



ANÁLISIS POR IMPEDANCIA DE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE NANOPARTÍCULAS DE Au.

G. Vázquez-Huerta¹, G. Ramos-Sánchez¹, R. Antaño-López², O. Solorza-Feria¹

¹ Cinvestav-IPN. Depto de Química. Av. IPN 2508, Col. San Pedro Zacatenco. C.P. 07360

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C. Parque Tecnológico Querétaro-Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro. C. P. 76703

¹Tel (55) 57473800 ext 4473, fax 57473389, mail: gervazkez@gmail.com

RESUMEN

Partículas de Au con tamaño nanométrico (~5nm) fueron sintetizadas a partir de la reducción química del AuCl₃ con NaBH₄. Las partículas de Au fueron analizadas con difracción de rayos X (XRD), se encontró que las partículas son altamente cristalinas, con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Los espectros de impedancia obtenidos en solución 0.5M H₂SO₄ saturada con O₂, a potenciales mayores de 0.38 V vs NHE muestran una sola constante de tiempo, asociada a la reducción de O₂ sobre las partículas de Au, dando como producto peróxido de hidrógeno (O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O₂). A potenciales menores de 0.38 V aparece una segunda constante de tiempo, asociada a un segundo proceso, *i.e.* la reducción del H₂O₂ a H₂O.

1. Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) ha sido extensamente estudiada y discutida, el efecto del electrocatalizador sobre el mecanismo de reacción también ha sido ampliamente investigado¹. Sin embargo, la RRO continua siendo de gran interés en la electroquímica moderna debido a su importancia tecnológica en las celdas de combustible. La RRO es una reacción lenta, incrementar la rapidez de reacción requiere del conocimiento del mecanismo de reacción, así como de la cinética. Muchos modelos han sido propuestos en la literatura para describir la RRO en electrolitos acuosos, los modelos involucran varios pasos elementales en rutas serie-paralelo con diferentes pasos determinantes¹, de entre los modelos propuestos el modelo de Damjanovic (figura 1) es el más útil en el presente estudio, ya que es aplicable en la toda la región de potencial analizada.

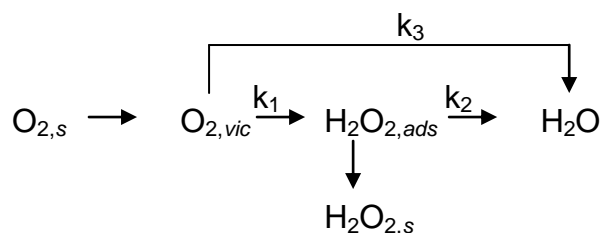


Figura 1. Modelo de Damjanovic para la reacción de reducción de oxígeno.

Donde los subíndices: *ads* representa las especies adsorbidas en la superficie; *vic*, en la vecindad de la superficie del electrodo y *s* en el seno de la solución.

En la figura 1 puede observarse que la RRO es una reacción multielectrónica, las moléculas de O_2 son reducidas irreversiblemente a H_2O , con una transferencia de 4 electrones (con una constante de reacción k_3) ó a través de un mecanismo de 2 electrones con una constante de reacción k_1 . El H_2O_2 formado puede ser reducido a H_2O , a través de un mecanismo de 2 electrones (constante de reacción, k_2) o disolverse químicamente hacia el seno de la solución.

1.1 Efecto de la estructura del catalizador y del pH.



En la literatura se ha encontrado que la RRO es sensitiva a la estructura del catalizador y del pH, por ejemplo el Au policristalino y las superficies Au(111) en medios ácidos, reducen al O_2 principalmente por la vía de 2 electrones³⁻⁷, dando como producto el H_2O_2 . En contraste, se ha encontrado que únicamente la superficie Au(100) en medio alcalino, favorece la reducción de O_2 , mediante un mecanismo directo de 4 electrones y la formación de H_2O ⁸⁻¹⁰. Por medio de la ATR-SEIRAS, Shao y Adžić¹¹ identificaron algunos intermediarios formados durante la RRO sobre películas delgadas de Au en solución ácida y alcalina. Los resultados de Shao y Adžić¹¹, en solución alcalina muestran una banda dependiente del potencial a 1268 cm^{-1} , la banda fue asignada a la vibración del enlace antisimétrico del OOH del HO_2^- adsorbido. La asignación fue corroborada por experimentos con intercambio de isótopos. El HO_2^- adsorbido es un intermediario en el mecanismo de 4 electrones. Por otro lado, en solución ácida, hay una banda muy débil en la misma posición, indicando la rápida protonación del HO_2^- adsorbido¹¹. De estos resultados, los autores infieren que la interacción entre el HO_2^- y el Au debe ser muy débil en solución ácida, por lo que la rápida protonación del HO_2^- lleva a la formación del H_2O_2 , lo cual esta en acuerdo con el mecanismo de reacción del Au en medio ácido.

1.2 Efecto del tamaño de partícula.

El aumento de la actividad debido al tamaño de partícula se ha relacionado principalmente con una mayor fracción del número de átomos en la partícula asociados con sitios activos. Por esta razón, la actividad de la superficie en átomos de partículas pequeñas puede diferir grandemente de aquella en la superficie de átomos en el bulto. El estudio de la RRO sobre Au en medio ácido es particularmente interesante para estudios cinéticos debido a la escasa habilidad del Au para adsorber oxígeno, por lo que la superficie del Au esta casi completamente libre de óxidos, en el intervalo de potencial de la RRO. El objetivo en este trabajo es sintetizar partículas de Au de tamaño nanométrico y determinar los parámetros cinéticos de la RRO en 0.5M H_2SO_4 . El estudio se lleva a cabo utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La microscopia de transmisión electrónica y la difracción de rayos X se usaron con el fin de investigar el tamaño y morfología de las partículas de Au sintetizadas.

2.- Condiciones experimentales

2.1 Síntesis del electrocatalizador y preparación del electrodo de trabajo.

Las partículas de Au con tamaño nanométrico se sintetizaron a partir de la reducción de AuCl_3 (Aldrich 99% purity) con NaBH_4 (Aldrich, pureza 98%), en Tetrahidrofurano (THF), a temperatura ambiente. El polvo de Au se mezcló con una cantidad apropiada de Carbon Vulcan XC-72 para obtener un catalizador al 20% en peso. A esta mezcla se le agregó etanol en una proporción 1:30 y Nafión ionómero (1:30). La suspensión (tinta) fue colocada en un baño con ultrasonido por 10 minutos hasta lograr una solución homogénea; 4 μL de la tinta se aplicaron sobre un electrodo de carbono vítreo (con área geométrica = 0.126 cm^2) y se dejó secar por 24h.

2.2 Caracterización electroquímica.

Los experimentos se llevaron a cabo en una celda típica de 3 electrodos, como electrodo de referencia se utilizó $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ (~ 0.68 V vs NHE). En este trabajo los potenciales están referidos versus el electrodo normal de hidrógeno (NHE). Como contraelectrodo se utilizó una malla de platino. Antes de cualquier experimento, se realizaron 10 ciclos usando la voltamperometría cíclica, iniciando en el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) en dirección negativa, con el fin de reducir cualquier óxido que pudiera haberse formado. La solución de trabajo se preparó con agua desionizada y H_2SO_4 (Aldrich), antes de los experimentos la solución se burbujeó con O_2 durante 15 minutos. Los experimentos se realizaron en un Voltalab modelo PGZ402.

2.3 Caracterización por impedancia.

Los espectros de impedancia se obtuvieron inmediatamente después de la aplicación de un pulso potencioestático (E) de 120 s, la caracterización se realizó al mismo valor de E. Durante todo el experimento el electrodo se mantuvo rotando a 1000 rpm. El pulso potencioestático (E) de 120 s y la rotación del electrodo de trabajo se aplican con el fin de establecer un estado pseudo-estacionario antes de la adquisición de los datos. Los espectros de impedancia se obtuvieron a diferentes valores de E (ie., 0.63 V, 0.58 V, 0.53 V, 0.43 V, 0.38 V, 0.28 V, 0.18 V y 0.08 V vs NHE), la amplitud de la señal de perturbación es de ± 10 mV.

2.4 Caracterización morfológica.

Los polvos de Au obtenidos de la reducción de AuCl_3 con NaBH_4 , fueron caracterizados morfológicamente antes de ser soportados en Carbon Vulcan XC-72, usando las técnicas de TEM y XRD. En la caracterización

por TEM se utilizó un equipo Philips XL 30, para la obtención de los difractogramas se utilizó un equipo Brucker 2000 diffractometer, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

3.- Resultados y discusión

3.1 Caracterización morfológica.

En la figura 2a, se muestra la imagen TEM del electrocatalizador de Au sintetizado, se observa que los polvos están constituidos por aglomerados de partículas de 60-70nm aproximadamente; el tamaño de las partículas de Au tienen un tamaño aproximado de 5 nm.

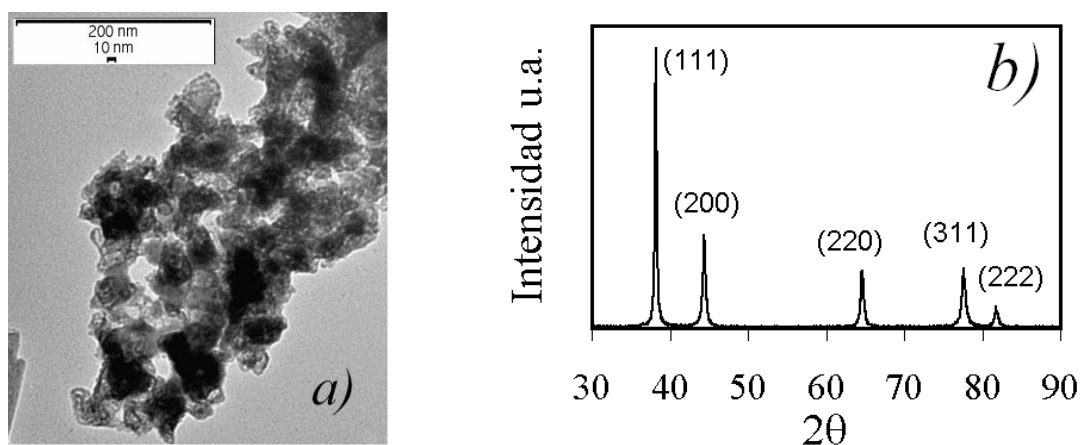


Figura 2. a) Imagen TEM del electrocatalizador sintetizado de Au. b) difractograma del electrocatalizador sintetizado de Au, las etiquetas corresponden a los planos cristalográficos.

En la figura 2b, se muestra el difractograma del electrocatalizador de Au. Se observan picos bien definidos y agudos, lo cual muestra la alta cristalinidad de las partículas de Au. Del difractograma se logró identificar los planos Au(111), Au(200), Au(220), Au(311) y Au(222), con la tarjeta JCPDS 04-0784, correspondiente a una celda cúbica centrada en las caras (fcc). Con el fin de obtener los parámetros cinéticos de la RRO sobre las nanopartículas de Au, se llevaron a cabo una serie de experimentos utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica.

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Los espectros de impedancia se adquirieron después de la aplicación de un pulso de potencial, E , la caracterización se realizó al mismo valor de E . Los espectros obtenidos en las soluciones saturadas con O_2 se muestran en la figura 3. Los diagramas de impedancia de la interfase Au/solución muestran dos comportamientos dependientes del E aplicado. En el caso *i*) los diagramas de impedancia adquiridos en potenciales mayores de 0.38 V muestran la presencia de una constante de tiempo (figuras 3a y 3b), cada uno de los diagramas de Nyquist en este intervalo de potencial muestra un solo bucle. En la figura 3a se observa la disminución de las componentes real e imaginaria conforme el potencial aplicado es más negativo. En los diagramas de fase correspondientes (figura 3b), el ángulo de fase disminuye conforme el potencial aplicado es más negativo, sin embargo siempre muestran una constante de tiempo. En el caso *ii*) a potenciales menores de 0.38 V vs NHE, los diagramas de Nyquist muestran dos constantes de tiempo, manifestadas por la aparición de dos bucles (figura 3c), de manera similar, los diagramas de fase correspondientes muestran dos constantes de tiempo (figura 3d). El primer bucle se manifiesta en frecuencias intermedias y el segundo ocurre a frecuencias bajas. De acuerdo con lo reportado en la literatura ³⁻⁷, el primer bucle puede ser asociado a la reducción de O_2 y formación de H_2O_2 . La segunda constante de tiempo a su vez, puede asociarse a la reducción del H_2O_2 , una vez que el suficiente sobrepotencial para reducir el H_2O_2 se ha alcanzado y antes de que el H_2O_2 se disuelva químicamente hacia el seno de la solución. De acuerdo con lo informado en la literatura, la reducción directa de O_2 via 4 electrones sólo ocurre en medio alcalino, en superficies Au (100) ⁸⁻¹⁰. En la presente investigación, los resultados de XRD en la figura 2b no muestran evidencia del plano Au (100), entonces, aún cuando el pH local se incrementara debido a la aplicación de potenciales muy negativos, no hay la superficie adecuada para soportar el mecanismo directo de 4 electrones. Este hecho permite simplificar el mecanismo de Damjanovic de la figura 1, donde el O_2 es reducido a H_2O_2 , con la subsecuente reducción del H_2O_2 a H_2O .

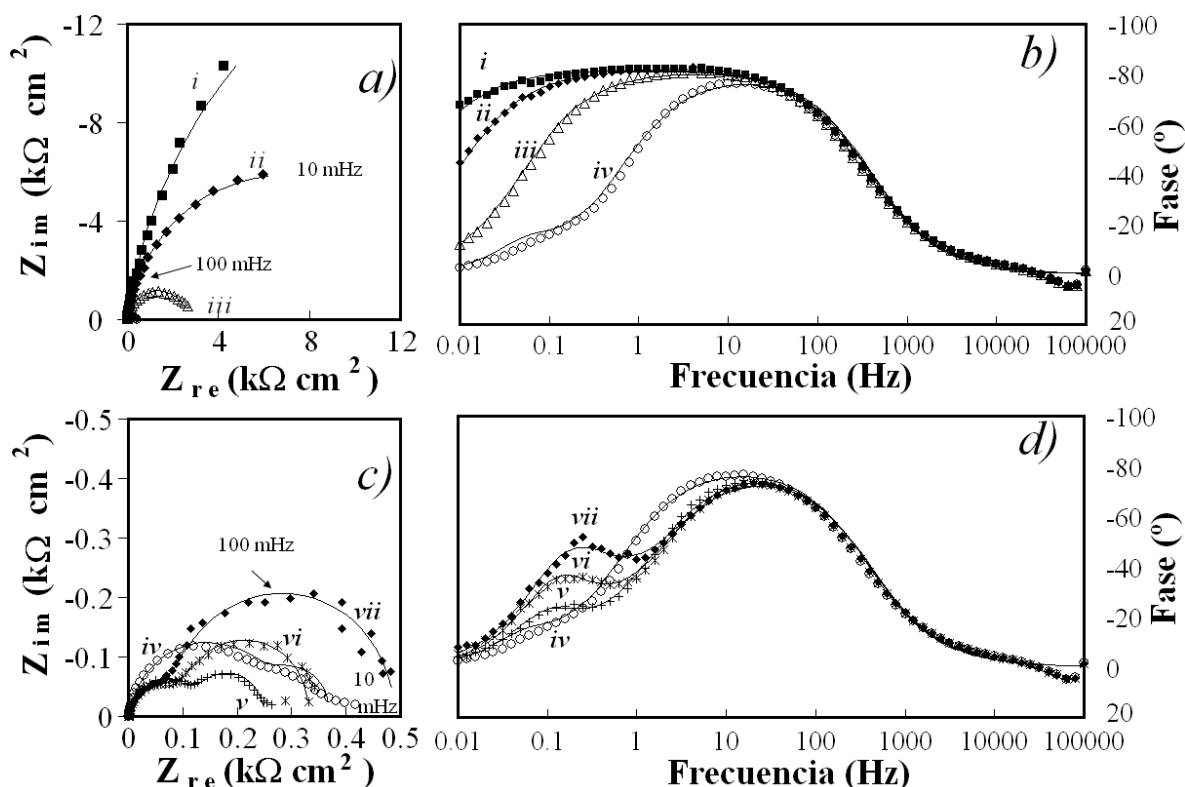


Figura 3. Espectros de Nyquist y de Bode del electrocatalizador de Au, en una solución saturada con O_2 en $0.5M H_2SO_4$, aplicando diferentes potenciales vs NHE. i) $0.63V$, ii) $0.58V$, iii) $0.53V$, iv) $0.38V$, v) $0.28V$, vi) $0.18V$ y vii) $0.08V$. Los espectros en líneas representan los correspondientes espectros simulados.

Con el fin de obtener información cuantitativa de los espectros en la figura 3, dos circuitos equivalentes (EEC) fueron empleados (figura 4). El EEC de la figura 4a se utilizó para simular la respuesta de impedancia de los espectros con $E > 0.38V$, mientras que el EEC de la figura 4b se utilizó para aquellos con $E < 0.38V$. En la figura 4, la R_s representa la resistencia de la solución. La impedancia del CPE_1 se define como $Z_{CPE1} = 1/[(j\omega)^{n_1}Q_1]$, donde: Q_1 esta relacionada con la capacitancia de la doble capa, n_1 compensa la no homogeneidad del sistema, j es el número imaginario y ω la frecuencia angular. R_{tc1} es la resistencia a la transferencia de carga del proceso de reducción de O_2 a H_2O_2 ; mientras que C_2 y R_{tc2} son la capacitancia y la resistencia de la transferencia de carga asociada al proceso de reducción de H_2O_2 a H_2O .

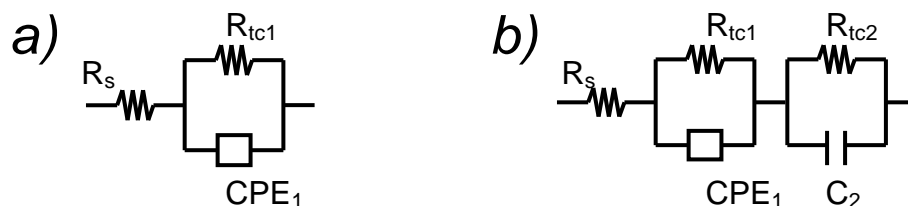


Figura 4. Circuitos eléctricos equivalentes empleados en la simulación de los espectros de impedancia de la figura 3.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos del proceso de ajuste de los espectros de impedancia y los EEC, utilizando el programa Boukamp¹². Ambos EEC's permiten un buen ajuste ($\chi^2 \sim 10^{-3}$ - 10^{-4}).

Tabla 1. Valores obtenidos del ajuste de los espectros de impedancia de la figura 2.

E vs NHE	R_{tc1}	C_1	n_1	R_{tc2}	C_2
	$\Omega \text{ cm}^2$	F/cm^2		$\Omega \text{ cm}^2$	F/cm^2
0.63	40646	3.93E-04	0.910	-	-
0.58	13959	4.01E-04	0.911	-	-
0.53	2812	4.18E-04	0.910	-	-
0.43	479	3.97E-04	0.896	-	-
0.38	286	4.09E-04	0.907	96	6.88E-02
0.28	140	3.99E-04	0.904	119	2.74E-02
0.18	112	3.90E-04	0.895	231	1.27E-02
0.08	91	4.11E-04	0.888	417	4.73E-03

$$R_s = 0.8 \Omega \text{ cm}^2$$

En la tabla 1, los valores de C_1 fueron obtenidos siguiendo el procedimiento descrito por Hsu y Mansfield¹³, debido a que los valores de n_1 no son muy cercanos de 1, por esta razón CPE_1 no puede ser descrito como un capacitor ideal de placas paralelas y su valor debe ser corregido. Los valores de C_1 en la tabla 1 son mayores que los que se obtienen típicamente en electrodos metálicos pulidos a espejo ($\sim 20 \times 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$)¹⁴, esto es atribuido a la rugosidad de las partículas de Au soportadas en Carbon Vulcan XC-72. Los valores de n_1 indican una dispersión de la capacitancia asociada a la rugosidad del electrodo de Au. Por otro lado, los valores de R_{tc1} están relacionados con los valores de la transferencia de carga del proceso de reducción de O_2

a H_2O_2 vía 2 electrones. Los valores de R_{tc1} disminuyen conforme E se vuelve más negativo, como se espera para un proceso activado. Contrariamente, los valores de R_{tc2} aumentan conforme E se vuelve más negativo, este comportamiento puede deberse a la adsorción de protones u otras especies intermediarias, las cuales bloquean los sitios activos y compiten con el proceso de reducción de H_2O_2 a H_2O . Esto también puede ser la causa de los grandes valores de C_2 . Los valores de R_{tc1} pueden utilizarse para determinar los parámetros cinéticos de la RRO en Au, similarmente como una gráfica de Tafel. La figura 5 muestra el comportamiento del sobrepotencial η , definido como $\eta = E - E_{\text{OCP}}$, donde E_{OCP} es el potencial de circuito abierto ($\sim 0.84\text{V}$ vs NHE) vs $\text{Log } 1/R_{tc1}$. La pendiente de Tafel y del coeficiente de transferencia de carga obtenidos, se encuentran informados en la tabla 2.

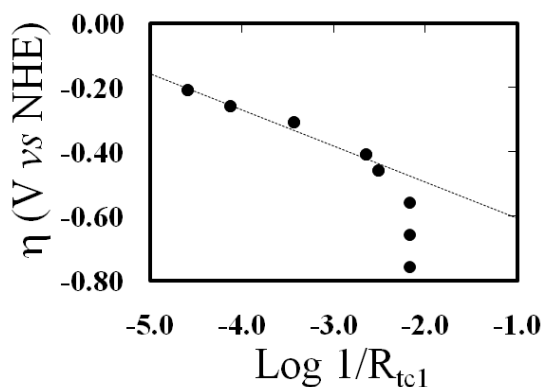


Figura 5. Variación del sobrepotencial (η) vs $\text{Log } 1/R_{tc1}$ de las partículas de Au en una solución 0.5M H_2SO_4 saturada con O_2 .

Tabla II. Parámetros cinéticos de la reacción de reducción de oxígeno sobre nanopartículas de Au obtenidos de los espectros de impedancia.

-b	a
V dec-1	A cm-2
0.111	0.53



4.- Conclusiones

La reducción de AuCl_3 con NaBH_4 en THF forma partículas de Au altamente cristalinas, con estructura centrada en las caras (FCC) y tamaño aproximado $\sim 5\text{nm}$. Los diagramas de Nyquist y Bode de las nanopartículas de Au a $E > 0.38\text{ V}$ vs NHE muestran una sola constante de tiempo, asociada a la reducción del O_2 a H_2O_2 . Los espectros de impedancia a $E < 0.38\text{ V}$ muestran una segunda constante de tiempo, la cual es asociada a un segundo proceso, *i.e.* la reducción de H_2O_2 a H_2O . Los valores de R_{tc1} obtenidos del proceso de ajuste con circuitos equivalentes, se utilizaron para calcular la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga obteniéndose $-b=0.111\text{ V/dec-1}$, $\alpha=0.53$.

5.- Agradecimientos

G. Vázquez y O. Solorza agradecen el apoyo financiero del ICYTDF (Ref OCF-OSF), GRS agradece también el apoyo del CONACYT a través de la beca de doctorado.

6.- Referencias

- ¹ K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley-Interscience Publication, New York, (1992).
- ² A. Damjanovic, M.A. Genshaw, J.O`M. Bockris, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4057.
- ³ R. Adžić, *Electrocatalysis*, Wiley-VCH (Chapter 5), New York, (1998).
- ⁴ J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 415.
- ⁵ R.R. Adžić, S. Strbac, N. Anastasijević, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 349.
- ⁶ M. Alvarez-Rizatti, K. Jüttner, *J. Electroanal. Chem.* 144 (1983) 351.
- ⁷ J. Maruyama, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Electroanal. Chem.* 458 (1998) 175.
- ⁸ B. B. Blizanac, C. A. Lucas, M. E. Gallagher, M. Arenz, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 625.
- ⁹ A. Prieto, J. Hernández, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003) 599.
- ¹⁰ A. Sarapuu, K. Tammesveski, Toomas T. Tenno, Väino Sammelselg, K. Kontturi, D. J. Schiffrin, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 446.
- ¹¹ M. H. Shao, R.R. Adžić, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 16563.
- ¹² B. Boukamp, *Equivalent Circuit*, University of Twente, The Netherlands (1989).
- ¹³ C.S. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion*, 57 (2001) 747.
- ¹⁴ F. Di Quarto, A. Di Paola, C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1016.