

Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) en un proceso electroquímico, se puede llevar a cabo por dos mecanismos; una ruta directa de 4 electrones (1) y una segunda ruta por medio de 2 electrones (2), conocida como ruta del peróxido. En un medio acuoso ácida se presentan las siguientes reacciones catódicas:



Sin embargo, ambas reacciones son muy lentas (Gil et al, 2003), de tres a cinco ordenes de magnitudes más lentas con respecto a las reacciones de oxidación (pérdida de electrones).

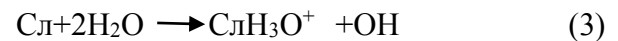
Actualmente, los mejores materiales que se han empleado para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno a través de la reacción (1), están hechos a base del grupo del platino (Pt), conocidos como materiales preciosos. Sin embargo, estos materiales son muy costosos y su aplicación a gran escala los hace incompetentes. Mientras que, la reacción (2), se realiza normalmente sobre cátodos de Hg, Au y C. Obviamente, el preferido es C, por cuestiones ambientales y económicas (Reimers et al, 2001). Por lo tanto, el desafío tecnológico es desarrollar un material catódico económico, amigable con el medio ambiente, con alta disponibilidad y que presente propiedades electroquímicas similares a las del grupo del platino.

Metodología a desarrollar

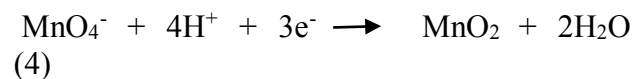
El electrocatalizador catódico de MnO_2 sobre una superficie de barras de grafito y tela de carbón se sintetizaron por una reacción redox directa entre una solución de permanganato de potasio y el material de carbón.

La solución contenía: permanganato de potasio 0.1 M, 100 ml de agua destilada y ácido sulfúrico, para ajustar la solución a un pH 2. Una vez que la solución alcanzó una temperatura de 70 °C, se sumergieron las barras de grafito dentro de la solución por 8 horas. El mismo procedimiento se utilizó con la tela de carbón. El material de carbón fue previamente lavado con acetona para activar la superficie catalítica antes de cada síntesis. Posteriormente se estudió la estabilidad térmica de los materiales obtenidos MnO_2/BG y MnO_2/CC a tres temperaturas; 100, 250 y 350 °C por 2 horas para posteriores análisis.

Las reacciones químicas que describen el proceso de síntesis son las siguientes (S.-B. Ma et al, 2007)



Primero existe un proceso de adsorción de protones en la superficie de las barras de grafito o tela de carbón las cuales pueden actuar como bases Lewis atrayendo los protones a su estructura.



Finalmente, los iones MnO_4^- necesitan de los protones y electrones para reducirse a MnO_2 .

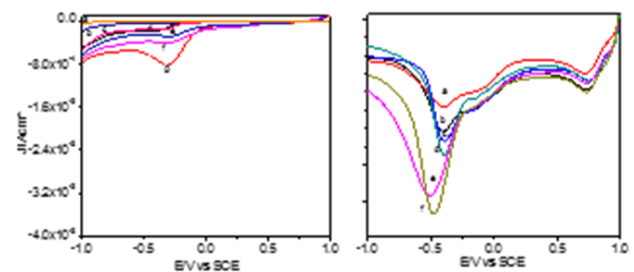


Grafico1

Resultados

Estudio voltamperometrico de barrido lineal de MnO_2 hacia la RRO

Los estudios volamperometricos indican que el material de carbón (barras de grafito) sin catalizador presenta poca actividad catalítica hacia la RRO (ver fig 1a) en un medio acuoso de sulfato de sodio Na₂SO₄ mejorando con el aumento de la concentración del electrolito (ver tabla 1), mientras que, el material de soporte con catalizador presenta mayor densidad de corriente 1b. Los resultados indican que la densidad de corriente es proporcional a la concentración del electrolito, la temperatura y concentración de oxígeno dentro de la solución. Mismo caso se presenta en la tela de carbón.

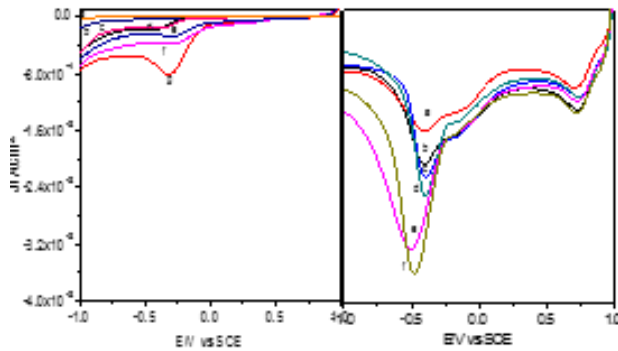


Gráfico 2 Voltamograma de la RRO de a) BGSC b) MnO₂/BG

E=-0.35 V			Concentra- E=-0.38 V tion 0.05 M				
J (A cm-2)	Gas saturation	Concentration (M)	J (A cm-2)	gas saturation	Tempe- rature (°C)		
BGSC			MnO2/BG				
a	-8.40E-07	N2	0.1	a	-0.0019	AIB	100
b	-3.40E-05	AIB	0.01	b	-0.0024	O2	100
c	-1.39E-04	O2	0.01	c	-0.0026	AIB	250
d	-1.07E-04	AIB	0.05	d	-0.0029	O2	250
e	-2.70E-04	O2	0.05	e	-0.0034	AIB	350
f	-3.80E-04	AIB	0.1	f	-0.0041	O2	350
g	-8.10E-04	O2	0.1				

Tabla 1 Densidades de corriente de la RRO con y sin catalizador MnO₂/BG; BGS

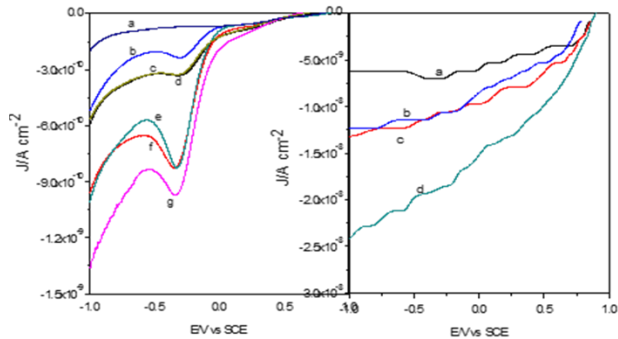


Gráfico 3 Voltamograma de la RRO de a) TCSC b) MnO₂/TC

E=-0.34 V				E=-0.34 V 0.05 M		
CCSC	J (A cm-2)	Gas saturation	Concentration/M	MnO ₂ /CC	J (Acm-2)	Gas saturation
a	-7.09E-11	N ₂	0.1	a	-7.06E-09	AIB
b	-2.32E-10	AIB	0.01	b	-1.10E-08	O ₂
c	-3.26E-10	O ₂	0.01	c	-1.10E-08	AIB
d	-3.37E-10	AIB	0.05	d	-1.99E-08	O ₂
e	-8.17E-10	O ₂	0.05			
f	-8.22E-10	AIB	0.1			
g	-9.91E-10	O ₂	0.1			

Tabla 2 Densidades de corriente de la RRO con y sin catalizador MnO₂/TC; TCSC

Análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM)

Estudio morfologico del catalizador de MnO₂ sobre barras de grafito y tela de carbón con tratamiento térmico a 350 °C.

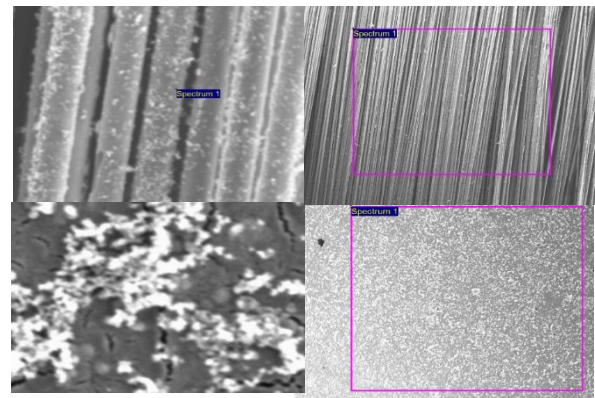


Figura 1 Análisis de microscopia electrónica de barrido; a) CCSC; b) MnO₂/CC; c) BGSC; d) MnO₂/BG

Anexos

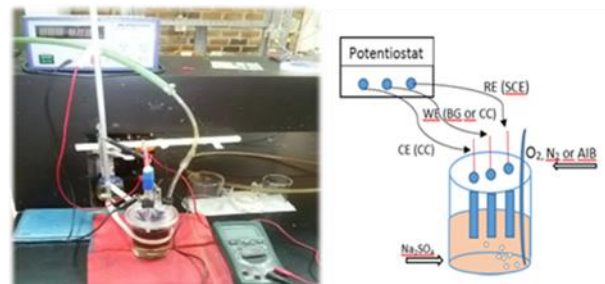


Figura 2 Sistema electroquímico de tres electrodos

Agradecimiento

Los autores agradecen al apoyo financiero otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt).

Conclusiones

- Una película delgada de MnO_2 depositada en dos materiales distintos de carbón por una vía fácil de reacción redox (MnO_2/C_x) entre el $KMnO_4$ y el material de carbón, se sintetizaron mejorando la actividad catalítica de la RRO.
- Debido a la buena dispersión de las partículas MnO_2 sobre el material de carbón, presentan un rendimiento catalítico hacia la RRO por la ruta de 4 electrones en un medio ácido, siendo la tela de carbón el material de soporte más adecuado para el depósito de las partículas MnO_2 , ya que presenta mayor J igual a $-1.99E-8$ A cm^{-2} a un potencial de 0.34 V.
- Las densidades de corriente son directamente proporcionales a la concentración del electrolito, a la concentración de O_2 en la solución y al aumento de temperatura.

Referencias

Xianxia Yuan, Hai-Chuan Kong, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014), 16006-16014.

Sang-Bok Ma, Kyun- Young Ahn, Carbon 45 (2007) 375-382.

M.O. Danilov. A.V. Melezhyk. Journal of Power Sources 163 (2006) 376–381.

Geun-Cheol Gil, In-Seop Chang, Byung Hong Kim, Mia Kim, Jae-Kyung Jang, Hyung Soo Park, HyungJoo Kim. Biosensors and Bioelectronics 18 (2003) 327_ /334.

Reimers, C. E.; Tender, L. M.; Fertig, S.; Wang, W. Environ.Sci. Technol. 35 (2001), 192-195.