

INICIO DE LOS ELECTROCATALIZADORES CATÓDICOS DE METALES NO PRECIOSOS PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN CATALIZADOR DE AG/C PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODO EN LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO



<https://doi.org/10.22533/at.ed.48711241510210>

Fecha de aceptación: 03/12/2025

A. L. Paredes-Doig

Facultad de Ciencias, Universidad
Nacional de Ingeniería
Rímac, Lima, Perú.

E. Doig-Camino

Sección Matemáticas, Departamento de
Ciencias, Pontificia Universidad Católica
del Perú

A. La Rosa-Toro Gómez

Facultad de Ciencias, Universidad
Nacional de Ingeniería
Rímac, Lima, Perú.

RESUMEN: Existe un claro interés en las tecnologías limpias; por ello se requiere implementar un sistema energético de manera sostenible. De allí que las baterías son necesarias y se estudia lo que de estas se requiere. Sin embargo, para alcanzar el éxito a gran escala, se necesita electrocatalizadores que catalicen la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y la reacción de evolución del oxígeno. Lo primero consiste en estudiar los mecanismos catalíticos de transferencia de dos y cuatro electrones. Los electrocatalizadores de Ag / C con alta actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno en medios alcalinos

se sintetizaron por métodos de reducción de glicerol y borohidruro sin estabilizadores. La actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en solución alcalina fue evaluada por voltametría cíclica y voltametría de barrido lineal.

INTRODUCCIÓN

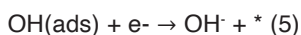
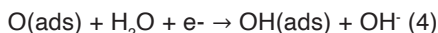
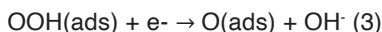
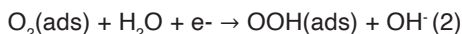
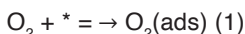
Aún la gran demanda energética, la cual aumenta cada año en 2,3 % [1], sigue siendo satisfecha por combustibles fósiles (carbón , gas natural y petróleo). Como estos combustibles no son renovables, se perjudica al medio ambiente por cientos de años. Estos combustibles son la principal causa del efecto invernadero; sobre todo el CO₂, al cual se le acusa de ser el protagonista del calentamiento global. Es por ello, que sistemas de almacenamiento energético como las baterías han despertado gran interés.

Mecanismos de reacción de la reducción de O₂ (ORR)

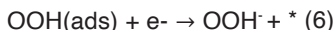
En general, la reducción del O₂ se produce principalmente a través

de dos vías. Una consiste en la reducción del O_2 a través de la transferencia de cuatro electrones, resultando H_2O , en medio ácido, o aniones OH^- , en medio básico. La otra vía es la reducción del O_2 , que se realiza en dos etapas a través de la transferencia de dos electrones, produciendo H_2O_2 en medio ácido o OH_2^- en medio básico [2].

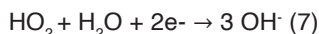
La complicación de esta reacción aumenta cuando se atiende a las secuencias cinéticas, ya que incluyen numerosos pasos intermedios que dependen de la naturaleza del catalizador y del electrolito. Por ejemplo, si se emplea un electrolito alcalino, la ORR puede producirse mediante mecanismos asociativos o disociativos.



Como se puede observar, en este caso la ORR sigue la vía de cuatro electrones. Sin embargo, esta reacción podría ser en dos etapas si el $OOH(ads)$ aceptase un electrón sin producir O atómico, como indica la reacción (3). En este caso, se produciría un proceso de desorción, formándose iones peróxido que abandonarían el sitio catalítico, que quedaría libre [2]:



Posteriormente, el peróxido se podría descomponer o reducirse según la reacción siguiente, que se correspondería con la segunda etapa de este mecanismo:



En cambio, en el caso de un mecanismo disociativo en medio alcalino, el oxígeno adsorbido en los huecos libres se disocia directamente en dos átomos de $O(ads)$. Portanto, tendría lugar la reacción descrita a continuación, seguidas de las reacciones (4) y (5) [2].



Por otro lado, el proceso electroquímico de ORR de dos electrones, alimentado por electricidad proveniente de energía eólica o solar, se considera un enfoque ecológico para la producción de peróxido de hidrógeno. Además, dado que el peróxido de hidrógeno es un oxidante ecológico, existen muchos informes recientes sobre su aplicación en reacciones en cascada [4] se han preparado diversos materiales, incluidos metales nobles, metales de transición y materiales libres de metales, como electrocatalizadores [5].

Se ha demostrado que ciertos catalizadores de reducción de oxígeno (ORR) de cuatro electrones son aún más duraderos y ofrecen un mejor rendimiento que los catalizadores de metales preciosos de última generación en pilas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) y baterías metal-aire. [6-10].

Las pilas alcalinas de combustible con alcohol directo (ADAFCS) se consideran buenos candidatos como fuentes de energía para el futuro debido a su elevada energía específica teórica, bajo costo y respeto al medio ambiente [11-13]. Estos sistemas tienen algunas ventajas en comparación con el polímero común en pilas de combustible de membrana electrolítica (PEMFC), como es el uso de catalizadores de metales no preciosos, la disminución del sobrepotencial del cátodo y la gestión favorable del agua. Por lo tanto, significa reemplazar las aleaciones a base de Pt por materiales no nobles (y más baratos) como electrocatalizadores para ambos electrodos. Los trabajos han demostrado que varios metales podrían ser utilizados como ánodo catalizador [14] y la plata aparece como un buen candidato para el cátodo [15-17]. Sin embargo, todavía existen desafíos de ADAFC sobre la reacción de reducción de oxígeno (ORR), incluyendo la mejora de las bajas tasas de reacción, altos sobrepotenciales y bajas estabilidades. La plata es un prometedor candidato para reemplazar al Pt para ORRs en solución alcalina debido a su alta actividad y comparativamente bajo costo [18-19]. Además, los cátodos de Ag han sido reportados como más estables que los de Pt durante el funcionamiento a largo plazo [20].

En el presente trabajo se usan nanofibras como soporte; sin embargo, ya hay estudios anteriores en los que se han utilizado nanotubos y grafeno. Por lo que los materiales carbonos son de gran importancia para la aplicación en celdas de combustible.

PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron catalizadores Ag / C con diferentes contenidos de Ag siguiendo el método de reducción de glicerol publicado en la literatura [21]. Se usó una cantidad de nanofibras en un volumen conocido de agua Milli-Q puesto en sonicación. Luego, una cierta cantidad de AgNO_3 (Aldrich, 99,9999%) fue Añadido bajo agitación para promover la homogeneización del mezcla. Posteriormente, otra solución que contiene glicerol (SigmaAldrich, 99%) y NaOH (SigmaAldrich, 99,99%) se añadió Para dar las siguientes concentraciones: 0,82 mM AgNO_3 , 1 M Glicerol y NaOH 0,1 M. La mezcla se mantuvo durante 24 h bajo agitación a temperatura ambiente y después se lavó, se filtró y se secó a 80°C durante 12 h.

Caracterización Electroquímica

Para estos experimentos se utilizó una celda de configuración de tres electrodos. La caracterización electroquímica se realizó utilizando voltamperometría cíclica (CV) y la ORR

se evaluó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV). En ambos casos, se usó un analizador electroquímico controlado por ordenador mAutolab III, Eco Chemie BV.

Una vez depositada y secada la tinta con el catalizador sobre la superficie del GC, el electrodo fue sometido a un ciclo para activación Entre 0,05 y 0,80 V a 100 mVs⁻¹ con purga de N₂ durante 3 ciclos. Se continuaron los barridos hasta que se obtuvo un voltagrama estable.

RESULTADOS

Teóricamente, la voltametría cíclica es la técnica más usada en electroquímica. Con esta técnica se realiza un barrido en potencial desde un valor inicial hasta un valor predeterminado donde se invierte el sentido del barrido (Song & Zhang, 2008) [22]. El voltamograma cíclico (VC) es la curva corriente – potencial obtenida mediante la técnica por voltamperometría cíclica. Generalmente la voltamperometría cíclica se utiliza para activar la superficie de los catalizadores y estimar el área activa de materiales a base de Pt, determinando el área bajo la curva de un VC en la región de adsorción – desorción de hidrógeno [23].

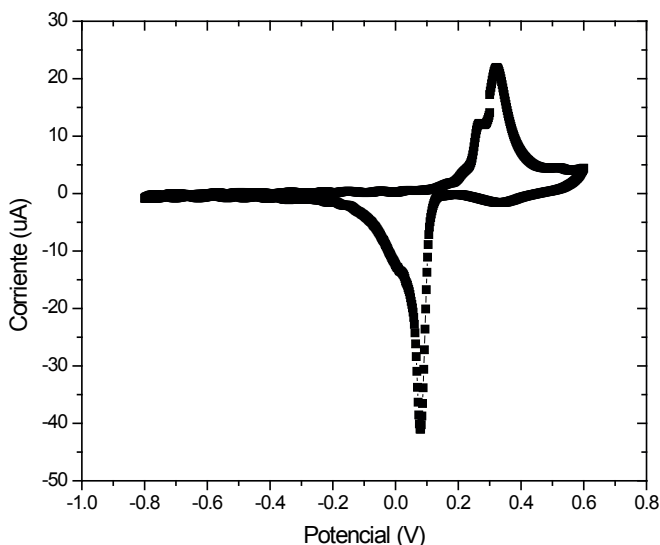


Figura 1. Voltagrama cíclico de Ag/C en una solución alcalina

Los voltagramas presentan dos picos de contribución anódica y uno solo de catódica. La forma de los voltagramas se encuentra de acuerdo con lo reportado en la literatura [24].

Los picos anódicos se deben a la formación de la especie Ag_2O y el pico catódico se asocia a la reducción del óxido a la plata metálica.

En relación a la ORR, en trabajos previos [25], se ha realizado empleando un electrodo de disco rotatorio y haciendo una voltametría de barrido lineal. En el presente trabajo se ha llevado acabo la voltametría lineal pero con un electrodo estático.

Así también, se explica en la voltametría lineal que se elige un valor inicial y final de potencial, se asigna la velocidad de barrido y se obtiene la respuesta en corriente, esto se hace en un electrolito con o sin agitación, utilizando también un electrodo de referencia como se mencionó en la voltametría cíclica [23].

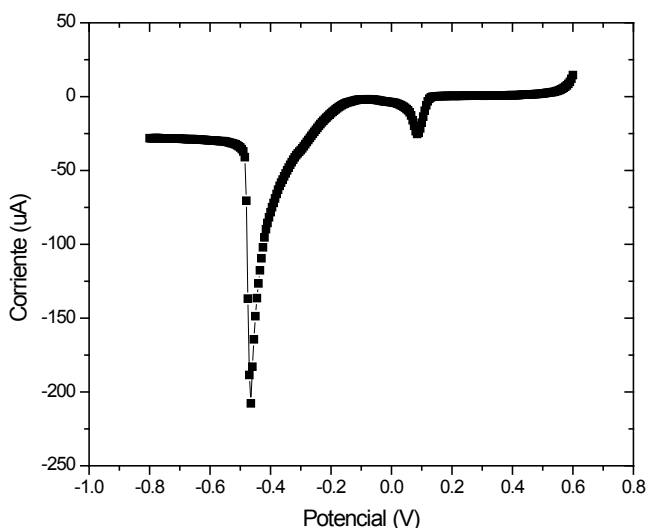


Figura 2. Voltametría de barrido lineal de la ORR con un electrodo de Ag/C

Pueden observarse dos picos. Uno a 0.15 V que corresponde a la reducción de especies Ag (II) a Ag (I) . Y el otro, a la reducción del oxígeno (a potenciales negativos)

CONCLUSIONES

Nanopartículas de Ag con soporte de carbono se prepararon sin estabilizantes para ser utilizados como catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medios alcalinos. Se observaron tres picos: dos anódicos y uno catódico correspondientes a la oxidación de plata a Ag_2O y su respectiva reducción a plata metálica. En consecuencia, se puede sugerir el uso de catalizadores a base de Ag en lugar de Pd o Pt como cátodo en los ADAFC.

REFERENCIAS

- [1] D. Koussa and M. Koussa, "GHGs (greenhouse gases) emission and economic analysis of a GCRES (grid-connected renewable energy system) in the arid region , Algeria," *Energy*, vol. 102, pp. 216–230, 2016.
- [2] Y. Li, Q. Li, H. Wang, L. Zhang, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, "Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications," *Electrochem. Energy Rev.*, vol. 2, no. 4, pp. 518–538, 2019.
- [3] Marta Lorente Cruz. Desarrollo de nuevos electrodos que catalicen la reacción de reducción de oxígeno. Trabajo Fin de Máster. Cartagena, Octubre del 2020.
- [4] H. Huang, M. Sun, S. Li, S. Zhang, Y. Lee, Z. Li, J. Fang, C. Chen, Y.-X. Zhang, Y. Wu, Y. Che, S. Qian, W. Zhu, C. Tang, Z. Zhuang, L. Zhang and Z. Niu, Enhancing H₂O₂ Electrosynthesis at Industrial-Relevant Current in Acidic Media on Diatomic Cobalt Sites, *J. Am. Chem. Soc.*, 2024, 146, 9434–9443.
- [5] Shilong Li, Lei Shi, Yingjie Guo, Jingyang Wang, Di Liu, Shenlong Zhao "Selective oxygen reduction reaction: mechanism understanding, catalyst design and practical application" *Chemical Science*, 2024, 15, 11188. DOI: 10.1039/d4sc02853h.
- [6] L. Shi, X. Lin, F. Liu, Y. Long, R. Cheng, C. Tan, L. Yang, C. Hu, S. Zhao and D. Liu, Geometrically Deformed Iron- Based Single-Atom Catalysts for High-Performance Acidic Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *ACS Catal.*, 2022, 12, 5397–5406.
- [7] M. Liu, X. Wang, S. Cao, X. Lu, W. Li, N. Li and X.-H. Bu, Ferredoxin-Inspired Design of S-Synergized Fe–Fe Dual- Metal Center Catalysts for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.*, 2024, 2309231.
- [8] J. Li, W. Xia, X. Xu, D. Jiang, Z.-X. Cai, J. Tang, Y. Guo, X. Huang, T. Wang, J. He, B. Han and Y. Yamauchi, Selective Etching of Metal–Organic Frameworks for Open Porous Structures: Mass-Efficient Catalysts with Enhanced Oxygen Reduction Reaction for Fuel Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145, 27262–27272.
- [9] W. Yao, A. Hu, J. Ding, N. Wang, Z. Qin, X. Yang, K. Shen, L. Chen and Y. Li, Hierarchically Ordered Macro– Mesoporous Electrocatalyst with Hydrophilic Surface for Efficient Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Mater.*, 2023, 35, 2301894.
- [10] L. Shi, D. Liu, X. Lin, R. Cheng, F. Liu, C. Kim, C. Hu, J. Qiu, R. Amal and L. Dai, Stable and High-performance Flow H₂-O₂ Fuel Cells with Coupled Acidic Oxygen Reduction and Alkaline Hydrogen Oxidation Reactions, *Adv. Mater.*, 2024, 2314077.
- [11] Bidault F, Brett DJL, Middleton PH, Brandon NP. Review of gas diffusion cathodes for alkaline fuel cells. *J Power Sources* 2009;187:39e48.
- [12] McLean GF, Niet T, Prince-Richard S, Djilali N. An assessment of alkaline fuel cell technology. *Int J Hydrogen Energy* 2002;27:507e26.
- [13] Spendelow JS, Wieckowski A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9:2654e75.
- [14] Antolini E. Catalysts for direct ethanol fuel cells. *J Power Sources* 2007;170:1e12.

- [15] Demarconnay L, Coutanceau C, L_eger JM. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on Ag/C and Pt/C nanostructured catalysts defect of the presence of methanol. *Electrochim Acta* 2004;49:4513e21.
- [16] Meng H, Kang Shen P. Novel Pt-free catalyst for oxygen electroreduction. *Electrochem Commun* 2006;8:588e94.
- [17] Antolini E, Gonzalez ER. Alkaline direct alcohol fuel cells. *J Power Sources* 2010;195:3431e50.
- [18] Kostowskyj MA, Gilliam RJ, Kirk DW, Thorpe SJ. Silver nanowire catalysts for alkaline fuel cells. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:5773e8.
- [19] Wagner N, Schulze M, Gu" Izow E. Long term investigations of silver cathodes for alkaline fuel cells. *J Power Sources* 2004;127:264e72.
- [20] Furuya N, Aikawa H. Comparative study of oxygen cathodes loaded with Ag and Pt catalysts in chlor-alkali membrane
- [21] Garcia AC, Gasparotto LHS, Gomes JF, Tremilosi-Filho G. Straight forward synthesis of carbon-supported Ag nanoparticles and their application for the oxygen reduction reaction. *Electrocatalysis* 2012;3:147e52. cells. *Electrochim Acta* 2000;45:4251e6.
- [22] Song, C. & Zhang, J., 2008. *Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*,. Springer: s.n.
- [23] D.A., Martinez Baltazar. Síntesis, evaluación y caracterización de un electrocatalizador de Pd y para la reacción de reducción de oxígeno. Tesis para obtener Título de ingeniero en Biotecnología. Universidad Politécnica del valle de Toluca. Almoloya de Juárez, Estado de México, Agosto 2017
- [24] Junsong G, Andrew H, Deryn C, Rongrong C. Improving oxygen reduction reaction activities on carbon-supported Ag nanoparticles in alkaline solutions. *J Phys Chem C* 2010;114:4324e30.
- [25] M.A. Hernandez-Rodriguez, M.C. Goya, M.C. Arevalo, J.L. Rodriguez, E. Pastor. Carbon supported Ag and AgCo catalysts tolerant to methanol and ethanol for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *I n t e r n a t i o n a l journal of hydrogen energy xxx (2 0 1 6) 1-1 0*.