

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Síntesis Electroquímica de Au, Pd y la Mezcla Au-Pd y su evaluación para la reacción de electro-oxidación de D-(+)-Glucosa

N. Arjona¹, M. Guerra-Balcázar², L. Álvarez-Contreras³, J. Ledesma-García², L. G. Arriaga^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México

² División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, México

Autor de correspondencia: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

Mediante el empleo de la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica se han sintetizado los materiales electrocatalíticos de Au, Pd y su mezcla (Au-Pd). La caracterización fisicoquímica consistió en difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y fluorescencia de rayos X (XRF). La caracterización electroquímica consistió en experimentos de voltamperometría cíclica en medio ácido (0.5 M H₂SO₄). Mediante XRD se ubicaron los planos cristalográficos de los materiales, presentando el Pd una baja cristalinidad. El plano (111) del Pd se ubicó a 39.97°, del Au a 38.23° y de la mezcla Au-Pd a 39.17°; observándose un corrimiento de la posición para el caso de la mezcla, así como una modificación en los parámetros de red. Se evaluó su actividad electrocatalítica para la reacción de electro-oxidación de glucosa.

1. Introducción

Las celdas de combustible microfluidicas se encuentran en desarrollo para posibles aplicaciones en dispositivos portátiles como laptops, celulares, tabletas y reproductores de música [1]. Este tipo de celda opera mediante un flujo laminar tanto del combustible como del oxidante para crear una interface de manera natural. Esta interface hace posible que las celdas microfluidicas no requieran de membranas de intercambio iónico, lo cual puede interpretarse en una reducción de componentes [2].

La tecnología tienen una tendencia a la miniaturización. En este sentido, las celdas de combustible deben de miniaturizarse para estar en concordancia con las tecnologías actuales. La disminución de tamaño presenta algunos retos como lo es la micro-fabricación de componentes, el estudio del fluido a escalas más pequeñas, y en el sentido práctico el depósito de materiales electrocatalíticos en espacios confinados (escalas mili o micrométricas). En el presente trabajo se explora la fabricación de electrodos usando técnicas electroquímicas para la síntesis de materiales electrocatalíticos.

2. Sección Experimental

La síntesis electroquímica de Au, Pd y la mezcla Au-Pd fue llevada a cabo mediante una celda electroquímica típica de 3 electrodos usando un potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 302. Se empleó una placa de vidrio recubierta con una película de Ti, Ni, Au masivo [3] y carbón Vulcan como electrodo de trabajo. El electrodo de calomel saturado y un alambre de platino como electrodos de referencia y auxiliar, respectivamente. La solución electrolítica estuvo conformada de 2 mM HAuCl_4 como fuente de iones Au, 3 mM Na_2PdCl_4 como fuente iones Pd, y la mezcla para el caso del Au-Pd. Se utilizó 0.5 M ácido sulfúrico como electrolito soporte. La síntesis de los tres materiales fue realizada a través de la técnica de voltamperometría cíclica. Las condiciones de depósito fueron para el caso del Au una ventana de potencial de 0.283 a 1.683, -0.067 a 1.383 para el caso del Pd y -0.067 a 1.683 V vs. ENH, para la mezcla Au-Pd. La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} durante 20 ciclos para los tres casos.

Los materiales electrocatalíticos basados en Au, Pd y Au-Pd fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance operado a 30 KV y 30 mA. Se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido usando un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7401F operado a una distancia de 3 mm y una potencia de 5 KV. Se realizó un análisis elemental empleando dos métodos uno mediante EDS incorporado al SEM marca OXFORD modelo INCA. El otro método fue mediante fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés) usando un equipo marca Bruker S2 PICOFOX a un voltaje de 50 kV y a una corriente de 600 μA empleando Fe como referencia interna.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se ilustra los Voltamperogramas cíclicos para la síntesis electroquímica de Au, Pd y Au-Pd (únicamente se muestra el ciclo vigésimo). Para el caso del paladio se observan las tres regiones típicas: la región atribuida a la adsorción/desorción de hidrógeno (0 a 0.2 V vs. ENH), la zona capacitiva (0.2 a 0.4 V vs. ENH) y la zona atribuida a la electro-reducción de iones Pd (0.4 a 0.8 V vs. ENH) [4]. Para el caso del oro se observan 2 señales de oxidación y 2 de reducción, atribuidas a la electro-reducción y la electro-oxidación de los iones Au^{4+} . Para el caso de la mezcla Au-Pd se observan las mismas señales atribuidas al Au y al Pd.

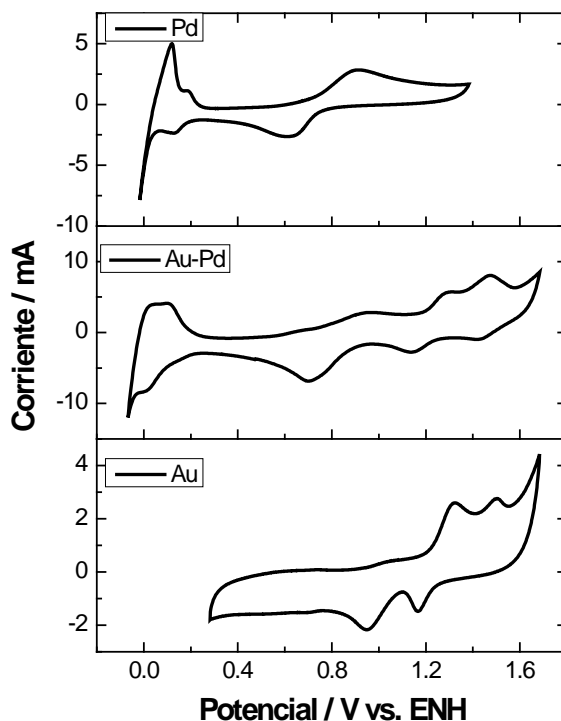


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de la síntesis electroquímica de Au, Pd y Au-Pd (se muestra el ciclo 20).

Los difractogramas para los tres materiales se muestran en la figura 2. En este caso se utilizó grafito como sustrato para evitar observar los picos característicos del oro masivo. Para los tres casos se observaron las señales características de un material cubico centrado en las caras. El plano (111) fue el único que presentó alta intensidad. Para el Au se ubicó a 38.24° , para el paladio a 40.04° y para la mezcla a 39.15° , ubicándose entre el Pd y el Au. Se determinaron los parámetros de red mediante el plano (111) utilizando la ecuación de Bragg resultando en 3.83, 4.03

y 3.94 Å, para el Au, Pd y Au-Pd, respectivamente. Se observa una modificación de los parámetros de red para la mezcla, la cual de acuerdo a Toda et al. [5], podría deberse a la formación de una aleación. Sin embargo, hace falta experimentación para corroborarlo. También mediante el plano (111), se determinaron los tamaños de cristal usando la ecuación de Scherrer, resultando en tamaños de 44, 16 y 33 para el Au, Pd y la mezcla Au-Pd, respectivamente.

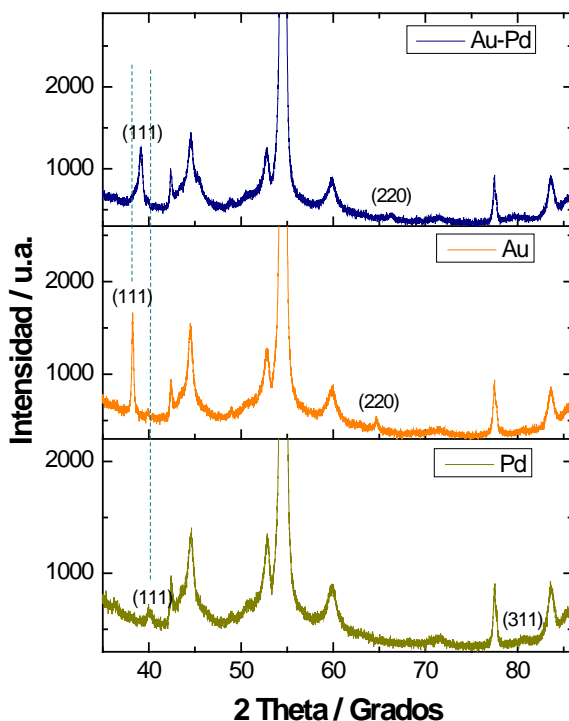


Figura 2. Difractogramas para los diferentes materiales electrocatalíticos

La morfología de los diferentes sistemas es mostrada en la figura 3. Para el caso del Au y del Pd se observan depósitos uniformes con partículas semi-esféricas homogéneas. La mezcla Au-Pd exhibe la formación de aglomerados de tamaño variable, sin embargo la película es uniforme. El análisis elemental se muestra en la figura 4 utilizando una placa de carbón vítreo como soporte en un porta muestra de silicio. Se encontró que la mezcla Au-Pd muestra un porcentaje en masa de aproximadamente 60% Au y 40% Pd.

En la figura 5 se muestran los Voltamperogramas cíclicos en medio ácido (0.5 M H_2SO_4) de los tres materiales bajo estudio; los cuales confirman la presencia tanto de Pd y Au como la presencia de estos en la mezcla Au-Pd. Para el

caso del paladio se observan las tres regiones típicas: la región de adsorción/desorción de hidrógeno, la región capacitiva y la región de la formación de óxidos de Pd como su respectiva reducción. Para el caso del oro se observan las señales características a la formación de óxidos de Au y su respectiva reducción. Para la mezcla se observan las señales tanto del Au como del Pd, de las señales de reducción se observa que la carga para el Au es mayor que para el Pd, lo cual está en concordancia con el análisis elemental.

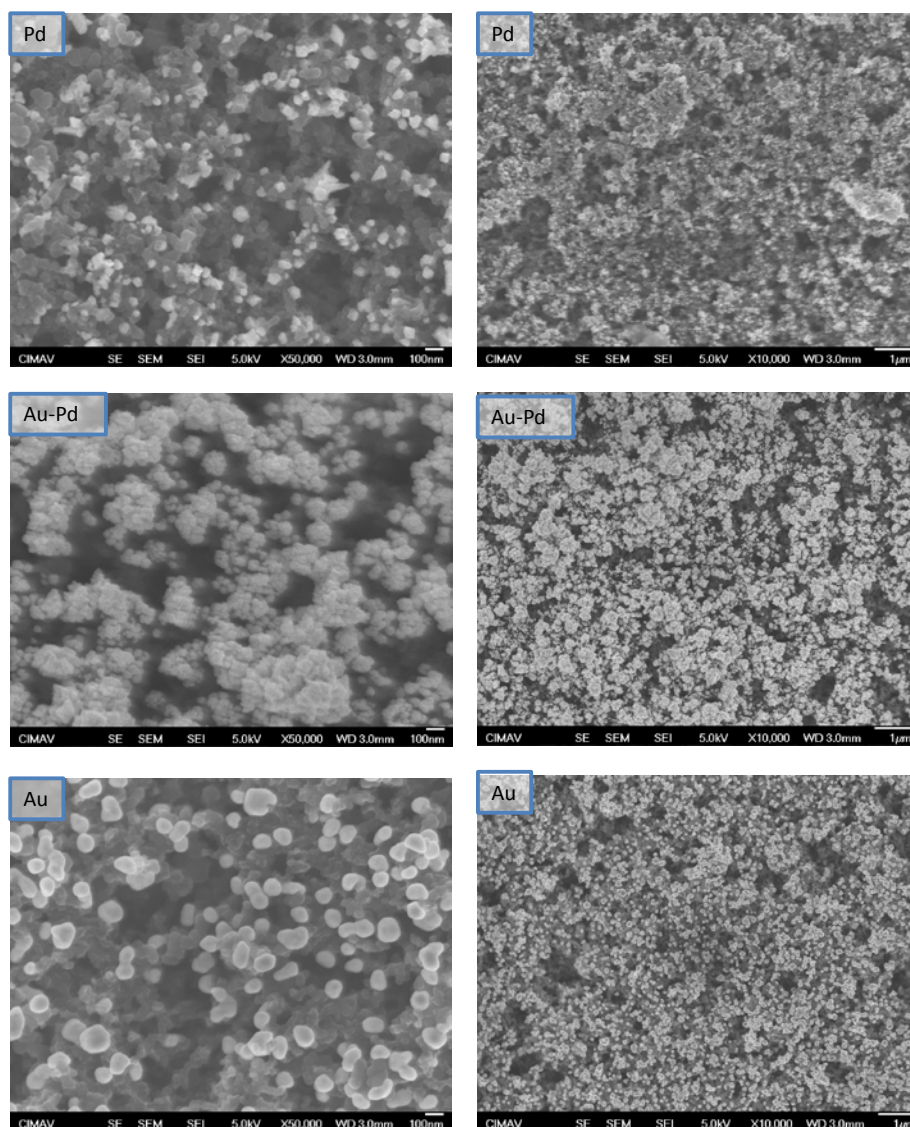


Figura 3. Micrográficas de los materiales electrocatalíticos sintetizados por vía electroquímica

En la figura 6 se presentan los resultados de la evaluación de la actividad electrocatalítica para la reacción de electro-oxidación de la D-(+)-glucosa a una concentración de 10 mM empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Para el caso del Pd se observa que no presenta actividad. Para el caso del Au se observa cierta resistencia la cual es atribuida a problemas en la conducción eléctrica del electrodo de trabajo. Finalmente, para la mezcla Au-Pd se observa un incremento en la densidad de corriente en relación al Au, el cual se atribuye al efecto de la mezcla. El potencial permanece constante para el Au y Au-Pd.

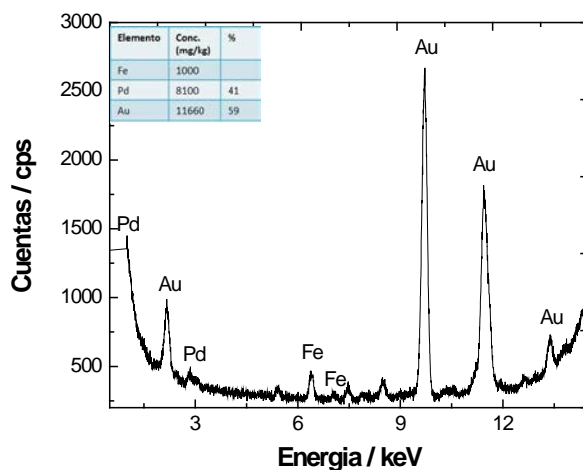


Figura 4. Análisis elemental por XRF.

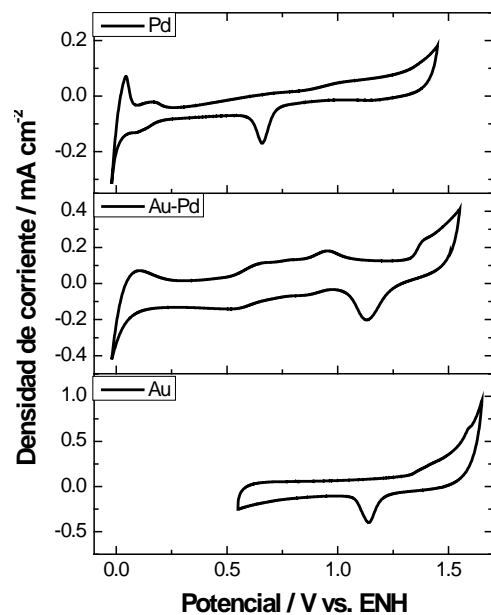


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos en medio ácido (0.5 M H_2SO_4).

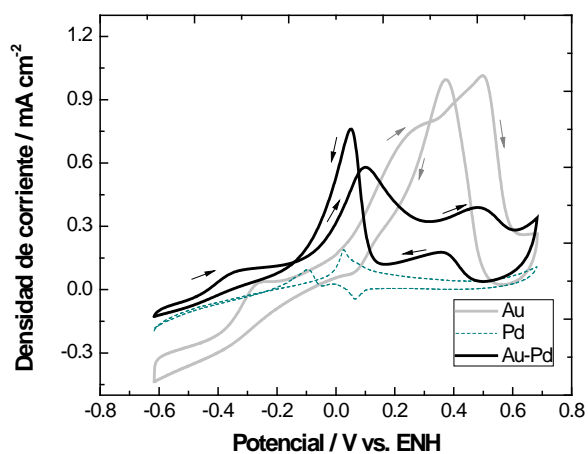


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de la evaluación electrocatalítica del Au, Pd y Au-Pd para reacción de electro-oxidación de glucosa (10 mM glucosa).

4. Conclusiones

Se ensambló exitosamente un electrodo empleado como ánodo mediante la microfabricación de un portaobjeto cubierto con una tricapa de Ti, Ni y Au usando voltamperometría cíclica como técnica de depósito de materiales electrocatalíticos basados en Au, Pd y de la mezcla de ambos. El electrodo basado en Au-Pd exhibió un incremento en la actividad electrocatalítica en términos de densidad de corriente empleando una menor cantidad de Au.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de Redes CONACYT 2012 (Grant 193974).

6. Referencias

- [1] J. Ryu, H.S. Kimb, H. Thomas, D. Lashmore, Biosens. Bioelectron., 25, 1603 (2010).
- [2] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, J. Power Sources, 186, 253 (2009).
- [3] A. Déctor, J. P. Esquivel, M. J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté, L. G. Arriaga, Electrochim. Acta, 92, 31 (2013).
- [4] J. Tkac, J.J. Davis, J. Electroanal. Chem., 621, 117 (2008).
- [5] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Electrochem. Soc., 146, 3750 (1999).