplanares presentes en las partículas.

La Figura 3.15c muestra la micrografía de mayor aumento, donde se confirma la forma globular de las partículas. En algunas zonas de micrografía es posible distinguir los planos cristalinos del material. Aunque la mayoría de las partículas tienen un tamaño inferior a 10 nm, una pequeña fracción de ellas supera este tamaño. Además, se pueden apreciar que en los granos algunas dislocaciones y desviaciones en los planos, que podrían estar asociadas al dopaje de SnO_2 con Sb. Las distancias interplanares pudieron ser determinadas con el uso de la Figura 3.15d. Las distancias evaluadas de 2.36 Å y 3.34 Å se asocian con (200) y (110) planos de SnO_2 con una estructura de rutilo, y el (110) plano está predominantemente a través de este óxido. Ávila Vázquez[62,63] informaron de un espaciamiento d de 3.34 Å para el plano (110) para el óxido de estaño dopado con Sb, por lo que el óxido de estaño sintetizado

en este trabajo puede considerarse como dopado por Sb. La presencia de estos planos cristalinos fueron anteriormente observados mediante XRD.

El análisis de EDS en tres áreas seleccionadas de TEM se muestra en la , donde se muestran los porcentajes elementales promedio del ATO. En el soporte, se observa la presencia de Sn, O y Sb. En dos regiones (Área 2 y Área 3), fue posible observar una relación atómica Sn:O de 1:2, por lo cual se sugiere el óxido sintetizado corresponde en su mayoría a SnO₂, no obstante en el Área 1 se observó una relación S:O de 1:1, lo cual sugiere la presencia de óxidos no estequiométricos. La presencia de Sb es observada en el Área 1 y en el Área 2, donde el porcentaje de este elemento es pequeño. La pequeña cantidad de este elemento es consistente con la cantidad añadida en la etapa de síntesis, en la cual se mantiene con un porcentaje atómico del 5 % con respecto al estaño.

Tabla 3.6. Porcentaje atómico elemental del ATO, analizado mediante EDS en TEM.

Catalizador	Área	O	Sn	Sb	Cl
		% Atómico Elemental			
ATO	1	53.28	44.55	2.17	-----
	2	66.23	31.13	2.64	-----
	3	69.45	30.55	0	-----

Las micrografías TEM del IrO₂ se muestran en la Figura 3.16. Al igual que el ATO, se observa las partículas del catalizador tiene una forma globular, además se observa una gran dispersión de las partículas del catalizador, esto puede ser observado en las micrografías de campo brillante STEM (Figura 3.16a).

El análisis de la distribución del tamaño de las partículas se obtuvo de la Figura 3.16b, el histograma correspondiente se muestra como un inserto. Los tamaños de las partículas medidas se encuentran entre 3 nm y partículas mayores de 10 nm; con mayor frecuencia entre 5 y 7 nm. De acuerdo a la Figura 3.16c, las partículas tienen principalmente forma globular. Fue posible además, con el uso de la Figura 3.16d determinar las distancias interplanares, las cuales se encontraron de 2,58 Å y 3,18 Å se atribuyeron a (101) y (110) planos, respectivamente, de la estructura del rutilo IrO₂. A partir de las distancias interplanares observadas en las micrografías, no fue posible encontrar las especies metálicas de Ir.

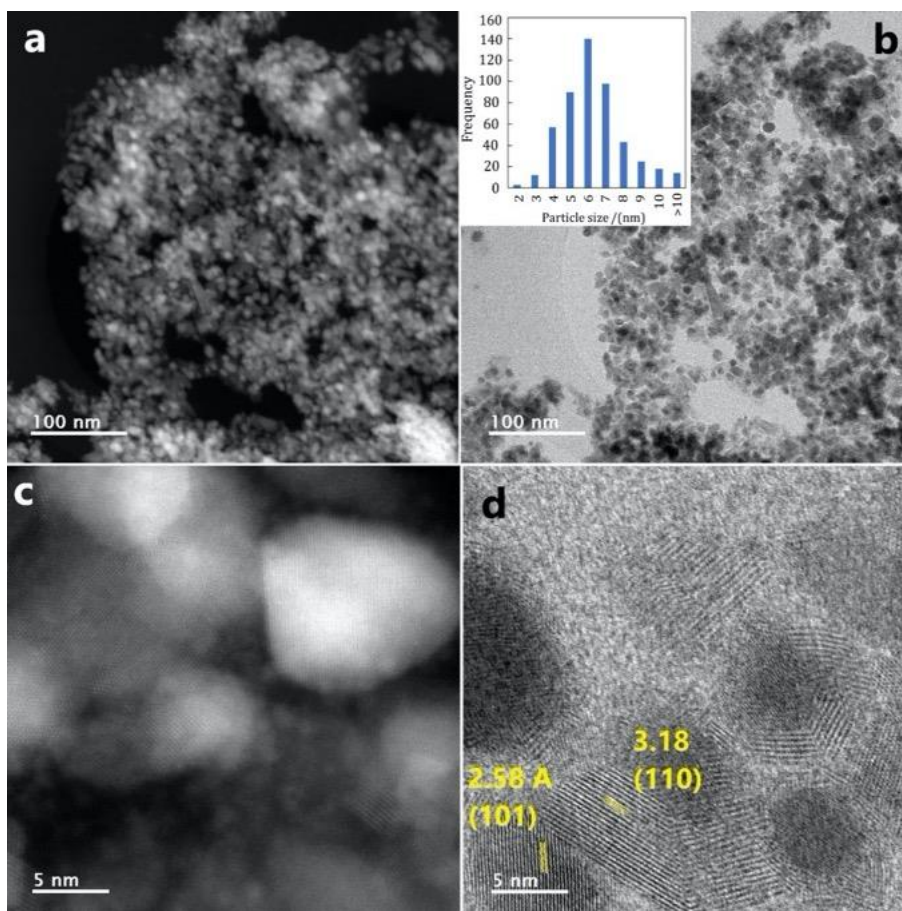


Figura 3.16 Micrografías TEM del IrO₂. (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) HRTEM de las nanopartículas y (d) determinación de algunas distancias interplanares presentes en las partículas.

Las micrografías TEM de Ir-Sn-Sb-O se muestran en la Figura 2.9. La micrografía de campo claro en modo STEM de la Figura 3.17.a revela partículas de tamaño nanométrico que se encuentran dispersas sobre la superficie de partículas de mayor tamaño, las cuales llegan a dimensiones micrométricas. Las partículas de menor tamaño se están aglomeradas en grandes cúmulos. A partir de la Figura 3.17b, fue posible obtener el histograma de la distribución del tamaño de partícula. Las partículas del orden nanométrico se encuentran en un rango de tamaño de entre 2-9 nm, mientras que las partículas de más grandes tienen un tamaño que incluso supera los 100 nm. La Figura 3.17c muestra las micrografías de TEM a alta resolución.

La micrografía TEM junto con el análisis de composición EDS fue posible sugerir que en el Área 1 mostrada en la Figura 3.17c (partículas más grandes) corresponde a la composición

del ATO, mientras que el Área 2 (partículas más pequeñas) corresponde a la composición del IrO_2 . En la Figura 3.17d, correspondiente a las micrografías TEM de alta resolución, se observan algunos planos cristalinos, los cuales tienen una distancia interplanar aproximada de 2.2 \AA para las partículas más pequeñas. Esta distancia podría asociarse con un plano de IrO_2 con una estructura de rutilo o con Ir^0 con una simple estructura cúbica, no obstante, como ambas distancias son cercanas no es posible la determinación específica de la estructura del cristal, no obstante, este resultado podría indicar la existencia de múltiples estados de oxidación de Ir.

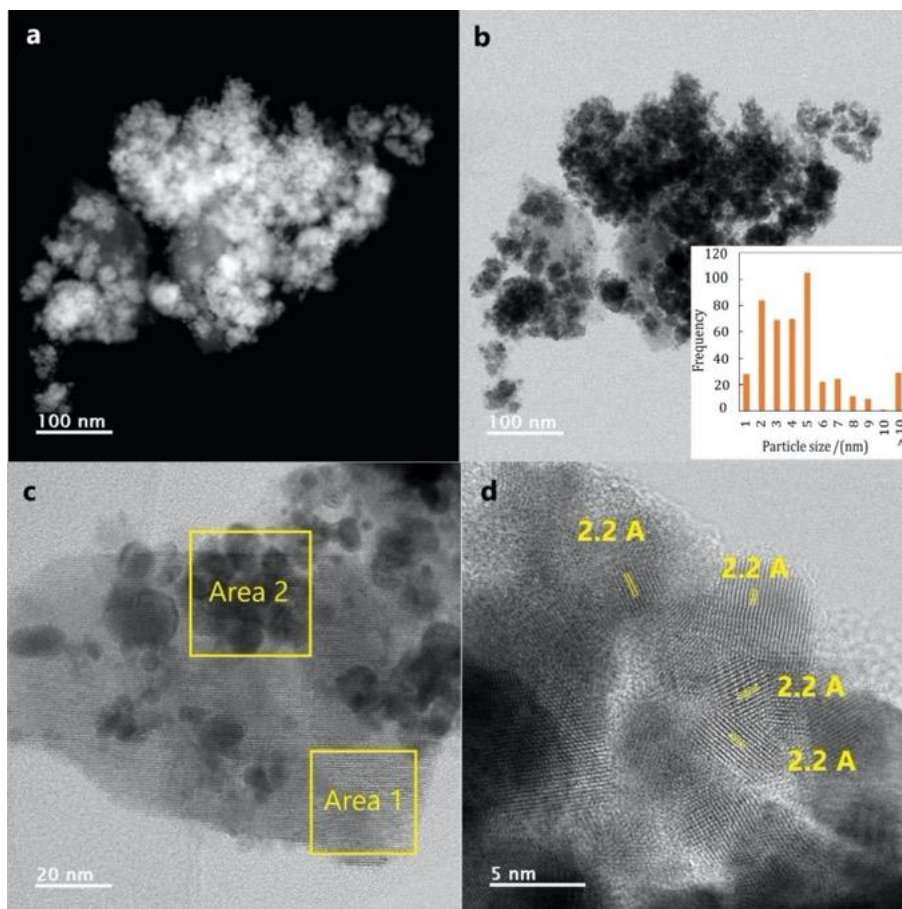


Figura 3.17. Micrografías TEM del Ir-Sn-Sb-O. (a) STEM en campo claro, (b) STEM en campo oscuro, en el inserto se muestra la distribución del tamaño de partícula, (c) HRTEM de las nanopartículas, con dos áreas seleccionadas para análisis EDS y (d) HRTEM de las nanopartículas y determinación de distancias interplanares.

Tres regiones de cada muestra fueron analizadas usando EDS, y las composiciones típicas del porcentaje atómico de los elementos se muestran en la Tabla 3.7. Las diferentes relaciones atómicas Ir:O que se encuentran en el IrO₂, sugieren la formación de diferentes óxidos en el catalizador, y pueden estar relacionadas con la presencia de óxido de iridio no estequiométrico. Así también, se analizaron distintas áreas en el catalizador Ir-Sn-Sb-O. En el Área 1, existe la ausencia del metal Ir, una de las posibles razones de dicha ausencia es que, en dicha región solo se formó el óxido de estaño, la relación Sn:O en esta región es de 1:3, lo cual propone la formación de óxidos no estequiométricos, además se observa la presencia de Sb en un bajo porcentaje atómico. En el Área 2 y Área 3, al igual que en el catalizador IrO₂ se hallan proporciones atómicas Ir:O variables, proponiendo nuevamente la formación de óxidos no estequiométricos. La presencia de Cl en todas las regiones, que aunque son bajas, indican la presencia de sales residuales la cual puede ser otra de las razones de que se encuentre una relación atómica Ir:O y Sn:O variables en las regiones seleccionadas.

Tabla 3.7. Porcentaje atómico elemental del IrO₂ y del Ir-Sn-Sb-O.

Catalizador	Área	Ir	O	Sn	Sb	Cl
		% Atómico Elemental				
IrO ₂	1	22.74	71.24	-----	-----	6.02
	2	45.1	52.17	-----	-----	2.73
	3	17.65	79.86	-----	-----	2.49
Ir-Sn-Sb-O	1	0	74.17	22.68	3.15	0
	2	26.72	57.34	6.87	7.4	1.67
	3	39.15	43.18	9.93	4.78	2.96

3.3.4 Reducción a Temperatura Programada

La técnica de reducción a temperatura programada permite la caracterización de sólidos, como óxidos metálicos, óxidos dopados, óxidos mixtos, etc, mediante la reducción de algunas especies de interés y el efecto de la temperatura sobre dicha reacción. Pueden ser utilizados múltiples agentes reductores donde, el más común es el uso de H₂, el cual es mezclado con una determinada proporción con un gas inerte como Ar o como el N₂, dependiendo de las especies a reaccionar. Las muestras en esta técnica son reducidas a una temperatura específica, lo cual permite la determinación de número y tipo de especies

reducibles, la temperatura de reducción y en algunos casos incluso la cinética de reducción y las interacciones catalizador-soporte.

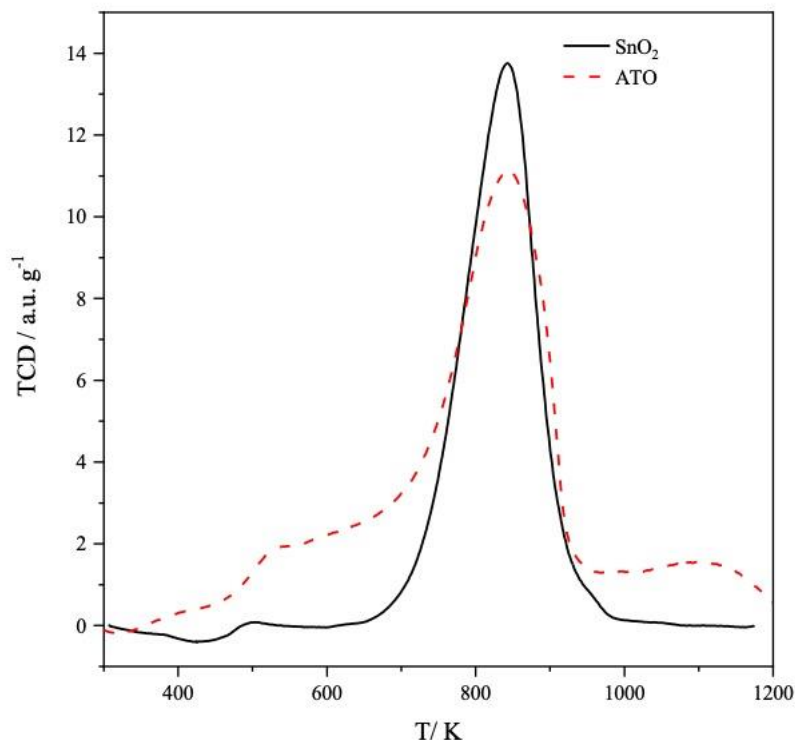


Figura 3.18 Perfil de reducción a temperatura programada del SnO₂ comercial (—) y del ATO (---) con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

El soporte catalítico ATO, fue analizado mediante la técnica de TPR, para lo cual se empleó equipo un ChemiSorb 2720, Micromeritics el cual fue controlado mediante el software ChemiSoft TPx. El análisis se realizó desde 25 °C hasta una temperatura de 850 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ con un flujo de 30 mL min⁻¹ de mezcla de gas H₂/Ar al 10%.

Los perfiles TPR del SnO₂ comercial y del ATO sintetizado se muestran en la Figura 3.18, donde la señal del detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés *Thermal Conductivity Detector*) fue normalizada por la masa de la muestra. El perfil de reducción del SnO₂ es simétrico con un máximo de 850 K; esta señal sugiere que el SnO₂ sufre una fácil

reducción por H₂, esto de acuerdo con lo sugerido en la Reacción 3.1. El perfil TPR de ATO tiene un máximo a la misma temperatura, lo cual es una evidencia de que el óxido principal corresponde al SnO₂. Además, la ligera asimetría del perfil del ATO han sido reportadas como evidencia del dopaje por Sb en la estructura del SnO₂ [85]. La presencia de una pequeña señal cercana a 1100 K corresponde a la reducción de Sb⁵⁺ a Sb³⁺, proceso que se muestra en la Reacción 3.2, de acuerdo con esto se asume que las especies de antimonio predominantes es Sb⁵⁺. Esto podría suponer la presencia del Sb₂O₅ en el soporte catalítico sin embargo, no se observó la presencia de esta especie por difracción de rayos X, por lo cual este se encuentra en pequeña cantidad, o bien en fase amorfa. La presencia de estas especies son importantes dado que, dopar a la estructura del SnO₂, favorece la reducción de la banda prohibida, y por lo tanto facilitando el proceso de transporte de electrones y así mejorando la conductividad eléctrica SnO₂.



En la Figura 3.19, se muestran los perfiles de TPR para el IrO₂ y el catalizador Ir-Sn-Sb-O, y también se comparan con los del SnO₂-Sb. En la reducción de IrO₂, se observan dos etapas como se describe a continuación. Un primer pico de reducción comienza cerca de 400 K alcanzando un valor máximo a 450 K; este pico está asociado a la fase amorfa del óxido de iridio (IrO_x), la Reacción 3.3 propone de reducción de esta fase. Una segunda señal de reducción aparece cerca de 550 K y está asociado a la reducción del IrO₂ con una estructura de rutilo (Reacción 3.4). Por otro lado, la curva TPR Ir-Sn-Sb-O muestra múltiples procesos de reducción, el primero aparece cerca de 500 K, que también se asocia con la reducción de IrO_x. Se puede observar un desplazamiento en el máximo del pico de reducción con respecto al obtenido para el IrO₂, y se asocia a una mejora de la estabilidad térmica del óxido debido a la interacción con otros óxidos metálicos, la definición del segundo pico de reducción con respecto al segundo podría estar asociada a la presencia de H₂ adsorbido sobre la superficie del Ir metálico. Del mismo modo, se observa un hombro cercano a 550 K que corresponde a la reducción de IrO₂. También se pueden apreciar las señales de reducción de especies de

SnO₂ entre 700 y 800 K, reacción que previamente fue descrita. Los resultados de la TPR junto con los resultados de la EDS y la XRD confirman que el catalizador Ir-Sn-Sb-O consiste en una mezcla de múltiples fases, con diferentes estados de oxidación de Ir que podrían interactuar entre sí para favorecer la electrocatálisis de la OER.

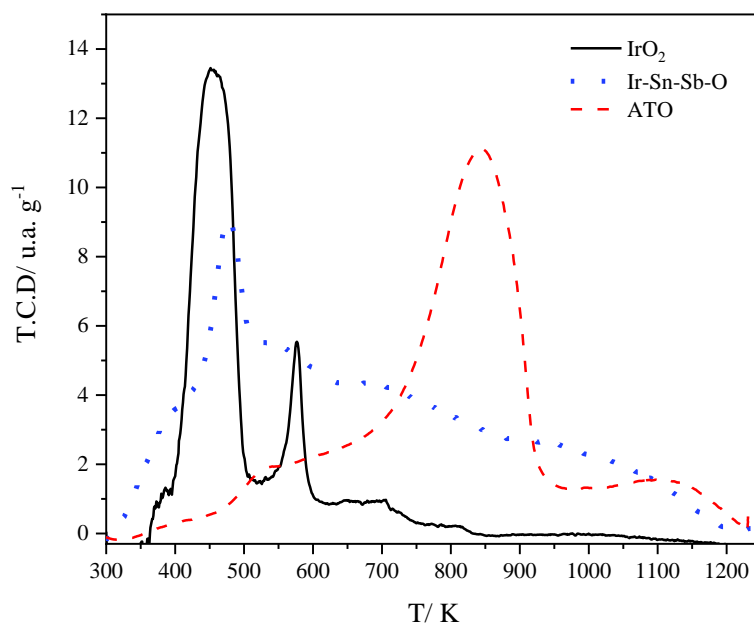


Figura 3.19. Perfil de reducción a temperatura programada del IrO₂ (—), Ir-Sn-Sb-O (···) y ATO (---) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

En la Figura 3.20, se muestran los perfiles de TPR para el RuO₂ y el Ru-Sn-Sb-O, estos perfiles de reducción son comparados con el patrón de reducción del ATO. En el perfil de reducción de RuO₂ (···), a 420 K se observa una señal de consumo principal de H₂, el cual es atribuido a la reducción de RuO₂ a Ru⁰ de acuerdo con la Reacción 3.5.



En la reducción de RuO_2 , se observan dos etapas, la primera comienza cerca de los 380 K, alcanzando su máximo a los 390 K, dicha señal se traslapa con una segunda señal, la cual tiene su máximo a los 420 K. La rapidez en el comienzo de la reducción del óxido de rutenio como se observa en la Figura 3.20, sugiere que la reducción de este óxido se encuentra catalizado por la formación de Ru metálico, facilitando la adsorción del H_2 sobre su superficie, aumentando la cantidad de H atómico disponible y finalmente favoreciendo la reducción del RuO_2 [86].

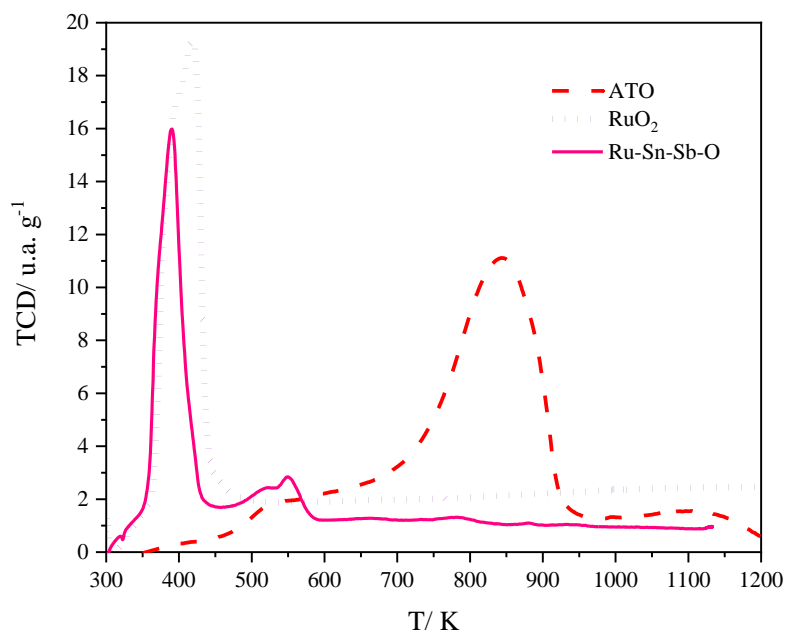


Figura 3.20. Perfil de reducción a temperatura programada del RuO_2 (\cdots), Ru-Sn-Sb-O (—) y ATO (— · —) a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

El patrón de reducción del catalizador Ru-Sn-Sb-O (—) en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra varios procesos de reducción. El primer proceso debido a la reducción del RuO_2 comienza a 350 K con un máximo en 380 K, al igual que en catalizador no soportado el aumento rápido en el consumo de hidrógeno una vez iniciado este proceso, sugiere un proceso autocatalítico debido al Ru^0 previamente reducido. Una segunda señal de reducción aparece inmediatamente después del primero, el cual tiene un máximo en los 550

K, esa segunda señal podría aparecer debido a un efecto inhibitor del proceso de reducción, atribuido a la presencia del agua formada en la etapa de reducción previa[86]. La última señal de reducción apenas apreciable aparece a los 790 K, el cual se encuentra relacionado con la presencia de SnO₂, como ha sido discutido previamente. El tamaño de este pico de reducción es un indicativo del bajo porcentaje másico que presenta el SnO₂ en el catalizador Ru-Sn-Sb-O, esto quedó confirmado con cada una de las técnicas de análisis que se discutieron previamente.

La reducción a temperatura programada del Ru-Ir-Sn-Sb-O se realizó de la misma forma que para los demás catalizadores, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ con un flujo de gas reductor (H₂/Ar 10 % wt) de 30 mL min⁻¹. El perfil de reducción de este catalizador se muestra en la Figura 3.21. El primer pico de reducción se observa a 350 K, como ha sido discutido previamente, este proceso se encuentra asociado con la reducción del RuO₂ a Ru⁰, este proceso crea sitios donde el H₂ puede adsorberse, favoreciendo la reducción de las demás especies oxidadas, tales como el IrO₂. El inicio de la reducción del óxido de Ir(IV) comienza a una temperatura de 430 K, inmediatamente después de que sucede la reducción del RuO₂. Dicho proceso es una señal achatada, esto podría asociarse con la reducción consecutiva del óxido de iridio amorfo y el óxido de iridio con estructura tipo rutilo ya que, en este material no se descarta la presencia de ambas especies, de óxido. La menor intensidad de la señal de reducción del IrO₂ comparada con la señal de reducción del RuO₂, confirma un menor porcentaje atómico de este metal. La reducción del ATO (---) inicia a una temperatura de 710 K con un máximo en 850 K, el tamaño del perfil de reducción indica un bajo porcentaje atómico de este componente. Esto es consistente con lo previamente observado en XRD y análisis EDS acoplado a TEM, donde el metal mayoritario es el Ru.

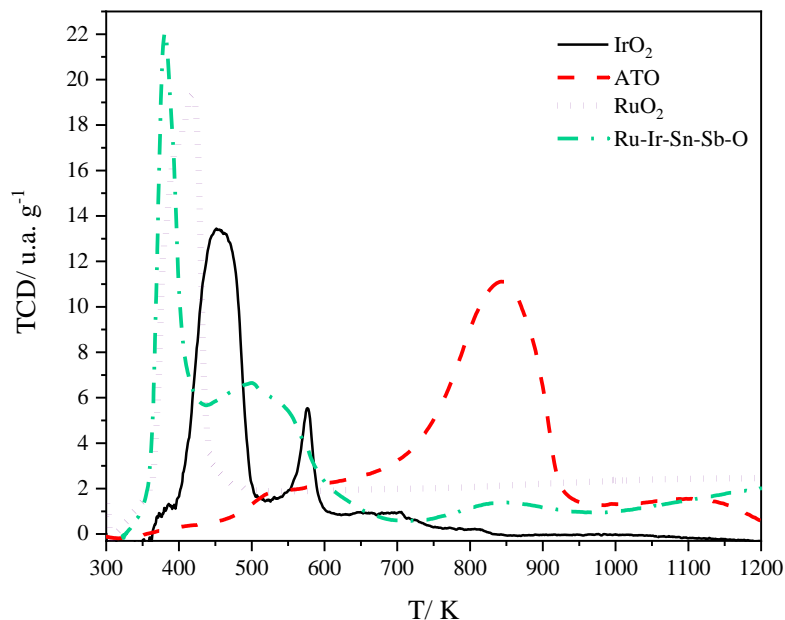


Figura 3.21. Perfil de reducción a temperatura programada del RuO₂ (· · ·), IrO₂ (—), ATO (— · —) y Ru-Sn-Sb-O (- · ·) a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

3.3.5 Conductividad eléctrica de polvos catalíticos.

La conductividad eléctrica en polvos se realizó mediante la técnica de cuatro puntas. Para ello la muestra a analizar fue colocada en un dispositivo cilindro-pistón, y posteriormente fue comprimido gradualmente. Se asumió que el diámetro del cilindro formado por el polvo se mantiene como constante, el espesor de compactación (l) fue determinada de manera gráfica, empleando para ello un cilindro transparente y con marcas de graduación milimétrica en la superficie, en cada presión de compactación fue tomada una fotografía para la determinación del espesor de la muestra. Fueron realizadas tres repeticiones para cada muestra. El ATO es un material semiconductor, para los cuales las conductividades eléctricas se encuentran en un rango de 10^{-3} - 10^4 S cm⁻¹[87], como ya se había mencionado con anterioridad, una de las características deseables de los soportes catalíticos es elevada conductividad eléctrica, para facilitar el transporte de electrones en los electrodos, donde se llevarán a cabo las reacciones electroquímicas, especialmente en el lado anódico.

En la Figura 3.22 se muestra el gráfico de la dependencia de la conductividad (σ) eléctrica del polvo con respecto a la presión de compactación, así como la variación del espesor (l) de

análisis con respecto a la presión de compactación en el ATO, ahí se muestra que el espesor de la muestra va disminuyendo de manera gradual conforme se aplica la presión donde, el espesor inicial de análisis es cercano a los 2 mm, a partir de una presión de compactación de 12 psi, se llega a un espesor constante, cercano a 1.1 mm. Conforme es alcanzado el espesor constante de compactación, también se alcanza una meseta en la conductividad eléctrica del ATO. El cual es cercano a los 11 Sm^{-1} , la conductividad en el ATO sintetizado por descomposición térmica se encuentra en el mismo orden de magnitud que la reportada para el ATO (29.5 Sm^{-1}) y el cual es superior que para el SnO_2 (0.17 Sm^{-1})[87] valores obtenidos a partir de la técnica de 4 puntas con altas presiones de compactación.

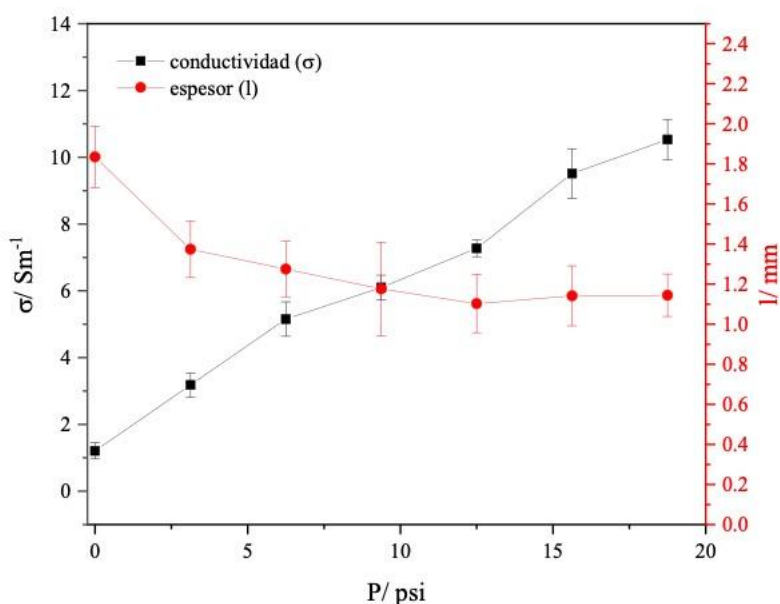


Figura 3.22. Variación de la conductividad eléctrica (■) y del espesor del cilindro (●) con respecto al aumento de la presión de compactación en el ATO.

La conductividad eléctrica en el óxido de estaño que es dopado con antimonio aumenta con respecto a la conductividad eléctrica del SnO_2 , debido a la presencia del elemento dopante, en este sentido, el elemento dopante puede existir en dos estados de oxidación Sb^{5+} y Sb^{3+} , formando para con cada uno una solución con diferentes parámetros de red y distorsión. Cabe resaltar que se espera que el antimonio afecte a la red del óxido de estaño como un dopaje sustitucional en el que, si la especie dopante fuera el Sb^{5+} en el lugar de un Sn^{4+} , existe un electrón adicional que podría ser introducido en la banda de conducción; por otro lado, si la

especie dopante fuera un Sb^{3+} en el sitio de un Sn^{4+} , entonces se produciría un sitio vacante (hueco, h^+), el cual puede reducir a un electrón. De acuerdo a los resultados observado en TPR, el soporte sintetizado por descomposición térmica corresponde a una mezcla de óxidos, en el cual existe la presencia de Sb^{5+} no obstante, el tipo de especie dopante, así como el porcentaje atómico no puede ser determinado con esta técnica.

La conductividad eléctrica de los catalizadores IrO_2 e Ir-Sn-Sb-O se determinó de la misma forma que para el soporte catalítico ATO. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 3.23. El espesor de la muestra compactada llega a un valor constante para ambos materiales a una presión de compactación cercano a los 12 psi, presión similar a la que se alcanza la meseta en la conductividad. En dicha meseta la conductividad del IrO_2 es cercana a los $4600 \pm 125 \text{ Sm}^{-1}$, mientras que para el catalizador Ir-Sn-Sb-O , la conductividad es cercana a $620 \pm 80 \text{ Sm}^{-1}$. Es evidente que el catalizador puro es más conductor que el catalizador/soporte sintetizado en una sola etapa, la reducción en la conductividad para la mezcla puede ser asociada a la presencia del ATO el cual, como ya se mencionó es un material semiconductor.

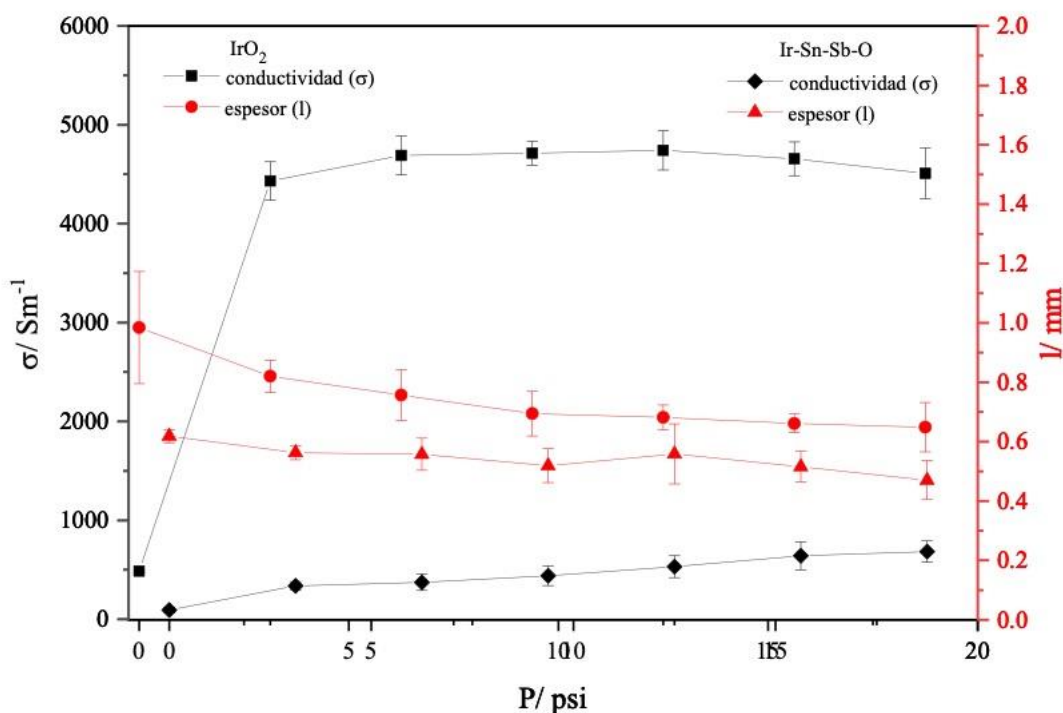


Figura 3.23. Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de compactación (●) en el IrO_2 ; cambio de la conductividad eléctrica (▲) y espesor de compactación (◆) en el Ir-Sn-Sb-O .

El análisis de conductividad eléctrica de los catalizadores RuO_2 y Ru-Sn-Sb-O se muestran en Figura 3.24 El espesor de la muestra compactada llega a un valor constante a una presión de compactación cercano a los 15 psi en el catalizador RuO_2 , mientras que en el catalizador Ru-Sn-Sb-O se alcanza antes, a una presión de compactación de 6 psi. La conductividad eléctrica del RuO_2 se mantiene constante a partir de una presión de compactación de 6 psi, y tiene un valor de $8850 \pm 250 \text{ Sm}^{-1}$, es evidente que la conductividad eléctrica de este óxido es superior que a la de otros óxidos.

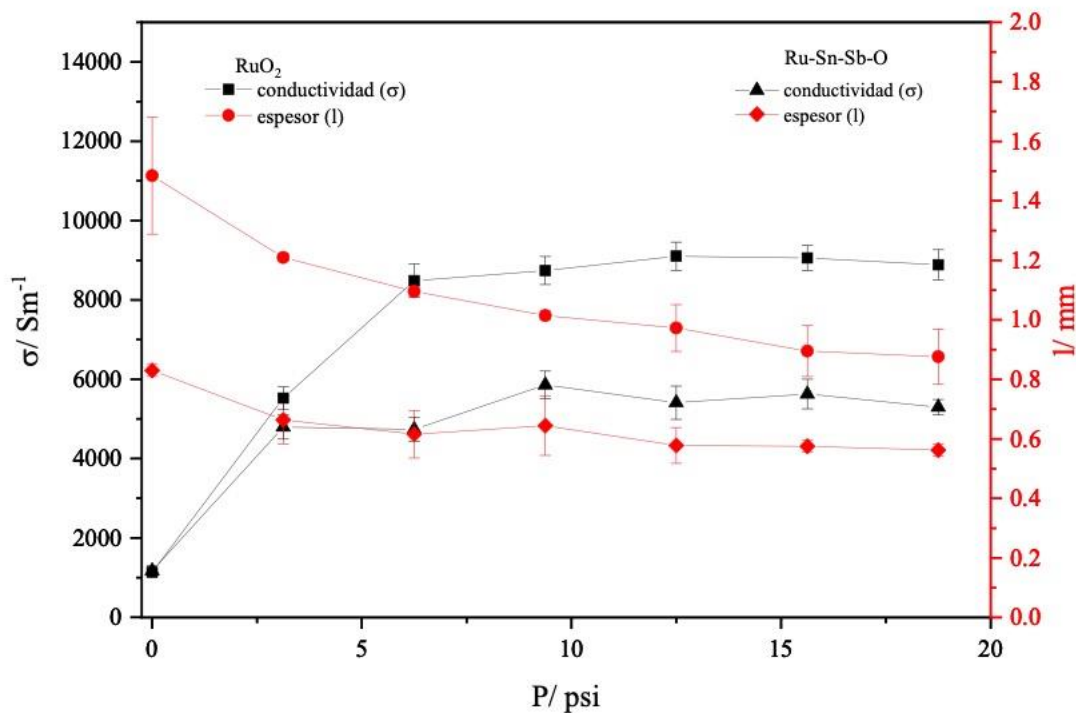


Figura 3.24. Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de compactación (●) en el RuO_2 ; cambio de la conductividad eléctrica (▲) y espesor de compactación (◆) en el Ru-Sn-Sb-O .

Se ha reportado que la conductividad del RuO_2 puro se encuentra en un orden de magnitud de 10^5 Scm^{-1} a temperatura ambiente, dicho fenómeno está asociado a que en dicho óxido existe la presencia de $4e^-$ deslocalizados en la banda de conducción pertenecientes al nivel 4d del rutenio [88]. La conductividad eléctrica del Ru-Sn-Sn-O se ve afectada de la misma forma que en el Ir-Sn-Sb-O , con una disminución en la conductividad con la adición del los

metales estaño y antimonio, con la diferencia que la conductividad se mantiene en un valor de $5550 \pm 250 \text{ Sm}^{-1}$, el cual aún lo mantiene como un material conductor.

El óxido de rutenio es conocido por ser el catalizador con mayor actividad electroactiva en medio ácido para la OER, no obstante, este tiende a disolverse en las condiciones ácidas de operación de los electrolizadores de agua. Por otro lado, el óxido de iridio es también electroactivo (aunque en menor medida) para dicha reacción, no obstante, este catalizador se ha demostrado ser más estable a las condiciones de operación de estos dispositivos en medio ácido. Por este, se estudió el efecto de la proporción entre el Ru:Ir, para ello se realizó la variación 3:1 y 1:3 entre ambos metales, el cual es uno de los pasos previos a la proposición del catalizador multimetálico cuaternario.

La conductividad eléctrica del Ru-Ir-Sn-Sb-O se muestran en Figura 3.25. El espesor de la muestra compactada llega a un valor constante a una presión de compactación cercano a los 12 psi, el valor de la conductividad eléctrica en este material no llega a una meseta, comparado con los otros electrocatalizadores, sin embargo se observa una disminución en el cambio de la conductividad con respecto a la presión, no obstante, el material mantiene su conductividad cercana a $8000 \pm 100 \text{ Sm}^{-1}$, la cual aún es superior que en los catalizadores basados en IrO_2 , por lo tanto, la conductividad tiene un efecto similar al que se observó en el catalizador Ru-Sn-Sb-O, de esta manera, la conductividad eléctrica de estos catalizadores está directamente relacionada con el contenido de RuO_2 .

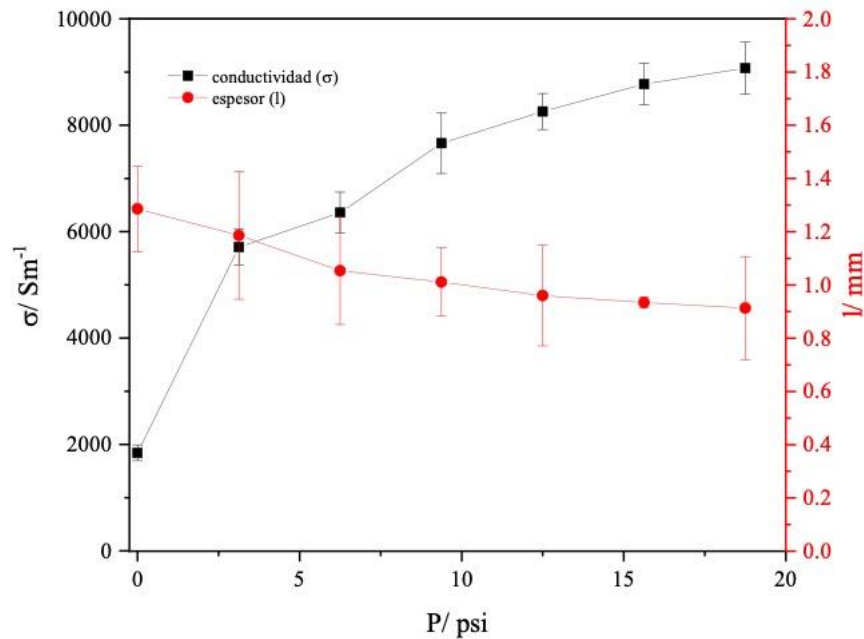


Figura 3.25 Variación de la conductividad eléctrica (■) y espesor de la muestra (●) con respecto de la presión del catalizador Ru-Ir-Sb-Sb-O.

Los análisis de conductividad eléctrica proponen a estos catalizadores como materiales conductores, una característica deseada en los materiales para la construcción de electrodos en dispositivos electroquímicos. El ATO tuvo la menor conductividad $\sigma=12 \text{ Sm}^{-1}$, lo cual lo propone como un material semiconductor. El RuO_2 y el IrO_2 mostraron tener conductividad tipo metálica con 9000 Sm^{-1} y 4500 Sm^{-1} respectivamente. En los óxidos mixtos fue posible observar una fuerte dependencia del valor de la conductividad en función de la concentración de ATO en el óxido mixto, así pues la conductividad eléctrica del Ir-Sn-Sb-O decayó hasta 750 Sm^{-1} , esto explicado a que es el óxido mixto con mayor contenido de $\text{SnO}_2\text{-Sb}$, mientras que la del Ru-Sn-Sb-O fue de 4500 Sm^{-1} y de 9000 Sm^{-1} , cuyo contenido de óxido de estaño fue menor. Basado en esto, se esperaría que las densidades de corriente a un potencial determinado, fuera superior en los materiales más conductores sin embargo, la densidad de corriente también depende de otros factores como: actividad catalítica, área superficial específica, carga catalítica en el electrodo. La Tabla 3.8 muestra los valores de las conductividades eléctricas del ATO, RuO_2 , IrO_2 , Ir-Sn-Sb-O, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O a la presión de compactación de 19 psi.

Tabla 3.8. Conductividad eléctrica (Sm^{-1}) a una presión de compactación de 19 psi.

Material	ATO	IrO_2	RuO_2	Ir-Sn-Sb-O	Ru-Sn-Sb-O	Ru-Ir-Sn-Sb-O
σ/Sm^{-1}	11	4600	8850	620	5550	8000

3.3.6 Conclusiones

Mediante la síntesis de descomposición térmica simple fue posible la obtención de electrocatalizadores, tanto simples como multimetálicos de Ru, Ir, Sn y Sb. Los catalizadores mostraron tener morfología globular, policristalino y ser de tamaño nanométrico. Todo esto fue comprobado con diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica.

En la síntesis de los catalizadores IrO_2 e Ir-Sn-Sb-O se favoreció la formación de múltiples fases del Ir, presentando desde especies metálicas, IrO_2 con estructuras cristalinas y óxido de iridio amorfo. La presencia de las especies metálicas de iridio funcionan como sitios electrodonadores, donde además se favorece la conducción electrónica, lo cual es una de las características deseables en catalizadores para dispositivos electroquímicos. Además la formación de óxido de iridio amorfo también favorece la presencia de sitios electrofílicos sobre la superficie del metal, los cuales se vuelven susceptibles al ataque nucleofílico por parte del H_2O .

Como se observó mediante HR-TEM, el IrO_2 nanoparticulado se encuentra depositado sobre la superficie de partículas de mayor tamaño de ATO, lo cual podría favorecer el contacto entre el catalizador y el soporte, disminuyendo el sobrepotencial para la OER y aumentando la estabilidad de los catalizadores. El análisis de TPR mostró que el ATO es más estable térmicamente, mediante esta técnica también fue posible observar la presencia de Sb_2O_5 , el cual se reduce a temperaturas cercanas a los 1000 K. Las temperaturas elevadas de reducción son un indicio de la fuerza de enlace y estabilidad de la matriz que constituyen estos óxidos. Los sitios proporcionados por el óxido de antimonio (V) funcionan como sitios electrodonadores, ya que se adicionan electrones en la banda de conducción en la estructura del SnO_2 , la presencia de estas especies permite el desplazamiento de protones sobre la superficie del electrodo, lo que puede evitar la formación de compuestos solubles del óxido de iridio, aumentando la estabilidad del catalizador Ir-Sn-Sb-O.

Los electrocatalizadores RuO_2 , Ru-Sn-Sb-O presentaron también estructuras policristalinas, mayoritariamente las orientaciones (110) y (100), en estas orientaciones han mostrado se las

más electroactivas para la OER, como se observó mediante XRD. La adsorción disociativa de la molécula del agua se propuso en la Figura 3.1.

En los catalizadores RuO_2 y Ru-Sn-Sb-O no se observó la formación de Ru^0 , no obstante las orientaciones cristalográficas mencionadas tienen la capacidad para adsorber hidrógeno. Debido a las propiedades mencionadas, se esperaría que el catalizador ideal para la OER sea el óxido mixto Ru-Ir-Sn-Sb-O ya que se tendrían efectos sinérgicos entre las diferentes especies, el cual tendría la actividad del RuO_2 , la estabilidad y aumento en la catálisis para la OER del IrO_2 , Ir_x e Ir^0 , así como la estabilidad del ATO.

Para observar el efecto de estos materiales sobre la catálisis de la OER se realizó la caracterización electroquímica de estos materiales mediante diferentes técnicas, tales como voltamperometría Cíclica, Voltamperometría Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los resultados de la caracterización electroquímica se muestran en el Capítulo 4.

Capítulo 4 : Caracterización Electroquímica y análisis Cinético de los electrocatalizadores RuO₂, IrO₂, Ru-Sn-Sb-O, Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O durante la OER.

4.1 Introducción

La electroquímica ha sido una de las ciencias más importantes en el desarrollo de dispositivos para el almacenamiento y conversión de energía eléctrica, por ejemplo el desarrollo de las baterías y las celdas de combustible. Como se ha venido mencionando, el estudio de las reacciones electroquímicas así como la energía que consumen (celda electrolítica) o producen (celda galvánica) es uno de los tópicos más importantes en el desarrollo de dispositivos más eficientes donde se maximice el aprovechamiento de la energía en las celdas de combustible, electrolizadores de agua y baterías.

Existen distintas técnicas con las cuales es posible el análisis de los electrocatalizadores, por ejemplo, la voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés *Cyclic Voltammetry*) permite el estudio de las superficies, donde, a determinado potencial, referenciado al electrodo normal de hidrógeno, permite la determinación de los estados transitorios superficiales de los electrodos. Mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés *Linear Sweep Voltammetry*) y el análisis de los gráficos de Tafel se permite obtener la evaluación de los parámetros cinéticos que se ven involucrados en las reacciones electroquímicas, principalmente son de interés en un estado cuasiestacionario. Por otro lado, se puede realizar el estudio de la dependencia de la cinética de la reacción con respecto a la temperatura, y así la evaluación de la energía de activación aparente de la reacción. El análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) permite el análisis de la interacción entre el electrolito y el soporte durante la OER. El estudio de estos parámetros permitirá observar la influencia de las especies presentes, las cuales fueron analizadas en el capítulo anterior durante la OER.

4.2 Metodología

Esta sección describe cómo se realizó el montaje experimental para el análisis en media celda de los electrocatalizadores, desde la preparación y de las tintas catalíticas (muestras a analizar), los electrodos, el electrolito soporte utilizado, así como las condiciones en las que fueron realizadas cada una de las técnicas de análisis electroquímico.

4.2.1 Preparación de las tintas catalíticas

Se prepararon tintas catalíticas a partir de los catalizadores sintetizados y previamente descritos. Se tomó una masa de 2 mg de cada catalizador/soporte obtenidos, los cuales fueron combinados con 6 μL de Nafión[®] (5 wt%, Aldrich) y 14 μL de etanol grado espectroscópico. Esta mezcla fue colocada en un baño ultrasónico por un periodo de 1 hora, con el fin de obtener una dispersión lo más homogénea posible de las nanopartículas en la suspensión.

4.2.2 Preparación de electrodos para análisis en media celda

Como sustrato para el análisis del comportamiento electroquímico en media celda fue utilizado un electrodo de papel poroso de carbón (Toray 030), con un área geométrica expuesta de 0.2 cm^2 . Estos electrodos fueron previamente tratados para remover el teflón presente en el papel carbón. Una alícuota de 1.5 μL fue colocada en la superficie expuesta del electrodo de carbón, posterior a esto se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente con un tiempo mínimo de una hora. La corriente obtenida en los experimentos electroquímicos fue normalizada a la masa aparente del metal activo en cada catalizador.

4.2.3 Montaje típico de celda electroquímica de tres electrodos

Todos los experimentos de caracterización electroquímica se realizaron con un potencióstato/galvanostato (EG&G, PAR Versastat 3), empleando una celda típica de tres electrodos. Como celda electroquímica se empleó un recipiente de vidrio, como electrolito soporte fue utilizado H_2SO_4 0.5 M saturada con N_2 , como electrodo de trabajo se emplearon los electrodos de papel Toray (descritos en la sección anterior), como electrodo de referencia se utilizó $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat. (0.64 V vs NHE) y una malla de platino como contra electrodo.

4.2.4 Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV) se realizó con la finalidad de obtener el perfil electroquímico de los materiales sintetizados por descomposición térmica, empleando una ventana de potencial desde 0 V a 1.5 V vs NHE a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹.

La capacitancia de la doble capa fue evaluada para el papel Toray y para los catalizadores sobre la superficie del papel Toray mediante voltamperometría cíclica. La evaluación se realizó en la región no Faradaica, la cual fue cercana a una ventana de potencial de 0.84 V a 1.04 V vs NHE, a velocidades de barrido: 10 mVs⁻¹, 25 mVs⁻¹, 50 mVs⁻¹ y 100 mVs⁻¹.

4.2.5 Voltamperometría de Barrido Lineal (LSV)

Para evaluar la cinética de la OER en el catalizador se empleó voltamperometría de barrido lineal a una velocidad de barrido de 3 mVs⁻¹ en dirección anódica desde 1 V a 1.80 V vs NHE. Se construyeron los gráficos de Tafel después de la corrección por caída óhmica en LSV a bajos sobrepotenciales (10 a 25 mV). Una vez obtenidos estos gráficos, fue posible determinar algunos parámetros cinéticos, como la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la corriente de intercambio (j_0).

4.2.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Se realizó espectroscopia de impedancia electroquímica en modo potencioestático a diferentes potenciales, 1.34 V, 1.39 V, 1.44 V y 1.49 V vs NHE, con una amplitud de corriente alterna de 3.5 mV en un rango de frecuencia de 100 kHz a 100 mHz. Los espectros de impedancia fueron simulados con el uso de un circuito equivalente, para la obtención de algunos parámetros cinéticos tales como la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), la capacitancia de la doble capa (CPE_{dl}), la resistencia de intermediarios adsorbidos (R_a) así como la capacitancia debida a la adsorción de las especies intermediarias (CPE_a) y la resistencia a la solución, de acuerdo al análisis propuesto por Lu et. al [89].

4.2.8 Cronoamperometría.

Finalmente, la estabilidad del material fue analizada mediante cronoamperometría (CA), a un potencial de 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h. Por esta técnica fue evaluada la estabilidad de los catalizadores IrO₂, Ir-Sn-Sb-O, RuO₂, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O. El análisis de estabilidad de estos materiales se realizó en electrodos de papel Toray, tal como

se describió en el apartado 4.2.2. La corriente obtenida para estos electrodos fue normalizada a la masa de metal activo en cada catalizador.

4.2.8 Evaluación de la dependencia de la Reacción de Evolución de Oxígeno con la temperatura.

La dependencia de la cinética de la reacción de evolución de oxígeno con respecto a la temperatura, de los catalizadores IrO₂, RuO₂, Ir-Sn-Sb-O, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O en media fue evaluada mediante voltamperometría de barrido lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica, a diferentes temperaturas (T= 283, 293, 303 y 313 K). La temperatura de la celda electroquímica fue controlada mediante un baño térmico, Julabo. Las condiciones para la voltamperometrías de barrido lineal son las mismas que se describieron con anterioridad y de EIS son las mismas que las que se describieron con anterioridad.

4.3 Comportamiento electroquímico del RuO₂ e IrO₂.

El Iridio es un metal de transición perteneciente al grupo del platino, los cuales se ha demostrado que tienen actividad electrocatalítica para múltiples reacciones, entre ellas la OER. En medio ácido se ha encontrado que es el más electroactivo de su grupo. Como se ha venido mencionando en los capítulos anteriores, el IrO₂ es uno de los óxidos más electroactivos para la OER, teóricamente, su actividad ha sido superada por el RuO₂ y por el RhO₂. De manera práctica, se ha demostrado que la influencia de múltiples factores, como algunos dopajes, dislocaciones e imperfecciones superficiales de los materiales pueden favorecer a la OER. Es sabido que el IrO₂ tiene conductividad tipo metálica favorece su electroactividad para dicha reacción, además presenta estabilidad en condiciones en potenciales anódicos y en condiciones ácidas, esta última es una de sus principales ventajas con respecto al RuO₂, algunas de estas propiedades físicas fueron observadas para los óxidos mixtos de Ir, lo cual se discutió en el Capítulo 3. La preparación de los electrodos es uno de los principales factores que influyen en la estabilidad de los materiales, se ha encontrado que los óxidos de iridio tratados térmicamente favorece la estabilidad de estos catalizadores en medio ácido. Otra cosa que hay que señalar específicamente para el IrO₂ es que las especies amorfas de este catalizador son más electroactivas para la OER en medio ácido, no obstante son menos estables que las especies cristalinas.

Se han sugerido múltiples mecanismos para el proceso de almacenamiento de carga en las películas de óxido de iridio. Uno de los mecanismos propuestos se muestra en la Figura 4.1. En esta propuesta se sugiere un cambio de estado de oxidación de la especie $\text{Ir}(\text{OH})_3$, el cual pasa de Ir(III) a Ir(IV) a un potencial cercano a los 0.94 V vs NHE. Así mismo, en dicho mecanismo se propone la formación de especies inestables de IrO_3 , el cual es un precursor para el proceso de disolución de las especies de iridio, por otro lado, esta especie también se sugiere como la precursora de la OER. El mecanismo mostrado en la Figura 4.1, tiene coincidencia de algunos pasos con el del óxido electroquímico, el cual fue analizado en el Capítulo 1.

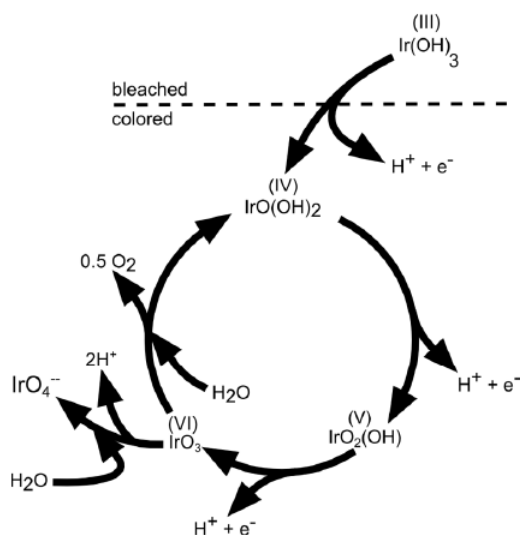


Figura 4.1. Mecanismo de reacción de la OER sobre la superficie de IrO_2 [25].

La determinación de los estados de oxidación de los catalizadores se pueden analizar mediante voltamperometría cíclica. Así también en función de los diferentes parámetros cinéticos se puede realizar una estimación del mecanismo de reacción que sigue sobre la superficie de los catalizadores de interés.

La electroactividad para la OER en medio ácido decrece de tal forma que $\text{RuO}_2 > \text{RhO}_2 > \text{IrO}_2 > \text{PtO}_2$ de acuerdo a múltiples estudios, considerando superficies ideales. De manera experimental, se ha observado que el RuO_2 bajo condiciones similares a los otros electrocatalizadores exhibe un menor sobrepotencial para la OER. Dependiendo de las condiciones, los catalizadores se pueden ver más o menos favorecidos para facilitar la

reacción de interés. Al igual que el óxido de iridio, el óxido de rutenio tiene determinadas características que favorecen la electrocatalisis para la OER en medio ácido, una de ellas es su conductividad eléctrica tipo metálica. El mecanismo de reacción para la OER sobre la superficie de los electrocatalizadores de Ru ha sido ampliamente estudiado, la mayoría demuestra que la cinética de la reacción sigue la ruta de reacción del óxido electroquímico. La Figura 4.2 muestra un esquema de reacción que se sugiere que suceda sobre la superficie del óxido de rutenio.

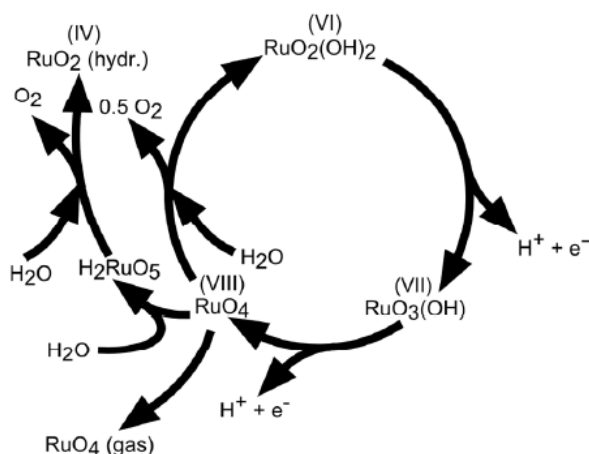


Figura 4.2. Esquema de almacenamiento de carga y del mecanismo de reacción de la OER sobre la superficie de RuO₂ hidratado[25].

El mecanismo propuesto parte de la formación de RuO₂ hidratado en condiciones ácidas, dando lugar a la formación de la especie RuO₂(OH)₂, además se asume, que al igual que en el mecanismo del óxido de iridio, la especie previa a la OER se trata de un metal con estado de oxidación (VI), lo cual suele suceder en estos óxidos de metales nobles tratados térmicamente. La gran diferencia entre el IrO₂ y el RuO₂, donde se ve comprometida la estabilidad de este último reside en la formación de especies de rutenio con estados de oxidación (VIII), el cual se obtiene a partir de dos etapas de desprotonación del RuO₂(OH)₂, para dar lugar a la especie RuO₄ (VIII). Hay dos opciones para lo que puede suceder con esta última especie, la primera es que se disocie y de paso a la evolución de oxígeno, para nuevamente formar RuO₂(OH)₂ (VI) y completar el ciclo de evolución, o la segunda opción es que se disuelva como RuO₄. La estabilidad de este material está directamente relacionado

con la disolución de ciertas especies, estas son difíciles de redepositar una vez que se ha disuelto. El potencial de disolución del RuO_4 coincide con el potencial de la OER.

4.4.1 Voltamperometría Cíclica

La caracterización electroquímica de los catalizadores IrO_2 e Ir-Sn-Sb-O se realizó en media celda mediante voltamperometría cíclica en media celda se realizaron empleando como electrolito soporte H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , empleando con electrodo de referencia un electrodo de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ sat. (0.640 V vs NHE), a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} a una ventana de potencial de 0 a 1.5 V vs NHE.

En la Figura 4.3, se muestran los voltamperogramas cíclicos del Ir-Sn-Sb-O (....) y su comparación con el IrO_2 (-.-.-). Hay diferentes especies de Ir que participan en la reacción de evolución de oxígeno, partiendo de la formación del Ir(OH)_3 , cuya transición de Ir(III) a Ir(IV) en medio ácido analizada mediante voltamperometría cíclica, aparece en forma de una onda a un potencial cercano a 0.9 V vs NHE. En la Figura 4.3, la transición de estas especies de Ir aparece para el Ir-Sn-Sb-O , mas no aparece en el IrO_2 sintetizado por descomposición térmica. Por otro lado la transición de especies de Ir(IV) a Ir(V) a potenciales cercanos a 1.1 V vs NHE, proceso que se observa en ambos catalizadores. Se esperaría que también fuera posible observar la transición de las especies Ir(V) a Ir(VI) a 1.35 V, donde esta última especie es considerada como la precursora para que suceda la OER, no obstante dado que la transición de dichas especies se ve opacada por la evolución de oxígeno. El proceso de adsorción de hidrógeno sucede 0.25 V vs NHE solo en el catalizador Ir-Sn-Sb-O , proceso que no sucede en el IrO_2 . Este último proceso da evidencia de sitios electrodonadores, los cuales podrían favorecer la OER al facilitar el desplazamiento de los iones hidronio, o bien a la adsorción disociativa de la molécula del agua. Otro factor que podría estar favoreciendo a la esta reacción es la presencia de especies metálicas, que de acuerdo con XRD la concentración de Ir^0 era mayor en el catalizador Ir-Sn-Sb-O que en el IrO_2 , otra ventaja del óxido mixto es la interacción que tiene el IrO_2 con el ATO, que podrían favorecer menores estados de oxidación del Ir, donde un menor estado de oxidación de este metal está directamente relacionado con su estabilidad[64].

El potencial de inicio para la OER (E_{OER}) es menor en el catalizador Ir-Sn-Sb-O (~1.40 V vs NHE) que en el catalizador IrO_2 (~1.43 V vs NHE), lo cual es el primer indicio de que

en catalizador mixto tiene menores pérdidas por activación que el catalizador simple, esto podría deberse a efectos sinérgicos entre el IrO_2 , el Ir^0 y el ATO en el catalizador mixto.

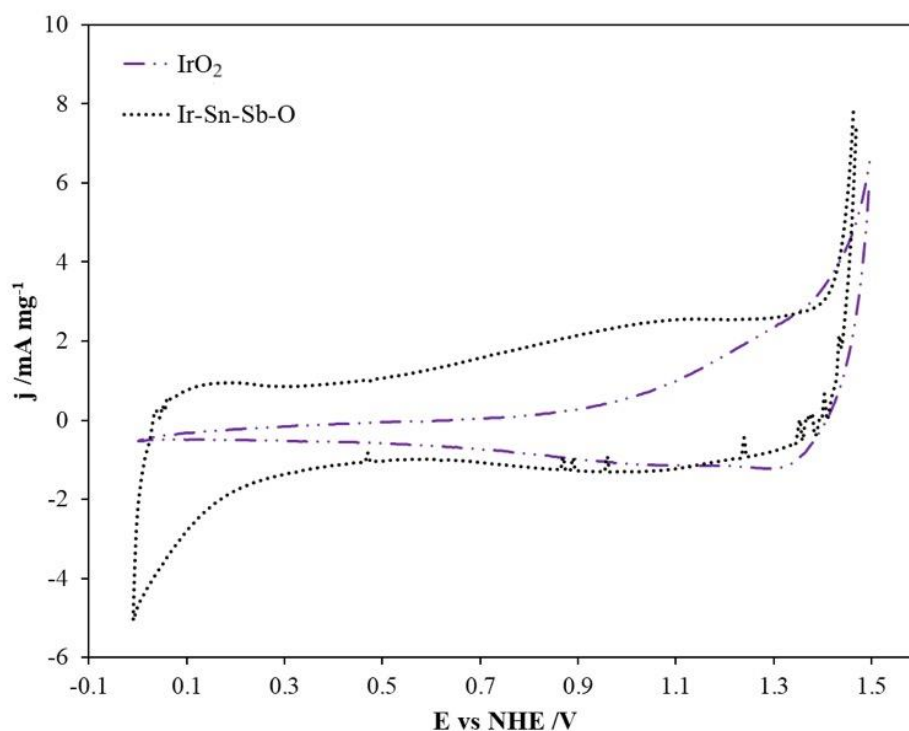


Figura 4.3. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores IrO_2 (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (···), en H_2SO_4 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s^{-1} .

Dado a lo que se ha mencionado con anterioridad, el estudio de las especies intermediarias para la OER es de gran importancia cuando se trata de prolongar el tiempo de vida de los catalizadores, mediante procesos de bloqueo que favorezcan la evolución de oxígeno y eviten la evolución del RuO_4 .

En la Figura 4.4, los catalizadores RuO_2 (-•-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -) muestran los diferentes estados transitorios de oxidación para especies de Ru, para estos materiales, la adsorción de hidrógeno puede ser apreciada a un potencial cercano a los 26 mV vs NHE. Además, la transformación de Ru(III) a Ru (IV) tiene lugar en la región de potencial de 0.4 a 1.0 V, donde el máximo de los picos puede ser observado a un potencial cercano a 0.78 V vs NHE, con su respectivo pico de reducción a un potencial cercano a 0.6 V. Es posible apreciar otro pico de oxidación cercano a 1.3 V vs NHE, correspondiente a la oxidación del Ru(IV) a Ru(V). Otra especie que se podría estar formando cercano a este potencial es Ru(VI), este

último podría ser estable durante la polarización anódica. Así también, a un potencial cercano a 1.4 V podría presentarse Ru (VIII), el cual es considerada como la especie precursora para que inicie la REO. [81].

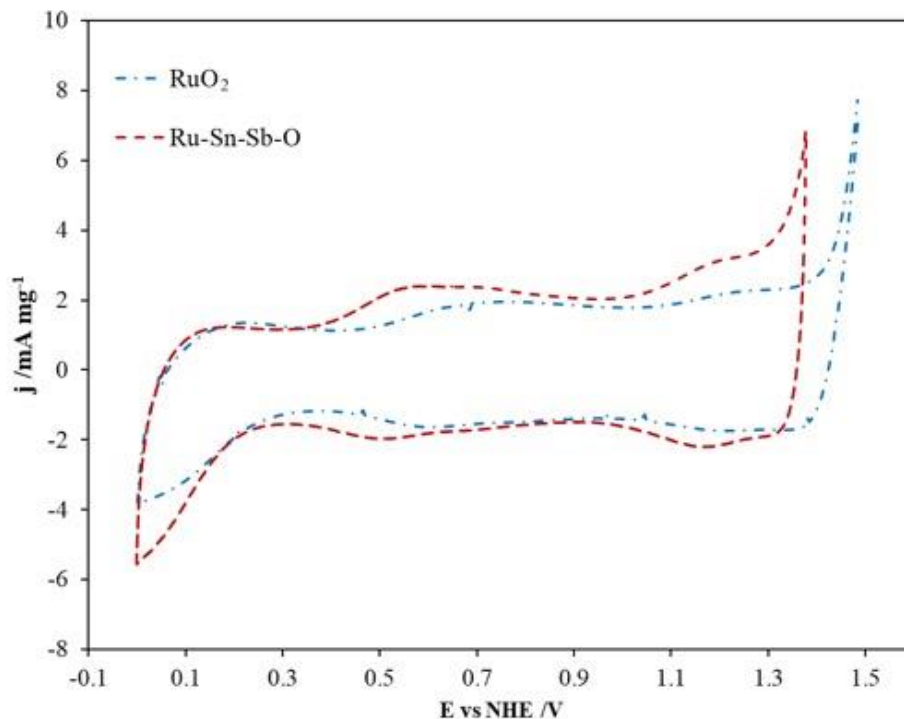


Figura 4.4. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H₂SO₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s⁻¹.

En la Figura 4.4 se observa que el RuO₂ tiene mayor sobrepotencial para la OER, cercano a 1.38 V, mientras que para el Ru-Sn-Sb-O, se observa un E_{OER} cercano a 1.35 V. O bien, esto queda más claro si se analiza la corriente a un potencial determinado, por ejemplo a 1.4 V vs NHE, el catalizador RuO₂ tiene una densidad de corriente de 2 mA mg⁻¹, mientras que en el catalizador Ru-Sn-Sb-O se observa una densidad de corriente de 4 mA mg⁻¹, donde en principio se observa una mejor catálisis para la OER sobre la superficie del catalizador mixto. El proceso de cómo sucede dicha reacción a sobrepotenciales más anódicos se analizarán mediante voltamperometría de barrido lineal.

Como se aprecia en el voltamperograma cíclico para el catalizador Ru₇₅Ir₂₅O (Figura 4.5), su forma se parece más a la del RuO₂ puro que para el IrO₂. Al igual que el catalizador puro de óxido de rutenio, muestra de manera más sutil los picos de oxidación y de reducción

de las transiciones Ru(III)/Ru(IV), en el sentido de oxidación, esta transición aparece a un potencial cercano a los 0.7 V vs NHE, mientras que en el sentido de reducción, esta señal aparece a un potencial cercano a los 0.65 V vs NHE. La señal de los picos redox para la transición Ru(IV)/Ru(V) aparece a un potencial cercano a los 1.1 V vs NHE, por último el la transición Ru(V)/Ru(VI) aparece a un potencial cercano justo antes de la OER a un potencial cercano a los 1.35 V vs NHE. Además, se puede apreciar que el potencial de inicio para la OER es menor sobre el este catalizador bimetalico que para ambos catalizadores puros, de manera que los sobrepotenciales para OER aumentan de la siguiente forma $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O} < \text{RuO}_2 < \text{IrO}_2$.

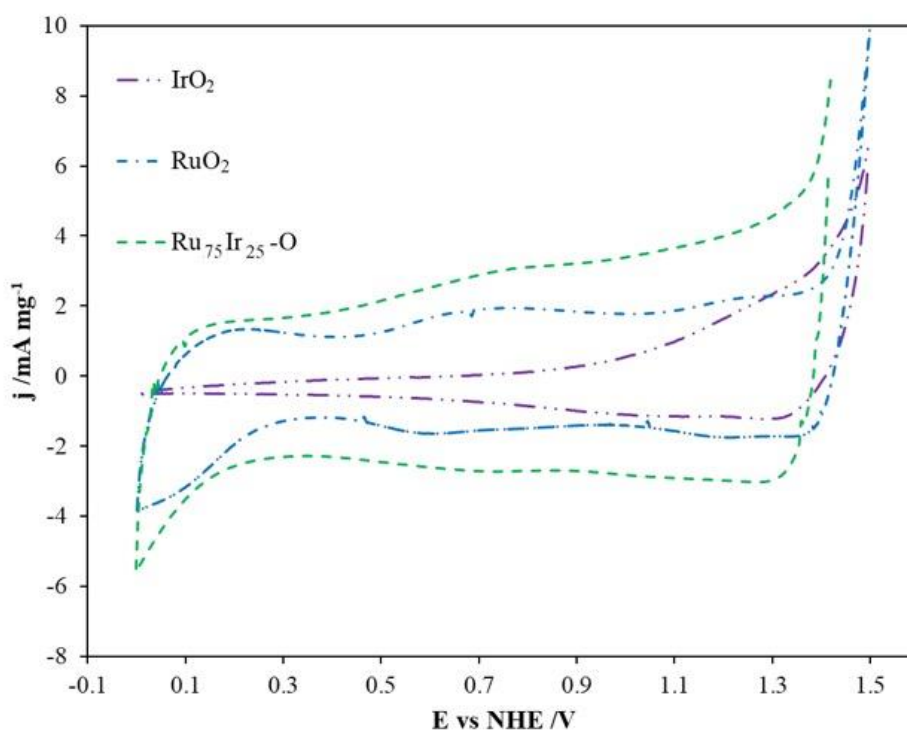


Figura 4.5. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO_2 (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H_2SO_4 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s^{-1} .

Por otro lado, el voltamperograma cíclico del catalizador $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ (**Figura 4.6**), su forma se parece más a la del IrO_2 puro que el RuO_2 , esto asegura que la proporción se mantiene mayoritariamente óxido de iridio, lo que confirma lo ya observado mediante análisis de composición EDS. Los picos de oxidación y de reducción de las especies de iridio son más

pronunciadas que en el caso del catalizador puro. Las transiciones Ir(III)/Ir(IV) se observa a un potencial de 0.95 V vs NHE, nótese que en el sentido de reducción, la transición Ir(IV)/Ir(III) se observa a un potencial similar, 0.95 V vs NHE. En este material, los picos de oxidación y reducción para las diferentes especies de rutenio son similares, de manera que la señal de los picos redox para la transición Ir(IV)/Ir(V) y en sentido contrario aparecen a un potencial de 1.2 V vs NHE, por último el la transición Ir(V)/Ir(VI) aparece a un potencial cercano justo antes de la OER a un potencial cercano a los 1.40 V vs NHE, lo cual es más fácil de apreciar en la señal de reducción. El E_{OER} es menor para el catalizador $Ru_{25}Ir_{75}$ que para el IrO_2 y el RuO_2 de manera que los sobrepotenciales para OER aumentan de la siguiente forma $Ru_{75}Ir_{25}O < Ru_{25}Ir_{75}O < RuO_2 < IrO_2$.

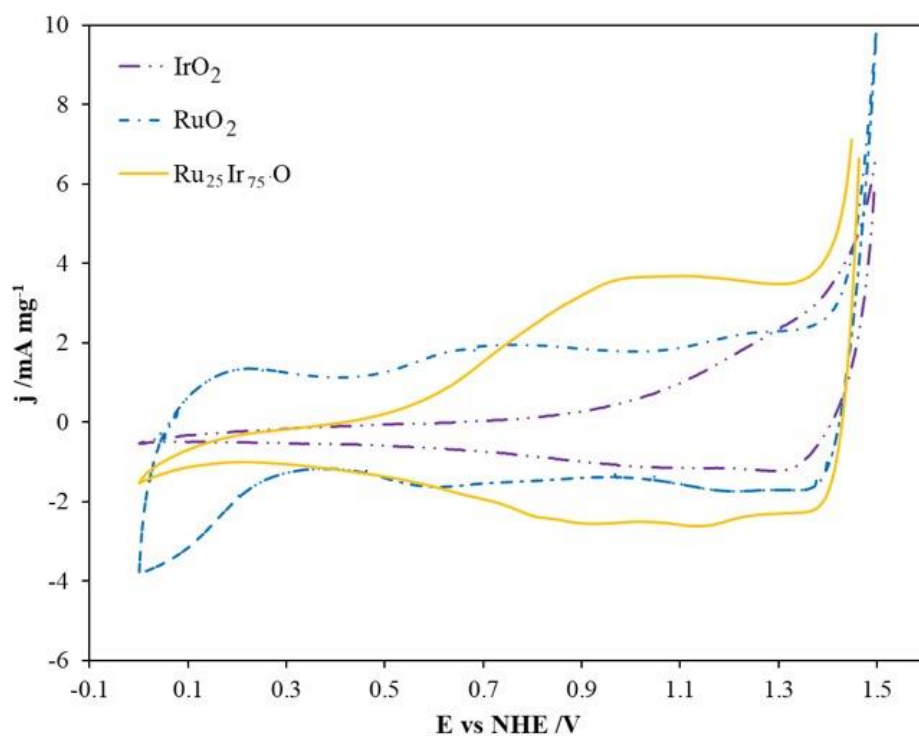


Figura 4.6. Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO_2 (- · -), $Ru-Sn-Sb-O$ (---) en H_2SO_4 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 $mV s^{-1}$.

En comparación de los voltamperogramas de los catalizadores $Ru_{75}Ir_{25}$ y $Ru_{25}Ir_{75}$, se aprecia un mayor sobrepotencial para el inicio de la OER en el catalizador con mayor contenido de Ir, lo que es consistente con lo ya mencionado, que el óxido de iridio es menos electroactivo para la OER en medio ácido. La proporción de cada uno de los catalizadores influyen de manera significativa en el E_{OER} .

En la Figura 4.7 es posible observar la CV del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O (—) y su comparación con los electrocatalizadores Ru-Sn-Sb-O (---) e Ir-Sn-Sb-O (· · ·), los cuales tienen la misma relación atómica catalizador/soporte en la etapa de síntesis. De acuerdo al análisis de EDS de este material, la proporción atómica es mayoritaria de RuO₂, no obstante, en CV no es posible observar un los estados transitorios correspondientes a IrO₂ o a RuO₂, a diferencia de lo que se venía observado en los catalizadores no soportados. Es apreciable dos ondas ligeramente pronunciadas, una en sentido anódico y otra en sentido catódico en un rango de potencial entre 0.6 a 0.8 V vs NHE, la cual posiblemente corresponde a las transiciones Ru(III)/Ru(IV). Otro par de ondas puede observarse l rango de potencial de 1.1 a 1.3 V vs NHE , los cuales podrían corresponder al par redox Ru(IV)/Ru(V), no obstante no se descarta la presencia de otras especies de rutenio, así como tampoco puede descartarse la presencia de especies de Ir, las cuales no fue posible observar mediante CV debido a la baja señal en corriente. Lo que sí es perceptible es el potencial de inicio de la OER, es cual es menor sobre para el catalizador RuO₂, seguido del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O y por último el material con mayor sobrepotencial para la OER es el Ir-Sn-Sb-O. Esto es consistente con el comportamiento que se venía observando en los otros electrocatalizadores donde, el sobrepotencial era directamente dependiente de la concentración de IrO₂ en la mezcla de óxidos.

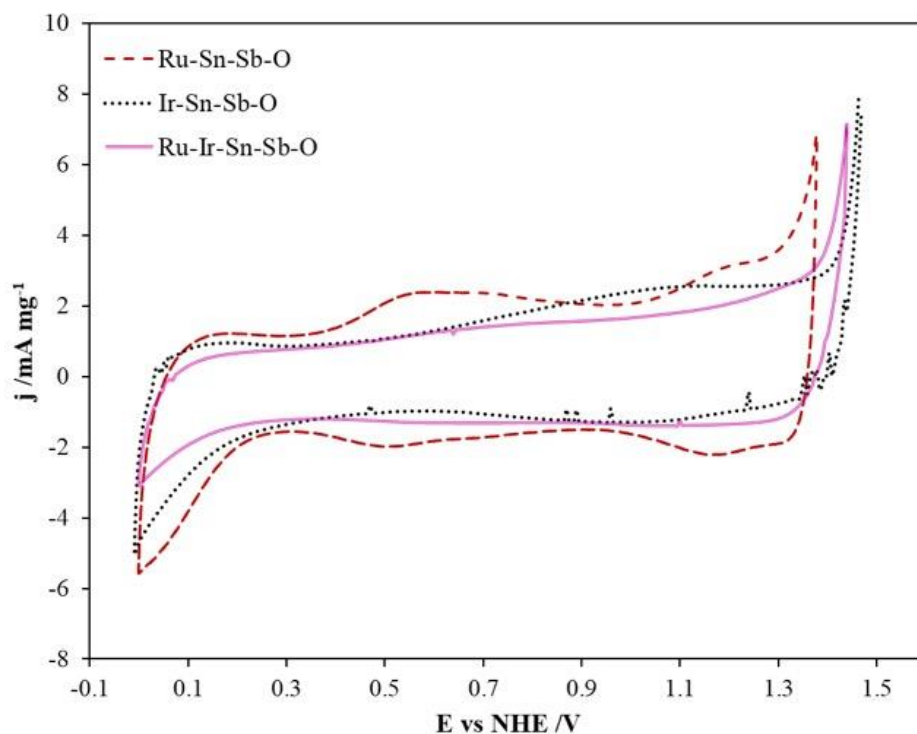


Figura 4.7 Voltamperogramas cíclicos (E vs NHE) para los catalizadores RuO₂ (- · -), Ru-Sn-Sb-O (---) en H₂SO₄ 0.5 M y 25 °C a una velocidad de 50 mV s⁻¹

La capacitancia de la doble capa fue obtenida mediante voltamperometría cíclica en la región no Faradámica (Figura 4.8) de los catalizadores IrO₂, RuO₂, Ir-sn-Sb-O, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O. En la Figura 4.8a se muestran los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido ($v = 10, 25, 50$ y 100 mVs^{-1}) del catalizador IrO₂ en la región correspondiente entre 0.30 a 0.35 V vs NHE. En la Figura 4.8b se muestran los gráficos de $j(\text{mAcm}^{-2})$ vs $v(\text{mVs}^{-1})$ a un potencial de 0.31 V vs NHE, obtenido a partir de CV. Los experimentos para la obtención de la capacitancia de la doble capa de los demás catalizadores se realizaron de la misma manera, aquí solo se muestra la Figura 4.8 como ejemplo. En la Tabla 4.1 se muestra un condensado de los valores de la capacitancia de la doble capa de los demás catalizadores, tanto en el sentido anódico como en el sentido catódico. Se puede observar que el valor de C_{dl} es similar para ambos sentidos. El catalizador con menor capacitancia es el RuO₂ con 2.16 y 1.28 mFcm^{-2} , mientras que aquellos materiales con mayor capacitancia son los catalizadores mixtos donde $\text{Ir-Sn-Sb-O} \approx \text{Ru-Sn-Sb-O} > \text{Ru-Ir-Sn-Sb-O} \approx \text{IrO}_2$, estos materiales tienen una capacitancia aproximada de 4 y 3 mFcm^{-2} respectivamente. Además esto sugiere que los electrodos fueron depositados de manera

similar, y por lo tanto pueden ser comparados entre sí. Además el área de depósito, así como la cantidad de catalizador depositada también es similar.

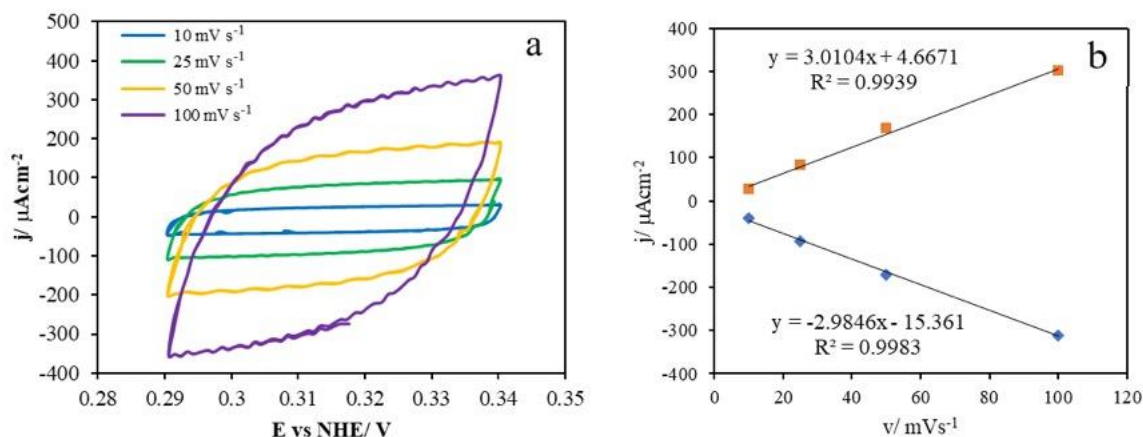


Figura 4.8. (a) Voltamperometría cíclica en la región no Faradámica de un electrodo de papel Toray con el catalizador IrO₂, a diferentes velocidades de barrido en H₂SO₄ 0.5 a 25 °C M, (b) densidad de corriente ren función de la velocidad de barrido. En la pendiente el valor de la capacitancia de la doble capa en mF.

Tabla 4.1 Capacitancia de la doble capa obtenida a partir de VC.

	IrO ₂	Ir-Sn-Sb-O	RuO ₂	Ru-Sn-Sb-O	Ru-Ir-Sn-Sb-O
C _{dl} / mF cm ⁻²	3.01	4.00	2.16	3.90	3.00
C _{dl} / mF cm ⁻²	2.98	3.27	1.28	3.39	2.44

4.4.2 Voltamperometría Lineal

Las propiedades electroactivas de los materiales mencionados anteriormente fueron evaluadas mediante voltamperometría de barrido lineal, en una celda convencional de tres electrodos, empleando como electrolito soporte H₂SO₄ 0.5 M saturado con N₂, como electrodo de referencia fue utilizado un electrodo de Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ sat. (0.640 V vs NHE), a una velocidad de barrido de 3 mVs⁻¹ a una ventana de potencial de 1.2 a 1.8 V vs NHE a 20 °C. De acuerdo a la Ecuación de Tafel, descrita en el Capítulo 1, a partir de esta técnica y a bajos sobrepotenciales es posible obtener la llamada pendiente de tafel (b), así como algunos otros parámetros cinéticos como el coeficiente de transferencia de carga (α) y la corriente de intercambio (j_0), valores que han sido ampliamente utilizados como comparativos en el estudio de la electrocatálisis. Los voltamperogramas de barrido lineal

(después de hacer la corrección por caída óhmica), así como los gráficos de Tafel se muestran en la Figura 4.9.

En la Figura 4.9a se muestra la voltamperometría lineal del IrO₂ (- · ·) sintetizado por descomposición térmica, el cual muestra un E_{OER} cercano a 1.52 V vs NHE, el cual es mayor que en catalizador Ir-Sn-Sb-O (···), el cual se encuentra en un potencial cercano a 1.48 V. Otra forma de observar el desplazamiento a sobrepotenciales más positivos que tiene el óxido de iridio con respecto al óxido mixto es que la densidad de corriente de 100 mA mg⁻¹ se obtiene a 1.62 V vs NHE sobre el IrO₂, mientras que esa misma densidad de corriente se obtiene a 1.58 mV vs NHE en el óxido mixto.

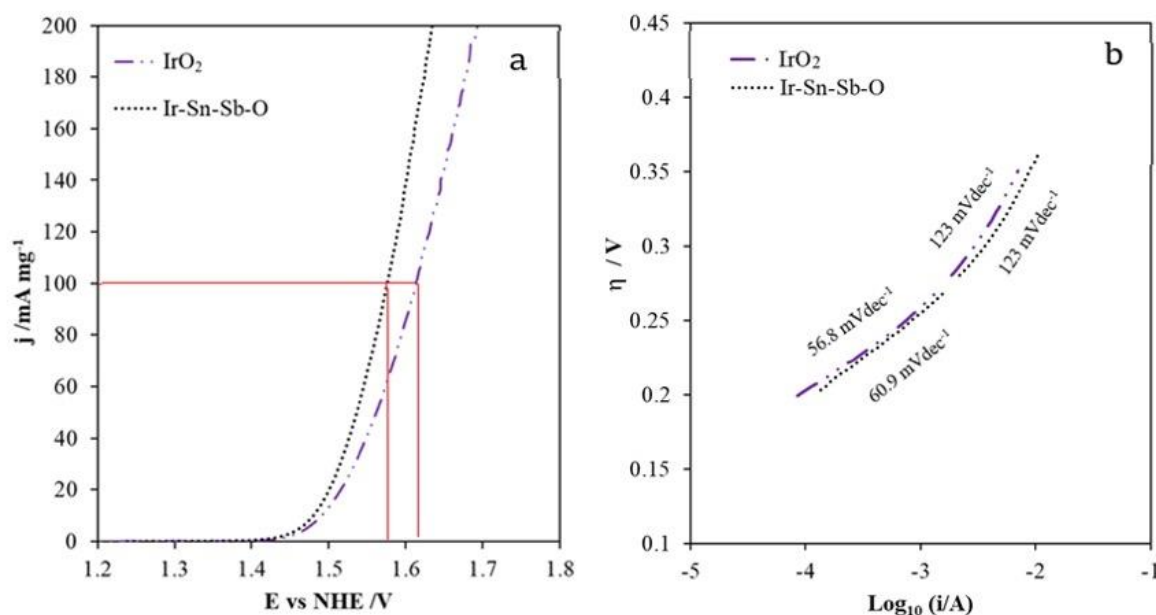


Figura 4.9. (a) Voltamperometría lineal en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C y 3 mVs⁻¹ de IrO₂ (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (···). (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de IrO₂ (- · ·) e Ir-Sn-Sb-O (···).

Con el fin de obtener los parámetros cinéticos para la OER, se construyeron los diagramas de Tafel después de la corrección por caída óhmica de los voltamperogramas lineales, esto se muestra en la Figura 4.9b. Los gráficos de Tafel se analizaron, encontrándose que ambos catalizadores muestran dos pendientes de Tafel, una a altos sobrepotenciales, y otra a bajos sobrepotenciales. Ambos catalizadores tienen una pendiente similar, tanto a bajos como a altos sobrepotenciales. A bajos sobrepotenciales el IrO₂ y el Ir-Sn-Sb-O mostraron unas las pendientes de Tafel cercanas a 60 mVdec⁻¹, lo que es consistente para los catalizadores

basados en óxido de iridio, donde se sugiere que una pendiente de 60 mVdec^{-1} indica que la etapa determinante de la reacción es la etapa (2) de acuerdo al mecanismo propuesto para la OER analizados en el Capítulo 1, es propuesto que la etapa determinante de la reacción en los materiales Ir-Sn-Sb-O es la disociación química del complejo superficial S-OH, posterior a la transferencia del primer electrón en el mecanismo vía óxido electroquímico. El mecanismo de la OER es lento comparado con otros electrocatalizadores con menor pendiente de Tafel. A altos sobrepotenciales, la etapa determinante de la reacción se ve modificada, un valor de la pendiente de Tafel de 120 mVdec^{-1} prevalece para cinéticas de reacción lenta, refiriéndose a que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón.

Los electrocatalizadores de Ru, al igual que los catalizadores de Ir, fueron evaluados mediante voltamperometría de barrido lineal en media celda, en las mismas condiciones experimentales descritas para las voltamperometrías lineales de IrO_2 e Ir-Sn-Sb.

En la Figura 4.10a se muestra la voltamperometría lineal del catalizador RuO_2 (---) y del catalizador soportado Ru-Sn-Sb-O (---). Ambos materiales muestran electroactividad para la OER, el E_{OER} cercano a 1.40 V vs NHE en el RuO_2 , el cual representa un menor sobrepotencial que el catalizador Ru-Sn-Sb-O (1.42 V vs NHE). La densidad de corriente de 100 mAcm^{-2} se alcanza a un potencial cercano a los 1.45 V vs NHE sobre el RuO_2 , mientras que esa misma densidad de corriente se obtiene a 1.50 V vs NHE en el catalizador multimetálico, mostrando entonces, que el catalizador más electroactivo para la OER es el RuO_2 .

La Figura 4.10b muestra los gráficos de Tafel obtenidos a partir de las voltamperometrías lineales, después de la corrección por caída óhmica. En los gráficos de Tafel pueden ser observadas dos pendientes, una a altos sobrepotenciales y otra a bajos sobrepotenciales. A bajos sobrepotenciales ambos catalizadores, el RuO_2 y el Ru-Sn-Sb-O tienen una pendiente similar, cercana a 40 mVdec^{-1} , donde la pendiente es ligeramente menor en el óxido puro. Esta pendiente de Tafel es consistente para lo que se ha reportado en óxido de rutenio[18,30,75], dichas pendientes son obtenidas para cuando la OER sigue el mecanismo de reacción propuesto por Krasilshchikov, cuando la etapa determinante es la transferencia del segundo electrón. La pendiente de Tafel a altos sobrepotenciales aumenta en ambos

catalizadores. En el RuO_2 la pendiente de Tafel aumenta a 60 mVdec^{-1} , mientras que en el Ru-Sn-Sb-O aumenta hasta 120 mVdec^{-1} . Un aumento en la pendiente de Tafel indica una disminución en la cinética de la reacción. Anteriormente, se había descrito para una pendiente de 60 mVdec^{-1} la etapa determinante de la reacción correspondía a una etapa química posterior a la transferencia del primer electrón.

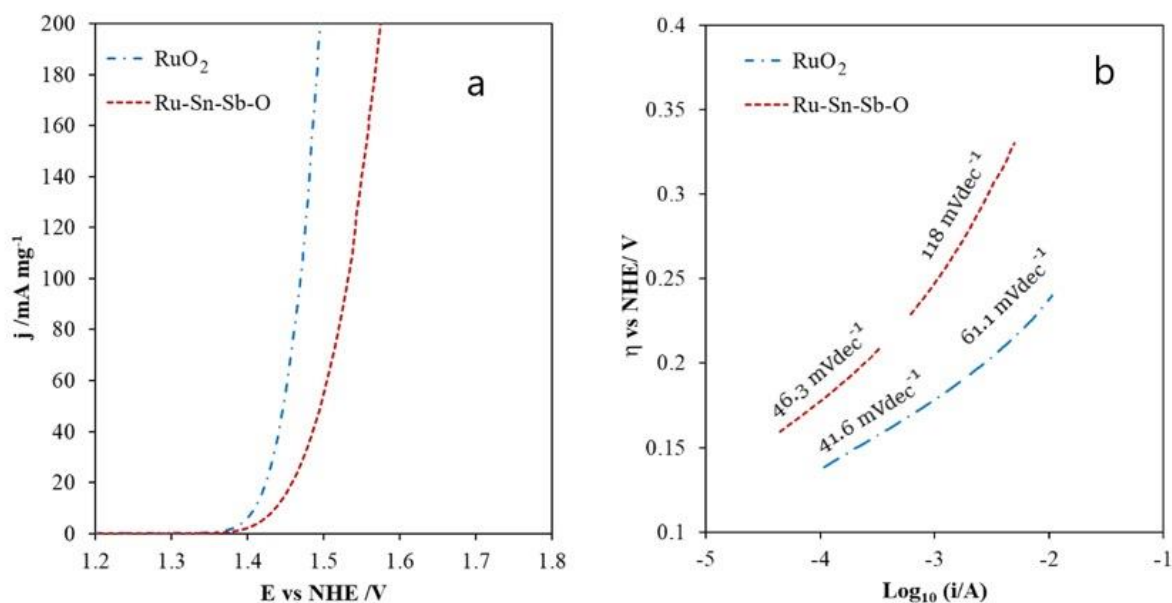


Figura 4.10 . (a) Voltamperometría lineal de RuO_2 (---) y Ru-Sn-Sb-O (---) en H_2SO_4 0.5 M a 25°C y una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de RuO_2 (---) y Ru-Sn-Sb-O (---).

El análisis de voltamperometría de barrido lineal y sus respectivos gráficos de Tafel de los catalizadores binarios Ru:Ir en media celda se muestra en la Figura 4.11, los cuales fueron obtenidos bajo las mismas condiciones descritas para las voltamperometrías lineales de los catalizadores anteriores.

En la Figura 4.11a se muestra la LSV de los catalizadores puros RuO_2 (---) e IrO_2 (---) y su comparación con los catalizadores binarios $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ (---) y $\text{Ru}_{25}\text{Ir}_{75}\text{O}$ (—). Es evidente que el menor sobrepotencial para la OER se mantiene para el RuO_2 puro, y que la actividad electrocatalítica se ve disminuida conforme aumenta la concentración de IrO_2 en la mezcla binaria, siendo que el IrO_2 tiene mayor sobrepotencial para dicha reacción. De esta forma, la densidad de corriente de 100 mA mg^{-1} es obtenida a un potencial de 1.45 V vs NHE sobre el

catalizador RuO₂, mientras que la misma densidad de corriente se obtiene a 1.55 V, 1.57 V y 1.6 V vs NHE sobre la superficie de los catalizadores Ru₇₅Ir₂₅O, Ru₂₅Ir₇₅O e IrO₂ respectivamente.

La Figura 4.11b muestra los gráficos de Tafel obtenidos a partir de las voltamperometrías lineales, después de la corrección por caída óhmica de los catalizadores Ru₇₅Ir₂₅O y Ru₂₅Ir₇₅O, la de los catalizadores puros habían sido analizados en la sección anterior. En los gráficos de Tafel se muestran las dos pendientes de Tafel, una a altos sobrepotenciales y otra a bajos sobrepotenciales. A bajos sobrepotenciales, se observa que los catalizadores binarios tiene una pendiente de 40 mVdec⁻¹, de acuerdo a esto se sugiere que hay una influencia directa en el sobrepotencial, el cual está directamente ligado con la energía de activación, pero no se observa un cambio en el mecanismo. A altos sobrepotenciales, se obtiene una pendiente de Tafel cercana a 120 mVdec⁻¹, un aumento en la pendiente de Tafel un cambio en la etapa determinante de la reacción (rds), para este valor de pendiente dicha etapa corresponde a la transferencia del primer electrón en la reacción electroquímica.

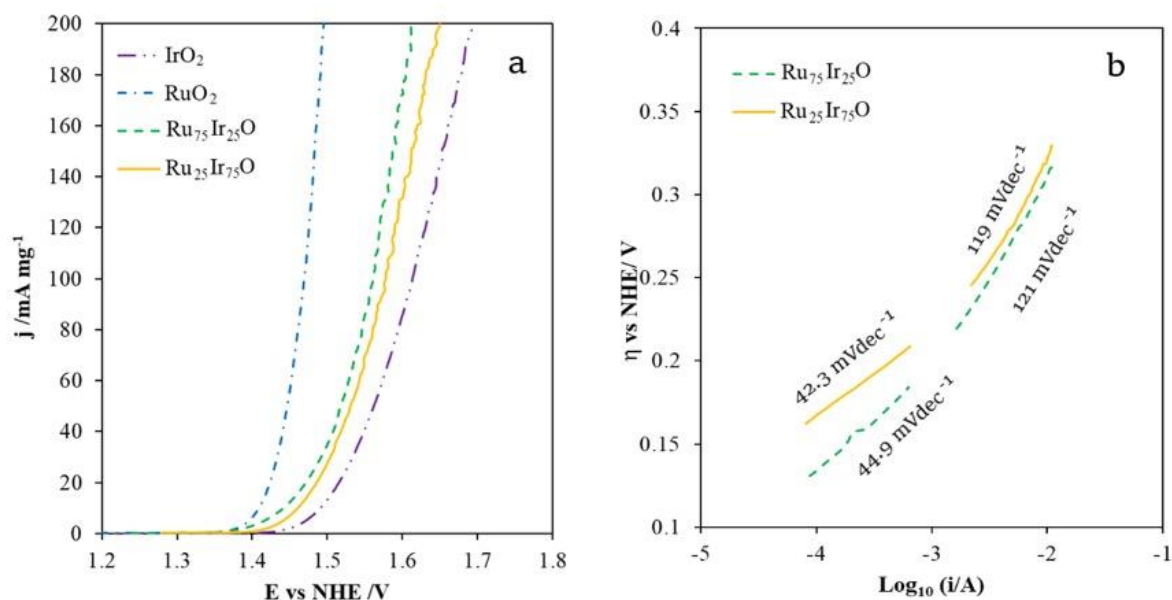


Figura 4.11. (a) Voltamperometría lineal de RuO₂ (---), IrO₂ (- · ·), Ru₇₅Ir₂₅O (---) y Ru₂₅Ir₇₅O (—) en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C y una velocidad de barrido de 3 mVs⁻¹ (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de Ru₇₅Ir₂₅O (---) y Ru₂₅Ir₇₅O (—).

Los análisis de LSV para el catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O tiene menor sobrepotencial para la OER que el catalizador Ir-Sn-Sb-O, no obstante, el sobrepotencial es similar que para el catalizador Ru-Sn-Sb-O. Este efecto ya se había observado de manera similar en los catalizadores binarios, donde el efecto de la concentración de IrO_2 influida de manera directa en el sobrepotencial para la OER. El análisis de la pendiente de Tafel a bajos sobrepotenciales, indica que la etapa determinante de la reacción es la etapa química posterior a la transferencia del primer electrón. Por otro lado, a altos sobrepotenciales la rds corresponde a la transferencia del primer electrón. A diferencia de los otros catalizadores con alto porcentaje atómico de RuO_2 , en este catalizador cuaternario se observa que sí hay un cambio de cinética de reacción a bajos sobrepotenciales donde se observa un aumento de la pendiente, en este sentido, podría ser discutida la menor concentración de RuO_2 con respecto al soporte catalítico (ATO) de este material, las diferencias entre las propiedades de los distintos catalizadores y el soporte, por ejemplo la conductividad eléctrica local, la actividad electrocatalítica local o bien desplazamientos superficiales, podrían provocar este cambio en la cinética de la reacción.

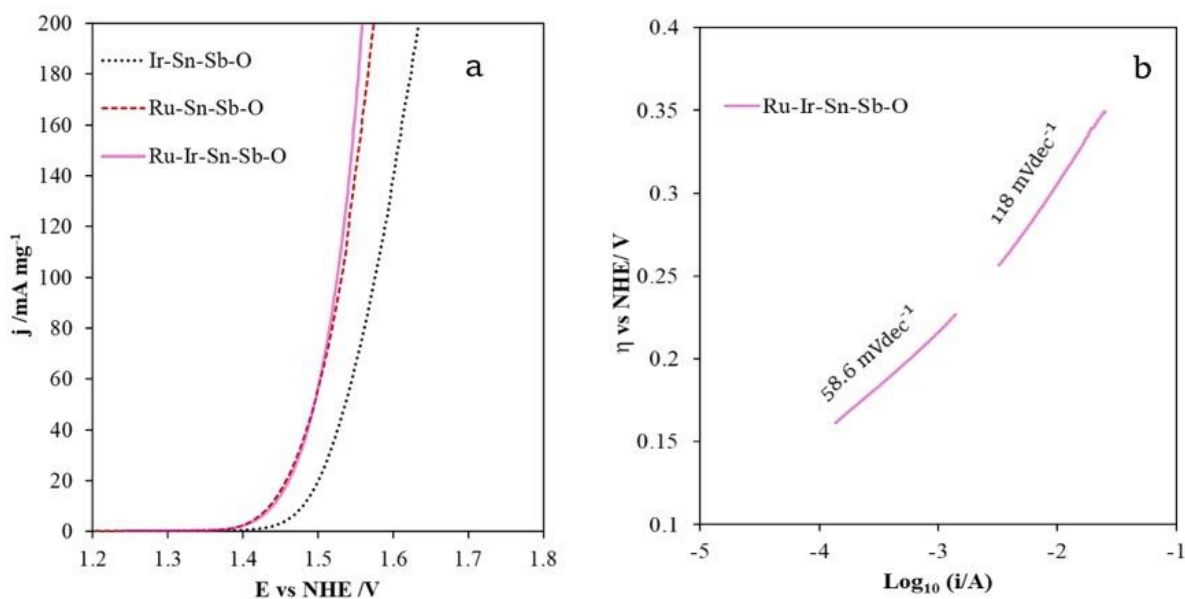


Figura 4.12 (a) Voltamperometría lineal de RuO_2 (---) y Ru-Sn-Sb-O (- - -) en H_2SO_4 0.5 M a 25 °C y una velocidad de barrido de 3 mVs^{-1} (b) Gráficos de Tafel obtenidos a partir de voltamperometría lineal de RuO_2 (-·-) y Ru-Sn-Sb-O (- - -).

4.4.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

El análisis de la OER de los catalizadores IrO₂, Ir-Sn-Sb-O, RuO₂, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O a un potencial determinado fue evaluado mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, con la cual se puede obtener de manera cualitativa como ocurre el proceso cinético para la OER. El análisis de EIS se realizó en un rango de frecuencia de 10 kHz-100 mHz, bajo las condiciones de la celda típica de tres electrodos a diferentes potenciales: 1.34 V, 1.39 V, 1.44 V y 1.49 V. vs NHE. Los espectros de impedancia de los catalizadores fueron simulados, empleando para ello un modelo de circuito equivalente, de acuerdo a la descripción de Doyle y Lyons [91], y posteriormente por Lu et. al[89]. El circuito equivalente para el análisis de EIS se muestra en la Figura 4.13, donde El circuito equivalente muestra el arreglo del electrodo, el cual se encuentra en contacto con la solución de H₂SO₄ 0.5 M. El modelo de circuito equivalente se basa en un electrodo, el cual tiene interacción con el electrolito con una resistencia a la solución R_s, donde el elemento de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés *Constant Phase Element*) representa la capacitancia de la doble capa, donde el capacitor no es ideal, R_{tc} representa la resistencia a la transferencia de carga del electrodo. Además en serie con la resistencia a la transferencia de carga del electrodo se encuentran el proceso especies específicamente adsorbidas, nuevamente con una capacitancia (CPE_{ads}) debida a la adsorción de intermediario OH_{ads}, durante el proceso de la OER, así como una resistencia (R_{ads}) asociada a este proceso, de acuerdo con esta propuesta de circuito equivalente, la principal contribución a la resistencia es debida a la OER donde, debería de observarse la presencia de un gran semicírculo achatado debido al proceso global de la reacción de interés. Por último se incluye un arreglo en serie con los anteriores (R_TCPE_T), asociadas a la resistencia y la capacitancia asociados a la superficie del electrodo de papel Toray en contacto con los diferentes catalizadores, siendo entonces un circuito R_s(CPE_{dl}(R_s(CPE_{ads}R_{ads})))(R_TCPE_T). En este circuito se propone entonces, la posible aparición de tres procesos acoplados, donde la generación de oxígeno depende de del sobrepotencial aplicado, por lo tanto impacta directamente en la resistencia total de polarización, mientras que la resistencia debido al contacto entre el catalizador y el papel Toray podría no verse afectado.

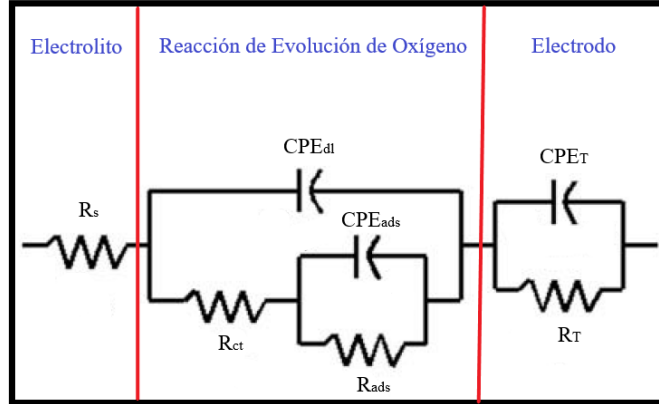


Figura 4.13. Circuito equivalente usado en el análisis de EIS, usando un modelo especies específicamente adsorbidas.

En la Figura 4.14 se muestra el cambio del espectro de impedancia en el diagrama de Niquist del catalizador IrO_2 , en este se representa el valor de negativo de la impedancia imaginaria ($-Z''$) contra el valor de la impedancia en el eje real (Z'). A bajas frecuencias es posible observar que no hay cambios significativos en la resistencia de la solución R_s , la cual se encuentra asociada al intercepto de la impedancia con el eje real, el cual es cercano a $4.8 \Omega\text{cm}^2$. El primer semicírculo que aparece justamente después de la resistencia a la solución, este se encuentra asociado a la resistencia y adsorción de especies entre el catalizador y el electrodo de papel Toray, elemento ($R_T\text{CPE}_T$), el cual no sufre cambios significativos con el aumento del sobrepotencial, para este catalizador el valor de la resistencia asociada a este proceso es cercana a $0.8 \Omega\text{cm}^2$. Esto ocurre de manera similar para los demás catalizadores, cuyo valor de este elemento se encuentra resumido en la

Tabla 4.2. Posterior a este proceso, se observa la aparición de un segundo semicírculo, el cual se encuentra más achatado, el cual se encuentra asociado con la OER y en él se observa un cambio significativo de la resistencia conforme aumenta el sobrepotencial, siendo una reducción en la resistencia a la transferencia de carga total para el elemento ($CPE_{dl}(R_s(CPE_{ads}R_{ads})))$, lo cual es de esperarse ya que conforme aumenta el sobrepotencial, aumenta la producción de oxígeno. Este comportamiento general fue obtenido para todos los catalizadores, los valores obtenidos para la resistencia a la transferencia de carga, resistencia de especies adsorbidas, así como sus respectivas capacitancias de los diferentes catalizadores a diferentes sobrepotenciales se encuentran condensados en la Tabla 4.2.

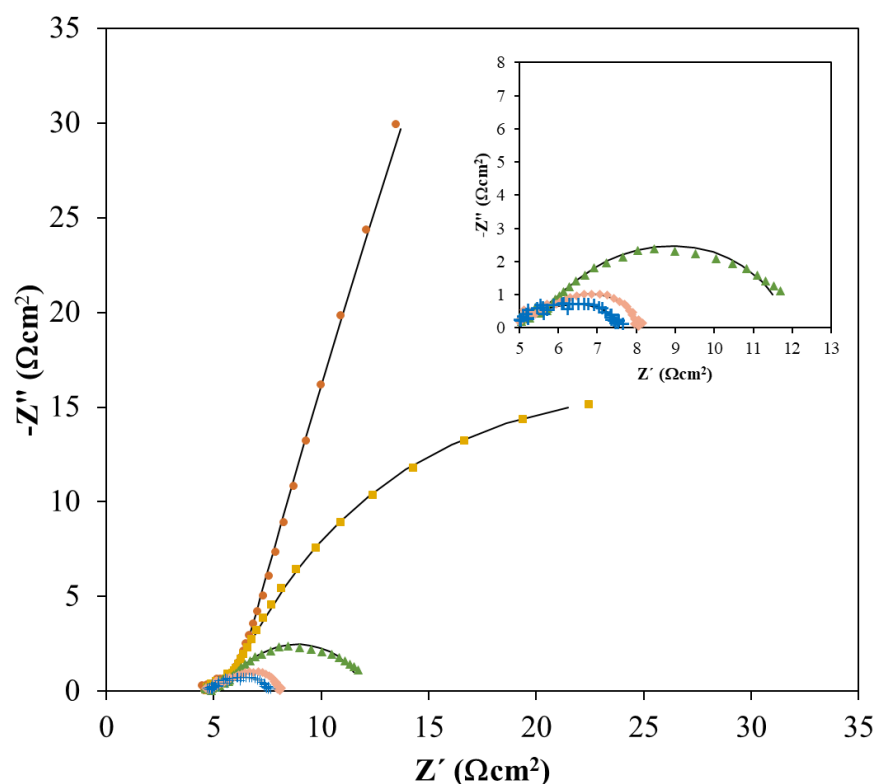


Figura 4.14. Diagrama de Nyquist a 1.34 V (●), 1.39 V (■), 1.44 V (▲), 1.49 V (◆) y 1.54 V (×) vs NHE del catalizador IrO_2 , en H_2SO_4 0.5 M a 20 °C

En la Figura 4.15 se muestran los espectros de impedancia en los gráficos de Nyquist (a) y en los gráficos de Bode fase (b) y Bode Módulo (c) de los catalizadores IrO_2 (●) e $Ir-Sn-Sb-O$ (◆) a 1.34 V vs NHE, en línea continua sobre cada uno de los espectros se muestra el espectro simulado para cada uno de los espectros de impedancia en cada uno de los diagramas. En la Figura 4.15a, en el eje x se muestra Z' (Ωcm^2) y en el eje y se muestra $-Z''$

(Ωcm^2). En el eje real se representa el valor de resistencia real del sistema, cuyo intercepto es la resistencia a la solución, el primer semicírculo que aparece está asociado a la resistencia del catalizador en contacto con el electrodo poroso de papel Toray, mientras el sistema en paralelo de la resistencia y un capacitor forman semicírculo. De acuerdo con el circuito equivalente propuesto, deberían de observarse la formación de tres semicírculos, que de acuerdo a con la velocidad a la que sucedan ambos procesos podrían observarse a altas o a bajas frecuencias, aquel proceso que fuese más rápido debería de aparecer a altas frecuencias, mientras que los procesos más lentos deberían aparecer a bajas frecuencias. En este sentido el proceso dominado por especies específicamente adsorbidas debería ser la dominante durante la OER. En la Figura 4.15, el espectro de impedancia del catalizador IrO_2 , el intercepto con el eje real es cercano a $3 \Omega\text{cm}^2$, además se encuentra compuesto por dos semicírculos achatados, donde el primero de ellos se encuentra asociado a los efectos de la porosidad y contacto entre el catalizador y el electrodo de papel Toray, el primero de ellos a altas frecuencias está asociado con la resistencia a la transferencia de carga del electrodo y la capacitancia de la doble capa, mientras que el segundo de ellos a bajas frecuencias está asociado con la adsorción del intermediario $-\text{OH}$. El mismo comportamiento es obtenido para el catalizador Ir-Sn-Sb-O , es evidente que el material con menor resistencia en sus procesos es este material, lo cual es consistente de acuerdo a lo observado en LSV.

De acuerdo con la simulación de estos espectros, la resistencia a la solución con los catalizadores IrO_2 e Ir-Sn-Sb-O a 1.49 V vs NHE es de $2.8 \Omega\text{cm}^2$ y $2.40 \Omega\text{cm}^2$, mientras que la resistencia a la transferencia de carga fue menor en el catalizador óxido mixto que en el óxido puro, los valores de estos parámetros, así como su dependencia con respecto al potencial aplicado se condensaron en la Tabla 4.2.

El valor de la capacitancia de la doble capa fue de 0.8 mFcm^{-2} para el catalizador IrO_2 y de 0.5 mFcm^{-2} para el óxido mixto, los valores de la capacitancia de la doble capa se encuentra en el mismo orden de magnitud que los obtenidos mediante VC. Por otro lado los valores de capacitancia asociada al OH_{ads} fue de 0.9 mFcm^{-2} en el IrO_2 y de 1.4 mFcm^{-2} en el óxido mixto, lo cual se puede interpretar como una mayor cantidad de intermediarios adsorbidos en el óxido mixto. El valor de R_{ads} es menor en el catalizador Ir-Sn-Sb-O , donde se puede asumir que los procesos asociados al intermediario adsorbido ocurren de manera más rápida

en el óxido mixto. El ajuste de la simulación del espectro de impedancia de acuerdo con el circuito equivalente es consistente en cada uno de los diagramas, tanto en los diagramas de Nyquist como en los diagramas de Bode-fase y Bode-magnitud.

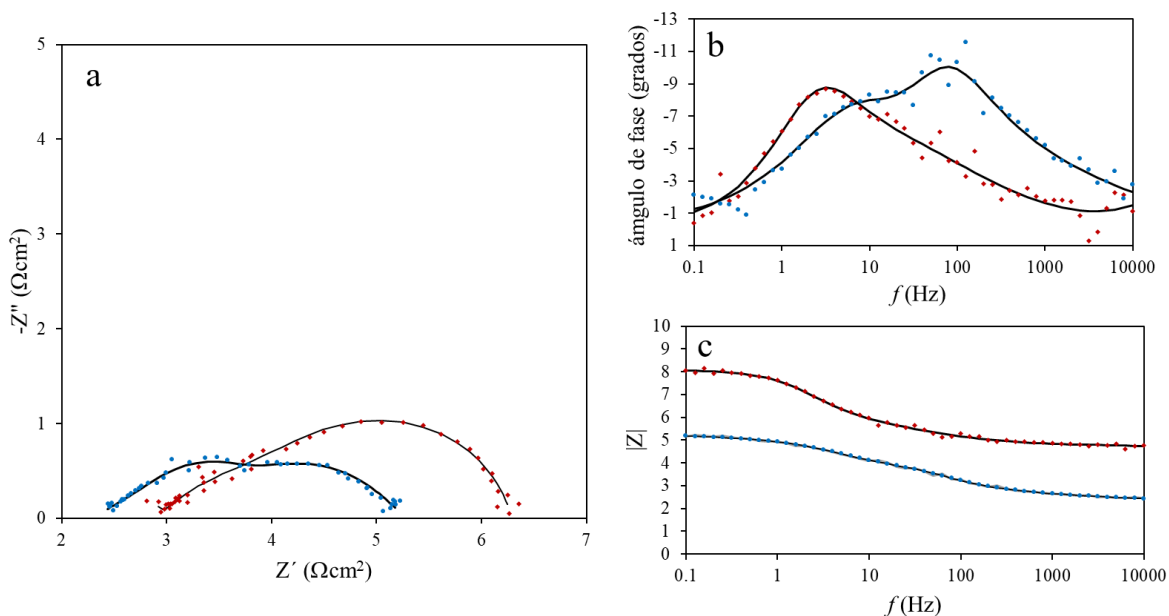


Figura 4.15. Diagrama de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) a 1.49 V vs NHE en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz de los electrodos de IrO₂ (●) e Ir-Sn-Sb-O (◆) en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C.

En la Figura 4.16 se muestra el diagrama de Nyquist (a) de los catalizadores RuO₂ (◆) y Ru-Sn-Sb-O (▲), dichos espectros fueron simulados con el mismo circuito equivalente descrito en la Figura 4.13. De acuerdo con este diagrama, el catalizador RuO₂ presenta una menor impedancia que el catalizador Ru-Sn-Sb-O, la resistencia a la solución fue similar para ambos catalizadores y fue cercana a 1.5 Ωcm^2 . La resistencia a la transferencia de carga fue menor en el catalizador RuO₂ que en el óxido mixto. La resistencia del intermediario OH_{ads} también es menor en el catalizador puro que en el óxido mixto, además el valor de la capacitancia debido a la adsorción de esta especie también es menor en el óxido mixto, siendo entonces una mayor adsorción de OH sobre la superficie del catalizador puro, nuevamente los resultados tienen consistencia con los resultados observados mediante LSV, una disminución en la resistencia Ra con respecto a los catalizadores de Ir, es un indicativo de una mayor actividad catalítica para la OER de los catalizadores de Ru, de acuerdo a lo observado con

las pendientes de Tafel. Recordar que de acuerdo con esto, el catalizador con menor pendiente de Tafel a bajos sobrepotenciales fue el RuO_2 , mientras que el catalizador IrO_2 tenía una pendiente de Tafel de 60 mVdec^{-1} , y que de acuerdo con ese mecanismo la rds era la disociación de la especie química OH.

En la Figura 4.17 se muestra el diagrama de Nyquist (a) y los diagramas de Bode-fase (b) y Bode-ángulo (c) del catalizador Ru-Ir-Sn-Sb-O (\blacklozenge), y su comparación con los catalizadores Ir-Sn-Sb-O (\bullet) y Ru-Sn-Sb-O (\blacktriangle). En este sentido, se observa que este catalizador tiene un espectro de impedancia similar al de los otros catalizadores, formado por dos semicírculos achatados. En este diagrama es posible observar que este catalizador tiene una impedancia mayor que el catalizador Ru-Sn-Sb-O, y menor que el catalizador Ir-Sn-Sb-O. El proceso de este catalizador es similar al del Ru-Sn-Sb-O, lo cual se encuentra consistente nuevamente con lo observado en LSV.

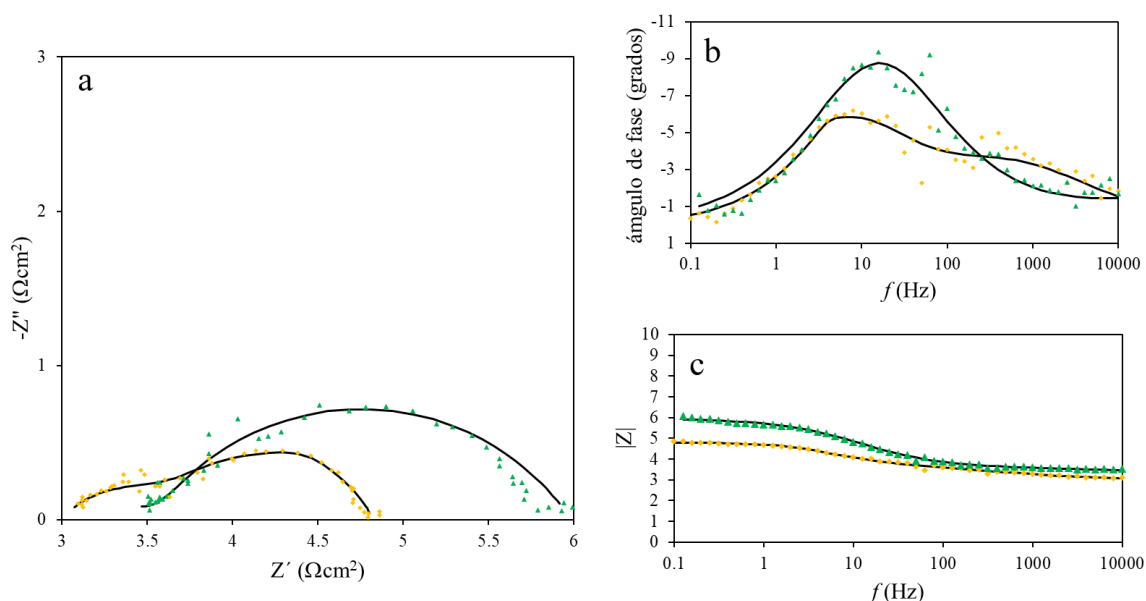


Figura 4.16. Diagramas de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) de los catalizadores RuO_2 (\blacklozenge) y Ru-Sn-Sb-O (\blacktriangle) durante la OER a un potencial de 1.39 V vs NHE, en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz. En H_2SO_4 0.5 M y 25 °C

La resistencia a la transferencia de carga de este catalizador es similar al óxido mixto Ru-Sn-Sb-O, al igual que la resistencia de las especies específicamente adsorbidas. Esto es un

indicativo que la mayor catálisis para la OER está asociada con la presencia del RuO_2 , que como se discutía previamente en la caracterización fisicoquímica, este óxido tiene propiedades que facilitan la adsorción disociativa de la molécula del agua, lo cual es consistente con la resistencia asociada entonces con el intermediario OH_{ads} en los catalizadores de RuO_2 .

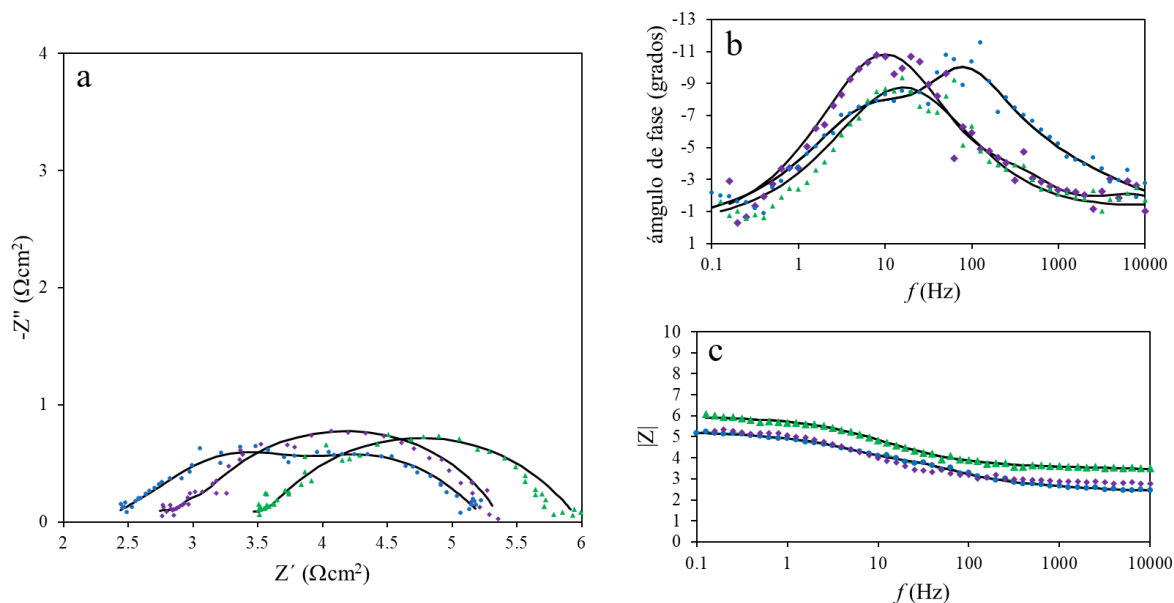


Figura 4.17. Diagramas de Nyquist (a), Bode-fase (b) y Bode-magnitud (c) de los catalizadores Ru-Ir-Sn-Sb-O (◆), comparado con los catalizadores Ir-Sn-Sb-O (●) y Ru-Sn-Sb-O (▲) durante la OER a un potencial de 1.39 V vs NHE, en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz. En H_2SO_4 0.5 M y 25 °C

Conforme aumenta el sobrepotencial en cada uno de los materiales, el cambio global en la resistencia asociada a la OER es de menor decremento, esto puede estar asociado a la adsorción de las moléculas de oxígeno formadas, ya sea sobre la superficie interna del electrodo o bien, la superficie externa del electrodo, dificultando nuevamente la adsorción de más moléculas de agua. Esto es consistente con el aumento en la pendiente de Tafel que se observó mediante voltamperometría lineal a altos sobrepotenciales, en algunos casos incluso, a altas frecuencias fue posible apreciar la aparición de un cuarto semicírculo a bajas frecuencias, el cual podía estar asociado a procesos de adsorción de oxígeno gaseoso.

Tabla 4.2. Condensado de parámetros cinéticos obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente $R_s(CPE_{dl}(R_s(CPE_a R_a)))$, para los catalizadores IrO₂, Ir-Sn-Sb-O, RuO₂, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O en un rango de frecuencia de 10 kHz a 100 mHz en H₂SO₄ 0.5 M y 25 °C.

	E vs NHE/ V	R _s / Ωcm ²	R _{ct} / Ωcm ²	R _a / Ωcm ²	C _{dl} / mFcm ⁻²	phi dl	C _a / mFcm ⁻²	phi a	chi ²
IrO₂	1.34	2.27	7.17	1.7x10 ⁹	12.17	0.65	12.59	0.88	0.001
	1.39	2.44	6.12	178.16	8.18	0.60	9.38	0.92	0.003
	1.44	1.66	5.69	21.20	7.70	0.52	7.93	1.00	0.001
	1.49	1.88	2.17	12.34	4.63	0.48	4.97	0.58	0.002
Ir-Sn-Sb-O	1.34	4.30	8.54	3033	8.11	0.54	15.32	0.71	0.003
	1.39	4.33	5.57	42.16	7.31	0.56	14.29	0.77	0.005
	1.44	4.22	3.70	13.07	6.50	0.51	12.90	0.89	0.001
	1.49	4.14	2.40	9.20	5.20	0.50	12.44	0.29	0.003
RuO₂	1.34	1.61	4.06	49.18	6.21	0.50	15.39	0.81	0.001
	1.39	2.06	2.94	12.04	4.06	0.65	16.90	0.80	0.001
	1.44	2.03	2.89	6.19	2.24	0.64	16.94	0.76	0.003
	1.49	1.84	1.31	5.52	2.02	0.56	10.38	0.83	0.002
Ru-Sn-Sb-O	1.34	1.32	1.74	72.26	2.76	0.65	7.66	0.72	0.004
	1.39	0.97	1.63	24.66	1.49	0.60	9.12	0.68	0.002
	1.44	0.88	1.43	13.03	0.49	0.57	7.12	0.67	0.005
	1.49	0.92	1.10	8.63	0.26	0.71	5.84	0.69	0.001
Ru-Ir-Sn-Sb-O	1.34	0.77	1.63	165.53	5.81	0.62	11.38	0.67	0.002
	1.39	0.45	1.48	31.14	3.49	0.59	11.63	0.68	0.002
	1.44	0.83	1.34	12.94	2.81	0.65	6.73	0.74	0.002
	1.49	0.41	1.20	8.40	1.61	0.60	8.32	0.67	0.001

4.4.5 Cronoamperometría

La estabilidad de los catalizadores IrO_2 , RuO_2 , Ir-Sn-Sb-O , Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O , fueron evaluada mediante cronoamperometría (CA), los cuales fueron evaluados sobre la superficie de electrodos de papel Toray, usando como electrolito soporte H_2SO_4 0.5 M a un potencial de 2.0 V por un periodo de 6 h. La corriente fue normalizada a la masa del metal activo. Los gráficos de densidad de corriente ($j/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) vs t (s) para ambos materiales se muestra en la Figura 4.18. En el tiempo inicial ($t=0\text{s}$) la corriente para ambos materiales es cercana a $0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, una vez que es aplicada la diferencia de potencial de 2.0 V vs NHE, la corriente aumenta inmediatamente en ambos materiales. La densidad de corriente en el material IrO_2 inicialmente tiene un valor de $16\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la cual se mantiene prácticamente constante durante por 16,000 s, posterior a esto la corriente comienza un decaimiento gradual hasta $11\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Al inicio del análisis, la densidad de corriente del catalizador Ir-Sn-Sb-O tiene un valor de $65\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el cual cae de manera casi instantánea a un valor de $62\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, posterior a este proceso el valor de la corriente decae de manera gradual hasta $58\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ al final del proceso. De acuerdo con el esquema de la Figura 4.1, la degradación del IrO_2 podría suceder a partir de la formación de la especie IrO_3 , la cual puede seguir dos rutas: (1) continuar reaccionando con el agua y seguir evolucionando oxígeno para obtener como especie final el $\text{IrO}(\text{OH})_2$ y continuar con el ciclo de evolución; (2) reaccionar con el agua para formar la especie IrO_4^- , la cual permanece en solución. De acuerdo al análisis de estabilidad, ambos materiales, tanto el IrO_2 y el Ir-Sn-Sb-O seguirían la ruta (1). El catalizador Ir-Sn-Sb-O tiene mayor densidad de corriente que el catalizador IrO_2 , lo que confirma que el catalizador multimetálico tiene mayor actividad durante la OER en medio ácido, esto ya se venía observando en los análisis electroquímicos anteriores, lo cual podría estar asociado a un efecto sinérgico entre las propiedades del catalizador IrO_2 y el soporte ATO. La estabilidad del Ir-Sn-Sb-O así como su actividad electrocatalítica podría estar relacionada con la interacción existente entre el las diferentes especies, ya que la conducción electrónica entre ellas favorece mantener un estado de oxidación en el metal Ir, evitando así la formación de especies solubles.

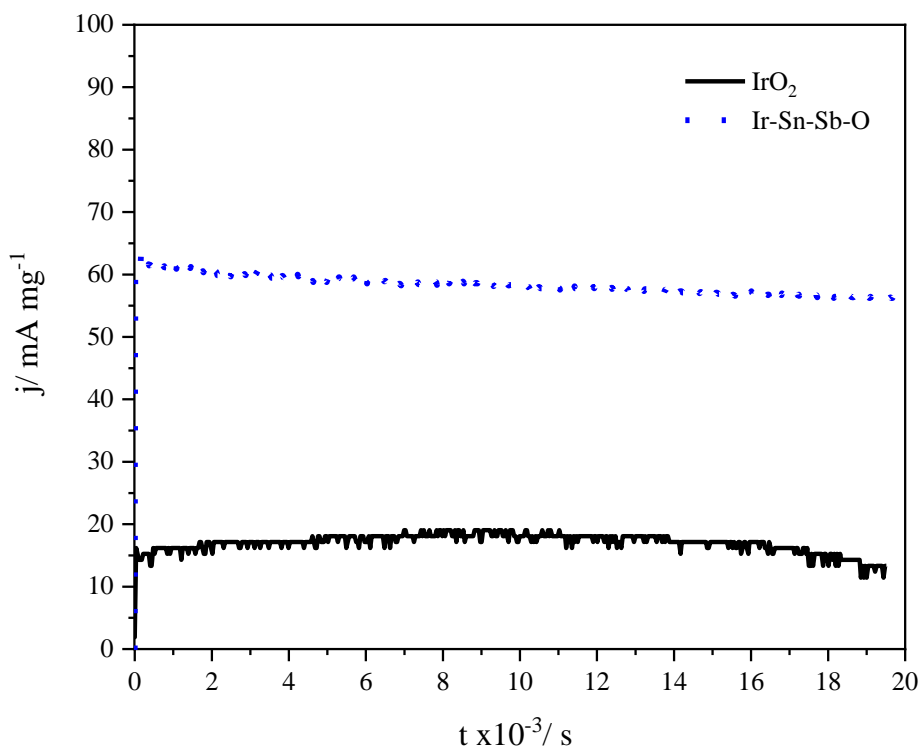


Figura 4.18. Perfiles de degradación de los catalizadores IrO₂ (—) e Ir-Sn-Sb-O (· · ·) sobre electrodos de papel Toray, evaluado por CA en H₂SO₄ 0.5 M, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.

Los gráficos de densidad de corriente contra el tiempo de los catalizadores RuO₂ y Ru-Sn-Sb-O se muestra en la Figura 4.19. Al inicio del experimento, la densidad de corriente para los catalizadores de basados en RuO₂, tienen una mayor densidad de corriente comparado con los catalizadores de IrO₂. El catalizador RuO₂ la j es cercana a 88 mA mg⁻¹, mientras que la densidad de corriente del Ru-Sn-Sb-O es cerca de 100 mA mg⁻¹ superior que la del RuO₂. Por otro lado la degradación del catalizador no soportado es evidente y sucede en la primer media hora de análisis, transcurrido este tiempo, la densidad de corriente se mantiene prácticamente constante, pero una vez que ya ha decaído a un valor cercano a 10 mA mg⁻¹, siendo entonces una caída abrupta de la corriente de casi el 90 % de la densidad de corriente, y por lo tanto de la producción de hidrógeno. El comportamiento de la degradación del RuO₂ comparado con el catalizador IrO₂, es evidente ya que este último presenta baja densidad de

corriente desde el inicio del experimento. La degradación del catalizador Ru-Sn-Sb-O muestra también una rápida degradación en los primeros 5 minutos, no obstante no es tan rápida comparada con el catalizador no soportado, además al final de análisis la densidad de corriente decae a la mitad del valor inicial, por tal motivo se propone que la adición del óxido de estaño dopado con antimonio provee de cierta estabilidad a los óxidos de metales nobles. De acuerdo con los resultados de TPR, se espera que el enlace entre el metal y el oxígeno en los óxidos fueran más fuertes en el SnO_2 y en el Sb_2O_5 que en los óxidos RuO_2 e IrO_2 este hecho es uno de los factores que podrían ser determinantes en la estabilidad de los óxidos mixtos sintetizados en una sola etapa.

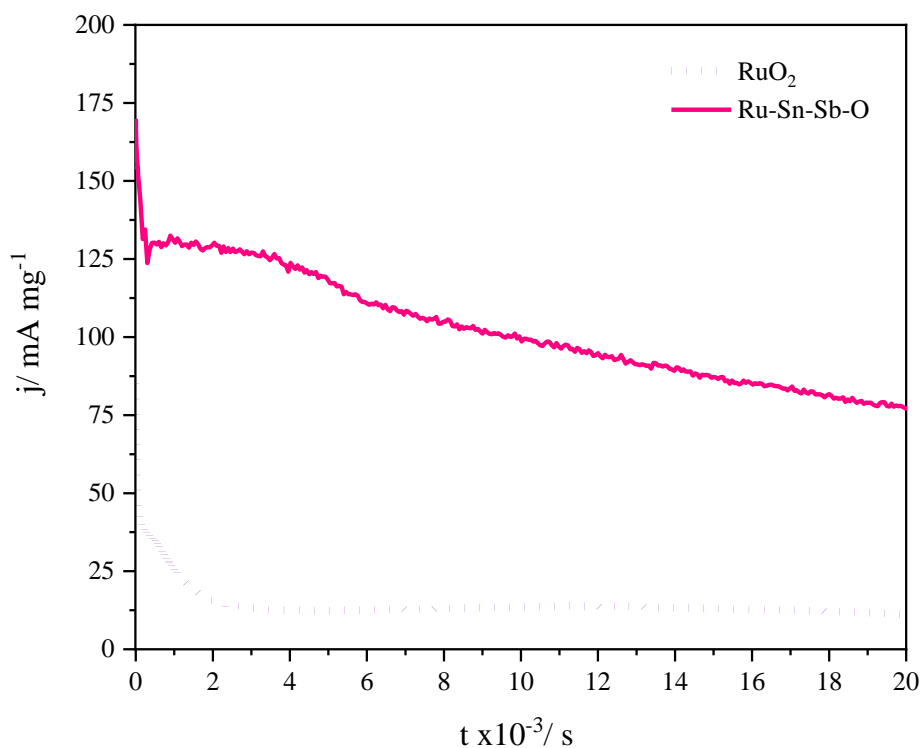


Figura 4.19. Perfiles de degradación de los catalizadores RuO_2 (\cdots) e Ru-Sn-Sb-O (—) evaluado por CA, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.

El mecanismo de degradación del RuO_2 sucede a partir de la formación de la especie RuO_3OH , posterior a la desprotonación de esta especie se forma el RuO_4 , la disolución de esta especie puede ir por tres rutas: (1) la disolución de la especie como RuO_4 (g); (2) la

reacción de esta especie con agua para la formación del H_2RuO_5 , donde posteriormente sigue reaccionando con el agua hasta la formación del RuO_2 disuelto en el electrolito y (3) que el RuO_4 continúe reaccionando con el agua, bajo el mismo mecanismo que en (2), pero se mantiene sobre la superficie del electrodo. Por la rapidez en la que sucede la degradación del RuO_2 , se propone que el catalizador sigue la ruta (2)[81,92,93]. En el Ru-Sn-Sb-O la degradación sucede de manera gradual, éste se degrada de manera constante a partir de los 6,000 s. Esto sugiere que el ATO proporciona una protección a la degradación del óxido de rutenio, esto podría estar asociado con la interacción entre ambos óxidos metálicos, en la cual el ATO facilita el transporte de electrones en el ánodo, facilitando la permanencia del $\text{RuO}_2(\text{OH})$ sobre la superficie del electrodo, evitando la degradación del catalizador.

La degradación del Ru-Ir-Sn-Sb-O también fue analizada mediante cronoamperometría. Los gráficos de densidad de corriente con respecto al tiempo se muestra en la Figura 4.20. Al inicio del experimento, la densidad de corriente de este material es cercano a $180 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el aumento en la densidad de corriente podría estar relacionado con la disponibilidad de sitios activos en este catalizador, provocado por la interacción entre los metales catalíticos, el Ru y el Ir, otro de los factores que podría impactar en el aumento de la corriente debido a la facilidad del transporte de carga sobre la superficie del ánodo, es la presencia de las múltiples fases de IrO_x presentes en la muestra del catalizador. Conforme avanza el tiempo, la tasa de degradación del catalizador es debido principalmente a la disolución del RuO_2 , no obstante éste catalizador se degrada más lentamente que el catalizador ternario Ru-Sn-Sb-O, esto podría deberse a un efecto entre la interacción entre los óxidos IrO_2 y RuO_2 .

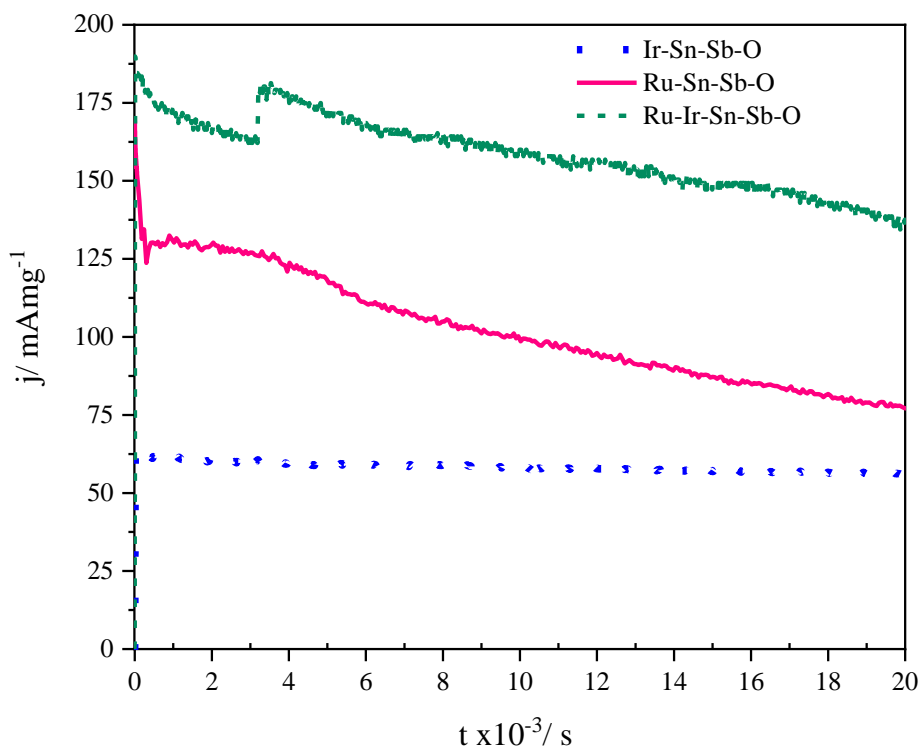


Figura 4.20 Perfiles de degradación de los catalizadores Ir-Sn-Sb-O ($\cdot\cdot\cdot$), Ru-Sn-Sb-O (—) y Ru-Ir-Sn-Sb-O (— —) sobre electrodos de papel Toray, evaluado por CA en H_2SO_4 0.5 M, a 2.0 V vs NHE por un periodo de 6 h.

De acuerdo con el análisis electroquímico aquí presentado, se propone que el mejor electrocatalizador para la OER en condiciones ácida es el Ru-Ir-Sn-Sb-O ya que mantiene la actividad electrocatalítica cercana a la del RuO_2 , catalizador sobre el cual tiene menor sobrepotencial para la OER, y es cercano al del catalizador ternario Ru-Sn-Sb-O, no obstante, de acuerdo con las pruebas de estabilidad, el material prometedor para ser empleado como catalizador anódico en electrolizadores de agua tipo PEM es el Ru-Ir-Sn-Sb-O. El concentrado de las propiedades electroquímicas obtenidas a partir de voltamperometría lineal y de las pendientes de Tafel se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Resumen arámetros cinéticos obtenidos a partir de la ecuación de Tafel, a 20 °C.

Catalizador	Altos sobrepotenciales			Bajos Sobrepotenciales			E (100 mA _g ⁻¹)
	b/ μVdec^{-1}	α	$j_0/\mu\text{A}_{\text{mg}}^{-1}$	b/ μVdec^{-1}	α	$j_0/\mu\text{A}_{\text{mg}}^{-1}$	
IrO ₂	121	0.48	92.21	59	0.99	0.41	1.62
Ir-Sn-Sb-O	123	0.73	27.90	46	1.28	0.18	1.45
Ru O ₂	61	0.96	9.7	44	1.33	0.04	1.58
Ru-Sn-Sb-O	118	0.99	8.8	43	1.38	0.03	1.50
Ru-Ir-Sn-Sb-O	118	0.52	15.03	62	0.97	0.52	1.50

A 100 mA_g⁻¹ es evidente que el catalizador con el menor sobrepotencial para la OER es RuO₂, los que siguen son los óxidos mixtos Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O, se observa un aumento en el sobrepotencial una vez que se ha añadido el ATO en ambos catalizadores. El material con el mayor sobrepotencial fue el IrO₂, que es incluso mayor que en el óxido mixto Ir-Sn-Sb-O. Las interacciones metal-soporte son más significativas en el Ir-Sn-Sb-O que en el Ru-Sn-Sb-O, otra diferencia significativa en estos óxidos mixtos fue la presencia de las especies amorfa y metálica del Ir, donde valdría la pena el estudio de la influencia de la temperatura de calcinación para la formación de las especies RuO_x y Ru⁰.

El estudio de la dependencia de la OER con a temperatura para la comprobación de la reducción de la energía de activación aparente se muestra en el Capítulo 5. Donde se evalúa la dependencia de los parámetros cinéticos con el aumento de la temperatura.

4.10 Conclusiones

Los resultados aquí obtenidos muestran que el mejor electrocatalizador sigue siendo el óxido de rutenio sin soportar, además, se observó una fuerte dependencia del sobrepotencial para la OER en función de las concentraciones de RuO₂ e IrO₂, siendo menos electroactivo este último. El proceso de adsorción de H⁺ en el catalizador, lo cual fue observado a potenciales cercanos a 0.25 V vs NHE fue un factor importante para la electrocatálisis, ya que este proceso puede ser un factor importante en la adsorción disociativa del H₂O. Esta dependencia fue observada principalmente en el catalizador Ir-Sn-Sb-O el cual presenta un menor sobrepotencial para la OER comparado con IrO₂, el cual no presentó adsorción de hidrógeno. La interacción metal-soporte es un factor determinante tanto en la actividad como en la estabilidad de los catalizadores ya que de acuerdo a los resultados obtenidos, aunque el

IrO_2 y el Ir-Sn-Sb-O presentan especies similares de Ir, el Ir-Sn-Sb-O sigue mostrando mayor actividad.

Otro efecto de la interacción metal-soporte pudo ser observado mediante cronoamperometría donde, el catalizador RuO_2 sufre una rápida degradación comparado con los catalizadores Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O, donde la interacción entre el RuO_2 y el ATO en estos óxidos mixtos facilita la estabilización del óxido de rutenio.

Capítulo 5 : Dependencia de los parámetros cinéticos de la OER con la Temperatura

5.1. Introducción

El entendimiento de la reacción de evolución de oxígeno aún sigue siendo uno de los objetivos de la electrocatalálisis, ya que, la facilidad con la que esta ocurre sobre la superficie de los distintos catalizadores, los posibles intermediarios que estos podrían tener, y una de los principales factores, la barrera energética que debe de ser vencida para que inicie la OER. De acuerdo con la cinética química, la velocidad reacción depende de la concentración de reactivos, así como de la temperatura. Experimentalmente, se ha observado que la velocidad de reacción varía con la temperatura de manera exponencial, siguiendo la ecuación tipo Arrhenius.

La dependencia de la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga pueden ser analizados, ya que son variables que dependen del mecanismo de reacción, así pues, de acuerdo con la ecuación de Tafel, se esperaría que el coeficiente de transferencia fuese independiente de con la temperatura a menos que ocurra un cambio en el mecanismo de reacción.

5.2 Metodología

Esta sección describe cómo se realizó el montaje experimental para el análisis en media celda de los electrocatalizadores, desde la preparación y de las tintas catalíticas (muestras a analizar), los electrodos, el electrolito soporte utilizado, así como las condiciones en las que fueron realizadas cada una de las técnicas de análisis electroquímico.

5.2.1 Evaluación de la dependencia de la Reacción de Evolución de Oxígeno con la temperatura.

La dependencia de la cinética de la reacción de evolución de oxígeno con respecto a la temperatura, de los catalizadores IrO₂, RuO₂, Ir-Sn-Sb-O, Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O en media fue evaluada mediante voltamperometría de barrido lineal, a diferentes temperaturas (T= 283, 293, 303 y 313 K). La temperatura de la celda electroquímica fue controlada mediante un baño térmico, Julabo. La preparación de los electrodos y las condiciones para la

voltamperometrías de barrido lineal son las mismas que se describieron en el capítulo anterior.

5.3 Conceptos básicos de cinética electródica.

En el campo de la electrocatálisis, el entendimiento de la Reacción de Evolución de Oxígeno sobre la superficie de óxidos metálicos ha sido uno de los principales retos. Se ha observado que los óxidos de metales nobles con estructura tipo rutilo han sido de los más electroactivos para esta reacción, no obstante, las especies metálicas así como las fases amorfas también presentan electroactividad para la OER. El RuO₂ es uno de los más electroactivo para dicha reacción, no obstante presenta algunos problemas de estabilidad en condiciones ácidas y a altos sobrepotenciales. Otro de los óxidos que toman interés para la OER es el IrO₂, el cual tiene menor electroactividad que el RuO₂, no obstante, tiene menor problemas de estabilidad que el óxido de rutenio. El seguimiento de cinética de la OER sobre la superficie de estos óxidos puede darnos una idea de lo que sucede y de los posibles cambios estructurales que éstos puedan sufrir durante el proceso de reacción. Hay múltiples factores que influyen en la velocidad de las reacciones electroquímicas, tales como la temperatura, el transporte de masa y el transporte de carga[90].

De acuerdo a la Ecuación 1.7, la energía necesaria para que suceda la OER toma en cuenta que la variación de la entalpía y la entropía con respecto a el potencial aplicado, lo que, desde un punto de vista electroquímico sugiere que el coeficiente de transferencia, α , podría tener una contribución entálpica, α_H , y una contribución entrópica, α_S , como se muestra en la ecuación Ecuación 5.1.

$$\alpha = \alpha_H + T\alpha_S \quad \text{Ecuación 5.1}$$

Donde:

$$\alpha_H = \frac{1}{nF} \left(\frac{d\Delta H^\ddagger}{d\eta} \right)_T \quad \text{Ecuación 5.2}$$

$$\alpha_S = -\frac{1}{nF} \left(\frac{d\Delta S^\ddagger}{d\eta} \right)_T \quad \text{Ecuación 5.3}$$

Si se toma en cuenta la reacción de oxidación de una especie con la transferencia de n electrones como se muestra en la Reacción 5.1.



La ecuación de la constante de velocidad de reacción, k , puede ser escrita mediante la Ecuación 5.4, como función de la temperatura. Se ha encontrado que en la mayoría de las reacciones la velocidad de reacción tiene una dependencia de tipo exponencial con respecto a la temperatura, siguiendo una ecuación tipo Arrhenius.

$$k_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right] = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_0^{\ddagger} - nF\alpha\eta}{RT}\right] \quad \text{Ecuación 5.4}$$

En la ecuación anterior, k es la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), h , es la constante de Planck ($6.6260 \times 10^{-34} \text{ Js}$), las demás variables tienen los valores y significados previamente descritos.

Reacomodando la Ecuación 5.4, se obtiene la Ecuación 5.5

$$k_{ox} = A_{ox} \exp\left[-\frac{\Delta H^{\ddagger}}{RT}\right] \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Donde k_{ox} es la constante de velocidad de reacción y ΔH^{\ddagger} es la energía de activación, las cuales son definidas mediante la Ecuación 5.6 y la Ecuación 5.7, respectivamente.

$$A_{ox} = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta S_0^{\ddagger} - \left(\frac{n\alpha_S}{T}\right)F\eta}{R}\right] \quad \text{Ecuación 5.6}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta H_0^{\ddagger} - n\alpha_H F\eta \quad \text{Ecuación 5.7}$$

La Ecuación 5.6 predice que el factor preexponencial depende esencialmente del cambio de entropía, el cual a su vez pudo ser afectado por el sobrepotencial de manera exponencial. Por otro lado la Ecuación 5.7 predice que la energía de activación depende solo linealmente con el sobrepotencial.

El uso de estas ecuaciones para la determinación de la contribución entálpica y de la contribución entrópica asume que el mecanismo de reacción no cambia con respecto a la temperatura. Ahora, si se retoma que en el caso de las reacciones electroquímicas, la constante de velocidad de reacción está relacionada con la corriente de intercambio, i_0 , entonces se obtiene la Ecuación 5.8.

$$i_0 = \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\alpha F \eta}{RT}\right] \quad \text{Ecuación 5.8}$$

De esta forma, se puede decir ahora que la ecuación de Tafel puede ser escrita como la Ecuación 5.9.

$$b = -\frac{2.303RT}{(\alpha_H + T\alpha_S)F} \quad \text{Ecuación 5.9}$$

Existen algunos casos extremos en los que se puede analizar el efecto de la temperatura sobre el coeficiente de transferencia de carga, así como en su componente entrópica y su componente entálpica.

Si la dependencia del coeficiente de transferencia fuera mayoritariamente entrópico, entonces significa que parte de la energía suministrada en el proceso de electrólisis está siendo utilizado para la reorganización de las especies sometidas a la transferencia de electrones. En la mayoría de los líquidos la energía de reorganización es dependiente de la temperatura, especialmente en solventes estructurales. Entonces el ΔS se ve afectado por la orientación de los reactivos como por la adsorción de los mismos.

5.4 Efecto de la temperatura sobre los parámetros cinéticos de la reacción de evolución de oxígeno sobre la superficie de los catalizadores multimetálicos.

La reacción de evolución de oxígeno fue evaluada mediante LSV, bajo las condiciones previamente descritas en media celda a 10, 20, 30 y 40 °C, lo cual permitirá obtención de algunos parámetros cinéticos, tales como la dependencia del coeficiente de transferencia de carga, de la pendiente de Tafel y de la corriente de intercambio con respecto a la temperatura. Esto puede ser observado en la Figura 5.1 para los catalizadores (a) IrO₂, (b) RuO₂ (c) Ir-Sn-Sb-O (d) Ru-Sn-Sb-O (e) Ru₇₅Ir₂₅ (f) Ru-Ir-Sn-Sb-O, donde se observa una reducción del sobrepotencial de inicio de la reacción conforme aumenta la temperatura, esto sucede en cada uno de los materiales, por lo que existe una dependencia directa del sobrepotencial de activación con respecto a la temperatura en todos los catalizadores.

La dependencia de la OER con respecto a la temperatura puede ser debida a diferentes factores, en este sentido, la cantidad de energía que puede ser aprovechada para que suceda la reacción había sido discutida como el coeficiente de transferencia (α), así hay dos casos principales: (1) que sea dependiente de la temperatura o bien (2) que sea independiente de la temperatura. Si α es independiente de la temperatura significa que la fracción entálpica del coeficiente de transferencia sería despreciable y la que la velocidad de reacción de evolución de oxígeno depende solamente de la energía de activación con respecto al potencial, por otro lado si α tiene dependencia con la temperatura significaría una mayor aportación de α_s en el coeficiente de transferencia global, y que una parte de la energía que se aporta al sistema se emplea para el ordenamiento de la partícula sobre la superficie del electrodo, la cual experimentará transferencia de electrones, a esta fracción se le denomina energía de reorganización. El coeficiente de transferencia sobre los catalizadores multimetálicos parece ser independiente de la temperatura, Figura 5.2, esto para la mayoría de los electrocatalizadores, donde se mantiene el valor casi constante del coeficiente de transferencia, y por lo tanto de la pendiente de Conway, esto es válido para todos los electrocatalizadores a bajos sobrepotenciales, por tal motivo se sugiere que no hay cambio en el mecanismo de reacción conforme aumenta la temperatura.

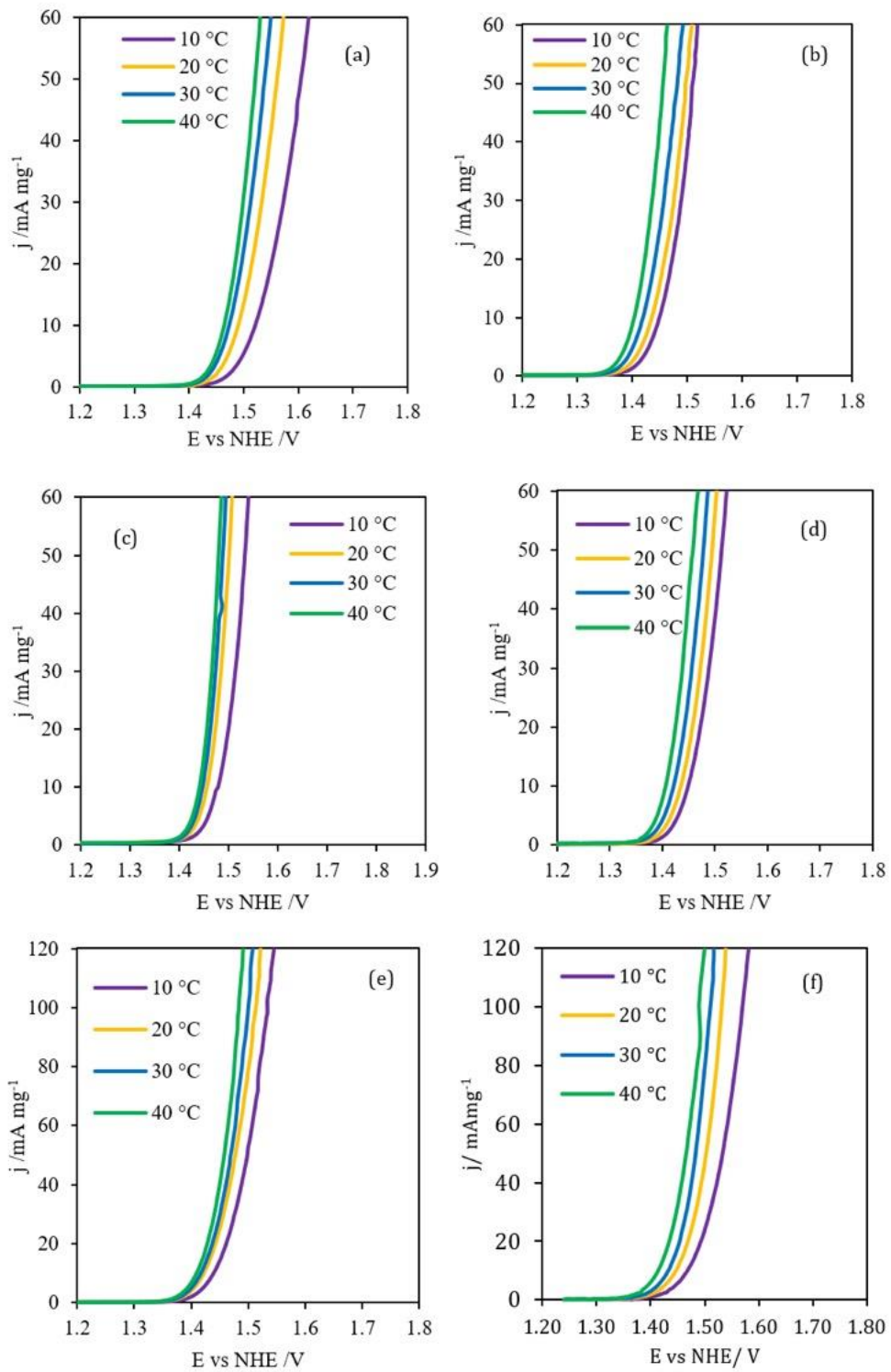


Figura 5.1. Voltamperometrías de barrido lineal a diferentes temperaturas para los catalizadores (a) IrO_2 , (b) RuO_2 , (c) Ir-Sn-Sb-O, (d) Ru-Sn-Sb-O, (e) $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}\text{O}$ y (f) Ru-Ir-Sn-Sb-O.

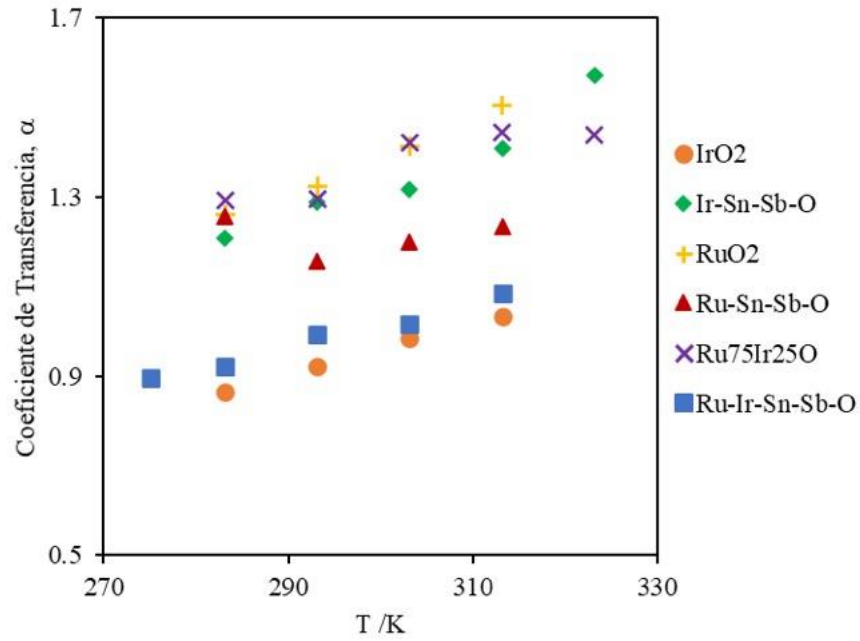


Figura 5.2 Dependencia del coeficiente de transferencia con respecto a la temperatura de los catalizadores IrO₂(●), RuO₂(+), Ir-Sn-Sb-O(◆), Ru-Sn-Sb-O(▲), Ru₇₅Ir₂₅(×) y Ru-Ir-Sn-Sb-O(■).

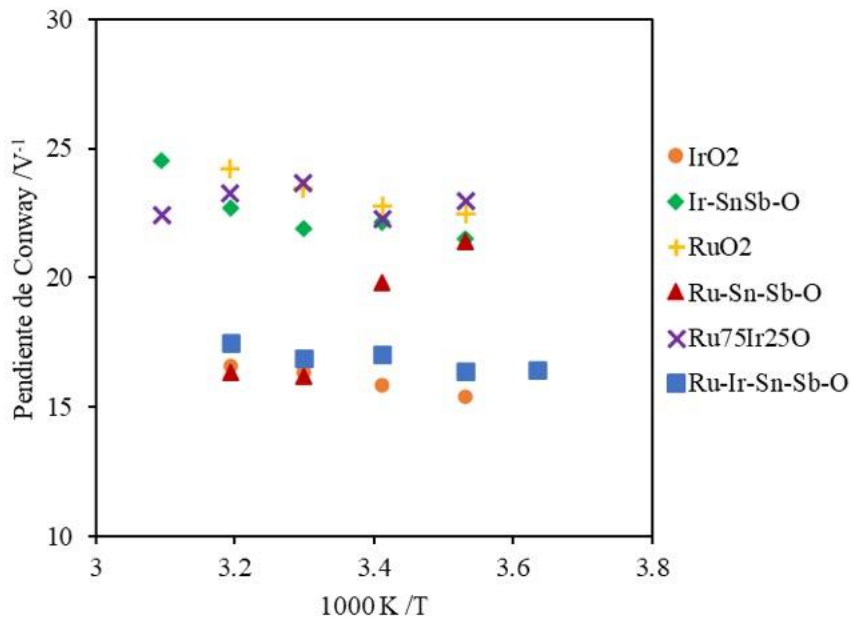


Figura 5.3. Gráfico de Conway del inverso de la pendiente de Tafel contra el inverso de la temperatura para los catalizadores IrO₂(●), RuO₂(+), Ir-Sn-Sb-O(◆), Ru-Sn-Sb-O(▲), Ru₇₅Ir₂₅(×) y Ru-Ir-Sn-Sb-O(■).

De acuerdo a las ecuaciones Ecuación 5.4-Ecuación 5.7, la dependencia del coeficiente de transferencia de carga, siendo la fracción entálpica o bien, la fracción entrópica para la OER sobre la superficie de los catalizadores puede ser obtenida a partir de los gráficos de Conway Figura 5.3, los cuales se construyen graficando el inverso de la pendiente de Tafel vs $1/T$. Los resultados obtenidos para la fracción del coeficiente de transferencia, la fracción entálpica y la fracción entrópica se resume en la Tabla 5.1. En ella se puede observar que la fracción entrópica del coeficiente de transferencia es menor que la fracción entálpica, en este sentido, todos los materiales muestran que dicha fracción se encuentra en el mismo orden de magnitud, y se mantiene de acuerdo a la siguiente secuencia $\text{Ru-Sn-Sb-O} > \text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25} > \text{Ru-Ir-Sn-Sb-O} > \text{Ir-Sn-Sb-O} > \text{IrO}_2 > \text{RuO}_2$, por lo cual podría considerarse que los catalizadores con mayor valor del coeficiente de transferencia están asociados a la presencia del RuO_2 , no obstante, no puede ser concluyente como factor determinante para la mayor actividad de la OER ya que, el óxido de rutenio no soportado tiene menor valor de α_s del coeficiente de transferencia. Lo que sí es posible intuir es que el intermediario formado para que suceda la OER debe ser sensible a la temperatura. La fracción entálpica del coeficiente se observa dependiente de la temperatura, por lo tanto, al ser el coeficiente de transferencia dependiente de la temperatura, puede asumirse que el recubrimiento de la superficie catalítica, en este sentido, depende más específicamente de los procesos de adsorción de la molécula de agua sobre la superficie y la formación del complejo activado.

Tabla 5.1. Fracción entálpica y fracción entrópica de los coeficientes de transferencia.

	IrO₂	RuO₂	Ir-Sn-Sb-O	Ru-Sn-Sb-O	Ru₇₅Ir₂₅	Ru-Ir-Sn-Sb-O
α_H	-0.34	0.6	-0.54	-0.33	0.32	-0.468
α_s	0.0026	0.0023	0.0045	0.0075	0.0056	0.0049

La entalpía de activación aparente puede ser obtenida a partir de los gráficos de Arrhenius de $\log i_0$ vs $1/T$. En la Figura 5.4 se muestra la representación de dichos gráficos para los diferentes catalizadores, en donde es graficada la dependencia de la corriente de intercambio como función de T . De acuerdo con la Ecuación 5.5, debe de asumirse que la energía de activación aparente es independiente de la temperatura, aquellos materiales que tienen mayor pendiente y por lo tanto mayor E_a aparente son el IrO_2 y el Ir-Sn-Sb-O , cuya

energía de activación ronda los 43 kJ mol^{-1} , y aquel que muestra menor pendiente en la dependencia del logaritmo de la corriente con la temperatura es el RuO_2 , siendo el catalizador con menor energía de activación aparente, 36 kJ mol^{-1} , lo cual es consistente debido a los sobrepotenciales observados para el inicio de la OER. El cambio en la energía de activación aparente en los óxidos mixtos muestran una dependencia con la concentración de los metales activos, observándose una reducción en E_a conforme aumenta la concentración de RuO_2 . Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores[58]. Los resultados obtenidos de la energía aparente de activación para los distintos catalizadores se muestran en la Tabla 5.2

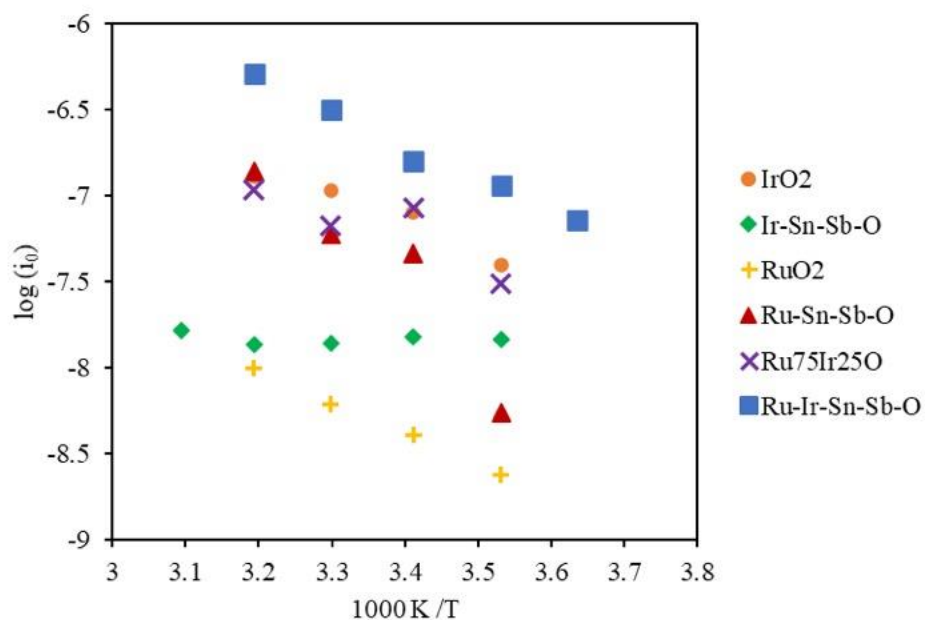


Figura 5.4 Dependencia de la corriente de intercambio con el inverso de la temperatura para los catalizadores $\text{IrO}_2(\bullet)$, $\text{RuO}_2(+)$, $\text{Ir-Sn-Sb-O}(\blacklozenge)$, $\text{Ru-Sn-Sb-O}(\blacktriangle)$, $\text{Ru}_{75}\text{Ir}_{25}(\times)$ y $\text{Ru-Ir-Sn-Sb-O}(\blacksquare)$.

Tabla 5.2. Valores de la energía de activación aparente para la OER sobre los distintos electrocatalizadores.

	IrO_2	RuO_2	Ir-Sn-Sb-O	Ru-Sn-Sb-O	Ru-Ir-Sn-Sb-O
$\Delta H_{\text{act}} / \text{kJ mol}^{-1}$	43.28	36.13	43.00	40.66	39.36

5.4.6 Conclusiones

Conforme aumenta la temperatura se observa una reducción del sobrepotencial para la reacción de evolución de oxígeno, por tal motivo, la dependencia de los parámetros cinéticos

con la temperatura muestran entonces pudieron ser calculados de acuerdo con una ecuación tipo Arrhenius.

Tanto la pendiente de Tafel como el coeficiente de transferencia mostraron no tener dependencia con la temperatura, al tener valores similares o cambios ligeramente imperceptibles con la temperatura, debido a esto, se propone que no hay cambios en el mecanismo de reacción, así como en las etapas determinantes de dicho mecanismo conforme aumenta la temperatura.

La principal contribución al coeficiente de transferencia es la fracción entálpica, siendo entonces, que la mayor fracción de la energía aplicada sigue siendo utilizada para la reacción de evolución de oxígeno y no necesariamente para la reorganización de las especies superficiales.

La energía de Activación aparente es menor en el RuO_2 , seguida de los óxidos mixtos Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O, siendo entonces que la energía de activación aparente aumenta una vez que es adicionado el ATO, esto podría estar asociado con que no solo hay especies electroactivas para que ocurra dicho proceso, lo cual debería aumentar el número de colisiones que deben de ocurrir. El óxido mixto Ir-Sn-Sb-O también mostró tener menor energía de activación aparente para la OER que el IrO_2 sin soportar, este efecto podría estar asociado a la presencia de mayor cantidad de IrO_x en el catalizador, con una mayor facilidad de O expuesto.

Dado que la energía de activación aparente sigue siendo muy cercana en los catalizadores RuO_2 comparado con los catalizadores Ru-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O. se propone que el catalizador cuaternario sigue siendo una buena opción como electrocatalizador para la OER y su posible aplicación en electrolizadores de agua tipo PEM.

Capítulo 6 : Conclusiones Generales

Se han presentado los resultados obtenidos de la síntesis, caracterización y evaluación de la cinética de la reacción de los catalizadores sintetizados en este trabajo de tesis, iniciando con los catalizadores sin soportar RuO_2 e IrO_2 , así como los catalizadores soportados Ru-Sn-Sb-O , Ir , Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O sintetizados por descomposición térmica simple.

El análisis fisicoquímico de dichos materiales mostraron que los materiales se encuentran compuestos por una mezcla de óxidos de los metales presentes en su composición, tanto en fase amorfa como con estructura cristalina tipo rutilo además de esas especies, también se encontró la fase metálica del Ir^0 . El análisis de difracción de rayos X, así como análisis mediante microscopia electrónica de transmisión, mostró que los catalizadores son principalmente nanoparticulados. El análisis TEM además mostró que el soporte SnO_2 se encuentra dopado con Sb y que son las partículas de mayor tamaño, siendo que actúa como el soporte para los catalizadores RuO_2 , IrO_2 e Ir^0 . La presencia de múltiples fases fue corroborada por análisis de reducción a temperatura programada. Por otro lado, el análisis de conductividad muestra que los materiales son conductores eléctricos, RuO_2 e IrO_2 , así como los catalizadores soportados en una sola etapa Ru-Sn-Sb-O , Ir-Sn-Sb-O y Ru-Ir-Sn-Sb-O , mostrando que los óxidos de estos dos metales de transición poseen conductividad eléctrica tipo metálica, la cual es una de las propiedades de interés en la construcción de los electrodos en los sistemas electroquímicos. Por otro lado, el análisis de conductividad eléctrica sobre el soporte ATO, muestra que este posee menor conductividad que los catalizadores, la conductividad de este material ronda los valores cercanos para semiconductores, donde, es conocido que el óxido de estaño es un material semiconductor.

Los estudios electroquímicos realizados sobre los diferentes electrocatalizadores, demostraron que la cinética de reacción es más lenta e en los catalizadores con mayor contenido de IrO_2 , mientras que el material más electroactivo es el RuO_2 . A bajos sobrepotenciales, el catalizador IrO_2 muestra una pendiente de Tafel de 60 mVdec^{-1} , mientras que los catalizadores con mayor contenido de RuO_2 muestran una cinética de reacción más rápida, con una pendiente de Tafel de 40 mVdec^{-1} , con estos valores de pendiente de Tafel y coeficientes de transferencia se propone que la OER sigue un mecanismo de reacción vía Krasilshchikov, el cual es similar a lo que se ha visto reportado para otros catalizadores del

mismo tipo. A altos sobrepotenciales la pendiente de Tafel en la mayoría de los catalizadores es de 120 mV dec^{-1} , por tal motivo se propone que hay un cambio en el mecanismo de reacción debido a la adsorción de las moléculas de oxígeno gaseoso sobre la superficie de los sitios activos, lo que limita la adsorción de las moléculas de agua sobre dichos sitios, haciendo que la etapa determinante de la reacción cambie de ser la transferencia del segundo electrón a ser la adsorción disociativa de la molécula del agua.

El aumento de la electroactividad del catalizador Ir-Sn-Sb-O con respecto al catalizador IrO_2 podría estar asociado directamente a los efectos sinérgicos que existen entre el catalizador/soporte, donde, esto podría observarse en una reducción de la energía aparente de activación para el catalizador soportado con respecto a catalizador no soportado, otra de las razones que pueden afectar a la electroactividad de los materiales es presencia de las diferentes fases en el catalizador, por ejemplo, se ha observado mayor electroactividad para el Ir^0 con respecto al IrO_2

El análisis del mecanismo de reacción debe ser profundizado con otras técnicas para asegurar que no existe un cambio en el mecanismo de reacción, o bien un efecto combinado debido a varios procesos o varias limitantes en el mecanismo de reacción.

Trabajo Futuro

1. Corroborar con otras técnicas de caracterización fisicoquímica la relación existente entre las especies de los óxidos multimetálicos, para seguir profundizando en el análisis del efecto que tienen cada una de las especies en la reacción de evolución de oxígeno.
2. Valorar la oxidación de los materiales precursores mediante la técnica TPO, para optimizar la obtención de las diferentes fases de RuO_2 , RuO_x y Ru^0 , para tratar de lograr un efecto sinérgico similar al catalizador Ir-Sn-Sb-O.
3. Estudiar la actividad de estos catalizadores para otras reacciones de interés electroquímico, como ORR y HER.
4. Evaluar el desempeño electrocatalítico de los catalizadores multimetálicos en electrolizador de agua, así como su estabilidad en estas condiciones.
5. Valorar la eficiencia en voltaje y la eficiencia en corriente para la producción de hidrógeno en los electrolizadores de agua.
6. Escalar la producción de este catalizador multimetálico para la reacción de evolución de oxígeno.
7. Tratar de aplicar la metodología de síntesis, o bien de la síntesis de óxidos mixtos a otros metales de menor costo, o bien de menor toxicidad, por ejemplo Mn y evaluar su desempeño en este tipo de sistemas.
8. Evaluar la posible aplicación de estos electrocatalizadores a sistemas fotocatalíticos, en principio para aquellos catalizadores con menor contenido de metales nobles. Un ejemplo de esto sería su aplicación a sistemas para fotoelectrólisis del agua.

Referencias

- [1] Turner JA. A Realizable Renewable Energy Future. *Science* 1999;285:687–9. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.687>.
- [2] Hayakawa Y, Kambara S, El-Shafie M. Hydrogen Production Technologies Overview. *Journal of Power and Energy Engineering* 2019;7:720–6. <https://doi.org/10.4236/jpee.2019.71007>.
- [3] Abe JO, Popoola API, Ajenifuja E, Popoola OM. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019;44:15072–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- [4] Kleijn R, van der Voet E. Resource constraints in a hydrogen economy based on renewable energy sources: An exploration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010;14:2784–95. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.066>.
- [5] PEM Water Electrolysis A volume in *Hydrogen Energy and Fuel Cells Primers*. vol. 1. Estados Unidos , Reino Unido: Elsevier; 2018.
- [6] Carmo M, Fritz DL, Mergel J, Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:4901–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.
- [7] Agbli KS, Péra MC, Hissel D, Rallières O, Turpin C, Dombia I. Multiphysics simulation of a PEM electrolyser: Energetic Macroscopic Representation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:1382–98. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.069>.
- [8] Awasthi A, Scott K, Basu S. Dynamic modeling and simulation of a proton exchange membrane electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:14779–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.045>.
- [9] Olivier P, Bourasseau C, Bouamama B. Modelling, simulation and analysis of a PEM electrolysis system. *IFAC-PapersOnLine* 2016;49:1014–9. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.07.575>.
- [10] Owe L-E, Tsytkin M, Wallwork KS, Haverkamp RG, Sunde S. Iridium–ruthenium single phase mixed oxides for oxygen evolution: Composition dependence of electrocatalytic activity. *Electrochimica Acta* 2012;70:158–64. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.041>.
- [11] Pfeifer V, Jones TE, Velasco Vélez JJ, Massué C, Arrigo R, Teschner D, et al. The electronic structure of iridium and its oxides: The electronic structure of iridium and its oxides. *Surface and Interface Analysis* 2016;48:261–73. <https://doi.org/10.1002/sia.5895>.
- [12] Suen N-T, Hung S-F, Quan Q, Zhang N, Xu Y-J, Chen HM. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem Soc Rev* 2017;46:337–65. <https://doi.org/10.1039/C6CS00328A>.

- [13] Fernández C, Pezzotta C, Raj G, Gaigneaux EM, Ruiz P. Understanding the growth of RuO₂ colloidal nanoparticles over a solid support: An atomic force microscopy study. *Catalysis Today* 2016;259, Part 1:183–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.06.026>.
- [14] Xu J, Li Q, Hansen MK, Christensen E, Tomás García AL, Liu G, et al. Antimony doped tin oxides and their composites with tin pyrophosphates as catalyst supports for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:18629–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.156>.
- [15] The Emerging Hydrogen Economy. Australian Energy Storage Alliance 2018. <https://energystoragealliance.com.au/the-emerging-hydrogen-economy/> (accessed October 20, 2020).
- [16] Spiegel C. *Designing and Building Fuel Cells*. New York: McGraw-Hill Education; 2007.
- [17] *Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier; 2015. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02671-8>.
- [18] Doyle R, Lyons M. The Oxygen Evolution Reaction: Mechanistic Concepts and Catalyst Design, 2016, p. 41–104. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29641-8_2.
- [19] Buttler A, Spliethoff H. Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2018;82:2440–54.
- [20] Bockris JO. Kinetics of Activation Controlled Consecutive Electrochemical Reactions: Anodic Evolution of Oxygen. *The Journal of Chemical Physics* 1956;24:817–27. <https://doi.org/10.1063/1.1742616>.
- [21] Bockris JO, Reddy AKN. *Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area*. Springer US; 1970.
- [22] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2 edition. New York: Wiley; 2000.
- [23] Dynamic and multiphysic PEM electrolysis system modelling: A bond graph approach - ScienceDirect n.d. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991730839X> (accessed September 13, 2019).
- [24] Matsumoto Y, Sato E. Electrocatalytic properties of transition metal oxides for oxygen evolution reaction. *Materials Chemistry and Physics* 1986;14:397–426. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(86\)90045-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(86)90045-3).
- [25] Fabbri E, Haberer A, Waltar K, Kötz R, J. Schmidt T. Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catalysis Science & Technology* 2014;4:3800–21. <https://doi.org/10.1039/C4CY00669K>.
- [26] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta* 2000;45:2377–85. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00338-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00338-8).

- [27] Marshall AT, Haverkamp RG. Electrocatalytic activity of IrO₂–RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles. *Electrochimica Acta* 2010;55:1978–84. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.018>.
- [28] Baumann N, Cremers C, Pinkwart K, Tübke J. Supported Ir_xRu_{1-x}O₂ Anode Catalysts for PEM-Water Electrolysis. *Fuel Cells* 2017;17:259–67. <https://doi.org/10.1002/fuce.201500212>.
- [29] Wu X, Scott K. RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for polymer electrolyte membrane water electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* 2011;36:5806–10. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.098>.
- [30] Mamaca N, Mayousse E, Arrii-Clacens S, Napporn TW, Servat K, Guillet N, et al. Electrochemical activity of ruthenium and iridium based catalysts for oxygen evolution reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012;111–112:376–80. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.020>.
- [31] Balko EN, Nguyen PH. Iridium-tin mixed oxide anode coatings. *J Appl Electrochem* 1991;21:678–82. <https://doi.org/10.1007/BF01034045>.
- [32] Binniger T. Electronic metal-support interactions in vacuum vs. electrolyte. *Nat Commun* 2020;11:1471. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15306-9>.
- [33] Lavacchi A, Miller H, Vizza F. Nanotechnology in electrocatalysis for energy. n.d.
- [34] Takamura T, Brodd RJ. CARBONACEOUS MATERIALS FOR BATTERIES. Springer Netherlands; 2006.
- [35] Chen J, Chen J, Yu D, Zhang M, Zhu H, Du M. Carbon nanofiber-supported PdNi alloy nanoparticles as highly efficient bifunctional catalysts for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Electrochimica Acta* n.d. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.047>.
- [36] Hu T-H, Yin Z-S, Guo J-W, Wang C. Synthesis of Fe nanoparticles on polyaniline covered carbon nanotubes for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources* 2014;272:661–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.124>.
- [37] Celzard A, Marêché JF, Payot F, Furdin G. Electrical conductivity of carbonaceous powders. *Carbon* 2002;40:2801–15. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00196-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00196-3).
- [38] Liu Q, Zhang L, Chen J-F, Le Y. Synthesis of TiO₂@ATO core-shell nanofibers using coaxial electrospinning. *Materials Letters* 2014;137:339–42. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.026>.
- [39] Jeon H-J, Jeon M-K, Kang M, Lee S-G, Lee Y-L, Hong Y-K, et al. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) with nanometer-sized particles and their conductivities. *Materials Letters* 2005;59:1801–10. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.01.070>.
- [40] Zhang L, Wu J, Chen F, Li X, Schoenung JM, Shen Q. Spark plasma sintering of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoceramics with high density and enhanced electrical

conductivity. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2013;1:114–9. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2013.03.010>.

[41] Hu Y, Zhang H, Yang H. Synthesis and electrical property of antimony-doped tin oxide powders with barite matrix. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;453:292–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.062>.

[42] Corona-Guinto JL, Cardeño-García L, Martínez-Casillas DC, Sandoval-Pineda JM, Tamayo-Meza P, Silva-Casarin R, et al. Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoOx electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 2013;38:12667–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.071>.

[43] Audichon T, Mayousse E, Morisset S, Morais C, Comminges C, Napporn TW, et al. Electroactivity of RuO₂–IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:16785–96. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.170>.

[44] Bhaskaruni SVHS, Maddila S, Gangu KK, Jonnalagadda SB. A Review on multi-component green synthesis of N-containing heterocycles using mixed oxides as heterogeneous catalysts. *Arabian Journal of Chemistry* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.016>.

[45] Shekharam T, Laxminarasimha Rao V, Yellaiah G, Mohan Kumar T, Nagabhushanam M. AC conductivity, dielectric and impedance studies of Cd_{0.8-x}Pb_xZn_{0.2}S mixed semiconductor compounds. *Journal of Alloys and Compounds* 2014;617:952–60. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.116>.

[46] Hagemeyer A, Hogan Z, Schlichter M, Smaka B, Streukens G, Turner H, et al. High surface area tin oxide. *Applied Catalysis A: General* 2007;317:139–48. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.040>.

[47] Marshall A, Tsytkin M, Børresen B, Hagen G, Tunold R. Nanocrystalline Ir_xSn_(1-x)O₂ electrocatalysts for oxygen evolution in water electrolysis with polymer electrolyte - Effect of heat treatment. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2004;7:197–204.

[48] Karimi F, Peppley BA. Metal Carbide and Oxide Supports for Iridium-Based Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysts for Polymer-Electrolyte-Membrane Water Electrolysis. *Electrochimica Acta* 2017;246:654–70. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.048>.

[49] Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsytkin M, Tunold R. Preparation and characterisation of nanocrystalline Ir_xSn_{1-x}O₂ electrocatalytic powders. *Materials Chemistry and Physics* 2005;94:226–32. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.039>.

[50] Kadakia KS, Jampani PH, Velikokhatnyi OI, Datta MK, Park SK, Hong DH, et al. Nanostructured F doped IrO₂ electro-catalyst powders for PEM based water electrolysis. *Journal of Power Sources* 2014;269:855–65. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.045>.

- [51] Cheng J, Zhang H, Chen G, Zhang Y. Study of $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis. *Electrochimica Acta* 2009;54:6250–6. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.090>.
- [52] Yang C, van der Laak NK, Chan K-Y, Zhang X. Microwave-assisted microemulsion synthesis of carbon supported Pt-WO₃ nanoparticles as an electrocatalyst for methanol oxidation. *Electrochimica Acta* 2012;75:262–72. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.107>.
- [53] Boutonnet M, Kizling J, Stenius P, Maire G. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces* 1982;5:209–25. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(82\)80079-6](https://doi.org/10.1016/0166-6622(82)80079-6).
- [54] Eriksson S, Nylén U, Rojas S, Boutonnet M. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General* 2004;265:207–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.01.014>.
- [55] Bedia J, Lemus J, Calvo L, Rodriguez JJ, Gilarranz MA. Effect of the operating conditions on the colloidal and microemulsion synthesis of Pt in aqueous phase. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2017;525:77–84. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.046>.
- [56] Malik MA, Wani MY, Hashim MA. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian Journal of Chemistry* 2012;5:397–417. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.09.027>.
- [57] Szumelda T, Drelinkiewicz A, Kosydar R, Góral-Kurbiel M, Gurgul J, Duraczyńska D. Formation of Pd-group VIII bimetallic nanoparticles by the “water-in-oil” microemulsion method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* n.d. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.087>.
- [58] Siracusano S, Van Dijk N, Payne-Johnson E, Baglio V, Aricò AS. Nanosized IrO_x and IrRuO_x electrocatalysts for the O₂ evolution reaction in PEM water electrolyzers. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;164:488–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.005>.
- [59] Ardizzone S, Bianchi CL, Cappelletti G, Ionita M, Minguzzi A, Rondinini S, et al. Composite ternary SnO₂–IrO₂–Ta₂O₅ oxide electrocatalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2006;589:160–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.02.004>.
- [60] Kadakia K, Datta MK, Velikokhatnyi OI, Jampani PH, Kumta PN. Fluorine doped (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electro-catalyst for oxygen evolution via PEM based water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014;39:664–74. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.123>.
- [61] Kadakia K, Datta MK, Velikokhatnyi OI, Jampani P, Park SK, Saha P, et al. Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012;37:3001–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.055>.

- [62] Ávila-Vázquez V, Cruz JC, Galván-Valencia M, Ledesma-García J, Arriaga LG, Guzmán C, et al. Electrochemical study of sb-doped SnO₂ supports on the oxygen evolution reaction: Effect of synthesis annealing time. *International Journal of Electrochemical Science* 2013;8:10586–600.
- [63] Ávila-Vázquez V, Galván-Valencia M, Ledesma-García J, Arriaga LG, Collins-Martínez VH, Guzmán-Martínez C, et al. Electrochemical performance of a Sb-doped SnO₂ support synthesized by coprecipitation for oxygen reactions. *J Appl Electrochem* 2015;45:1175–85. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0876-2>.
- [64] De Pauli CP, Trasatti S. Composite materials for electrocatalysis of O₂ evolution: IrO₂+SnO₂ in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2002;538–539:145–51. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(02\)01055-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(02)01055-0).
- [65] Ardizzone S, Cappelletti G, Ionita M, Minguzzi A, Rondinini S, Vertova A. Low-temperature sol–gel nanocrystalline tin oxide: Integrated characterization of electrodes and particles obtained by a common path. *Electrochimica Acta* 2005;50:4419–25. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.005>.
- [66] Ardizzone S, Fregonara G, Trasatti S. “Inner” and “outer” active surface of RuO₂ electrodes. *Electrochimica Acta* 1990;35:263–7. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X).
- [67] Alves VA, da Silva LA, Boodts JFC, Trasatti S. Kinetics and mechanism of oxygen evolution on IrO₂-based electrodes containing Ti and Ce acidic solutions. *Electrochimica Acta* 1994;39:1585–9. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85139-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85139-5).
- [68] Alves VA, da Silva LA, Boodts JFC. Surface characterisation of IrO₂/TiO₂/CeO₂ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution. *Electrochimica Acta* 1998;44:1525–34. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00276-X).
- [69] Li G, Yu H, Wang X, Yang D, Li Y, Shao Z, et al. Triblock polymer mediated synthesis of Ir–Sn oxide electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of Power Sources* 2014;249:175–84. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.088>.
- [70] Fierro S, Kapalka A, Comninellis C. Electrochemical comparison between IrO₂ prepared by thermal treatment of iridium metal and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ solution. *Electrochemistry Communications* 2010;12:172–4. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.11.018>.
- [71] Ouattara L, Fierro S, Frey O, Koudelka M, Comninellis C. Electrochemical comparison of IrO₂ prepared by anodic oxidation of pure iridium and IrO₂ prepared by thermal decomposition of H₂IrCl₆ precursor solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 2009;39:1361–7. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9809-2>.
- [72] Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsytkin M, Tunold R. Electrochemical characterisation of Ir_xSn_{1-x}O₂ powders as oxygen evolution electrocatalysts. *Electrochimica Acta* 2006;51:3161–7. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.09.004>.

- [73] Marshall A, Børresen B, Hagen G, Tsyppkin M, Tunold R. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers—Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy* 2007;32:431–6. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.07.014>.
- [74] Marshall AT, Sunde S, Tsyppkin M, Tunold R. Performance of a PEM water electrolysis cell using electrocatalysts for the oxygen evolution electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 2007;32:2320–4. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.02.013>.
- [75] Audichon T, Mayousse E, Napporn TW, Morais C, Comminges C, Kokoh KB. Elaboration and characterization of ruthenium nano-oxides for the oxygen evolution reaction in a Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer supplied by a solar profile. *Electrochimica Acta* 2014;132:284–91. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.141>.
- [76] Cherevko S, Geiger S, Kasian O, Kulyk N, Grote J-P, Savan A, et al. Oxygen and hydrogen evolution reactions on Ru, RuO₂, Ir, and IrO₂ thin film electrodes in acidic and alkaline electrolytes: A comparative study on activity and stability. *Catalysis Today* 2016;262:170–80. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.014>.
- [77] Siracusano S, Baglio V, Moukheiber E, Merlo L, Aricò AS. Performance of a PEM water electrolyser combining an IrRu-oxide anode electrocatalyst and a short-side chain Aquivion membrane. *International Journal of Hydrogen Energy* 2015;40:14430–5. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.159>.
- [78] Siracusano S, Baglio V, Grigoriev SA, Merlo L, Fateev VN, Aricò AS. The influence of iridium chemical oxidation state on the performance and durability of oxygen evolution catalysts in PEM electrolysis. *Journal of Power Sources* 2017;366:105–14. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.09.020>.
- [79] Lee B-S, Ahn SH, Park H-Y, Choi I, Yoo SJ, Kim H-J, et al. Development of electrodeposited IrO₂ electrodes as anodes in polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;179:285–91. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.027>.
- [80] Zeng Y, Guo X, Shao Z, Yu H, Song W, Wang Z, et al. A cost-effective nanoporous ultrathin film electrode based on nanoporous gold/IrO₂ composite for proton exchange membrane water electrolysis. *Journal of Power Sources* 2017;342:947–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.021>.
- [81] Chalupczok S, Kurzweil P, Hartmann H, Schell C. The Redox Chemistry of Ruthenium Dioxide: A Cyclic Voltammetry Study—Review and Revision. *International Journal of Electrochemistry* 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/1273768>.
- [82] Stoerzinger KA, Qiao L, Biegalski MD, Shao-Horn Y. Orientation-Dependent Oxygen Evolution Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂. *J Phys Chem Lett* 2014;5:1636–41. <https://doi.org/10.1021/jz500610u>.
- [83] Pfeifer V, Jones TE, Velasco Vélez JJ, Massué C, Greiner MT, Arrigo R, et al. The electronic structure of iridium oxide electrodes active in water splitting. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016;18:2292–6. <https://doi.org/10.1039/C5CP06997A>.


- [84] Pfeifer V, Jones TE, Wrabetz S, Massué C, Vélez JJV, Arrigo R, et al. Reactive oxygen species in iridium-based OER catalysts. *Chem Sci* 2016;7:6791–5. <https://doi.org/10.1039/C6SC01860B>.
- [85] Hughes VB, McNicol BD. Evaluation of semiconducting tin oxide as an electrocatalyst support. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 1979;75:2165. <https://doi.org/10.1039/f19797502165>.
- [86] Madhavaram H, Idriss H, Wendt S, Kim YD, Knapp M, Over H, et al. Oxidation Reactions over RuO₂: A Comparative Study of the Reactivity of the (110) Single Crystal and Polycrystalline Surfaces. *Journal of Catalysis* 2001;202:296–307. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3281>.
- [87] Oh H-S, Nong HN, Strasser P. Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO₂ Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells. *Adv Funct Mater* 2015;25:1074–81. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401919>.
- [88] Triggs P, Levy F. Electrical Properties of Rutile Type Oxides: Doped TiO₂ and RuO₂. In: Acrivos JV, Mott NF, Yoffe AD, editors. *Physics and Chemistry of Electrons and Ions in Condensed Matter*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1984, p. 130–130. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6440-2_9.
- [89] Lu Y, Wang W, Xie F. Investigation of oxygen evolution reaction kinetic process and kinetic parameters on iridium electrode by electrochemistry impedance spectroscopy analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020;871:114281. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114281>.
- [90] Alonso-Vante N, Colell H, Stimming U, Tributsch H. Anomalous low-temperature kinetic effects for oxygen evolution on ruthenium dioxide and platinum electrodes. *J Phys Chem* 1993;97:7381–4. <https://doi.org/10.1021/j100131a001>.
- [91] Lyons MEG, Brandon MP. The significance of electrochemical impedance spectra recorded during active oxygen evolution for oxide covered Ni, Co and Fe electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2009;631:62–70. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.03.019>.
- [92] Povar I, Spinu O. Ruthenium redox equilibria: 3. Pourbaix diagrams for the systems Ru-H₂O and Ru-Cl--H₂O. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 2016;6:145–53. <https://doi.org/10.5599/jese.229>.
- [93] Stoerzinger KA, Rao RR, Wang XR, Hong WT, Rouleau CM, Shao-Horn Y. The Role of Ru Redox in pH-Dependent Oxygen Evolution on Rutile Ruthenium Dioxide Surfaces. *Chem* 2017;2:668–75. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.04.001>.

APÉNDICE A:


Publicaciones y Presentaciones en Congresos

Article

Ir-Sn-Sb-O Electrocatalyst for Oxygen Evolution Reaction: Physicochemical Characterization and Performance in Water Electrolysis Single Cell with Solid Polymer Electrolyte

Nicté J. Pérez-Viramontes¹, Virginia H. Collins-Martínez², Ismailia L. Escalante-García³ , José R. Flores-Hernández⁴, Marisol Galván-Valencia³ and Sergio M. Durón-Torres^{3,*}

¹ Electrical Engineering Department, Autonomous University of Zacatecas, Col. Centro, Av. Ramón López Velarde 801, Zacatecas C.P. 98000, Mexico; nickyperezv@gmail.com

² S.C. Department of Materials Engineering and Chemistry, Advanced Materials Research Center, Miguel Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua C.P. 31190, Mexico; virginia.collins@cimav.edu.mx 

³ Chemistry Department, Autonomous University of Zacatecas, Campus Siglo XXI, Edif. 6, Km 6 Carr. Zacatecas-Guadalajara, Zacatecas C.P. 98160, Mexico; ileg@uaz.edu.mx (I.L.E.-G.); gavm001144@uaz.edu.mx (M.G.-V.)

⁴ National Institute of Electric and Clean Energy, Reforma 113, Col. Palmira, Cuernavaca, Morelos C.P. 62490, Mexico; jrflores@ineel.mx

* Correspondence: duronm@uaz.edu.mx; Tel.: +52-492-106-2933

Received: 31 March 2020; Accepted: 5 May 2020; Published: 8 May 2020



Abstract: Mixed oxide Ir-Sn-Sb-O electrocatalyst was synthesized using thermal decomposition from chloride precursors in ethanol. Our previous results showed that Ir-Sn-Sb-O possesses electrocatalytic activity for an oxygen evolution reaction (OER) in acidic media. In the present work, the physicochemical characterization and performance of Ir-Sn-Sb-O in an electrolysis cell are reported. IrO₂ supported on antimony doped tin oxide (ATO) was also considered in this study as a reference catalyst. Scanning electron microscopy (SEM) images indicated that Ir-Sn-Sb-O has a mixed morphology with nanometric size. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) showed a heterogeneous atomic distribution. Transmission electron microscopy (TEM) analysis resulted in particle sizes of IrO₂ and ATO between 3 to >10 nm, while the Ir-Sn-Sb-O catalyst presented non-uniform particle sizes from 3 to 50 nm. X-ray diffraction (XRD) measurements indicated that synthesized mixed oxide consists of IrO₂, IrO_x, doped SnO₂ phases and metallic Ir. The Ir-Sn-Sb-O mixed composition was corroborated by temperature programmed reduction (TPR) measurements. The performance of Ir-Sn-Sb-O in a single cell electrolyser showed better results for hydrogen production than IrO₂/ATO using a mechanical mixture. Ir-Sn-Sb-O demonstrated an onset potential for water electrolysis close to 1.45 V on Ir-Sn-Sb-O and a current density near to 260 mA mg⁻¹ at 1.8 V. The results suggest that the mixed oxide Ir-Sn-Sb-O has favorable properties for further applications in water electrolyzers.

Keywords: OER electrocatalyst; Ir-Sn-Sb-O; solid polymer electrolyte water electrolyser

1. Introduction

Hydrogen (H₂) production has been achieved using different processes such as hydrocarbon reforming, photocatalytic generation, biodigestion, water thermolysis and water electrolysis [1,2]. Water electrolysis (WE) is one of the most preferable processes since pure H₂ can be obtained with the production of O₂ as a secondary reaction [3]. Water electrolysis is a process in which a water molecule



August 2019

TO WHOM IT MAY CONCERN
P r e s e n t

This is to certify that *Nicté Julieta Pérez Viramontes, Marisol Galván-Valencia, Ismailia Leilani Escalante Garcia, Sergio Miguel Durón Torres* presented the contribution: **ELECTROCHEMICAL AND PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Ir-Sn-Sb-O AND Ru-Sn-Sb-O CATALYSTS FOR OER.** as Oral modality, in the Nanostructured Electrocatalytic Materials Symposium at the XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 18th to 23th, 2019.

Sincerely,

Heberto Balmori Ramirez
President



103-0034