

**Evaluación de la capacitancia de soportes para catalizadores que favorezcan la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido**

C. A. Campos Roldán<sup>1,2</sup>, M. A. Oliver Tolentino<sup>1</sup>, R. G. González Huerta<sup>2\*</sup>, A. Bálcazar López<sup>3</sup>, R. Vargas García<sup>3</sup>

<sup>1</sup>UPIBI-IPN, Av. Acueducto s/n Col. La laguna Ticomán, Del. Gustavo A. Madero, México, DF, CP 07340

<sup>2</sup>ESIQIE-IPN, Laboratorio de Foto-electrocatalisis, UPALM, México, DF, CP 07738

<sup>3</sup>ESIQIE-IPN, Departamento de Metalurgia y Materiales, UPALM, México, DF, CP 07738

\*E-mail: rosgonzalez\_h@yahoo.com.mx

**RESUMEN**

En los materiales soporte la determinación de la capacitancia de la doble capa es la que proporciona la actividad eléctrica de la interface electrodo-electrolito, a partir de la interacción eléctrica de las partículas la cuales mantienen un balance de cargas. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) requiere catalizadores con la menor carga de metal disperso en un soporte que proporcione buena conductividad en la superficie del electrodo. La capacitancia de una interface compuesta por una superficie metálica másica y un electrolito líquido esta en el intervalo de 0.010 y 0.040 mF cm<sup>-2</sup>. En este trabajo se exhibe la relación de la capacitancia del soporte con el área disponible para dispersar el metal. La capacitancia del grafito, carbón vítreo, TiO<sub>2</sub> fase anatasa, carbón Vulcan (CV), nanotubos de carbón (NTC) comerciales y NTC funcionalizados fueron determinadas empelado voltamperometría cíclica. El carbón vítreo presenta un valor de capacitancia de 0.018 mF cm<sup>-2</sup>, este resultado es consistente con lo que se requiere para el material soporte de los electrodos de trabajo, inerte hacia la RRO. El CV presentó una capacitancia 0.377 mF cm<sup>-2</sup>, los NTC comerciales presentaron una capacitancia de 0.075 mF cm<sup>-2</sup>. El TiO<sub>2</sub> presentó una capacitancia muy baja 0.008 mF cm<sup>-2</sup>, lo que indica que este material no se puede utilizar solo como soporte, se requiere integrarlo con algún carbón para generar una sinergia entre estabilidad y actividad catalítica como se ha reportado en otros trabajos. El grafito posee una capacitancia de 0.1944 mF cm<sup>-2</sup>. Finalmente los NTC funcionalizados mostraron un valor de capacitancia de 2.8617 mF cm<sup>-2</sup>, por lo que se puede inferir que estos últimos poseen la mayor actividad eléctrica superficial, por lo tanto son los mejores candidatos como soporte para lograr buenos catalizadores para la RRO. Estos resultados son discutidos en función del área superficial, Área BET.

## **1. Introducción**

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (tipo PEM por sus siglas en inglés Proton Exchanger Membrane) son dispositivos que generan energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno y cuyo subproducto es el agua, sin que exista ningún proceso de combustión. [1-3]. Una celda de combustible está compuesta por dos electrodos: un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una batería convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. En la última década las celdas de combustible están consideradas como dispositivos que van a ir sustituyendo los motores de combustión interna en sistemas móviles y aplicaciones residenciales. La comercialización de las celdas de combustible esta limitada por su costo y por el tiempo de vida útil, que esta comprometido con los catalizadores utilizados en los electrodos. Los catalizadores están compuestos por un metal activo finamente distribuido en el material soporte. La estabilidad final que presente el material catalítico depende de ambas fases. En la celda de combustible la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones más estudiadas, por su mecanismo de reacción complejo y porque es la etapa que limita el desempeño general de la celda de combustible. En este trabajo se realizó un estudio de distintos soportes para utilizarlos para preparar catalizadores en la RRO, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar la capacitancia y analizar cómo este parámetro está ligado a la actividad catalítica de los materiales nanométricos.

Un condensador es aquel elemento, dentro de un circuito eléctrico, que tiene la cualidad de almacenar carga eléctrica y consta de dos conductores. Se considera que existe una diferencia de potencial entre ellos y que ambos tienen cargas iguales con signo contrario. Por lo tanto un condensador es capaz de almacenar carga. La medida en la que un condensador puede almacenar carga es denominada capacitancia.  $\Delta V$  es la magnitud de la diferencia de potencial entre los dos conductores y es proporcional a la carga  $Q$  del condensador, que se define como la magnitud de la carga que existe en cada uno de los dos conductores. La capacitancia ( $C$ ) del condensador se define como el cociente entre la carga del condensador ( $Q$ ) y el valor de la diferencia de potencial ( $\Delta V$ ) del mismo [3]:

$$C = Q / \Delta V \quad (1)$$

Por definición, la capacitancia siempre será un valor positivo. La ecuación (1) indica que la capacitancia de un sistema es una medida de la cantidad de carga que se puede almacenar en el condensador para una diferencia de potencial dada. La unidad, en el SI para la capacitancia, es el faradio (F). Cabe señalar que el faradio es una unidad muy grande de capacitancia, ya que, en la práctica, los dispositivos entran en el orden de micro o picofaradios.

Se considera que la interfase electrodo/electrolito se caracteriza por la presencia de un intenso campo eléctrico entre el electrodo y la solución, las reacciones electroquímicas involucran especies cargadas eléctricamente (electrones e iones) y la zona de reacción se sitúa dentro del dominio del campo eléctrico, la energía de activación del proceso depende de la magnitud de la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución [4-7]. Esta diferencia de potencial aparece naturalmente en la interfase electroquímica y puede alterarse externamente, aumentándose o disminuyéndose, con la ayuda de un potencióstato.

La capacitancia es proporcional al área real electro-activa del electrodo. La capacitancia observada depende de la estructura de la doble capa, si la superficie es rugosa, la doble capa seguirá las curvaturas de la superficie hasta en dimensiones atómicas. Por lo tanto, a través de la capacitancia se puede determinar si el área disponible del material podrá tener interacción con los electrones para favorecer la RRO [4-7], los materiales con mayor capacitancia pueden tener un mejor desempeño en las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la celda de combustible. Las propiedades interfaciales en términos de su promoción catalítica de la reacción electroquímica son decisivas para la velocidad de las reacciones de conversión de energía

## **2. Sección Experimental**

La actividad catalítica de los materiales que se utilizan como electrocatalizadores depende del metal el cual proporciona los sitios activos, y de la dispersión de este en los soportes. En este trabajo se evaluaron cinco materiales que son utilizados como soporte en diversos sistemas electrocatalíticos: como carbón vulcan, nanotubos de carbón (NTC) comerciales y funcionalizados, carbón vítreo, grafito y óxido de titanio fase anatasa (TiO<sub>2</sub>).

La evaluación electroquímica se realizó en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó uno de sulfatos Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $E = 0.680\text{V/ENH}$ ), una malla de platino como contraelectrodo con una superficie de 10 cm<sup>2</sup> y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con 0.196 cm<sup>2</sup> con un soporte de teflón. Como electrolito se utilizó una solución 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine, con control para diferentes velocidades de rotación conectado a un Potenciostato/Galvanostato Autolab 30-2, cuya respuesta fue analizada con el software General Purpose Electrochemical (GPES versión 4.4).

Para preparar el electrodo de trabajo primero se limpió meticulosamente el carbón vítreo con lija 600 para que la película delgada se fije al soporte, después se enjuagó y secó a temperatura ambiente. En segundo lugar se preparó una tinta utilizando 1mg del material soporte, mezclando con 60μL de etanol al 98% y 8μL de Nafión®. La tinta se homogeneizó en un equipo de ultrasonido por 15 minutos. Posteriormente, 8μL de esta tinta fueron cuidadosamente depositados para formar una película delgada y uniforme sobre el electrodo de trabajo, la cual se secó a temperatura

ambiente por 10 minutos. Finalmente se agregan unas gotas de agua a la superficie del electrodo para comprobar la correcta preparación del electrodo de trabajo.

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica primeramente con la finalidad de activar el electrodo de trabajo, eliminar óxidos superficiales y oxígeno adsorbido durante la preparación del electrodo. El proceso de reducción-oxidación de la superficie aumenta las propiedades electrocatalíticas de los materiales analizados, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Esta técnica en segundo lugar se utilizó para determinar la capacitancia de la interfase electrodo-electrolito de los soportes analizados. Para realizar la activación y capacitancia se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se burbujea argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min.
- 2) Para la activación del electrodo se llevan a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de 0 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .
- 3) Para el estudio de capacitancia el intervalo de potenciales que se analiza es corto, no más de 100 mV y está en una zona donde no existen procesos faradaicos, es decir, donde no haya actividad catalítica, y solo se presente una distribución de cargas en la doble capa eléctrica, lo que da como respuesta una corriente paralela en el barrido anódico y catódico. Para llevar a cabo esta técnica se aplicaron cuatro ciclos a diferentes velocidades de barrido, que fueron 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , para registrar una gráfica con las corriente no-faradáticas en función de la velocidad de barrido. Se consideró el último ciclo para el estudio y se analizó la estabilidad del material a cada velocidad de barrido. El ensayo comenzó a un potencial de 0.68 V (ENH) hacia la dirección catódica hasta un potencial de inversión 0.73V (ENH), mientras que el barrido anódico alcanzó un potencial de inversión de 0.63V (ENH).

### **3. Resultados y discusión**

Los resultados de  $i$  vs  $E$  para el carbón vítreo se muestran en la Figura 1a, se presentan densidades de corriente muy bajas, en el intervalo donde el potenciostato registra ruido interno (aproximadamente en un orden de  $0.002 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Para una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , la máxima corriente anódica alcanzada esta c.a. (cerca a)  $0.0025 \text{ mA cm}^{-2}$ , mientras que en corrientes catódicas esta c.a.  $-0.0035 \text{ mA cm}^{-2}$ . Es importante mencionar que no se presenta ningún pico de oxidación o reducción, por lo que el rango de potencial elegido para el análisis fue correcto y solo se observa la actividad eléctrica (balance de cargas) en la doble capa eléctrica del soporte (0.63 a 0.73 V ENH). A pesar del ruido observado en los perfiles voltamperométricos, es evidente que la corriente se incrementa en función de la velocidad de barrido. La Figura 1b exhibe los perfiles  $i$ - $E$  del grafito a diferentes velocidades de barrido. Las corrientes que este material presenta son un orden de magnitud mayor que las mostradas por el carbón vítreo, alcanzado una densidad de corriente anódica máxima c.a.  $0.02 \text{ mA cm}^{-2}$ , mientras que en el barrido catódico la

densidad de corriente obtenida es c.a  $-0.03 \text{ mA cm}^{-2}$ . Se puede ver que la densidad de corriente anódica no es paralela a la densidad de corriente catódica, esto se puede deber a que en este intervalo de potencial existe una tendencia a llevar a cabo procesos de reducción, por lo que hay mayor carga en la superficie del electrodo, pero estos no se llevan a cabo solo se carga más la interfase en el barrido catódico.

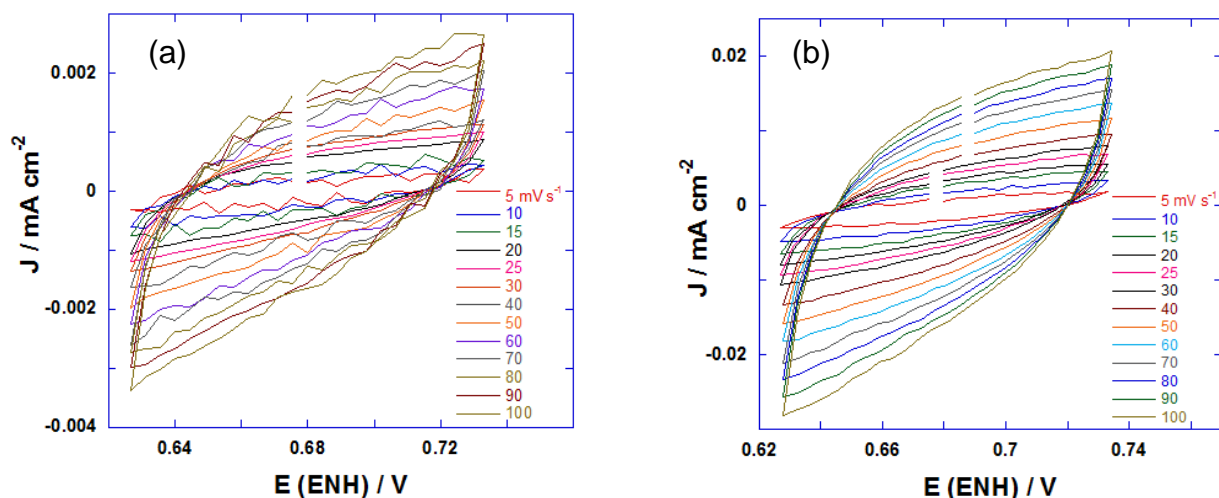


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos a) carbón vítreo y b) grafito.

El mismo análisis fue aplicado al carbón Vulcan, soporte comercial utilizado ampliamente en la preparación de electrocatalizadores para celdas de combustible. La Figura 2a expone los voltamperogramas cíclicos de este soporte. El máximo observado para las corrientes anódicas es muy cercano a  $0.04 \text{ mA cm}^{-2}$ , y el mínimo registrado en el barrido catódico rebasa ligeramente los  $-0.045 \text{ mA cm}^{-2}$ , valores que superan a los observados en el grafito. Se puede apreciar un patrón prácticamente paralelo en ambos sentidos del barrido, dicho de otra manera, este material posee la misma tendencia hacia los procesos de reducción como a los de oxidación.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), fase anatasa, fue el cuarto soporte que se analizó. En la Figura 2b se presentan los voltamperogramas correspondientes. La densidad de corriente para este material es muy baja, las cuales entran en el rango de ruido interno del potenciostato, recordando lo que se observó en el carbón vítreo. Estas densidades de corriente generan respuestas no uniformes en el voltamperograma cíclico. Para el barrido anódico el máximo de densidad de corriente obtenido es ligeramente menor a  $0.001 \text{ mA cm}^{-2}$  y para corrientes catódicas el valor mínimo registrado fue cercano a  $-0.0022 \text{ mA cm}^{-2}$ . El perfil presenta una tendencia muy pronunciada hacia los procesos de reducción. Existe un aumento de la corriente como aumenta la velocidad de barrido

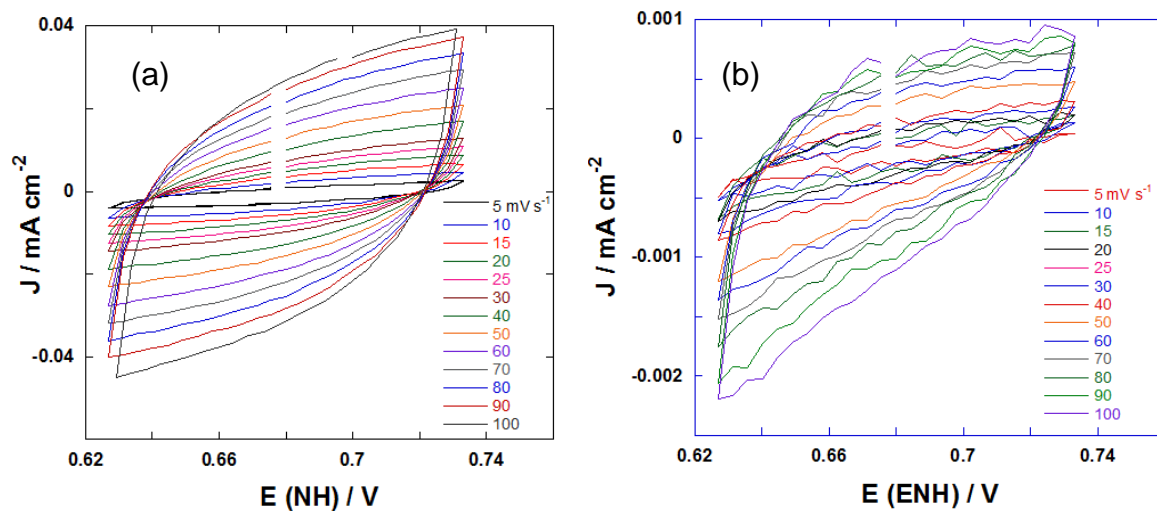


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos a) carbón Vulcan y b)  $\text{TiO}_2$ .

Se analizaron, los nanotubos de carbón comerciales y funcionalizados (NTC). Los voltamperogramas resultantes para los NTC comerciales están plasmados en la Figura 3a. La densidad de corriente reportada es baja con respecto a lo obtenido en el carbón Vulcan, ya que están en el orden de  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ . La tendencia hacia los procesos de oxidación y reducción son prácticamente iguales.

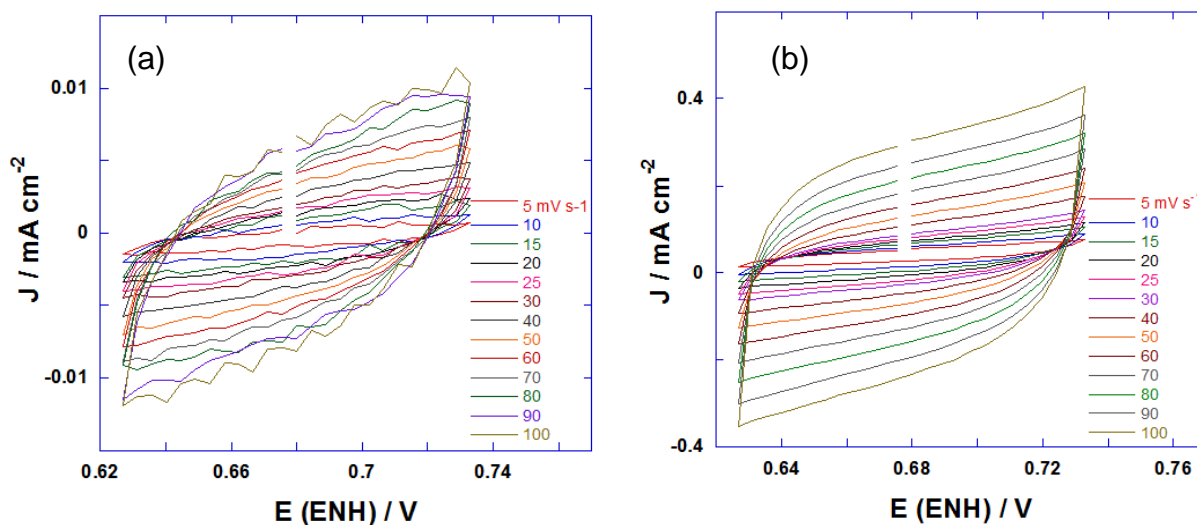


Figura 3. Voltamperograma cíclico de los NTC a) comerciales y b) Funcionalizados.

En la Figura 3b se muestran los NTC funcionalizados con ácido nítrico. Los voltamperogramas resultantes presentan la densidad de corriente más alta de todos los materiales analizados alcanzando  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Las respuestas son uniformes lo que indica estabilidad del material. La densidad de corriente reportada es baja con respecto a lo obtenido en el carbón Vulcan, ya que están en el orden de  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$ . La tendencia hacia los procesos de oxidación y reducción son prácticamente iguales.

Para entender los cambios de perfil, en las respuestas de VC para la determinación de la capacitancia, se tiene que considerar que cuando el electrodo entra en contacto con la solución electrolítica, se genera un circuito equivalente RC, donde las resistencias equivalentes están conectadas en serie y la capacitancia de la doble capa eléctrica es la capacitancia equivalente del circuito [3]. La constante de tiempo del circuito equivalente es  $\tau$ , y se define como:

$$\tau = R_s C_d \quad 2$$

Dónde:

$R_s$ : Resistencias de la solución electrolítica

$C_d$ : Capacitancia de la doble capa eléctrica

La constante de tiempo posee una influencia en la forma del perfil de los voltamperogramas cíclicos para determinar la capacitancia [3]. Cuando  $\tau=0$ , el perfil esperado es rectangular, ya que la corriente presenta un estado estacionario, por lo tanto, existe un cambio infinitesimal de la corriente respecto a una variación del potencial. Cuando  $\tau \neq 0$ , existe simultáneamente un estado estacionario y un estado transitorio, modificando la forma del perfil correspondiente al estado estacionario y, cuando  $\tau$  tiende a ser muy grande, el estado transitorio es el que prevalece en el perfil, lo cual tiene como consecuencia el curvamiento e inclinación pronunciada del perfil estacionario. En adición, cuando  $\tau$  es mayor, el tiempo requerido para cargar la doble capa eléctrica es directamente proporcional, por lo que presenta menor densidad de corriente y estabilidad eléctrica [3]. Este fenómeno es más pronunciado conforme se incrementa la velocidad de barrido en el análisis [3].

Una vez obtenidos los perfiles i-E de todos los materiales soporte analizados, se realizó una comparación del último de los ciclos obtenidos a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . La Figura 4a muestra esta comparación.

Como se puede ver, los NTC funcionalizados son el soporte de mayor densidad de corriente, seguido por el CV, el grafito, los NTC comerciales, el carbón vítreo y por último el  $\text{TiO}_2$ . De acuerdo a los voltamperogramas, la aportación de densidad de corriente de  $\text{TiO}_2$  y el carbón vítreo es mínima, ya que ambas están en el rango de la sensibilidad del potenciostato. La aportación de los NTC comerciales es discreta y la densidad de corriente del carbón Vulcan es el doble de la densidad de corriente del grafito. Esta comparación de la densidad de corriente de

cada soporte indica que los NTC funcionalizados posee la mayor superficie eléctricamente activa donde se puede dispersar un metal y generar sitios activos uniformemente distribuidos, con buena conductividad eléctrica entre partículas, obteniendo mínimas resistencias externas a la cinética del electrodo [4], por otro lado, cuando la densidad de corriente obtenida es baja, indica que la superficie no tiene una buena conducción eléctrica y puede generar resistencias externas a la actividad catalítica si se utiliza como soporte, esto aplica principalmente al  $\text{TiO}_2$ .

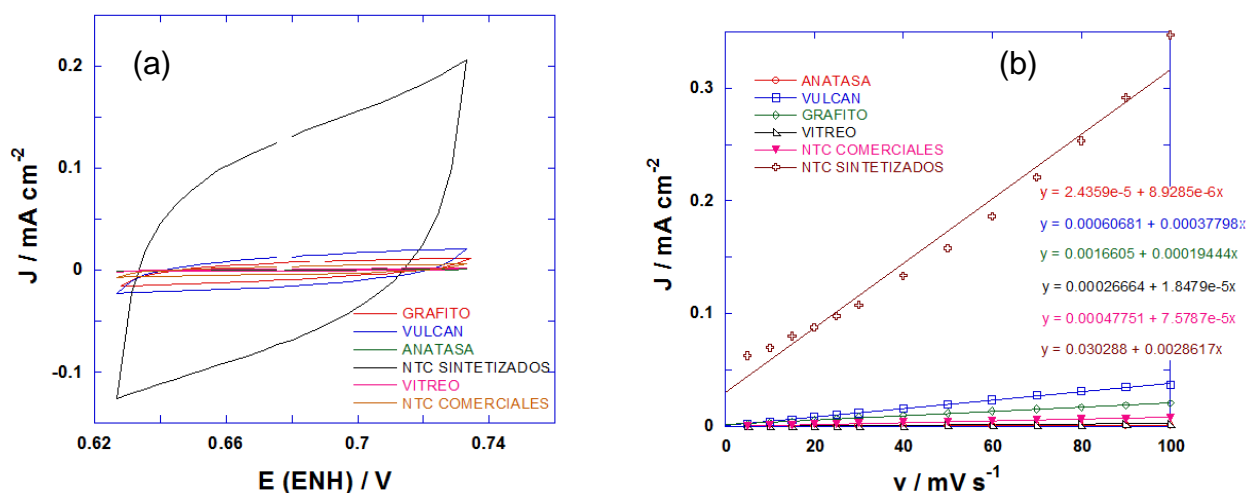


Figura 4. a) Comparación del barrido a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  y b) capacitancia de cada soporte.

Las muestras de grafito, carbón Vulcan y NTC (comerciales y funcionalizados) presentan una respuesta de la doble capa eléctrica que indica una constante de tiempo ( $\tau$ ) mayor a cero, por lo que poseen un perfil estacionario con una contribución transitoria que hace que se inclinen las respuestas voltamperométricas. Los NTC funcionalizados es el soporte que tiene mejor estabilidad eléctrica y por ende el menor tiempo para cargar la doble capa eléctrica, lo que se refleja en una densidad de corriente mayor.

Además de evaluar la estabilidad de las muestras a los voltajes aplicados, se puede determinar por medio de la voltamperometría cíclica la capacitancia de la doble capa del material, que medida bajo las condiciones apropiadas es proporcional al área electroactiva disponible del electrodo [2]. En los materiales soportes la determinación de la capacitancia de la doble capa proporciona la actividad eléctrica de la interfase electrodo/electrolito, mostrando la conductividad entre partículas, esto quiere decir que una mayor capacitancia indica que en el material soporte existe un mayor número de sitios activos electricamente y que estos están más cerca uno del otro, favoreciendo la conductividad cuando un metal se dispersa en el soporte, por lo tanto, la capacitancia es directamente proporcional al área electroquímicamente activa que puede proporcionar el material soporte [2].



Para determinar la capacitancia de la doble capa eléctrica, se requiere que exista, a un potencial específico, una relación lineal entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido, obtenidos de los voltamperogramas cíclicos. La Figura 4b muestra la relación lineal entre las corrientes no-farádicas con la velocidad de barrido para cada material. El valor de cada pendiente de las rectas es igual al valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica según la relación  $C=di/dv$  (donde  $C$  es la capacitancia,  $di$  es la variación de la densidad de corriente y  $dv$  es la variación de la velocidad de barrido) [4].

Como referencia, se sabe que la capacitancia que se observa en la interfase electrodo/electrolito compuesta por una superficie metálica másica y un electrolito líquido, está en el intervalo de 0.01 a 0.04  $\text{mF cm}^{-2}$ . Considerando que el área activa eléctricamente influye en el área electroquímicamente activa disponible, se afirma, por medio del valor de la capacitancia, que los NTC funcionalizados, con una capacitancia de 2.861  $\text{mF cm}^{-2}$ , poseen la mayor superficie activa eléctricamente para el depósito de un metal, por lo tanto, estos presenta las mejores condiciones para la optimización catalítica de un material. El carbón Vulcan mostró una capacitancia de 0.377  $\text{mF cm}^{-2}$ . Los NTC presentaron un valor de 0.075  $\text{mF cm}^{-2}$ , menor al obtenido por el carbón Vulcan, sin embargo, supera el valor de referencia correspondiente al de la superficie metálica másica. El  $\text{TiO}_2$  presenta una capacitancia muy baja (0.008  $\text{mF cm}^{-2}$ ), siendo inferior al mostrado en las superficies metálicas, lo que indica que este tipo de material no se puede utilizar como soporte. De acuerdo con estudios previos [7], la integración del  $\text{TiO}_2$  a soportes con formas alotrópicas del carbono han obtenido resultados satisfactorios, actuando como soportes compuestos, ya que poseen un grado factible de sinergia: el carbono da la conductividad eléctrica entre las partículas y el  $\text{TiO}_2$  estabiliza el sistema para disminuir la descomposición del carbón en  $\text{CO}_2$  debido a los potenciales utilizados.

#### **4. Conclusiones**

El mejor soporte analizado y que presenta respuestas homogéneas en las voltametrías cíclicas fueron los NTC funcionalizados, con un valor de capacitancia de 2.861  $\text{mF cm}^{-2}$ , seguido por el carbón vulcan pero con un valor de solo 0.377  $\text{mF cm}^{-2}$ . El carbón vítreo presenta una baja capacitancia y es lo esperado para un material inerte que se utiliza como soporte para la preparación de los electrodos de trabajo. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor por lo que se necesita combinar con un soporte de carbón para aumentar la conductividad y la estabilidad en el soporte en un porcentaje de 5 a al 15% de  $\text{TiO}_2$  respecto al carbón. Como siguiente paso se integrará platino y paladio a estos soportes y se realizará un estudio cinético, incluyendo la obtención de la capacitancia de los catalizadores ya integrados para determinar su actividad catalítica.

## **5. Agradecimientos**

Se agradece el apoyo otorgado por el IPN, proyecto multidisciplinario 1540 y a la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación (convenio ICYTDF/325/2011).

## **6. Referencias**

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, NY, (1992).
- [2] N. Alonso Vante, *Electroquímica y electrocatálisis vol. 1*, e-libro.net, Buenos Aires (2003).
- [3] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).
- [4] Yoon S, Lee J, Hyeon T, Oh S M. *Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon*. J. Electrochem. Soc, 2000; 147:2507-2512.
- [5] Zhou H, Zhu S, Hibino M, Honma I. *Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon*. Journal of Power Sources, 2003; 122 (2): 219–223.
- [6] Jang J H, Han S, Hyeon T, Oh S. *Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes*. Journal of Power Sources, 2003; 123 (1):79–85.
- [7] Fuertes A B, Pico F, Rojo J M. *Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons*. Journal of Power Sources, 2004; 133 (2):329–336.