



Estudio Electroquímico de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) sobre electrodos de Ti modificados con Pd en solución ácida diluida

Electrochemical Study of the Oxygen Reduction Reaction (ORR) on Ti electrodes modified with Pd in dilute acid solution

Presentación: 28/05/2022

Aprobación: 27/06/2022

Ernesto Schlittler

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
schlittlerernesto@gmail.com

Francisco Ángel Filippín

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
fafilippin@exactas.unca.edu.ar

Eliseo Narciso Díaz

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca - Argentina
endiaz@exactas.unca.edu.ar

Resumen

La reducción electrocatalítica del oxígeno (RRO) es de suma importancia en el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM. Actualmente, la búsqueda de materiales que reemplacen al platino es un objeto de estudio relevante. El titanio (Ti) es considerado un metal válvula por sus características semiconductoras, esto es, no permite el pasaje de corriente en ambas direcciones debido al óxido formado espontáneamente (TiO_2). Si esta capa se forma potenciodinámicamente, aumenta sus características de semiconductor resultando un compuesto útil en electrocatalisis. El paladio (Pd) posee características electroquímicas similares al platino (Pt) pero su costo es menor. Por lo tanto, el objetivo de esta investigación fue determinar cómo influyen en la RRO, los electrodeósitos de Pd, a diferentes tiempos, sobre los electrodos TiO_2 . Bajo las condiciones experimentales estudiadas, el sistema permaneció estable, se observó una tendencia a mejorar la cinética de la RRO en los electrodos de Ti con electrodeósito de Pd. Al aumentar el tiempo de electrodeposición, aumentó también el potencial al cual inicia la RRO.

Palabras claves: titanio, paladio, electrodeposición, reacción de reducción de oxígeno.

Abstract

The electrocatalytic reduction of oxygen is of paramount importance in the operation of a PEM-type fuel cell. The search for materials that replace platinum is currently under study. Titanium (Ti) is considered a valve metal due to its semiconductor characteristics, that is, it does not allow the passage of current in both directions due to the spontaneously formed oxide (TiO₂). If this layer forms potentiodynamically, it increases the semiconductor characteristics and is a useful compound in electrocatalysis. Palladium (Pd) has electrochemical characteristics similar to platinum (Pt) but its cost is lower. The objective of this research is to determine how Pd electrodeposits influence the RRO, at different times, on TiO₂ electrodes. Under the experimental conditions studied, the system remained stable, a tendency to improve the kinetics of the RRO was observed in the Ti electrodes with Pd electrodeposits. As the electrodeposition time increased, the potential at which the RRO starts also increased.

Keywords: titanium, palladium, electrodeposition, oxygen reduction reaction.

Introducción

La contaminación del medio ambiente es objeto de estudio de muchas investigaciones en estos últimos años. Estas se centran en buscar nuevas alternativas a la generación de energía de forma limpia y segura. Nuestro escudo natural a la radiación ultravioleta se encuentra deteriorado, producto en gran medida de los gases emitidos por la combustión de hidrocarburos usados en medios de transporte, en procesos fabriles, en la generación de energía eléctrica, entre otros. Estos gases aumentan los niveles de dióxido de carbono provocando el efecto invernadero (Minx, JC et al., 2018). Durante los últimos años, los países desarrollados han tratado de encontrar fuentes más limpias de energía. En la actualidad, se está tratando de hacer uso de las celdas de combustible en la generación de energía eléctrica, tanto a gran escala como en pequeñas aplicaciones. Por ahora estos dispositivos se usan como fuente de generación de potencia solo en módulos espaciales, pues su costo elevado aun no lo hacen una alternativa rentable (Acuña, G. et al., 2001: 94-104).

Las celdas de combustibles tipo PEM (de membrana de intercambio protónico) se consideran fuentes de electricidad alternativa, pero el costo de sus partes y la durabilidad, son aún barreras importantes para su comercialización.

Entre algunos de los procesos que ocurren superficialmente en los electrodos de las celdas a hidrógeno, en general, y las de electrolito de membrana polimérica, en particular, hay dos que son los más importantes: la oxidación de hidrógeno (ROH) en el ánodo y la reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo. Mientras que la ROH tiene un sobrepotencial de oxidación bajo y una cinética rápida, la RRO presenta una reacción electroquímica muy lenta, característica de varias rutas de reacción diferentes y dirigida principalmente por la acción catalítica del soporte metálico y por el pH de la solución (Wroblowa H. et al., 1976: 195 – 201); (Ross, P. N. et al., 1998); (Yeager, E. 1984: 1527-1537); (Kinoshita K. 1992). Por esto, los estudios están centrados a disminuir el sobrepotencial para la RRO y mejorar su cinética. La cinética y el mecanismo de la RRO fueron ampliamente estudiados principalmente en platino, el cual es conocido como el mejor material electrocatalizador ya que admite la reducción de O₂ en cuatro electrones a sobrepotenciales relativamente bajos (Markovic N.M. et al., 1999: 821–841); (Markovic N.M. et al., 2002: 117-229); (Maciá M.D., et al., 2004: 564 141); (Kuzume A. et al., 2007: 599 333); (Brandt, ES. 1983: 97-109); (Wroblowa H.S. et al., 1976); (Adzic R. et

al., 1998: 197); (Tarasevich M.R. et al., 1983: 301). Por otro lado, el titanio (Ti) es un material termodinámicamente estable a la corrosión, debido a la presencia de una película de óxido pasiva que se forma espontáneamente sobre su superficie (Bewer, G. et al., 1982: 37-41). Esta película de óxido le da una característica singular al Ti de rectificación eléctrica que se interpreta de dos maneras. La primera, donde la corriente catódica es casi cero, y una corriente anódica es posible cuando el potencial excede aproximadamente el 50% del potencial de formación; esto es cierto para capas gruesas de óxido. La segunda, donde la corriente anódica es baja para potenciales inferiores al potencial de formación, pero es posible una fuerte evolución de hidrógeno (catódica) (Lohrengel, MM. 1993: 243-294).

La electrodeposición de un metal de transición como el Pd sobre el sustrato de Ti conduce a un “electrodo de Ti modificado”. Todo esto lo convierte en un posible candidato como material del cátodo, en celdas de combustibles.

La preparación de nanopartículas metálicas, dentro del área de la nanotecnología, empezó a cobrar un marcado interés, por los efectos de superficie que generan las propias nanopartículas sobre las propiedades físicas y químicas de los materiales. La distribución de nanopartículas sobre un sustrato provee una gran área superficial modificando las velocidades de reacción durante la catálisis. Puesto que la actividad de los electrodepositos de metales nobles depende fuertemente de la estructura de la superficie, los estudios sobre el mecanismo de crecimiento y caracterización estructural a un nivel atómico son esenciales para desarrollar una mejor comprensión. Por ello, las técnicas electroquímicas, en conjunto con las de microscopía, han mostrado ser herramientas útiles para obtener este tipo de caracterización. Muchos metales se han investigado respecto del papel de las nanopartículas como electrodos (Liu, H. et al., 2001: 671-677); (Penner, RM et al., 2002: 3339-3353); (Murphy, C. J. et al., 2005: 13857). Entre estas investigaciones, se destacan las que consideran metales nobles como el oro (Kawde, AN. et al., 2004: 101-107); (Willner B. et al., 2006), la plata (Penner, RM. 2002: 3339-3353); (Walter, EC. Et al., 2002: 11407-11411), o el platino (Kohli, P. et al., 2004: 9-18); (Welch, C. M. et al., 2006: 601-619). El paladio posee unas propiedades únicas que le dan fundamental importancia para muchos procesos industriales tales como catálisis, pilas de combustible y almacenamiento de hidrógeno (Katz, E. et al., 2004: 19-44); (Sahoo, S. et al., 2015: 25794-25800); (Raj, CR. Et al., 2003: 127-133). Diferentes estudios sobre la electrodeposición de paladio se han llevado a cabo, pero la información sobre la etapa inicial de electrodeposición con la formación de partículas nanométricas es acotada (Álvarez, AE. Et al., 2005). Zejnilovic et. al (Zejnilović, R. et al., 1984: 481-488) analizaron las propiedades catalíticas de la superficie de Ti recubierta con pequeñas cantidades de Au, Pt y Pd y descubrieron que todos exhibieron mayor actividad electroquímica, (tanto para la reducción como para la evolución del oxígeno) que sus correspondientes superficies compactas; no obstante, el mejor rendimiento lo presentó el Pd. Además, recientemente se encontró que muestras de TiO₂-Pd (dopado realizado por impregnación húmeda incipiente) presentan una muy buena actividad fotocatalítica (Harja, M, et al., 2020: 145-152).

Materiales y métodos

Se utilizaron 7 (siete) electrodos de trabajo (ET) idénticos, cada uno de ellos formado por una lámina de titanio grado 1 (99.9%) de 10 mm x 10 mm de área (con un terminal de contacto de 0.7 mm y 0.3 mm de espesor), suministrados por la compañía Mateck.

Al inicio de cada serie de experimentos, se realizaron rigurosos procedimientos de limpieza. La celda electroquímica se colocó en una solución sulfonítrica durante 24 horas y se enjuagó repetidas veces con agua ultra-pura. Asimismo, en forma previa a cada medición,

la celda electroquímica se puso en agua a punto de ebullición, se lavó y enjuagó cuidadosamente (también con agua ultra pura).

Se realizó un estudio electroquímico (EEQ) a cada electrodo (ET), compuesto por técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría. El EEQ permitió estudiar la RRO, la cual depende de los parámetros geométricos y electrónicos del material electrocatalizador. Estos procedimientos se ejecutaron en una celda de vidrio de borosilicato, del tipo convencional, con tres entradas para los electrodos correspondientes, como se muestra en la Figura 1. En todos los casos, se trabajó con una solución 0,01 M de ácido perclórico HClO_4 para el EEQ y una solución 0,01 M de cloruro de paladio PdCl_2 para el electrodeposición. El equipo utilizado para hacer las mediciones es un AUTOLAB PGSTAT302N del Instituto de Cs. Exactas y Naturales (ICEN), que tiene instalado el programa NOVA, versión actualizada 2.1.5.

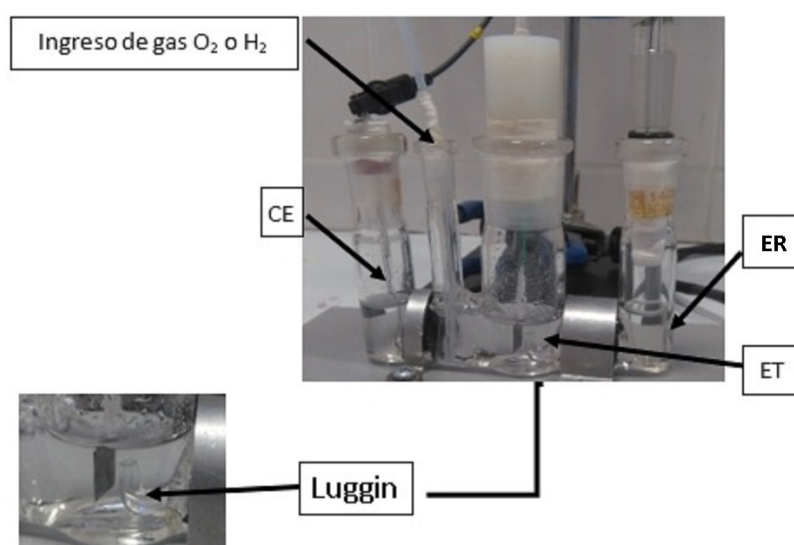


Fig. 1: Celda electroquímica de tres electrodos. ET, electrodo de trabajo; ER, electrodo de referencia; CE, contra electrodo.

Como etapa previa a la electrodeposición y al estudio electroquímico, los electrodos de trabajo fueron conectados a las terminales del potenciostato, mediante cables conductores de cobre con terminales en sus extremos del mismo material. Estos cables fueron recubiertos en su totalidad con cinta de teflón (material inerte en ácido), dejando solo expuesto el área de estudio (Filippín, FA. et al., 2014: 266-275).

El contra electrodo (CE) utilizado fue un espiral de Pt de 3 mm de diámetro y 2 mm de longitud, al cual se le realizó un tratamiento a la llama, para conseguir superficies limpias y reproducibles (Clavilier, J. et al., 1986: 267-277).

En las mediciones electroquímicas, el electrodo de referencia (ER) utilizado fue el de calomel saturado (ECS). Este electrodo se mantuvo en un compartimento separado de la mayor parte del electrolito por medio de un tubo capilar (Luggin) relleno con el mismo electrolito.

La técnica de VC nos permitió analizar la región de RRO a través del análisis del voltamperograma. Una curva característica de polarización para la RRO se muestra en la Figura 2. Se divide usualmente en tres regiones: la región controlada cinéticamente, donde velocidad de reducción de O_2 es lenta con un pequeño aumento en el módulo de la densidad de corriente

a potencial decreciente; la región de control mixto (controlada por cinética y difusión), donde el incremento de la reducción de O_2 es considerablemente mayor y; por último, la región controlada por difusión, donde la densidad de corriente está dada por la velocidad a la que se produce la difusión de los reactivos, en la medida que decrece el potencial (Díaz, E. N. et al., 2021: 7-14).

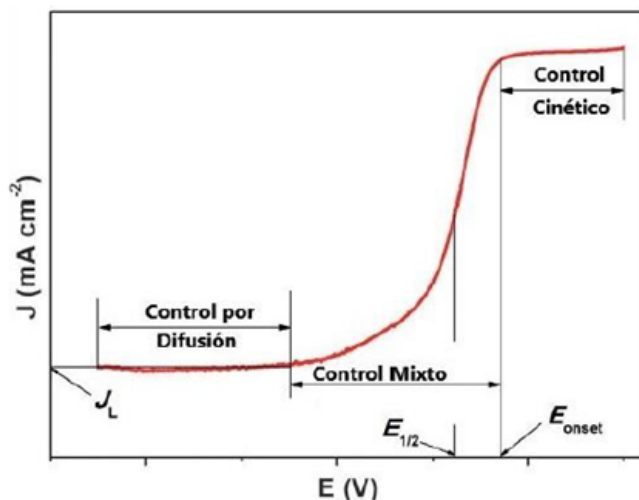


Fig. 2: Curva de polarización típica para RRO.

El potencial de inicio de la RRO (E_{RRO}) y la densidad de corriente a un determinado potencial (E_{onset} y $E_{1/2}$ en la Figura) demuestran la actividad catalítica de un catalizador (Cación, C. et al., 2008: 89-134). Para evaluar la actividad catalítica de la RRO de los electrodos en este trabajo, se utilizaron estos dos parámetros: el potencial de inicio de dicha reacción (E_{RRO}) y la densidad de corriente a un potencial determinado, $J_{0,85V}$ en nuestro caso. Cuanto mayor sea la densidad de corriente y más positivo sea el potencial de inicio, más activo será el catalizador hacia la RRO (Goswami, C., et al., 2018: 117-128).

Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y las curvas de los VC fueron registrados a diferentes velocidades de barrido (50 mV/s y 10 mV/s) y en dirección negativa.

Para electrodepositar Pd sobre los electrodos, y así generar un sistema Ti/Pd/TiO_2 , se realizó el siguiente procedimiento para cada uno de ellos:

- 1- Crecimiento de óxido térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$; luego se pulió una de las caras con papel de lija de diferentes granos (500, 1200, 2000 y 2500) y completó con alúmina (Al_2O_3) de $1\text{ }\mu\text{m}$. Para continuar con la limpieza, los electrodos se lavaron con alcohol en un vaso de precipitado de 50 ml repetidas veces. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento utilizando acetona, y por último se colocó en una batea de ultrasonido durante 5 minutos.
- 2- Caracterización previa al electrodeposito. Mediante VC se exploró el comportamiento de los electrodos en respuesta a la aplicación de un potencial a circuito abierto (OCP).

- 3- Electrodeposición de Pd sobre Ti mediante técnica de cronoamperometría, comenzando con un potencial de 0,1V durante 2 segundos para entonces aplicar el salto a -0,1 V vs. ECS y luego volver nuevamente al potencial 0,1V por 2 segundos. La aplicación del potencial de -0,1 V se hizo a 30 s, 60 s, 90 s, 150 s, 180 s y 240 s para lograr en cada electrodo electrodepósitos diferentes.
- 4- Crecimiento y estabilización de óxido. Los VC para el crecimiento de óxido se realizaron entre un potencial instantáneo de -0.3 V vs. ECS (Electrodo Calomel Saturado), potencial en el cual la evolución del hidrogeno es mínima y un potencial superior de 1.25 V vs. ECS durante 15 minutos. Este potencial de 1.25 V permitió obtener resultados fuera de la zona de carga de la doble capa. El procedimiento se llevó a cabo con una velocidad de barrido de potencial de 50 mV/s sobre cada electrodo.
- 5- Estudio electroquímico EEQ mediante técnicas de barrido lineal VC a 50mV y 10 mV en tres etapas. Primera etapa en una atmosfera inerte mediante burbujeo por 20 min de N₂, segunda en una atmosfera saturada, mediante burbujeo con O₂ por 20 min, para terminar con una tercera etapa con un VC a 50 mV luego de haber burbujeado nuevamente N₂ por 20 min.

Se tomó un solo electrodo al que se le practicaron todos los pasos anteriores exceptuando el 3, para utilizarlo como blanco para comparar (sistema Ti/TiO₂).

Resultados y discusión

En esta primera parte, se presentan los resultados obtenidos de la reacción de reducción de oxígeno (RRO), sobre los electrodos con óxidos crecidos por métodos potenciodinámicos, Ti/TiO₂ y los Ti//Pd/TiO₂, obtenidos a diferentes tiempos de electrodeposición (t_d).

El estudio de la RRO fue llevado a cabo por voltamperometría cíclica VC a velocidades bajas de barrido (10 mV/s), para obtener mayor precisión en la observación del inicio de la RRO, ya que con esta velocidad se pueden observar mejor las reacciones que son más lentas. Para todos los casos, las corrientes fueron normalizadas por el área geométrica, para analizar la actividad catalítica intrínseca de estos electrodos, bajo todas las condiciones dadas en este trabajo.

La Figura 3. muestra los voltamperogramas cíclicos (VC) para el electrodo Ti/TiO₂ (óxido crecido potenciodinámicamente), en una solución de 0,01 M HClO₄ saturada con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida). El barrido del potencial se realizó entre E_i = 0 V y E_f = 1,8 V vs. ENH (electrodo normal de hidrogeno) a una velocidad de 10 mVs-1 y, posteriormente, la estabilización del electrodo a potencial constante (E_f) durante 900 s. Se observó que el óxido anódico no tiene procesos faradaicos en ausencia de O₂.

En contraste con los datos obtenidos en la solución saturada con N₂, se pudo observar un incremento de la corriente catódica para potenciales menores a 0,5 V vs. ENH en una solución saturada con O₂. Este incremento, de la densidad de corriente catódica, se asigna a la RRO. El potencial en que inicia la reacción de reducción de oxígeno, E_{RRO}, fue alrededor de 0,52 V vs ENH durante el barrido de potencial catódico del ensayo del electrodo. El valor de E_{RRO} se determinó por el potencial que separa la curva de la corriente catódica (saturada con O₂) con la curva de corriente catódica (saturada con N₂), con el fin de eliminar la corriente de carga de la doble capa eléctrica. Ver área encerrada con líneas a trazos en Figura 3.

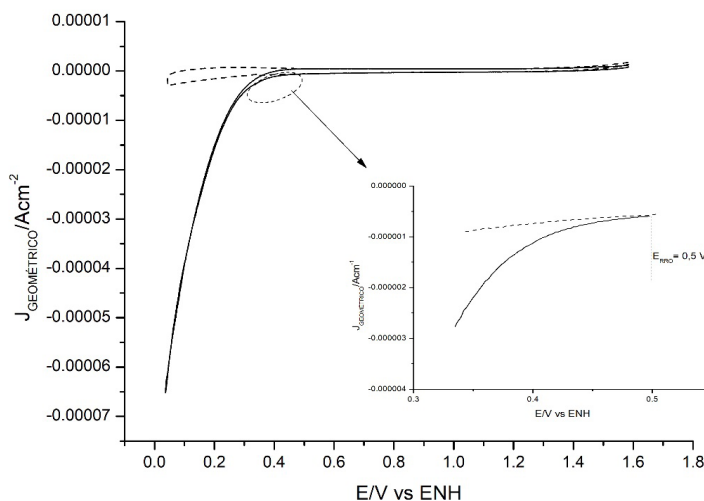


Fig. 3: VC del electrodo Ti/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ a 25 °C. Área geométrica 1 cm². El óxido de Ti fue crecido potenciodinámicamente.

Los resultados encontrados muestran que el electrodo favorece la RRO, aunque, no es tan buen catalizador cuando se compara con electrodos de Pt (Díaz, E. N. et al., 2021).

A continuación, se analizan los electrodos de Ti modificados con electrodeposición Pd. Durante la primera exploración hacia la región catódica, en el electrodeposición durante 240 s, Figura 4 (f), (color magenta), la característica principal que se observó es el pico de corriente en $E \approx 0,7\text{V}$, rasgos particulares de la reducción de Pd en medios ácidos (Burke, L. et al., 1993).

Otros picos de corriente catódica observados en el área de distribución potencial $0 \leq E/V \leq 0,4$ son característicos del hidrógeno adsorbido en las partículas de átomos de Pd (Gimeno, Y. et al., 2002: 4232-4244) antes de la aparición de la evolución de H₂ registrada en $E \approx 0,02 \text{ V}$. La corriente residual anódica observada en el límite anódico $E \approx 1,6 \text{ V}$ sugiere la pasivación de partículas de Pd. Comportamiento similar presenta la electrodeposición de Pd a 30, 60, 90, 150 y 180 s.

A partir de la Figura 4, se puede analizar la región donde hay control cinético, es decir donde se inicia la RRO y la región próxima, antes de que ocurra el control mixto. El valor de E_{RRO} fue determinado de la misma manera que se hizo con el electrodo sin electrodeposición. Este potencial fue ligeramente en aumento conforme aumentó el tiempo de electrodeposición.

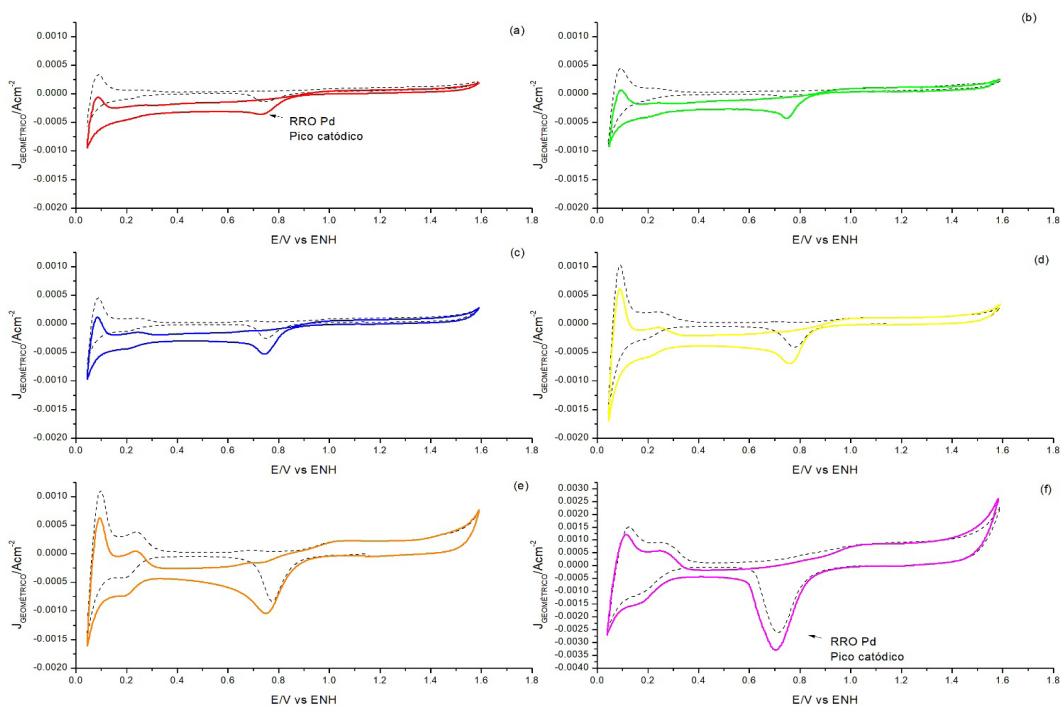


Fig. 4: VC de electrodos Ti/Pd/TiO₂ en 0,01M HClO₄ saturado con N₂ (línea discontinua) y O₂ (línea sólida); v=10 mVs⁻¹ a 25 °C. Área geométrica 1cm². (a) Ti/Pd/TiO₂ (td = 30 segundos/color rojo); (b) Ti/Pd/TiO₂ (td = 60 segundos/color verde); (c) Ti/Pd/TiO₂ (td = 90 segundos/color azul); (d) Ti/Pd/TiO₂ (td = 150 segundos/ amarillo); (e) Ti/Pd/TiO₂ (td = 180 segundos/naranja); (f) Ti/Pd/TiO₂ (td = 240 segundos/magenta).

La Figura 5 (a) y 5 (b) agrupa respectivamente los datos de los VC del electrodo Ti/TiO₂ con los electrodepósitos de 30 s, 60 s y 90 s y Ti/TiO₂ con electrodepósitos de 150 s, 180 s y 240 s, con el objeto de observar con mayor precisión la zona de RRO de los electrodos de Ti con Pd. De estas graficas se desprende el análisis mostrado en la Figura 6, donde quedan expuestos los potenciales estudiados (potenciales de inicio de RRO y densidades de corriente para un potencial dado).

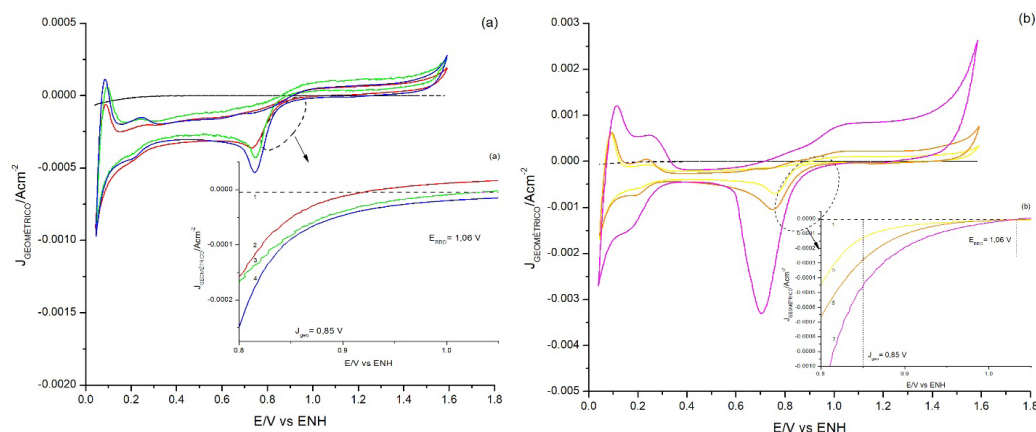


Fig. 5: Gráficas comparativas del EEQ de los electrodos con electrodepósitos de Pd. (a) Ti/TiO₂ crecido potenciodinámicamente (línea a trazos/color negro); Ti/Pd/TiO₂ (td = 30 segundos/color rojo), Ti/Pd/TiO₂ (td = 60 segundos/color verde) y Ti/Pd/TiO₂ (td = 90 segundos/color azul). Se encierra la zona del estudio de la RRO. (b) Ti/TiO₂ crecido potenciodinámicamente (línea a trazos/color negro); Ti/Pd/TiO₂ (td = 150 segundos/color amarillo); Ti/Pd/TiO₂ (td = 180 segundos/color naranja) y Ti/Pd/TiO₂ (td = 240 segundos/color magenta). Se encierra la zona del estudio de la RRO.

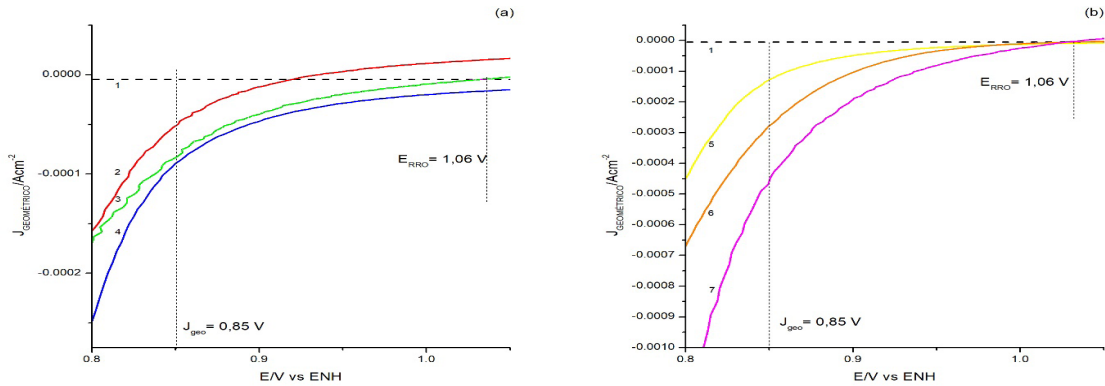


Fig. 6: Curva catódica J-E para la RRO en 0,01M HClO₄ saturado con O₂; v=10 mVs⁻¹ a 25°C. Área geométrica 1 cm². (1) Ti/TiO₂ crecido potenciodinamicamente; (2) Ti/Pd/TiO₂ (td = 30 segundos/color rojo); (3) Ti/Pd/TiO₂ (td = 60 segundos/color verde) (4) Ti/Pd/TiO₂ (td = 90 segundos/color azul); (5) Ti/Pd/TiO₂ (td = 150 segundos/color amarillo); (6) Ti/Pd/TiO₂ (td = 180 segundos/color naranja); (7) Ti/Pd/TiO₂ (td = 240 segundos/color magenta). La línea vertical a rayas (J_{geo} 0,85V) representa la densidad de corriente a un potencial de 0,85 V vs ENH, respecto al área de superficie geométrica. (E_{RRO} 1,06 V) potencial de inicio de RRO.

Los resultados encontrados muestran que los electrodos favorecen la RRO y son estables en medio ácido, luego de haber sido sometidos al estudio electroquímico de dicha reacción. Esta afirmación respecto de la estabilidad es atribuible a que los VC antes y después del EEQ de la RRO no tienen mayores diferencias. Ver Figura 7.

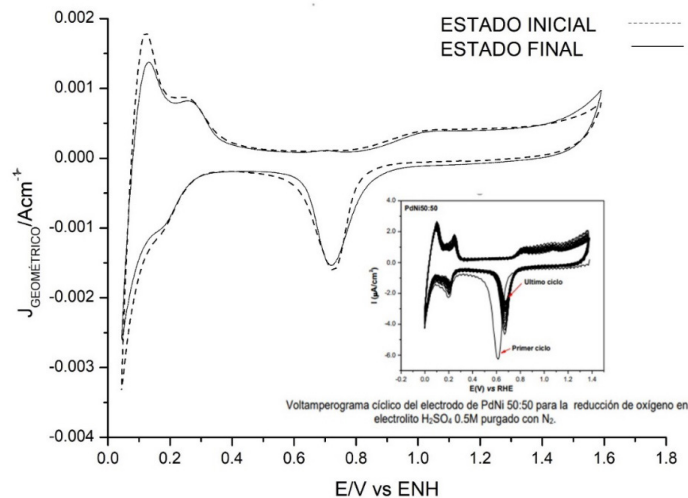


Fig. 7: VC de electrodo Ti/Pd/TiO₂ en 0,01M HClO₄; v=50 mVs⁻¹ a 25 °C. Área geométrica 1cm². td = 150 segundos. Estado inicial, línea a trazos. Estado final, línea sólida. A modo comparativo, en el inset de la gráfica se observa el comportamiento estable ciclando un electrodo de Pd-Ni 50:50 en 0,5 M H₂SO₄, atmosfera inerte.

Considerando que todos los electrodos poseen la misma estabilidad, bajo las condiciones dadas en este trabajo, las diferencias encontradas en los VC pueden ser explicadas como una

consecuencia del tiempo de electrodeposición de Pd sobre los electrodos de Ti antes del crecimiento del óxido, comparado con el electrodo de Ti/TiO₂ crecido potenciodinámicamente.

En la Tabla 1 se encuentran los valores de los parámetros electroquímicos de los electrodos tratados bajo atmósfera de O₂:

- 1- Potencial de inicio de la reacción de reducción de oxígeno, E_{RRO} para cada electrodo.
- 2- Densidad de corriente para la RRO a 0,85 V vs. ENH por área de superficie geométrica.

Sistema	E _{RRO} /V	J _{0,85V} /Acm ⁻²
Ti/TiO ₂	0,16	0
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 30 segundos)	1,02	-5 x 10 ⁻⁵
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 60 segundos)	1,02	-8 x 10 ⁻⁵
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 90 segundos)	1,03	-1 x 10 ⁻⁴
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 150 segundos)	1,04	-1,3 x 10 ⁻⁴
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 180 segundos)	1,06	-2,8 x 10 ⁻⁴
Ti/Pd/TiO ₂ (t _d = 240 segundos)	1,07	-4,7 x 10 ⁻⁴

Tabla 1: Estudio electroquímico de la RRO sobre los electrodos: Ti/TiO₂ y Ti/Pd/TiO₂ a diferentes tiempos de electrodeposición.

Se aprecia que los valores de las densidades de corrientes para un potencial de 0,85 V, J_{0,85V} van en aumento conforme al tiempo de exposición del electrodeposito de Pd sobre los electrodos de Ti. Con respecto al potencial de inicio de la RRO de los electrodos con electrodeposito, se nota un incremento con el tiempo de exposición, y estos valores son mucho mayores comparados con el potencial de inicio del electrodo sin electrodeposito de Pd.

Datos similares acerca de superficies cubiertas por Pd han sido reportados y cabe nombrarlos. Xiaohong X y su equipo (Xie, X. et al., 2015: 13962-13969) trabajaron sobre Polioxometalatos (POMs), nano clústeres de metales de transición-oxígeno en medios alcalinos. Determinaron que el uso de POMs como soporte para NPs (nanopartículas) de Pd no solo mejora la estabilidad de estas partículas a través de poderosas interacciones de soporte sino, también, mejora la eficiencia de la actividad de RRO. Mediante mediciones electroquímicas lograron obtener que el potencial de inicio de la RRO catalizada por Pd/rPOM (catalizador híbrido- Pd/sustrato de Polioxometalatos reducido) es de 1,078 V, que es aproximadamente 57 mV y 51 mV más positivo que del RDE (del inglés Rotating Disk Electrode), catalizado por Pd/C y Pt/C, respectivamente. Al mismo tiempo, la RRO catalizada por Pd/rPOM tiene un efecto más positivo en el potencial de media onda que el Pd/C (49 mV) vs. RDE o Pt/C (55 mV) vs. RDE, confirmando que el polvo de Pd/rPOM es un excelente catalizador para el RRO alcalina.

También M. Neergat et al (Neergat, M. et al., 2011: 25-32) analizaron electrocatalizadores bimetalicos de paladio-hierro soportado en carbono, PdFe, Pd₂Fe y Pd₂Fe. El estudio electroquímico se llevó a cabo en una atmósfera saturada con argón, en solución de ácido perclórico 0,1 M, con una velocidad de barrido de 20 mV/s. Todos los catalizadores tenían 20 % en peso de Pd. Los CV demostraron tres posibles rangos típicos de los metales del grupo Pt, potenciales medidos vs ENH (Electrodo Normal de Hidrogeno): el rango Hads/des (0–0,32 V); rango de doble capa (0,32–0,70 V) y rango de formación de óxido por encima 0,7 V. La carga que pasó de 0 a 0,05 V se debió al hidrógeno absorbido en el material a granel, mientras que de 0,05 a 0,32 V representan átomos de hidrógeno adsorbidos en los sitios superficiales. No hubo cambio en los CV con ciclos repetidos (150 ciclos, 0 a 1 V), una indicación de que el catalizador es estable en la atmósfera de argón en ácido perclórico 0,1 M y que la lixiviación de átomos de Fe del catalizador no se produjo.

Otro estudio fue realizado por Victor C. y su equipo (Diculescu, VC. et al., 2007: 887-898), quienes depositaron Pd en superficies de carbón vitreo modificando los potenciales de depósito y la acidez del medio. Resultados muy importantes se lograron, al observar la dependencia del electrodeposito con respecto a dichos parámetros.

También Mercedes Yudith Ortega López, en su tesis de maestría (Lopez, M.; 2009) estudió los depósitos de Pd en diferentes ciclos de trabajo sobre electrodos de carbón vitreo. Trabajó depositando Pd puro, PdCo a diferentes proporciones y PdNi. Los resultados de la técnica de electrodo disco rotatorio muestran que todos los electrodos presentan actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Los picos más grandes de RRO fueron obtenidos durante el primer ciclo, los picos más pequeños hacia el último ciclo; cuando el tamaño y la forma de los picos no cambiaban, se observó estabilización del sistema. Se pudo encontrar también que, a potenciales más bajos, el aumento de la velocidad de rotación conduce a un incremento en la densidad de corriente, indicio de que es función del área geométrica. El PdNi obtuvo el mejor rendimiento para la RRO.

Recientemente (Shmychkova, OB. et al., 2021: 370-379) analizaron características electroquímicas de los electrodos de Ti/Pt y Ti/Pt-Pd en la reacción de evolución de oxígeno y la síntesis de hipoclorito de sodio, a partir de soluciones de NaCl de baja concentración. Encontraron que los ánodos de Ti/Pd tratados térmicamente con un contenido superficial de Pd de 2,0 mg cm⁻² revelaron una alta actividad catalítica y selectividad para la reacción de síntesis de hipoclorito. A pesar de las altas propiedades catalíticas de los ánodos Ti/Pd (2,0), la vida útil de todos estos ánodos en NaCl 0,15 M no superó las 40 horas ya que el recubrimiento empezó a disolverse. La temperatura óptima para el tratamiento térmico estuvo entre 500-530 °C. Temperaturas mayores produjeron que el Pd se sublime desde la superficie del electrodo.

Conclusiones

A partir de los resultados mostrados se puede decir que:

1. Los electrodos de Ti con óxido crecido potenciodinámicamente tanto los que sufren electrodeposito de Pd como los que no, se mantienen estables luego del estudio electroquímico.
2. La electrodeposición de Pd sobre Ti favorece la RRO. Como se pudo observar, el potencial de inicio de la RRO es mayor en los electrodos de Ti con electrodeposito de Pd que en caso de Ti sin electrodeposito.
3. A mayor tiempo de electrodeposito, el potencial al cual comienza la RRO crece.

Referencias

- Acuña, Francisco y Muñoz, Ventura (2001). Celdas de combustible. Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI. *Ingeniería y Desarrollo*, (10),94-104. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=85201008>.
- Adzic R., in: Lipkowski J., Ross P.N. (Eds.). (1998) *Electrocatalysis*, Wiley-WCH, New York, 1998, p. 197.
- Álvarez, AE y Salinas, DR (2005). Nanocristales de paladio depositados electroquímicamente sobre carbono vítreo. En 2° Congreso Mercosur de Ingeniería Química 4° Congreso Mercosur de Ingeniería de Sistemas de Procesos. Río de Janeiro, Brasil.
- Bewer, G., Debrodt, H. y Herbst, H. (1982). Titanio para procesos electroquímicos. *JOM*, 34 (1), 37-41.
- Brandt, ES (1983). Electroquímica de oxígeno y peróxido de hidrógeno en plata policristalina limpia y cubierta de haluros. *Revista de Química Electroanalítica y Electroquímica Interfacial*, 150 (1-2), 97-109.
- Burke, L. D., & Casey, J. K. (1993). An examination of the electrochemical behavior of palladium electrodes in acid. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(5), 1284.
- Canción, C. y Zhang, J. (2008). Reacción electrocatalítica de reducción de oxígeno. En *electrocatalizadores de pilas de combustible PEM y capas catalíticas* (págs. 89-134). Springer, Londres.
- Clavilier, J., Armand, D., Sun, SG y Petit, M. (1986). Comportamiento de adsorción electroquímica de superficies escalonadas de platino en soluciones de ácido sulfúrico. *Revista de química electroanalítica y electroquímica interfacial*, 205 (1-2), 267-277.
- Díaz, E. N., Filippín, F. A., Fuentes, A. S., & Fasoli, H. J. (2021, April). Reacción de reducción de oxígeno en superficie de Au sobre ti con óxido formado potenciodinámicamente antes y después del depósito de Au. In *Anales (Asociación Física Argentina)* (Vol. 32, No. 1, pp. 7-14). Asociación Física Argentina.
- Diculescu, VC, Chiorcea-Paquim, AM, Corduneanu, O. y Oliveira-Brett, AM (2007). Nanopartículas de paladio y nanohilos depositados electroquímicamente: AFM y caracterización electroquímica. *Revista de electroquímica de estado sólido*, 11 (7), 887-898.
- Filippín, FA, Pérez, OL, Teijelo, ML, Bonetto, RD, Trincavelli, J., & Avalle, LB (2014). Determinación del espesor del óxido de titanio electroquímico (Ti/TiO₂) formado en soluciones de HClO₄. *Electrochimica Acta*, 129, 266-275.
- Flores, E. (1995). Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. *Revista de Química*, 9(2), 165-172.
- Gimeno, Y., Hernández Creus, A., Carro, P., González, S., Salvarezza, RC, & Arvia, AJ (2002). Formación electroquímica de islas de paladio en HOPG: cinética, morfología y mecanismos de crecimiento. *La Revista de Química Física B*, 106 (16), 4232-4244.
- Goswami, C., Hazarika, KK y Bharali, P. (2018). Nanocatalizadores de óxidos de metales de transición para la reacción de reducción de oxígeno. *Ciencia de materiales para tecnologías energéticas*, 1 (2), 117-128.
- Harja, MARIA, Sescu, AM, Favier, LIDIA, & Lutic, DOINA (2020). Dopaje de dióxido de titanio

con paladio para mejorar la descontaminación fotocatalítica y la mineralización de un contaminante refractario del agua. *Revista de Chimie-Bucarest-Edición original*, 71 (7), 145-152.

Katz, E., Willner, I. y Wang, J. (2004). Sistemas electroanalíticos y bioelectroanalíticos basados en nanopartículas metálicas y semiconductoras. *Electroanálisis: una revista internacional dedicada a los aspectos fundamentales y prácticos del electroanálisis*, 16 (1-2), 19-44.

Kawde, AN y Wang, J. (2004). Transducción eléctrica amplificada de hibridación de ADN basada en perlas poliméricas cargadas con múltiples etiquetas de nanopartículas de oro. *Electroanálisis: una revista internacional dedicada a los aspectos fundamentales y prácticos del electroanálisis*, 16 (1-2), 101-107.

Kinoshita K. (1992). *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York.

Kohli, P., Wirtz, M., & Martin, C. R. (2004). Nanotube membrane based biosensors. *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 16(1-2), 9-18.

Kuzume A., Herrero E., Feliu J.M. (2007) *J. Electroanal. Chem.* 599 333.

Liu, H., Favier, F., Ng, K., Zach, MP y Penner, RM (2001). Electrodeposición selectiva por tamaño de partículas metálicas de mesoescala: un método general. *Electrochimica Acta*, 47 (5), 671-677.

Lopez, M. y. O. (2009). Electrocatalizadores bimetálicos base Pt y Pd para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido.

Maciá M.D., Campina J.M., Herrero E., Feliu J.M. (2004). *J. Electroanal. Chem.* 564 141.

Markovic N.M., Ross P.N. (1999), in: A. Wieckowski (Ed.), *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, p 821-841.

Markovic N.M., Ross P.N. (2002) Estudios de ciencia de superficie de electrocatalizadores de pila de combustible modelo. *Surf. Sci. Rep.* 45 p 117-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(01\)00022-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(01)00022-X)

Minx, JC, Lamb, WF, Callaghan, MW, Fuss, S., Hilaire, J., Creutzig, F., ... & Dominguez, MDMZ (2018). Emisiones negativas—Parte 1: Panorama de investigación y síntesis. *Cartas de investigación ambiental*, 13 (6), 063001.

Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., & Gao, J. (2005). Gou, L.; Hunyadi, SE; Li, T. *J. Phys. Chem. B*, 109, 13857.

Neergat, M., Gunasekar, V. y Rahul, R. (2011). Electrocatalizadores de Pd-Fe con soporte de carbono para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y su tolerancia al metanol. *Revista de Química Electroanalítica*, 658 (1-2), 25-32.

Paunovic, M. y Schlesinger, M. (2006). *Fundamentos de la deposición electroquímica*. John Wiley e hijos.

Penner, RM (2002). Partículas metálicas mesoscópicas y alambres por electrodeposición. *La Revista de Química Física B*, 106 (13), 3339-3353.

Penner, RM (2002). Partículas metálicas mesoscópicas y alambres por electrodeposición. *La Revista de Química Física B*, 106 (13), 3339-3353.

- Raj, CR, Okajima, T. y Ohsaka, T. (2003). Matrices de nanopartículas de oro para la detección voltamperométrica de dopamina. *Revista de Química Electroanalítica*, 543 (2), 127-133.
- Ross, P. N., Lipkowsky, J., & John Wiley & Sons. (1998). *Electrocatalysis*. New York [etc.: Wiley-VCH.
- Sahoo, S., Satpati, AK y Reddy, AVR (2015). Electrodo de pasta de carbono modificado con nanocompuesto Bi-Au electrodepositado para la determinación simultánea de cobre y mercurio. *Avances RSC*, 5 (33), 25794-25800.
- Shmychkova, OB, Girenko, DV, Knysh, VA y Velichenko, AB (2021). CARACTERÍSTICAS ELECTROQUÍMICAS DE LOS ELECTRODOS Ti/Pt Y Ti/Pt-Pd. *Diario de Química y Tecnologías*, 29 (3), 370-379.
- Tarasevich M.R., Sadkowski A., Yeager E. (1983). *Comprehensive Treatise in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1983, p. 301 (Chapter 6).
- Walter, EC, Murray, BJ, Favier, F., Kaltenpoth, G., Grunze, M. y Penner, RM (2002). Nanoalambres de metales nobles y acuñados por decoración electroquímica de bordes escalonados. *La Revista de Química Física B*, 106 (44), 11407-11411.
- Welch, C. M., & Compton, R. G. (2006). The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 384(3), 601-619.
- Willner B, Katz E, Willner I (2006) *Curr Opin Biotech* DOI 10.1016/j.copbio.2006.10.008.
- Wroblowa H., Pan Y. C. y Razumney G. (1976). «Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion», *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 69, nº 2, p. 195 – 201.
- Wroblowa H.S., Pan Y.C., Razumney G. (1976). *J. Electroanal. Chem.* 69 195.
- Xie, X., Nie, Y., Chen, S., Ding, W., Qi, X., Li, L., & Wei, Z. (2015). A catalyst superior to carbon-supported-platinum for promotion of the oxygen reduction reaction: reduced-polyoxometalate supported palladium. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(26), 13962-13969.
- Yeager, E. (1984). Electrocatalizadores para reducción de O₂. *Electrochimica Acta*, 29 (11), 1527-1537.
- Zejnilović, R., Pješčić, M., Šljukić, M. y Despić, AR (1984). Reacción de oxígeno sobre titanio catalizada por oro, platino y paladio. *Revista de electroquímica aplicada*, 14 (4), 481-488.
- Lohrengel, MM (1993). Capas delgadas de óxido anódico sobre aluminio y otros metales de válvulas: régimen de campo alto. *Ciencia e ingeniería de materiales: R: Informes*, 11 (6), 243-294.

Contribución de los Autores

Nombres y Apellidos del autor	Colaboración Académica													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ernesto Schlittler			x		x	x	x			x				x
Francisco Angel Filippín			x	x		x	x	x	x			x	x	x
Eliseo Narciso Díaz	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x

1-Administración del proyecto, 2-Adquisición de fondos, 3-Análisis formal, 4-Conceptualización, 5-Curaduría de datos, 6-Escritura - revisión y edición, 7-Investigación, 8-Metodología, 9-Recursos, 10-Redacción - borrador original, 11-Software, 12-Supervisión, 13-Validación, 14-Visualización.