

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**



**UNIDAD QUERÉTARO
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

**“Desarrollo de Nuevos Electrocatalizadores para su Aplicación como
Cátodos y Ánodos en Celdas de Combustible Tipo PEM de Hidrógeno y
Metanol”**

Tesis que presenta

M. en EQ. Edgar Jesús Borja Arco

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Directores: Dr. Omar Jiménez Sandoval
Dr. Roberto Hernández Castellanos

Santiago de Querétaro, Qro.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Enero, 2009

CLASIF.: TA 404.2.363 2009.
ADQUIS.: 51-127
FECHA: 16/VI/2009
PROCED.: Don. 2007
\$ _____

ID: 159170-1001

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: al Sr. Juventino Borja Hernández, por ser un hombre ejemplar y a la Sra. Silvia Arco Esteva, por ser una madre que lo ha dado todo por sus hijos; gracias no sólo por darme la vida, sino también por darme una educación.

A mi esposa Lorena Magallón Cacho, quien además de ser el amor de mi vida es una gran amiga, sin ti mis días no tendrían sentido, te amo.

A mis hermanos: Aldo, Tania y Toño, por estar siempre unidos en las buenas y en las malas.

A mi abuela Doña Cristina Esteva, quien es mi segunda madre.

A mis suegros: la Sra. Xóchitl Cacho Álvarez y al Sr. Salvador Magallón Barajas, por todo su apoyo en todos los aspectos, y sobre todo, por depositar su confianza en mí.

A mis grandes amigos Jorge Uribe Godínez y Merith Hernández, por estar conmigo en los momentos justos.

Al Dr. Omar Jiménez Sandoval y Dr. Roberto Hernández Castellanos, a quienes además de considerarlos excelentes asesores, los considero grandes amigos.

A Alejandro Altamirano, por tu sincera amistad.

Al grupo de laboratorio: Cyntia Zúñiga, Joaquín Márquez, Arturo Martínez, M. Eunice De Anda, Miguel Ángel Flores, Dra. Rebeca Castanedo, Dr. Sergio Jiménez Sandoval, Dr. Gerardo Torres; por todo el tiempo compartido y por su gran amistad.

A los auxiliares de investigación: Q. A. Cyntia Ivett Zúñiga Romero, M. C. Joaquín Márquez Marín, M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, Q. A. Martín A. Hernández Landaverde e Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, por todo el apoyo brindado durante este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante el periodo de realización de los estudios de doctorado, y por su financiamiento al proyecto de investigación a través de los Apoyos Integrales para la Formación de Doctores en Ciencias y el proyecto No. 52280.

Al CINVESTAV-Unidad Querétaro, fue un orgullo haber realizado mis estudios de doctorado en este gran centro de investigación.

A mi querida Universidad Nacional Autónoma de México, a quien debo mi formación profesional.

RESUMEN

Este trabajo de tesis presenta la síntesis, caracterización estructural y electroquímica, así como la evaluación del desempeño de nuevos materiales electrocatalíticos usados como cátodos y ánodos en celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (tipo PEM, por sus siglas en inglés), utilizando hidrógeno y metanol como combustibles.

Se sintetizaron materiales carbonílicos monometálicos y bimetálicos, a partir de los precursores dodecacarbonilo de trirutenio $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y dodecacarbonilo de triosmio $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, mediante procesos de termólisis en tres disolventes: 1,2-diclorobenceno, *n*-nonano y *o*-xileno; se obtuvieron dos tipos de productos, uno soluble en el medio de reacción y el otro insoluble. Estos materiales fueron caracterizados estructuralmente mediante las técnicas de espectroscopia FT-IR, difracción de rayos X, SEM y EDS; a partir de estos resultados se propusieron estructuras moleculares del tipo $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales bimetálicos), $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ y $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales monometálicos), presentando los primeros diferentes proporciones de osmio y rutenio, dependiendo del medio de síntesis y el tipo de producto (soluble o insoluble en el medio de reacción).

Para determinar la actividad electrocatalítica de los nuevos materiales hacia la reacción de reducción de oxígeno (*RRO*) en ausencia y presencia de metanol y la reacción de oxidación de hidrógeno (*ROH*) en ausencia y presencia de monóxido de carbono, se utilizó la técnica del electrodo de disco rotatorio; los estudios electrocatalíticos mostraron que todos los materiales sintetizados efectúan la *RRO*, aun en presencia de metanol, sin embargo, solamente los carbonilos bimetálicos insolubles en el medio de reacción, mostraron actividad hacia ambas reacciones (mecanismo *dual*), con tolerancia a monóxido de carbono durante la *ROH*, a diferencia del platino, que es el catalizador utilizado más comúnmente en celdas de combustible, el cual es envenenado fácilmente por la presencia de estos agentes contaminantes (CH_3OH y CO).

Los materiales que presentaron la mayor actividad electrocatalítica, fueron seleccionados para ser probados como cátodos y ánodos en celdas de combustible diseñadas y construidas en nuestro laboratorio.

El material bimetalico $Os_xRu_y(CO)_n$ sintetizado en 1,2-diclorobenceno e insoluble en el medio de reacción ($Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P), presentó el desempeño más alto como ánodo y cátodo en una celda de combustible tipo PEM de hidrógeno, mostrando además tolerancia hacia la presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5 %); esta propiedad es una clara ventaja sobre los electrocatalizadores tradicionales de platino, ya que estos, como se mencionó anteriormente, se desactivan fácilmente aun con concentraciones muy bajas (ppm) de CO.

El mismo material bimetalico fue probado como cátodo en una celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés), empleándose tres diseños de celda diferentes, sin embargo, el desempeño de este material fue aún bajo en comparación con el Pt (a tiempos de operación cortos).

Asimismo, en las pruebas de funcionamiento de pequeños motores comerciales (un tocadiscos portátil y un ventilador) con celdas de combustible de H_2 , el electrocatalizador $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P mostró un comportamiento similar al platino; más aún, se logró hacer funcionar estos dispositivos con celdas de combustible con el material bimetalico en *ambos* electrodos, prescindiendo completamente de los electrocatalizadores de platino.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, structural and electrochemical characterization and fuel cell performance tests of novel electrocatalytic materials used as cathodes and anodes in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), using hydrogen and methanol as fuels.

The novel monometallic and bimetallic carbonyl catalysts were synthesized by a thermolysis method, from $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mixtures, in the following organic solvents: 1,2-dichlorobenzene, *n*-nonane and *o*-xylene. The new materials were structurally characterized by FT-IR spectroscopy, XRD, SEM and EDS; the results were consistent with molecular formulae of the type $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (bimetallic materials), and $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ and $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (monometallic materials) for the new electrocatalysts, with the former showing different Os/Ru proportions, according to the synthesis solvent and type of product (soluble or insoluble in the reaction medium).

The rotating disk electrode technique was used to evaluate the electrocatalytic activity of the new materials toward the oxygen reduction reaction (*ORR*) in the absence and presence of methanol, and the hydrogen oxidation reaction (*HOR*) in the absence and presence of carbon monoxide. All the materials were found to be able to perform the *ORR*, even in the presence of methanol, however, only the insoluble bimetallic materials showed a *dual* mechanism, *i. e.*, they were capable to perform both kinds of reaction, the *ORR* and the *HOR*, the latter even in the presence of CO; by contrast, platinum, the most commonly used electrocatalyst in fuel cells, is easily deactivated by the presence of such two contaminants (CH_3OH and CO).

The materials with the highest electrocatalytic activity for the *ORR* and *HOR*, were also evaluated as cathodes and anodes in fuel cells designed and manufactured in our laboratory.

The insoluble $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ catalyst synthesized in 1,2-dichlorobenzene ($\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P) showed the highest performance as cathode and anode in a PEMFC using hydrogen as fuel, with tolerance to the presence of carbon monoxide (100 ppm and 0.5 %); this property is a clear advantage over traditional platinum electrocatalysts, which, as mentioned above, are easily deactivated even by very small concentrations (ppm) of CO.

On the other hand, when the same bimetallic material was evaluated in direct methanol fuel cells (DMFCs) with three different designs, it showed a lower performance than platinum, at relatively short operation times.

In addition, the $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P electrocatalyst showed a similar behavior to platinum, when PEMFCs with both kinds of electrocatalysts were used to power small commercial engines (a portable CD player and a fan) using H_2 as fuel; moreover, the same devices were successfully powered with fuel cells containing the bimetallic material in *both* electrodes, without the presence of platinum electrocatalysts.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Economía del hidrógeno	3
2.2. Definición de una celda de combustible	5
2.3. Breve historia de las celdas de combustible	6
2.4. Clasificación de las celdas de combustible	8
2.5. ¿Cómo funciona una celda de combustible?	11
2.6. Ventajas de las celdas de combustible	15
2.7. Desventajas de las celdas de combustible	16
2.8. Desempeño de una celda de combustible tipo PEM	18
2.9. Aspectos teóricos	23
2.9.1. Reacción de oxidación de hidrógeno (<i>ROH</i>)	23
2.9.2. Reacción de reducción de oxígeno (<i>RRO</i>)	25
2.9.3. Cúmulos carbonílicos de metales de transición	28
2.9.3.1. Definición	28
2.9.3.2. Estabilidad	28
2.9.3.3. Espectros vibracionales	29
2.9.3.4. La Regla Del Número Atómico Efectivo (NAE)	31
2.9.3.5. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	33
2.9.3.5.1. Propiedades físicas y químicas	33
2.9.3.5.2. Características estructurales	34
2.9.3.6. Cúmulos carbonílicos de Os y Ru de mayor nuclearidad	36
2.9.3.6.1. Síntesis en estado sólido	36
2.9.3.6.2. Síntesis vía húmeda	37
2.9.4. Procesos controlados por transferencia de carga: cinética al electrodo	40
2.9.4.1. Introducción	40
2.9.4.2. Modelo de la cinética al electrodo: procesos de un solo paso y un solo electrón	42

2.9.4.3. Electrodo de Disco Rotatorio (<i>EDR</i>)	55
3. JUSTIFICACIÓN	62
4. OBJETIVOS	63
4.1. Objetivo general	63
4.2. Objetivos particulares	63
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
5.1. Síntesis	65
5.2. Caracterización estructural y morfológica	66
5.3. Caracterización electroquímica	66
5.3.1. Preparación del electrodo de trabajo	66
5.3.2. Montaje de la celda electroquímica	67
5.3.3. Activación y limpieza del electrodo de trabajo	68
5.3.4. Estudio de la <i>RRO</i>	69
5.3.5. Estudio de la <i>ROH</i>	70
5.4. Construcción y evaluación de una celda de combustible tipo PEM	71
5.4.1. Ensamble membrana-electrodo	71
5.4.1.1. Activación de la membrana	71
5.4.1.2. Preparación y depósito de la tinta electrocatalítica	72
5.4.1.3. Prensado de los difusores	73
5.4.2. Platos colectores de corriente	75
5.4.2.1. PEMFC	75
5.4.2.2. DMFC	78
5.4.3. Curvas de descarga	81
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	83
6.1. Caracterización estructural y morfológica	83
6.1.1. FT-IR	83
6.1.2. Difracción de rayos X	87
6.1.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	89
6.1.4. Conclusiones particulares	94

6.2. Caracterización electroquímica	96
6.2.1. Reacción de reducción de oxígeno (<i>RRO</i>)	96
6.2.1.1. Activación	96
6.2.1.2. Curvas de polarización	105
6.2.1.3. Estimación del mecanismo de reacción de la <i>RRO</i>	110
6.2.1.4. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel	116
6.2.1.5. Parámetros cinéticos	122
6.2.1.6. Conclusiones particulares	128
6.2.2. Reacción de oxidación de hidrógeno (<i>ROH</i>)	132
6.2.2.1. Activación	132
6.2.2.2. Curvas de polarización	134
6.2.2.3. Gráficos de Tafel	136
6.2.2.4. Parámetros cinéticos	137
6.2.2.5. Conclusiones particulares	141
6.3. Evaluación del desempeño de una monocelda de combustible tipo PEM	143
6.3.1. Curvas de descarga de la PEMFC	143
6.3.1.1. En ausencia de CO	143
6.3.1.2. En presencia de CO	154
6.3.1.3. Pruebas con dispositivos comerciales	158
6.3.1.4. Conclusiones particulares	162
6.3.2. Curvas de descarga de la DMFC	164
6.3.2.1. Primer diseño	164
6.3.2.2. Segundo diseño	167
6.3.2.3. Tercer diseño	172
6.3.2.4. Conclusiones particulares	176
7. CONCLUSIONES GENERALES	178
8. BIBLIOGRAFÍA	183

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
2.1. Esquema general de una celda de combustible tipo PEM o de Membrana Electrolítica Polimérica.	6
2.2. Prototipo de celda de combustible desarrollado por Sir William Grove (1839).	6
2.3. Desarrollo de la investigación en celdas de combustible.	8
2.4. Publicaciones de patentes de celdas de combustible por año en todo el mundo.	8
2.5. Tipos de celdas de combustible, sus reacciones y temperaturas de operación.	11
2.6. Cara de un Ensamble Membrana-Electrodo.	13
2.7. Principio básico de operación de una celda de combustible tipo PEM.	14
2.8. Esquema del potencial de celda en función de la densidad de corriente de un MEA que utiliza hidrógeno puro.	18
2.9. Pérdidas de voltaje en una celda de combustible.	19
2.10. Efecto de R_i en el desempeño de una celda de combustible.	22
2.11. Curva de polarización típica de una celda de combustible y su densidad de potencia.	22
2.12. Mecanismo global propuesto para la reducción de oxígeno molecular en medio ácido.	27
2.13. (a) Ligante carbonilo, (b) formación del enlace tipo σ , (c) formación del enlace tipo π por retrodonación.	29
2.14. Modos normales de coordinación entre un metal y el ligante carbonilo, así como sus respectivas frecuencias de vibración en el infrarrojo.	31
2.15. Estructuras del: (a) decacarbonilo de dimanganeso $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y (b) para el octacarbonilo de dicobalto $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, en donde la línea punteada simboliza el enlace hipotético Co-Co que se deduce por el carácter	31

diamagnético del compuesto.	
2.16. Distribución ecuatorial y axial de los ligantes carbonilo en los compuestos: (a) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.	34
2.17. Espectro de infrarrojo de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. a) Región de altas frecuencias, b) región intermedia.	35
2.18. Tratamiento térmico en estado sólido, al vacío, de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.	36
2.19. Efecto del aumento de temperatura durante el tratamiento térmico del $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.	37
2.20. Tratamiento térmico del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con una zeolita en atmósfera de hidrógeno.	37
2.21. Diferentes tratamientos térmicos vía húmeda de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, que conducen a la obtención de cúmulos carbonílicos de mayor nuclearidad, también con ligantes carburo.	38
2.22. Tratamiento térmico vía húmeda de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Obtención de cúmulos carbonílicos de mayor nuclearidad, con ligantes hidruro.	38
2.23. Tratamiento térmico vía húmeda de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Obtención de especies iónicas de mayor nuclearidad, con ligantes hidruro.	39
2.24. Obtención de cúmulos bimetálicos de osmio y rutenio.	39
2.25. Gráfica i - E para la electrólisis de una solución diluida de KI (0.01M) en H_2SO_4 , empleando dos electrodos de Pt. El potencial mínimo para el flujo de corriente es de 0.59 V. La línea a es la corriente controlada solamente por activación, i_{act} ; la línea b es la corriente real que se mediría, teniendo el valor de i_L para el transporte limitado por masa.	41
2.26. Cambios de la energía libre durante una reacción. El complejo activado (o estado de transición) es la configuración de máxima energía libre.	45
2.27. Efecto del cambio de potencial sobre la energía libre estándar de activación para una oxidación y reducción.	46
2.28. Ampliación del recuadro mostrado en la Figura 2.27	48

2.29. Curvas corriente-potencial para el sistema $Ox + e \rightleftharpoons Red$. $i_{La} = -i_{Lc} = i_L$. Las líneas punteadas muestran las componentes de la corriente i_c y i_a .	50
2.30. Efecto de la densidad de corriente de intercambio (j_0) sobre el potencial de activación requerido para producir densidades de corriente netas. (a) $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ (la curva es indistinguible con el eje de la densidad de corriente). (b) $j_0 = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. (c) $j_0 = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ Para todos los casos la reacción es $Ox + e \rightleftharpoons Red$, con $\alpha = 0.5$.	51
2.31. Efecto del coeficiente de transferencia de carga (α) sobre la simetría de las curvas corriente-potencial para la reacción $Ox + e \rightleftharpoons Red$, con $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$.	51
2.32. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $Ox + e \rightleftharpoons Red$, con $\alpha = 0.5$ y $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$	54
2.33. Representación de un electrodo de disco rotatorio.	56
2.34. Movimiento del líquido en la superficie del <i>EDR</i> . a) Movimiento tangencial en el plano del electrodo. b) Movimiento perpendicular hacia el electrodo.	59
2.35. Análisis de los resultados obtenidos en un <i>EDR</i> , en la región de control mixto. La corriente controlada por activación es obtenida a partir de la ordenada al origen de las líneas a una rotación infinita ($N^{1/2} = 0$).	60
5.1. Depósito del material electrocatalítico sobre la superficie del electrodo de disco rotatorio.	66
5.2. Representación de las celdas electroquímicas empleadas para los estudios de: a) reacción de oxidación de hidrógeno (<i>ROH</i>) y b) reacción de reducción de oxígeno (<i>RRO</i>).	67
5.3. Depósito de la tinta electrocatalítica mediante el uso de un aerógrafo.	73
5.4. Ensamble membrana-electrodo obtenido después del prensado de los difusores.	74
5.5. Diagrama de canales de flujo de serpiente, paralelo e interdigital, en los platos colectores de corriente.	76

5.6. Representación del ensamblado final de una celda de combustible tipo PEM, en donde: a) es la parte interior (ánodo); b) la parte exterior (cátodo) de los platos colectores de corriente y canales de flujo; c) el ensamble membrana electrodo; y d) la celda de combustible ya ensamblada.	78
5.7. Primer diseño de la DMFC-pasiva: a) Compartimiento para el suministro de metanol (Nylamide [®]); b) plato colector de corriente del ánodo (acero inoxidable); c) plato colector de corriente para el cátodo (aluminio); y d) ensamblado final de la DMFC.	79 y 164
5.8. Segundo diseño de la DMFC-pasiva: a) Compartimiento para el suministro de metanol; b) platos colectores de corriente para el ánodo y cátodo; c) placa de Nylamide [®] con canales para el suministro de oxígeno; y d) placa de nylamide con una abertura en el centro para la entrada de aire.	80
5.9. Ensamblado del segundo diseño de la DMFC-pasiva: a) Con oxígeno como agente oxidante y b) con aire como agente oxidante.	80 y 167
5.10. Tercer diseño de la DMFC-pasiva: a) Nuevo diseño del colector de corriente y b) ensamblado final para una atmósfera de aire.	81 y 174
5.11. Componentes del sistema de descarga de celdas de combustible, “ <i>Fuel Cell Tester</i> ”, desarrollado en el CINVESTAV, Unidad Querétaro.	82
6.1. Espectros en el infrarrojo de los materiales precursores Os ₃ (CO) ₁₂ y Ru ₃ (CO) ₁₂ , así como de los materiales bimetálicos Os _x Ru _y (CO) _n , insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	84
6.2. Espectros en el infrarrojo del material precursor Os ₃ (CO) ₁₂ , así como de los materiales monometálicos de osmio Os _x (CO) _n , insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	86
6.3. Espectros en el infrarrojo del material precursor Ru ₃ (CO) ₁₂ , así como de los materiales monometálicos de rutenio Ru _y (CO) _n , insolubles (P) en el medio de reacción.	86
6.4. Difractogramas de los materiales precursores Os ₃ (CO) ₁₂ y Ru ₃ (CO) ₁₂ , así como de los materiales bimetálicos Os _x Ru _y (CO) _n , insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	87

6.5. Difractogramas del material precursor $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los materiales monometálicos de osmio $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	88
6.6. Difractogramas del material precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los materiales monometálicos de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) en el medio de reacción.	89
6.7. Micrografías SEM de los precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.	92
6.8. Micrografías SEM de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	92
6.9. Micrografías SEM los materiales monometálicos $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.	93
6.10. Micrografías SEM de los materiales monometálicos $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) en el medio de reacción.	93
6.11. Voltamperogramas cíclicos de: a) Pt 30%/Vulcan [®] en ausencia de metanol y b) Pt 30%/Vulcan [®] en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	97
6.12. Esquema de reacción en el que se describe el proceso de electro-oxidación de metanol más probable (pasos <i>i</i> a <i>viii</i>).	98
6.13. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de carbón vítreo, del soporte (Vulcan [®] XC-72) y de los materiales precursores, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	100
6.14. Voltamperogramas cíclicos de los materiales monometálicos de osmio $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	101
6.15. Voltamperogramas cíclicos de los materiales monometálicos de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	103
6.16. Voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	104

6.17. Curvas de polarización del Pt 30%/Vulcan® a diferentes velocidades de rotación (100 – 900 rpm) en presencia y ausencia de metanol. Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	106
6.18. Curvas de polarización de los materiales bimetálicos Os _x Ru _y (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.	108
6.19. Curvas de polarización de los materiales monometálicos de osmio Os _x (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	109
6.20. Curvas de polarización de los materiales monometálicos de rutenio Ru _y (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H ₂ SO ₄ 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	110
6.21. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales del Pt 30%/Vulcan® en ausencia de metanol (E = 0.4 V/ENH).	113
6.22. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales bimetálicos Os _x Ru _y (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol (E = 0.4 V/ENH).	114
6.23. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales monometálicos de osmio Os _x (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol (E = 0.4 V/ENH).	115
6.24. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales monometálicos de rutenio Ru _y (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol (E = 0.4 V/ENH).	116
6.25. Gráficos de Tafel del Pt 30%/Vulcan® en ausencia de metanol.	118
6.26. Gráficos de Tafel de los materiales bimetálicos Os _x Ru _y (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol.	119
6.27. Gráficos de Tafel de los materiales monometálicos de osmio Os _x (CO) _n , en ausencia y presencia de metanol.	120

6.28. Gráficos de Tafel de los materiales monometálicos de rutenio $Ru_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol.	121
6.29. Voltamperogramas cíclicos de Pt al 30%/Vulcan [®] , en ausencia y presencia de monóxido de carbono al 0.5% en H_2 . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.	132
6.30. Voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetálicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P en ausencia y presencia de monóxido de carbono. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$	133
6.31. Curvas de polarización para la ROH del Pt 30%/Vulcan [®] , en ausencia y presencia de monóxido de carbono (0.5%), a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	135
6.32. Curvas de polarización para la ROH de los materiales bimetálicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P, en ausencia y presencia de CO (100 ppm y 0.5%), a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$	135
6.33. Gráfico de Tafel corregido por el transporte de masa del Pt 30%/Vulcan [®] en ausencia de monóxido de carbono.	136
6.34. Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa de los materiales bimetálicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P, en ausencia y presencia de monóxido de carbono.	137
6.35. Curvas de descarga a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}) de una celda de combustible tipo PEM. Ánodo: Pt 30%/Vulcan [®] = 0.5 mg cm^{-2} ; cátodo: Pt 30%/Vulcan [®] = 1 mg cm^{-2} . Medidas hechas a temperatura ambiente.	143
6.36. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}). Ánodo: Pt 30%/Vulcan [®] = 0.5 mg cm^{-2} ; cátodo: $Os_xRu_y(CO)_n$ = 1 mg cm^{-2}	145
6.37. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}). Ánodo: Pt 30%/Vulcan [®] = 0.5 mg cm^{-2} ; cátodo: materiales	146

monometálicos = 1 mg cm^{-2} .	
6.38. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}). Ánodo: $Os_xRu_y(CO)_n = 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$; cátodo: Pt 30%/Vulcan [®] = 1 mg cm^{-2}	147
6.39. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}). Ánodo: $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P} = 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$; cátodo: $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P} = 1 \text{ mg cm}^{-2}$.	149
6.40. Comparaciones de los materiales probados en la PEMFC a las mejores razones de flujo F_{O_2} / F_{H_2} ; curvas de descarga (potencial-densidad de corriente) y densidad de potencia vs. densidad de corriente. Ánodo: 0.5 mg cm^{-2} , cátodo: 1 mg cm^{-2} Medidas hechas a temperatura ambiente.	151
6.41. Curvas de eficiencia vs. densidad de potencia, de los ensambles de la Figura 6.40.	153
6.42. Curvas de descarga (potencial-densidad de corriente) y gráficos de densidad de potencia vs. densidad de corriente, en presencia y ausencia de monóxido de carbono de los MEAs: Pt/Pt, $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P/Pt}$ y $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P/Os}_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P}$ Ánodo: 0.5 mg cm^{-2} , cátodo: 1 mg cm^{-2} Temperatura ambiente.	156
6.43. Curvas de eficiencia vs. densidad de potencia, de los ensambles de la Figura 6.42.	157
6.44. Funcionamiento de la PEMFC utilizando un MEA de Pt/Pt: a) Potencial de circuito abierto, b) Potencial obtenido al conectar ambos dispositivos electrónicos a la celda de combustible y el funcionamiento de estos.	158
6.45. Funcionamiento de dos dispositivos electrónicos al ser conectados a la PEMFC. Ensamble membrana-electrodo: Pt/ $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P}$.	159
6.46. Funcionamiento de dos dispositivos electrónicos al ser conectados a la PEMFC. Ensamble membrana-electrodo: Pt/ $Ru_y(CO)_n\text{-o-Xileno-P}$	160
6.47. Funcionamiento de la PEMFC utilizando un MEA de $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}\text{-DCB-P/Pt}$: a) Potencial de circuito abierto; b) Potencial obtenido al conectar ambos dispositivos electrónicos a la celda de combustible y funcionamiento	161

de los mismos.

- 6.48.** a) Potencial de circuito abierto de la PEMFC utilizando un MEA de $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$; b) Funcionamiento de la celda al conectar ambos dispositivos electrónicos. 161
- 6.49.** Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*primer diseño*), utilizando un MEA de PtRu/Pt, a dos concentraciones de metanol: 1 y 5 M. Carga (Ánodo/Cátodo) = (4/2) mg cm^{-2} 165
- 6.50.** Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*primer diseño*), con un MEA de PtRu/ $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, a tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M. Carga (Ánodo/Cátodo) = (4/2) mg cm^{-2} 166
- 6.51.** Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), con un MEA de PtRu/Pt, a dos relaciones de cargas (Ánodo/Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm^{-2} ; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y dos agentes oxidantes: aire y O_2 . 168
- 6.52.** Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), utilizando un MEA de PtRu/ $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, a una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm^{-2} ; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y dos agentes oxidantes: aire y O_2 . 170
- 6.53.** Curvas de descarga y de potencia de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), a dos temperaturas de metanol 5 M: temperatura ambiente y 65 °C, utilizando un MEA de PtRu/ $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, a una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm^{-2} , con dos agentes oxidantes: aire y O_2 . 171
- 6.54.** Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*tercer diseño*), con un MEA de PtRu/Pt, a dos relaciones de cargas (Ánodo/Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm^{-2} ; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y con dos agentes oxidantes: aire y O_2 . 173

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Página
1. Características operacionales y estado tecnológico de diferentes celdas de combustible.	10
2. Pendientes de Tafel teóricas para diferentes mecanismos y condiciones cinéticas de la <i>ROH</i> , para un electrodo de platino.	25
3. La regla del NAE y algunos carbonilos metálicos con número atómico impar.	32
4. Propiedades físicas del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.	33
5. Propiedades físicas del $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.	34
6. Programa de perturbación utilizado para la activación y limpieza de la superficie electrocatalítica.	68
7. Electrocatalizadores empleados como ánodos y cátodos en las pruebas en PEMFCs.	74
8. Electrocatalizadores empleados como ánodos y cátodos en las pruebas en DMFCs.	75
9. Propiedades de algunos materiales utilizados para la elaboración de los platos colectores de corriente y canales de flujo para celdas de combustible tipo PEM.	77
10. Materiales bimetálicos y monometálicos recuperados de las paredes del matraz (P) y del medio de reacción (E), sintetizados en los diferentes disolventes orgánicos.	83
11. Porcentajes en peso de los materiales bimetálicos-(P y E), determinados por EDS.	90
12. Porcentajes en peso de los materiales monometálicos de osmio-(P y E), determinados por EDS.	90
13. Porcentajes en peso de los materiales monometálicos de rutenio-P, determinados por EDS.	91

14. Parámetros cinéticos para la <i>RRO</i> en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_xRu_y(CO)_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).	125
15. Parámetros cinéticos para la <i>RRO</i> en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_xRu_y(CO)_n$ recuperados del medio de reacción (E).	125
16. Parámetros cinéticos para la <i>RRO</i> en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_x(CO)_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).	126
17. Parámetros cinéticos para la <i>RRO</i> en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_x(CO)_n$ recuperados del medio de reacción (E).	126
18. Parámetros cinéticos para la <i>RRO</i> en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Ru_y(CO)_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).	127
19. Parámetros cinéticos para la <i>ROH</i> de los materiales bimetálicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P y del Pt 30%/Vulcan [®] , en ausencia y presencia de monóxido de carbono.	138
20. Razones de flujo, potenciales de circuito abierto y densidades de potencia máximas de los MEAs probados en la PEMFC.	150
21. Razones de flujo, potenciales de circuito abierto y densidades de potencia de los diferentes ensamblajes membrana electrodo probados en la PEMFC en ausencia y presencia de monóxido de carbono.	157
22. Cargas, concentraciones de metanol, potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia de las DMFCs con ensamblajes PtRu/Pt y PtRu/ $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P. Primer diseño de celda.	167
23. Cargas, agentes oxidantes, concentraciones de metanol, potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia de DMFCs con ensamblajes PtRu/Pt. Segundo diseño de celda.	169
24. Potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia obtenidos con los ensamblajes PtRu/ $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P, utilizando el segundo diseño de DMFC.	172
25. Cargas, agentes oxidantes, concentraciones de metanol, potenciales iniciales y máximas densidades de potencia de los ensamblajes PtRu/Pt. Tercer diseño de celda.	175

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

La generación de energía es una necesidad que aumenta día con día en el mundo moderno debido al incremento de la población mundial, la industrialización de las naciones y el mejoramiento de la calidad de vida de los seres humanos.

La industria energética está en el inicio de un nuevo ciclo en el que, al igual que en otras áreas de la economía de tecnologías de pequeña escala, basadas en el conocimiento, se pretende reemplazar a los grandes complejos industriales de activos costosos y producción a gran escala. La preocupación por la contaminación ambiental, en especial ante las consecuencias del efecto invernadero, y el deseo de los países consumidores de reducir la dependencia energética de fuentes extranjeras, han contribuido a incentivar la búsqueda de opciones energéticas menos contaminantes.

Dentro de estas fuentes alternativas de energía destacan: la *energía eólica*, que es la energía cinética o de movimiento que contiene el viento, y que se capta por medio de aerogeneradores o molinos de viento; la *energía hidráulica*, que consiste en la captación de la energía potencial de los saltos de agua, y que se realiza en centrales hidroeléctricas; la *energía mareomotriz*, que se obtiene de las mareas (de forma análoga a la hidroeléctrica) y a través de la energía de las olas; la *energía solar* recolectada de forma directa en forma de calor a alta temperatura en centrales solares de distintas tipologías, a baja temperatura mediante paneles térmicos domésticos, o bien en forma de electricidad mediante el efecto fotoeléctrico usando paneles fotovoltaicos; la *energía geotérmica* producida al aprovechar el calor del subsuelo en las zonas donde ello es posible; la *biomasa* generada por descomposición de residuos orgánicos o bien por su quema directa como combustible.

En las últimas décadas ha surgido un gran interés por el uso del hidrógeno como portador de energía, mediante los dispositivos llamados *celdas de combustible*, cuyos únicos productos de reacción son energía eléctrica y agua, siendo por tanto, medios limpios para la generación de energía con diferentes aplicaciones.

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte continuamente la energía química de un combustible, directamente en energía eléctrica, con base en reacciones electroquímicas y con una alta eficiencia (50-60 %).

Las celdas de combustible han sido identificadas como una de las tecnologías con mayor potencial para la generación de energía, de una manera segura, con buenas posibilidades de crecimiento económico y sustentabilidad ambiental; además de que la tecnología de celdas de combustible tiene el potencial de satisfacer las necesidades de energía de nuestra civilización moderna y de disminuir los efectos negativos del consumo de energía, por lo que se están desarrollando a una velocidad cada vez mayor.

De esta manera, las fuentes renovables son el único camino posible y seguro para la generación de energía. Un sistema futuro de energía sustentable incluirá, indudablemente, a las celdas de combustible para la producción de electricidad, con aplicaciones estacionarias, móviles y de transporte.

A N T E C E D E N T E S

2. ANTECEDENTES

2.1. Economía del hidrógeno

La demanda energética mundial se ve cubierta actualmente en más de un 87% por combustibles fósiles como el carbón, petróleo y gas natural. Esta dependencia tiene importantes repercusiones tanto económicas como ambientales. Por el lado económico cabe destacar que su producción centralizada en determinadas zonas del mundo, está gobernada por factores esencialmente políticos, lo que resulta en precios volátiles y elevados. Así mismo, en ausencia de alternativas viables, el agotamiento de las reservas de petróleo, resultará en un encarecimiento progresivo hasta niveles tales que afecten el desarrollo económico global. Desde el punto de vista ambiental, la combustión de combustibles fósiles constituye el principal causante de la emisión de gases de efecto invernadero, responsables del efecto de calentamiento global que sufre nuestro planeta.

Esta situación no resulta sostenible a medio plazo y se apunta de forma insistente desde las administraciones públicas a la necesidad de preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia, segura y fiable. Una de las respuestas a esta crisis que se avecina es el uso de hidrógeno como fuente de energía y su transformación en electricidad por medio de las llamadas *celdas de combustible*.

Así, el término *economía del hidrógeno* responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para satisfacer en una medida importante las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la energía nuclear. Igualmente, se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una celda de combustible es agua.

Aunque se están realizando importantes avances tecnológicos, la implantación de la economía del hidrógeno no es inmediata y requiere aún dar respuesta a importantes retos tecnológicos, económicos y sociales. Desde el punto de vista de la producción del hidrógeno, hay que considerar que los métodos actuales resultan costosos y se basan principalmente en la gasificación de combustibles fósiles a altas presiones y temperaturas. Los procesos basados en energías renovables o energía nuclear no se encuentran suficientemente desarrollados y a nivel industrial su coste es aún mayor. Por otro lado, para dar respuesta a una demanda global de este tipo de energía, se necesitaría el desarrollo de un sistema de distribución de hidrógeno similar al que existe hoy en día para la gasolina.

El almacenamiento supone otro reto aún por resolver, ya que, debido a su baja densidad energética, se necesitan grandes volúmenes de hidrógeno para alimentar procesos con alta demanda energética. En la actualidad se investiga sobre el desarrollo de tanques de alta presión, adsorbentes porosos e hidruros metálicos que permitan almacenar cantidades suficientes de este compuesto en espacios reducidos.

El precio actual de las celdas de combustible es otra barrera para la aplicación masiva de esta tecnología. El uso de electrodos con catalizadores de metales nobles como el paladio y el platino, con un elevado precio de mercado, y los problemas de envenenamiento, sobre todo en procesos que utilizan hidrógeno de menor pureza, también son objeto de investigación.

Por otra parte, si lo que se está buscando es una alternativa a la gasolina, el hidrógeno no es el único candidato, otra opción es el uso directo de metanol, un biocombustible rico en hidrógeno, producido a partir de la fermentación de granos, residuos agrícolas y otras materias orgánicas. Una ventaja del metanol con respecto al hidrógeno es que se encuentra en forma líquida, lo que lo hace más fácil de manejar y almacenar, y aunque es aún caro para competir con la gasolina, se están desarrollando nuevos métodos de refinado más rentables.

2.2. Definición de una celda de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química de sus reactivos (un combustible y un oxidante) directamente en energía eléctrica, con una eficiencia de hasta 50-60%.

Por otra parte, un proceso típico de generación de energía eléctrica a partir de combustibles involucra varios pasos de conversión de energía, que son por lo regular:

1. Combustión, que convierte la energía química del combustible en calor.
2. Este calor es usado para hervir agua y generar vapor.
3. El vapor es usado para mover una turbina en un proceso que convierte la energía térmica en energía mecánica.
4. La energía mecánica es usada para mover un generador, el cual produce electricidad.

La máxima eficiencia posible de este proceso está limitada por el ciclo de Carnot, como resultado directo de la Segunda Ley de la Termodinámica. Por esa razón, una celda de combustible es dos o tres veces más eficiente que un motor de combustión interna.

Una celda de combustible (Figura 2.1) está formada básicamente por un ánodo, en donde ocurre la oxidación del combustible; un cátodo, en donde ocurre la reducción del oxidante, y un electrolito, cuya función es la de permitir el paso de iones H^+ (generados durante la oxidación del combustible) hacia el cátodo.

Aunque el voltaje de una sola celda de combustible (monocelda) es de aproximadamente 0.7-0.9 V, lo suficiente para una bombilla pero poco para un automóvil, éstas pueden ser conectadas en serie para aumentar el voltaje, o en paralelo para aumentar la corriente, o una combinación de ellas para aumentar voltaje y corriente, formando un ensamble o "stack" de celdas de combustible.

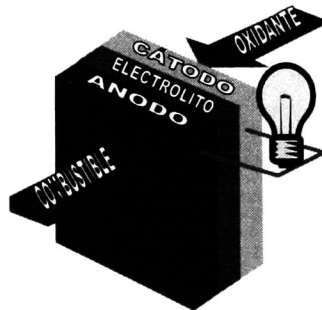


Figura 2.1. Esquema general de una celda de combustible tipo PEM o de Membrana Electrolítica Polimérica.

2.3. Breve historia de las celdas de combustible

El descubrimiento del principio de operación de la celda de combustible es atribuido a Sir William Grove (1839, Figura 2.2), quien utilizó cuatro celdas grandes, cada una con hidrógeno y oxígeno contenidos en tubos de vidrio, generando energía eléctrica al conectar las celdas entre sí. Por su parte, el científico suizo Christian F. Shoenbein descubrió de manera independiente el mismo efecto, en la misma época. Un inglés, Francis T. Bacon, desarrolló una celda de combustible de 6 kW a finales de los 1950's.

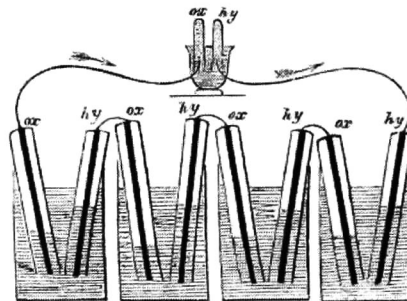


Figura 2.2. Prototipo de celda de combustible desarrollado por Sir William Grove (1839).

Sin embargo, la primera aplicación de una celda de combustible fue en un programa espacial de los Estados Unidos de América. General Electric desarrolló la primera membrana polimérica para las celdas de combustible que fueron usadas en el programa espacial Géminis en la década de los 1960's. Este último fue seguido por el programa espacial Apolo, que también usó celdas de combustible para generar electricidad; dichas celdas fueron construidas por Pratt y Whitney, basados en la licencia tomada de la patente de Bacon.

A mitad de la década de los 1960's, General Motors experimentó con una camioneta operada por una celda de combustible desarrollada por Union Carbide. Aunque las celdas de combustible han continuado siendo útiles en los programas espaciales de los Estados Unidos de América, no fueron utilizadas para aplicaciones terrestres hasta la década de los 1990's.

En 1989, Perry Energy Systems, una división de Perry Technologies, probó exitosamente un submarino operado por una celda de combustible tipo PEM o de membrana electrolítica polimérica, por sus siglas en inglés.

En 1993, Ballard Power Systems logró la operación de autobuses utilizando celdas de combustible. Energy Partners, un sucesor de Perry Energy Systems, probó también el primer auto de pasajeros movido por una celda de combustible tipo PEM. A finales del siglo pasado, las compañías automotrices, con el apoyo del Departamento de Energía de los E. U. A., construyeron y probaron vehículos operados por celdas de combustible. Una nueva industria había nacido. Cerca del 2000, las acciones de compañías de celdas de combustible, tales como Ballard y PlugPower, aumentaron. En la Figura 2.3 se muestra el desarrollo histórico de las celdas de combustible.

De igual manera, el número de patentes relacionadas con celdas de combustible está aumentando considerablemente (Figura 2.4), lo que demuestra un interés cada vez mayor de la comunidad científica en esta área.

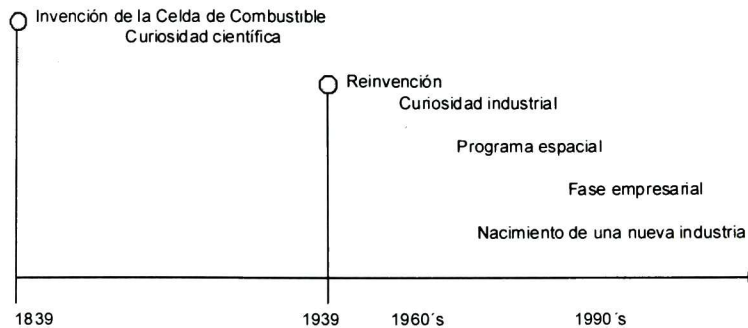


Figura 2.3. Desarrollo de la investigación en celdas de combustible.¹

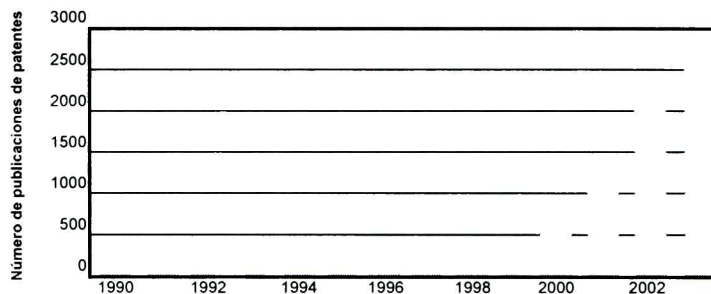


Figura 2.4. Publicaciones de patentes de celdas de combustible por año en todo el mundo.¹

2.4. Clasificación de las celdas de combustible

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas en función del electrolito empleado, ya que dependiendo de este material es la temperatura de operación, el catalizador, así como la aplicación de la celda. A continuación se muestra la clasificación de estos dispositivos en función del electrolito usado:¹

1. Celdas de Combustible Alcalinas (AFC por sus siglas en inglés, Alkaline Fuel Cell). Usan KOH concentrado (85 % peso) como electrolito para una temperatura de

- operación alta (250 °C), y menos concentrado (30-50 % peso) para una temperatura de operación más baja (< 120 °C); el electrolito se almacena en una matriz (asbesto), y pueden ser utilizados una gran variedad de electrocatalizadores (p. ej., Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles). Esta celda de combustible no es tolerante a la presencia de CO₂, ya sea en el combustible o en el oxidante. Las celdas de combustible alcalinas han sido utilizadas en programas espaciales desde la década de los 1960's.
2. Celdas de Combustible de Membrana Electrolítica Polimérica o de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC, Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell o Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Utilizan una membrana polimérica conductora de protones delgada ($\leq 50 \mu\text{m}$) como electrolito. El catalizador (por lo general Pt) es soportado sobre carbono con cargas de alrededor de 0.3 mg/cm², o bien, si el hidrógeno suministrado contiene trazas de CO, se utilizan aleaciones de Pt-Ru. La temperatura de operación se encuentra entre los 60 y 80 °C. Las celdas de combustible tipo PEM tienen aplicaciones automotrices, de generación de potencia estacionaria en pequeña escala, así como aplicaciones en dispositivos portátiles.
 3. Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell). Utilizan ácido fosfórico concentrado (~100 %) como electrolito. La matriz utilizada para retener al ácido es normalmente SiC, y el electrocatalizador tanto en el ánodo como en el cátodo es Pt. La temperatura de operación está entre 150 y 220 °C. Las celdas de combustible de ácido fosfórico se encuentran ya disponibles comercialmente para la generación de electricidad estacionaria (200 kW) y se han instalado cientos de unidades en todo el mundo.
 4. Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell). El electrolito se encuentra compuesto por una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), la cual es retenida en una matriz cerámica de LiAlO₂. La temperatura de operación es de aproximadamente 600-700 °C; los carbonatos forman una sal fundida altamente conductiva a estas temperaturas, con iones CO₃²⁻ proporcionando la conducción iónica. A estas altas temperaturas de operación no se requieren catalizadores a base de metales nobles. Estas celdas de combustible

se encuentran en un estado precomercial y de demostración para la generación de potencia estacionaria.

5. Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell). Utilizan como electrolito un óxido metálico sólido no poroso, normalmente Y_2O_3 estabilizado con ZrO_2 . Estas celdas de combustible operan entre 800 y 1000 °C, temperaturas a las cuales ocurre una conducción iónica debida a los iones oxígeno. De igual manera que en las MFCs, estas celdas de combustible se encuentran en un estado precomercial y de demostración para la generación de potencia estacionaria, aunque están siendo desarrolladas pequeñas unidades para la generación de potencia portátil y auxiliar en automóviles.
6. Algunas veces, la celda de combustible de metanol directo (DMFC) es clasificada como otro tipo de celda de combustible, sin embargo, de acuerdo con la clasificación anterior (basada en el tipo de electrolito), es esencialmente una PEMFC que utiliza metanol como combustible, en lugar de hidrógeno.

La Figura 2.5 muestra los principios básicos y reacciones electroquímicas de los diferentes tipos de celdas de combustible; en la Tabla 1 se resumen las características operacionales y aplicaciones de las distintas celdas de combustible.

Tabla 1. Características operacionales y estado tecnológico de diferentes celdas de combustible.²

Celda de Combustible	Temperatura de operación (° C)	Densidad de potencia (Presentada) Projectada (mW/cm ²)	Nivel de potencia proyectado (kW)	Eficiencia del combustible (de energía química a eléctrica)	Tiempo de vida proyectado (horas)	Costo del capital proyectado (U S \$ / kW)	Áreas de aplicación
AFC	60-90	(100-200) > 300	10-100	40-60	> 10.000	> 200	Espacial y móviles
PAFC	160-220	(200) 250	100-5.000	55	> 40.000	3000	Potencia dispersada y distribuida
PEMFC	50-80	(350) > 600	0.01-1.000	45-60	> 40.000	> 200	Portátil, móvil, espacial, estacionaria
MFC	600-700	(100) > 200	1.000-100.000	60-65	> 40.000	1.000	Generación de potencia distribuida
SOFC	800-1.000	(240) 300	100-100.000	55-65	> 40.000	1.500	Generación de potencia de carga baja
DMFC	90	(230) ?	0.001-100	34	> 10.000	> 200	Portátil y móvil

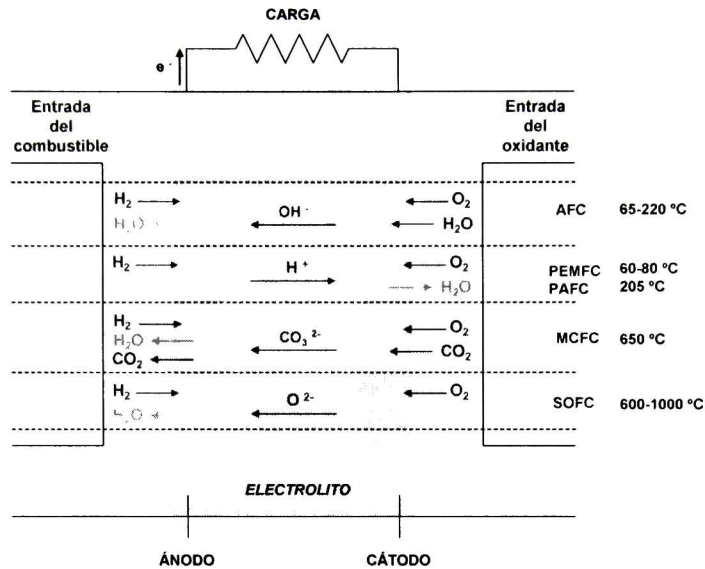


Figura 2.5. Tipos de celdas de combustible, sus reacciones y temperaturas de operación.¹

2.5. ¿Cómo funciona una celda de combustible?

El presente trabajo está enfocado en el uso de celdas de combustible tipo PEM (PEMFCs), por lo que la descripción en esta sección se enfocará principalmente a este tipo de celdas.

El corazón de una celda de combustible tipo PEM es el Ensamble Membrana-Electrodo (MEA, por sus siglas en inglés, Membrane Electrode Assembly, Figura 2.6), ya que es ahí en donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que dan lugar a la generación de energía eléctrica. El ensamble se encuentra constituido por:

1. Dos electrodos, uno para el combustible (ánodo) y otro para el oxidante (cátodo). Estos electrodos se encuentran constituidos por una mezcla de catalizadores (los cuales llevan a cabo los procesos electroquímicos, siendo el platino el más usado) soportados sobre carbono altamente disperso (Vulcan[®]).

2. Una membrana polimérica que actúa como electrolito, cuya principal función es la de permitir el transporte de protones del ánodo hacia el cátodo (la más usada es una membrana perfluorosulfonada sólida, Nafion[®]), así como la de separar los compartimentos anódicos y catódicos, siendo impermeable a los reactivos H₂ y O₂. Tampoco permite el paso de los electrones generados en el ánodo, para que estos sean canalizados por un circuito externo.

La mezcla catalizador-soporte es depositada mediante diferentes técnicas (brushing, spray, etc.) en ambas caras de la membrana (en algunos casos con ayuda de Nafion[®] líquido), actuando cada cara de ésta como ánodo y cátodo, respectivamente.

Como ya se mencionó, el electrocatalizador más empleado en estos ensambles es el platino soportado sobre carbono nanoparticulado. Se utiliza platino debido a su relativamente alta actividad para la reducción de oxígeno y para la oxidación de hidrógeno, y a su estabilidad en el ambiente químico de una celda de combustible, siempre y cuando se utilicen reactivos de alta pureza.

La finalidad de utilizar platino disperso sobre carbono nanoparticulado es la de disminuir la carga de material (mg Pt cm⁻²), y por tanto, reducir costos. El soporte para el electrocatalizador debe tener una alta conductividad eléctrica, permitir un buen acceso de los gases hacia los electrocatalizadores, tener una capacidad adecuada para el manejo del agua generada en el cátodo y además una buena resistencia a la oxidación. Un criterio importante de diseño, es que las capas electrocatalíticas deben ser razonablemente delgadas, ya que esto minimiza las pérdidas de potencial en la celda de combustible.

3. Difusores, para permitir una mejor distribución tanto del combustible como del oxidante sobre la superficie del catalizador depositado sobre la membrana. Estos difusores deben ser buenos conductores electrónicos. Los más comunes son la tela de carbón y el papel toray. Los difusores son prensados a cierta temperatura y presión sobre ambas caras de la membrana.

Los últimos componentes en una celda de combustible son los platos colectores de corriente o canales de flujo. El combustible y oxidante suministrados en la celda de combustible son transportados hacia el ensamble membrana-electrodo a través de estos platos, los cuales cuentan con canales adecuados para un mejor transporte de masa de los reactivos. Por otra parte, los electrones generados durante la oxidación del combustible son colectados por estos platos, por lo que estos deben ser excelentes conductores electrónicos, ligeros, fuertes, impermeables a los gases, además de ser resistentes al ambiente químico de una celda de combustible.

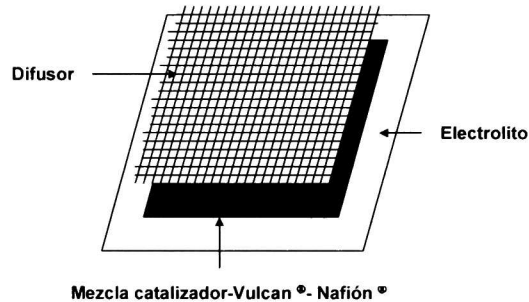
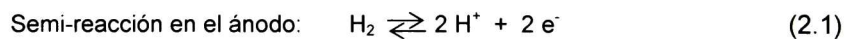


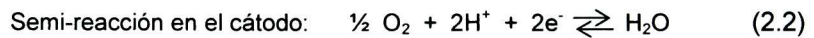
Figura 2.6. Cara de un Ensamble Membrana-Electrodo.

La Figura 2.7 muestra de manera esquemática los elementos de la celda mencionados anteriormente. El combustible (generalmente hidrógeno) es alimentado a través de los canales de flujo en el ánodo del ensamble membrana-electrodo, en donde reacciona electroquímicamente de acuerdo con la siguiente semi-reacción:

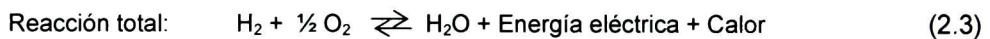


El hidrógeno es oxidado en el ánodo, en la interfase electrolito/catalizador, generando protones y electrones. Los protones viajan a través de la membrana, mientras que los electrones son conducidos a través de un circuito externo hacia el cátodo, generándose un flujo de corriente debido al movimiento de los electrones. En el cátodo, los

electrones y protones reaccionan con el oxígeno suministrado de manera externa (a través de los canales de flujo), formando H_2O de acuerdo con la siguiente semi-reacción:



Al mismo tiempo es liberado calor, el cual es generado debido las reacciones electroquímicas en el ánodo y cátodo, así como por la migración de protones a través del electrolito y por el transporte de electrones. Como resultado, la reacción total de la celda puede ser obtenida por la suma de las semi-reacciones:



Por consiguiente, los subproductos de las reacciones electroquímicas descritas son agua y calor, los cuales deben ser removidos continuamente de la celda para mantener su operación isotérmica continua para la generación de potencia eléctrica.

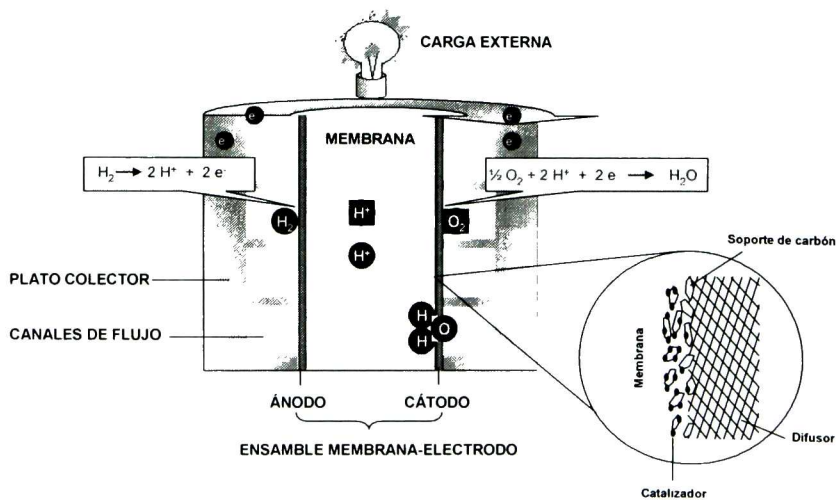


Figura 2.7. Principio básico de operación de una celda de combustible tipo PEM.¹

Dependiendo de la aplicación, un sistema de celdas de combustible puede contener desde decenas hasta miles de ensamblajes membrana-electrodo para producir desde unos pocos watts hasta varios cientos de kilowatts de potencia.

2.6. Ventajas de las celdas de combustible

Debido a su principio único de operación con una conversión directa de energía en un solo paso, una celda de combustible tiene numerosas ventajas:

1. La primera y principal, es que las celdas de combustible tienen una alta eficiencia de conversión de energía a una carga parcial o llena. Su eficiencia es consideradamente más alta que la de un motor de combustión interna. En exploraciones espaciales, las celdas de combustible operan con hidrógeno y oxígeno puros con una eficiencia de conversión de energía química a eléctrica por arriba del 70% y el único compuesto (H_2O) generado en estos dispositivos constituye la única fuente de agua para consumo de la tripulación espacial.
2. Otra importante ventaja de estos dispositivos es su extremadamente baja emisión de contaminantes. Debido a que la operación de las celdas de combustible no involucra temperaturas altas, como en los procesos de combustión, no se forman contaminantes químicos nocivos ni reacciones disociativas a altas temperaturas, como los óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), monóxido de carbono, etc., aunque una diminuta cantidad de ellos pueden ser formados en sistemas auxiliares.
3. Otra ventaja es su excelente y rápida respuesta de carga. Ya que las reacciones en las celdas de combustible para la generación de potencia involucran el transporte de iones, electrones y moléculas gaseosas, y que los subsistemas auxiliares operan a presión y temperatura constantes, el tiempo de respuesta para un cambio de carga

es limitado sólo por la respuesta en el flujo de los reactivos, el cual es muy rápido para una planta de potencia de celdas de combustible apropiadamente diseñada.

4. Los sistemas de celdas de combustible operan silenciosamente, sin alguna vibración o ruido porque están libres de componentes mecánicos móviles (excepto quizás en el sistema auxiliar para el flujo de los reactivos).
5. Otra ventaja es que, dependiendo del tamaño de la planta de potencia considerada, muchas celdas pueden ser conectadas entre sí para formar un ensamble o "stack", varios de los cuales a su vez pueden ser conectados entre sí para formar un sistema de celdas de combustible que puede alcanzar, como ya se mencionó, varios cientos de kilowatts de potencia.

2.7. Desventajas de las celdas de combustible

Las celdas de combustible presentan ciertas desventajas que las hace todavía una tecnología relativamente cara:

1. Disponibilidad y almacenamiento de hidrógeno. Aunque el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en la tierra, éste no se encuentra en forma libre, sino combinado con otros elementos. Por esta razón es necesario el uso de diferentes métodos para su producción, como por ejemplo el reformado con vapor (*steam reforming*) de hidrocarburos, principalmente de gas natural, aunque pueden utilizarse otros compuestos orgánicos. Este proceso consiste en dos etapas, en la primera (Reacción 2.4) el gas natural es transformado a H_2 y CO ; en la segunda (Reacción 2.5), se produce más hidrógeno utilizando el monóxido de carbono generado en la primera etapa (conversión con vapor de agua):



2. Altos costos de los materiales con los que se fabrican las celdas, principalmente los que constituyen el ensamble membrana-electrodo. Por ejemplo, el catalizador más utilizado, platino al 30% disperso en Vulcan[®] XC-72, tiene un costo aproximado de \$1100.00 M. N., por 1 gramo de material; la membrana de Nafion[®] con un área de 100 cm², tiene un costo aproximado de \$2760.00 M. N.
3. Envenenamiento de los electrocatalizadores. El inconveniente de utilizar hidrógeno proveniente del reformado de ciertos compuestos orgánicos, es que no sólo se produce hidrógeno (H₂, 45 %), sino que éste viene mezclado con monóxido de carbono (CO, 10 %), dióxido de carbono y una pequeña cantidad de gases inertes, como el nitrógeno y vapor de agua. El problema radica en que los electrocatalizadores depositados en los ensambles membrana electrodo, generalmente no son tolerantes a estos altos niveles de CO, como por ejemplo el Pt. Una forma de disminuir estos niveles es utilizando un reactor de oxidación catalítica preferencial (reduciendo los niveles de CO hasta 100 ppm o menos), lo cual implicaría un costo adicional al sistema PEMFC y aun así se ha encontrado que el platino es envenenado por pequeñas trazas de monóxido de carbono. Una opción es generar hidrógeno más puro, por ejemplo, mediante la hidrólisis del agua, en donde el hidrógeno obtenido se encuentra libre de este contaminante, sin embargo, la eficiencia de este proceso, efectuado por medio de celdas solares, por ejemplo, es muy baja. Una segunda opción es utilizar electrocatalizadores que además de llevar a cabo de manera eficiente la oxidación del combustible, sean tolerantes a la presencia de monóxido de carbono.
4. Efecto "cross-over". Las celdas de combustible de metanol presentan este efecto, el cual consiste en el cruce de combustible del ánodo hacia el cátodo, debido a la alta permeabilidad del metanol cuando se utiliza Nafion[®] como electrolito. El problema radica en el hecho de que el Pt tiene la capacidad de llevar a cabo tanto la oxidación

del combustible (CH_3OH), como la reducción del oxidante (O_2), existiendo por tanto una reacción de competencia en el cátodo, disminuyendo así el desempeño de la celda. Para esta problemática existen básicamente dos soluciones, una de ellas es la búsqueda de nuevas membranas menos permeables al metanol, o la búsqueda de nuevos materiales que además de efectuar de manera eficiente la reducción de oxígeno, sean resistentes a la presencia de metanol.

2.8. Desempeño de una celda de combustible tipo PEM

En la Figura 2.8 se muestra de manera esquemática el desempeño teórico y experimental de un MEA (curvas de descarga), utilizando hidrógeno como combustible.

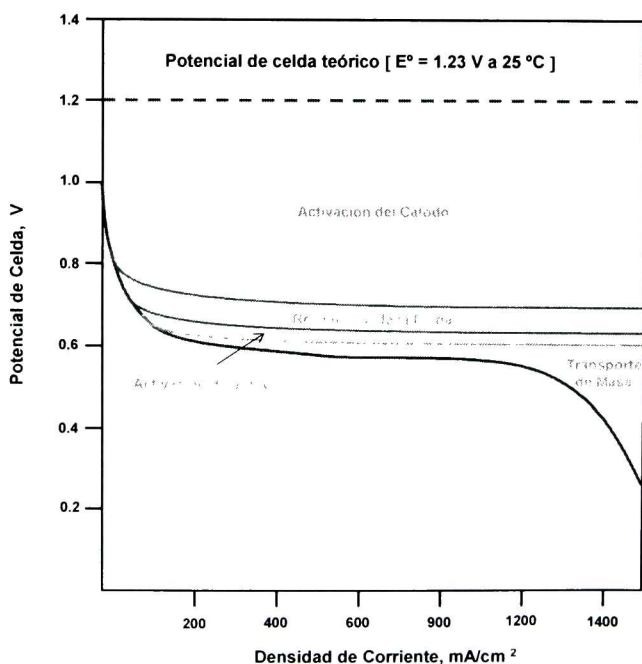


Figura 2.8. Esquema del potencial de celda en función de la densidad de corriente de un MEA que utiliza hidrógeno puro.¹

El potencial de la celda es inferior al ideal debido a que ocurren diferentes pérdidas por polarización; la primera de ellas, conocida como polarización por activación, ocurre a bajas densidades de corriente y surge debido a que algunas reacciones electroquímicas son muy lentas; tal es el caso de la *RRO* en el cátodo, observándose caídas de potencial por arriba de 300 mV aun utilizando platino como electrocatalizador. La segunda caída de potencial, conocida como polarización óhmica (zona lineal), surge debido a las resistencias eléctricas asociadas a los electrodos, al electrolito y a los contactos en la celda. La última zona (altas densidades de corriente) es conocida como polarización por concentración y surge por efectos de gradientes de concentración (difusión o convección), es decir, por efectos de transporte de masa de los gases hacia el ensamble membrana-electrodo.

Otra pérdida de voltaje adicional, surge debido a que aun utilizando platino como electrocatalizador, se generan pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno y algunos óxidos superficiales.³ La Figura 2.9 muestra las proporciones de estos tipos de pérdidas en una celda de combustible.

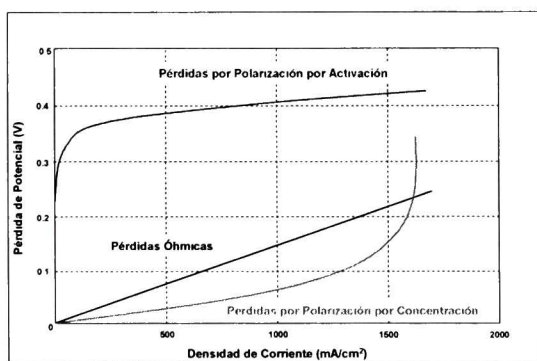


Figura 2.9. Pérdidas de voltaje en una celda de combustible.¹

Por otra parte, el potencial de la celda es igual al potencial reversible (E_{rev}) disminuido por las pérdidas de potencial, es decir:

$$E_{celda} = E_{rev} - E_{pérdidas} \quad (2.6)$$

Debido a que la polarización por activación y concentración pueden ocurrir tanto en el ánodo como en el cátodo:

$$E_{pérdidas} = (\Delta V_{act} + \Delta V_{con})_{ánodo} + (\Delta V_{act} + \Delta V_{con})_{cátodo} + \Delta V_{ohm} \quad (2.7)$$

De esta manera:

$$E_{celda} = E_{rev} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{con})_{ánodo} - (\Delta V_{act} + \Delta V_{con})_{cátodo} - \Delta V_{ohm} \quad (2.8)$$

Una aproximación para obtener una curva de descarga (o de polarización) de una celda de combustible es a partir de la siguiente ecuación:

$$E_{celda} = E_{rev,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (2.9)$$

En donde $E_{rev,T,P}$, es el potencial reversible de la celda a cierta temperatura y presión, α es el coeficiente de transferencia de carga, R la constante universal de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, i la corriente, i_L la corriente límite, R_i la resistencia interna, n el número de electrones e i_0 la corriente de intercambio. Una curva de descarga (E-I) es la característica más importante de una celda de combustible, la cual presenta numerosos parámetros:

$$E_{celda} = E_{rev,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_{pérdidas}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (2.10)$$

De esta manera, cada uno de los parámetros (α , b , i_0 , R_i , i_L , presión de los gases y la temperatura de operación de la celda) tiene un efecto importante sobre la forma de la curva de descarga.

En general, una curva de descarga ideal se obtiene cuando:

1. El valor de α (coeficiente de transferencia de carga) es grande (>0.5) y b (pendiente de Tafel) es pequeña (<120 mV década⁻¹).
2. La densidad de corriente de intercambio, i_0 , es grande ($>1 \times 10^{-6}$ mA cm⁻²).
3. La resistencia interna, R_i , es pequeña.
4. Se tienen valores de I_L altos.

Por otra parte, de acuerdo a la ecuación de Nernst, al incrementar la presión de los gases (P) en una celda de combustible es posible obtener valores altos de potencial:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.11)$$

Normalmente, el desempeño de una celda es mejorado a altas temperaturas, ya que la densidad de corriente de intercambio (j_0) aumenta exponencialmente con esta variable, además de que se mejoran las propiedades por transporte de masa.

En la Figura 2.10 se muestra el efecto que tiene R_i en el desempeño de una celda de combustible operada con hidrógeno, en donde se puede observar que al disminuir la resistencia de la celda, el desempeño de la celda es mejorado.

Una curva de descarga puede ser usada para propósitos de evaluación de la celda, así como para obtener otro tipo de información acerca de la celda de combustible con sólo reestructurar los datos de la corriente y el potencial. Por ejemplo, la densidad de potencia ($W\text{ cm}^{-2}$) es el producto del potencial (V) con la densidad de corriente (j):

$$w = V \cdot j \quad (2.12)$$

La densidad de potencia vs. la densidad de corriente pueden ser graficadas junto con la curva de descarga en el mismo diagrama (Figura 2.11). La gráfica muestra que una celda de combustible puede alcanzar una máxima densidad de potencia, y no tiene sentido que una celda de combustible opere más allá de ese punto máximo de potencia, porque la misma potencia de salida puede ser obtenida a bajas densidades de corriente y altos potenciales. Aunque la gráfica en la Figura 2.11 muestra una densidad de potencia máxima de alrededor 0.7 W cm^{-2} , han sido informadas densidades de potencia por arriba de 1 W cm^{-2}

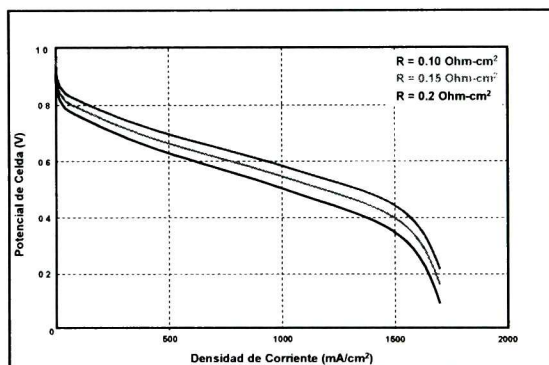


Figura 2.10. Efecto de R_i en el desempeño de una celda de combustible.¹

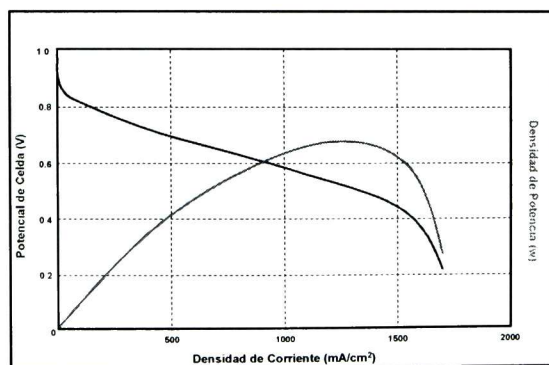


Figura 2.11. Curva de polarización típica de una celda de combustible y su densidad de potencia.¹

2.9. Aspectos teóricos

2.9.1. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

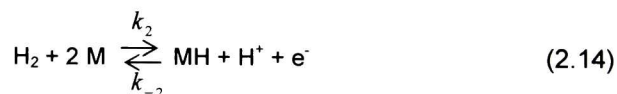
La oxidación electroquímica del hidrógeno puede ser llevada a cabo con facilidad en una gran variedad de metales, entre ellos los del grupo del platino, por ejemplo, Pt y Pd, los cuales presentan además la ventaja de ser estables en medios ácidos. La alta actividad del Pt para la electro-oxidación de hidrógeno se manifiesta por una alta densidad de corriente de intercambio, de aproximadamente 1 mA cm^{-2} a temperatura ambiente. En celdas de combustible tipo PEM, el platino se encuentra disperso (en forma de partículas finas) sobre un soporte de carbono de gran área, regularmente Vulcan[®] XC-72.

El mecanismo generalmente aceptado de la ROH es el siguiente:⁴

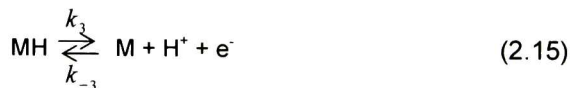
1. El primer paso es una adsorción química, conocida como reacción de Tafel:



y/o una adsorción electroquímica, conocida como reacción de Heyrovsky:



2. Seguida por una descarga del átomo de hidrógeno adsorbido, reacción de Volmer:



Para un mismo material usado como electrodo y un electrolito determinado, las velocidades de las reacciones (2.11) y (2.12) pueden ser lo suficientemente diferentes y el mecanismo puede ser favorecido por los pasos Tafel/Volmer o alternativamente por los pasos Heyrovsky/Volmer.

3. Otra posibilidad es que las velocidades de todas las reacciones sean similares, considerándose un mecanismo concertado o de descarga directa:



En este caso la reacción es clasificada como *irreversible* si la diferencia entre las constantes de velocidad k_4 y k_{-4} es grande, o *reversible* si la diferencia entre estas constantes de velocidad es lo suficientemente pequeña como para permitir el tratamiento por la ecuación de Nernst.

Ticianelli⁴ y Krstajic⁵ han encontrado para un electrodo de Pt sólido con una película de Nañion[®] en H₂SO₄ 0.5 M, y para Pt/Vulcan[®] (XC-72) en HClO₄ 0.5 M, un proceso de ROH con un mecanismo de descarga directa reversible, con una pendiente de Tafel de aproximadamente 30 mV década⁻¹

En la Tabla 2 se muestran las predicciones teóricas de las pendientes de Tafel (para un electrodo de platino) para diferentes mecanismos y condiciones cinéticas, a una temperatura de 25 °C y asumiendo un coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.5.

Tabla 2. Pendientes de Tafel teóricas para diferentes mecanismos y condiciones cinéticas de la ROH, para un electrodo de platino.⁴

Mecanismo	Paso determinante de la velocidad	Isoterma de Adsorción	Pendiente de Tafel (mV Década ⁻¹)
Descarga directa (reversible)			30
Descarga directa (irreversible)			60
Tafel / Volmer	Tafel	Temkin activado	70
Tafel / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	120
Heyrovsky / Volmer	Heyrovsky	Temkin activado	70
Heyrovsky / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 0$)	40
Heyrovsky / Volmer	Volmer	Langmuir ($\theta \rightarrow 1$)	120

2.9.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

La cinética para el proceso de reducción de oxígeno en medio ácido es aproximadamente 10^7 - 10^9 veces más lenta que la correspondiente al proceso de oxidación de hidrógeno, lo cual se ve reflejado en una caída de potencial (polarización por activación) durante la descarga de la celda de combustible (Figura 2.8).

La complejidad del proceso de la reducción de oxígeno, en relación con la oxidación de hidrógeno, tienen su origen en el alto potencial de electrodo en el cátodo, las variaciones significativas en el valor de éste durante la RRO, y la posibilidad de un número de mecanismos de reacciones simultáneas y consecutivas en el cátodo.

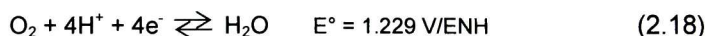
El proceso global para la RRO incluye los siguientes pasos.²

1. Disolución (*dis*) y adsorción (*ad*) de O₂ sobre la superficie del electrodo:

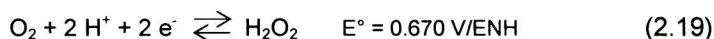


2. Reducción del oxígeno molecular adsorbido en la superficie del electrodo en presencia del electrolito acuoso. El mecanismo para la RRO puede involucrar las siguientes dos vías:

2.1. Intercambio de cuatro electrones, hacia la formación directa de agua:



2.2. Intercambio de dos electrones, con formación de peróxido de hidrógeno:



En la reacción intermediaria, el oxígeno quimiadsorbido, M-O, puede ser desadsorbido vía la reacción:



y el oxígeno molecular adsorbido, O_2 , puede ser reducido de nuevo vía estos dos mecanismos de reacción.

3. Regeneración de los sitios de reacción mediante la liberación de los productos.

El mecanismo global de la electroreducción de oxígeno descrito, es representado en la Figura 2.12. El mecanismo directo vía 4 electrones (Reacción 2.18) puede involucrar muchos pasos de reacción elementales con la formación de peróxido de hidrógeno, sin embargo, éste no se desadsorbe ni se encuentra presente en la solución electrolítica. Por otra parte, el mecanismo vía peróxido de hidrógeno (Reacciones 2.19 y 2.20) involucra la formación de éste, el cual se encuentra presente en la solución electrolítica.^{2,6}

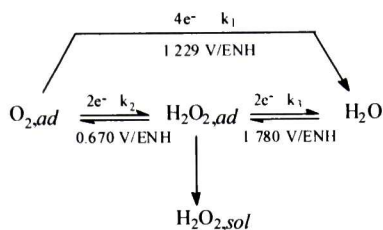


Figura 2.12. Mecanismo global propuesto para la reducción de oxígeno molecular en medio ácido.⁶

La cinética de esta reacción ha sido muy estudiada en superficies de Pt mono y policristalino, así como en platino disperso soportado sobre diferentes materiales con carbono.⁶⁻¹⁰

Las celdas de combustible tipo PEM generalmente utilizan como electrocatalizador Pt soportado sobre carbono (Vulcan[®] XC-72), ya que esto incrementa el área superficial del Pt, además de que permite tener cargas de electrocatalizador más económicas (< 1 mg cm⁻²); sin embargo, la lenta cinética para la reducción de oxígeno y la producción de H₂O₂ (aun sobre Pt), son las mayores limitantes en la eficiencia para la conversión de energía en estos dispositivos.

La búsqueda de nuevos y mejores electrocatalizadores que el Pt ha sido sujeto de extensas investigaciones durante varios años. Por ejemplo, se han informado en la literatura electrocatalizadores basados en aleaciones de Pt (Pt-Fe, Pt-Mn, Pt-Ni, Pt-Cr, Pt-Zr, Pt-Ti, Pt-V),^{11, 12} en óxidos de metales de transición del tipo espinela,¹³⁻¹⁶ en calcogenuros de metales de transición,¹⁷⁻²⁰ en nanocúmulos de Au,²¹ en Pd modificado con nanotubos de carbono,²² en tántalo adicionado con carburo de tungsteno,²³ así como en complejos de Co y Fe con ligantes nitrogenados macrocíclicos.²⁴⁻³¹

Existe también interés en la aplicación de cúmulos carbonílicos de metales de transición para la reducción de oxígeno en medio ácido, ya que estos compuestos presentan propiedades estructurales y catalíticas muy importantes. Se han estudiado diferentes carbonilos metálicos para la RRO, por ejemplo, de osmio, rutenio, tungsteno y

molibdeno, principalmente, sintetizados mediante diferentes métodos, en solución y en ausencia de disolventes.³²⁻³⁸

En este trabajo se utilizan electrocatalizadores basados en cúmulos carbonílicos de metales de transición de osmio y rutenio para llevar a cabo los procesos de *RRO* y *ROH* en presencia de agentes contaminantes como el metanol y monóxido de carbono, respectivamente, para ser empleados como ánodos y/o cátodos en celdas de combustible tipo PEM, de hidrógeno y metanol.

2.9.3. Cúmulos carbonílicos de metales de transición

2.9.3.1. Definición

Un cúmulo metálico es un compuesto en donde se encuentra presente al menos un enlace metal-metal, mientras que un carbonilo metálico es un compuesto organometálico con ligantes carbonílicos (CO) enlazados a los átomos metálicos. Con base en lo anterior, se puede definir a un cúmulo carbonílico metálico (o carbonilo metálico polinuclear), como un compuesto en donde se encuentra presente al menos un enlace metal-metal y uno o varios enlaces metal-CO. Estos compuestos pueden ser homonucleares (del tipo $M_x(CO)_n$), por ejemplo $Fe_3(CO)_{12}$, o heteronucleares (del tipo $MM'(CO)_n$), por ejemplo $MnRe(CO)_{10}$.

2.9.3.2. Estabilidad

La molécula de CO, es un ligante π -aceptor o ligante π -ácido, es decir, un ligante con un par de electrones disponibles para ser donados a un centro metálico y con orbitales π^* vacíos disponibles para aceptar densidad electrónica (retrodonación) de un metal, el cual debe estar en un estado de oxidación bajo (0, I y II), es decir, debe ser rico en electrones.

En la Figura 2.13 se muestra el proceso de retrodonación electrónica del metal hacia el ligante carbonilo. Primero, el ligante aporta el par de electrones para generar un enlace tipo σ con el metal (Figura 2.13b); posteriormente, el exceso de densidad electrónica alrededor del centro metálico es retrodonado a los orbitales vacíos del ligante (los cuales deben de tener la geometría y energía adecuadas para permitir un buen traslape con un orbital d_{xy} del metal), formándose un enlace tipo π (Figura 2.13c).

Esta propiedad del ligante carbonilo (retrodonación) es utilizada para estabilizar centros metálicos ricos en electrones, es decir, en bajo estado de oxidación. Estos compuestos son muy estables debido a que la fuerza del enlace sigma (M-C) se incrementa por el efecto sinérgico del enlace π generado por retrodonación, existiendo una máxima estabilidad, que generalmente corresponde a un total de dieciocho electrones.

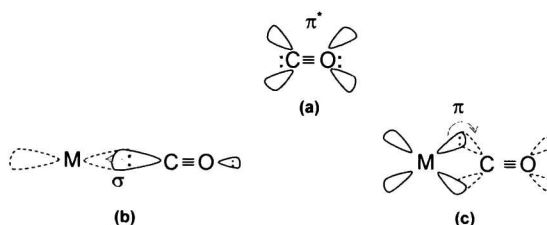


Figura 2.13. (a) Ligante carbonilo, (b) formación del enlace tipo σ , (c) formación del enlace tipo π por retrodonación.

2.9.3.3. Espectros vibracionales

En este tipo de compuestos no sólo existen grupos M-CO lineales, sino en ocasiones también enlaces solitarios M-M o enlaces M-CO-M a través de grupos carbonilo puente. Las principales evidencias físicas de la naturaleza múltiple de los enlaces M-CO son sus longitudes de enlace y espectros vibracionales. Cuando la retrodonación del M hacia el ligante CO aumenta, se fortalece el enlace M-C y se debilita el enlace $\text{C}\equiv\text{O}$.

Por lo tanto, los enlaces múltiples se pondrán de manifiesto por un acortamiento de los enlaces M-C y un alargamiento de los enlaces C-O.

Los espectros vibracionales se han utilizado ampliamente en el estudio de los carbonilos metálicos, ya que las frecuencias de las vibraciones de tensión C-O originan bandas fuertes y muy agudas. La posición de las bandas de los ligantes carbonilo en los espectros IR depende principalmente del modo de enlace del CO (ya sea terminal o puente) y la cantidad de densidad electrónica que está siendo retrodonada del metal hacia el CO, mientras que el número y la intensidad de las bandas que se observan dependen del número de ligantes CO presentes y de la simetría del carbonilo metálico.

Los grupos carbonilo terminales (Figura 2.14b) representan una entidad de monóxido de carbono que ha permanecido relativamente inalterada en comparación con el monóxido de carbono libre (Fig. 2.14a); es decir, el enlace entre el carbono y el oxígeno se puede considerar como triple. El orden de enlace se refleja en la frecuencia de alargamiento-acortamiento del enlace carbono-oxígeno, que es de 2143 cm^{-1} para el monóxido de carbono y de $2120\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ para los grupos carbonilo terminales.

Por otra parte, los grupos carbonilo puente (Figuras 2.14c y d) son electrónicamente más semejantes a los grupos carbonilo de la química orgánica, como los que se encuentran en las cetonas, con un orden de enlace carbono-oxígeno de aproximadamente dos. El orden de enlace se puede inferir a partir de la frecuencia de alargamiento-acortamiento carbono-oxígeno, la cual es de $1850\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ en los grupos carbonilo que forman puente entre dos átomos metálicos (μ^2), en comparación con un valor, por ejemplo, de 1715 cm^{-1} para las cetonas saturadas.³⁹

	Libre	Terminal	Puente μ_2 -CO	Puente μ_3 -CO
$\nu_{CO}(\text{cm}^{-1})$	2143 (a)	1850-2120 (b)	1750-1850 (c)	1620-1730 (d)

Figura 2.14. Modos normales de coordinación entre un metal y el ligante carbonilo, así como sus respectivas frecuencias de vibración en el infrarrojo.³⁹

De esta manera, el espectro infrarrojo de un carbonilo metálico suministra importantes datos acerca de la naturaleza de dichos ligantes, y puede permitirnos distinguir entre una estructura que tiene solamente carbonilos terminales, como en la Figura 2.15a, y otra que muestra uno o más grupos carbonilo puente, como en la Figura 2.15b.

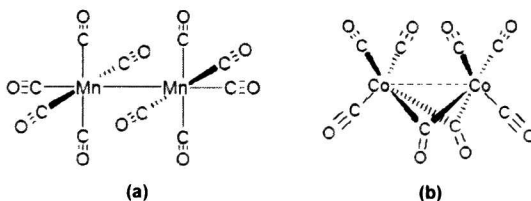


Figura 2.15. Estructuras del: (a) dodecacarbonylo de dimanganeso $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ y (b) para el octacarbonylo de dicobalto $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, en donde la línea punteada simboliza el enlace hipotético Co-Co que se deduce por el carácter diamagnético del compuesto.

2.9.3.4. La Regla del Número Atómico Efectivo (NAE)

A la suma de los electrones del metal con los electrones donados por los ligantes, se le denomina número atómico efectivo (NAE), y cuando este es de 36 (Kr), 54 (Xe) u 86 (Rn) se dice que el compuesto obedece la regla del NAE; sin embargo, los carbonilos

en donde el metal tiene un número atómico impar, no satisfacen esta regla; esto es debido a que las entidades resultantes tendrían un número impar, y en consecuencia, el número de electrones no podrá ser igual a 36, 54 u 86, independientemente del número de carbonilos que se adicionen. Para que los carbonilos metálicos con números atómicos impares obedezcan la regla del NAE, estos deben ser dímeros, y además se deben tomar en cuenta los enlaces metal-metal durante el cálculo (Tabla 3).

La regla del número atómico efectivo sólo atribuye una estabilidad especial a las configuraciones de gas noble y tiene tantas excepciones que no se le puede considerar una teoría sólida, sin embargo, es de gran utilidad en un área particular de la química de los compuestos de coordinación.

Los compuestos organometálicos, en especial los carbonilos metálicos, obedecen con mucha frecuencia dicha regla, la cual en ciertos casos está relacionada con su estabilidad.

Tabla 3. La regla del NAE y algunos carbonilos metálicos con número atómico impar.

Mn	25 e ⁻	Mn	25 e ⁻
5CO	10 e ⁻	5CO	10 e ⁻
Mn(CO) ₅	35 e ⁻	Mn-Mn	1 e ⁻
Desconocido		Mn ₂ (CO) ₁₀	36 e ⁻
		Dímero	
CO	27 e ⁻	Co	27 e ⁻
4CO	8 e ⁻	4CO	8 e ⁻
Co(CO) ₄	35 e ⁻	Co-Co	1 e ⁻
Desconocido		Mn ₂ (CO) ₈	36 e ⁻
		Dímero	

2.9.3.5. Os₃(CO)₁₂ y Ru₃(CO)₁₂

2.9.3.5.1. Propiedades físicas y químicas

El dodecacarbonilo de trirutenio fue sintetizado por primera vez en 1910; es un cúmulo carbonílico metálico de color naranja-rojizo con fórmula Ru₃(CO)₁₂; es estable al aire y la luz, y es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, pero insoluble en metanol o agua. Algunas de sus propiedades físicas son mostradas en la Tabla 4.⁴⁰

Tabla 4. Propiedades físicas del Ru₃(CO)₁₂.⁴⁰

Punto de fusión (° C)	151-155 (descomposición)
IR	ν_{CO} (cm ⁻¹): 2059 (f), 2029 (f), 2010 (m) ν_{RuC} (cm ⁻¹): 544, 575, 589
UV	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm): 492, 391, 310, 275, 328 ϵ : 390, 5350, 1000, 10000, 24100
Constantes de celda unitaria	a/b= 0.5496, b/b= 1.000, b/c= 0.9861, β = 100°46' 0.546 1.000 0.984 100°47'
Distancias de enlace (Å)	Ru-Ru: 2.85 ± 0.003 Ru-C: 1.92 ± 0.03 C-O: 1.15 ± 0.03
Ángulos de enlace (°)	C ¹ -Ru-C ¹ : 178.2 ± 1.2 C ¹ -Ru-C ² : 90.1 ± 1.3 C ² -Ru-C ² : 103.3 ± 1.4 C ¹ = Átomo de carbono por arriba y abajo del plano Ru ₃ C ² = Átomo de carbono en el plano Ru ₃

El Os₃(CO)₁₂ es isomorfo con el Ru₃(CO)₁₂; es un sólido cristalino de color amarillo y muestra una limitada solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, además de ser volátil. Presenta propiedades físicas similares a las presentadas por el Ru₃(CO)₁₂, como se observa en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas del $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.^{41, 42}

IR	ν_{CO} (cm^{-1}): 2068 (f), 2035 (f), 2014 (m) ν_{RuC} (cm^{-1}): 606, 565, 535
Parámetros de celda unitaria monoclinica	$a = 8.10 \pm 0.03 \text{ \AA}$, $b = 14.79 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $c = 14.64 \pm 0.04 \text{ \AA}$, $\beta = 100^\circ 27' \pm 20'$
Distancias de enlace (Å)	Os-Os: 2.88 Os-C: 1.95 C-O: 1.14
Ángulos de enlace (°)	$\text{C}^1\text{-Ru-C}^1$: 175 $\text{C}^1\text{-Ru-C}^2$: 90 $\text{C}^2\text{-Ru-C}^2$: 104 C^1 = Átomo de carbono por arriba y abajo del plano Ru_3 C^2 = Átomo de carbono en el plano Ru_3

2.9.3.5.2. Características estructurales

Estos materiales han sido conocidos durante muchos años, pero fueron formulados originalmente como nonacarbonilos bimetálicos, $\text{M}_2(\text{CO})_9$, de manera análoga al $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, hasta que sus configuraciones moleculares fueron determinadas por difracción de rayos X, estableciéndose una formulación trimérica $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$. Aunque tienen una formulación análoga al $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, estos compuestos tienen una estructura diferente, de simetría D_{3h} , consistente en un triángulo equilátero de átomos de osmio (para el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, Figura 2.16a) y de rutenio (para el caso del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, Figura 2.16b) y, con cuatro grupos carbonilo terminales por metal (dos axiales y dos ecuatoriales).⁴²⁻⁴⁵

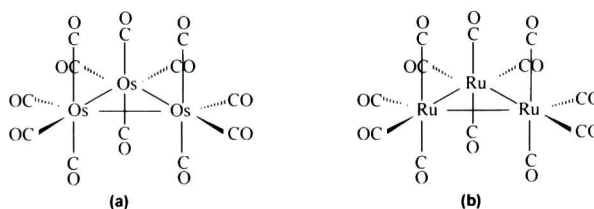


Figura 2.16. Distribución ecuatorial y axial de los ligantes carbonilo en los compuestos: (a) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Existen diferentes estudios espectroscópicos vibracionales sobre carbonilos trinucleares de osmio y de rutenio. Para una molécula del tipo $M_3(CO)_12$ con simetría D_{3h} , se tendrían 34 modos Raman activos y 21 modos infrarrojo activos.⁴⁶⁻⁴⁸ El espectro vibracional de estos cúmulos carbonílicos de metales de transición se encuentra dividido en tres regiones:

1. Región de bajas frecuencias ($<300\text{ cm}^{-1}$), que corresponde a las vibraciones de estiramiento M-M y de deformación del enlace M-C.
2. Región intermedia ($350\text{-}650\text{ cm}^{-1}$), que corresponde al estiramiento M-C y vibraciones de deformación de los grupos carbonilo.
3. Región de altas frecuencias ($1950\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$), que corresponde a las vibraciones de elongación de los grupos carbonilo terminales.

En la Figura 2.17 se muestran dos regiones (las más importantes) para el caso particular del $Os_3(CO)_{12}$.

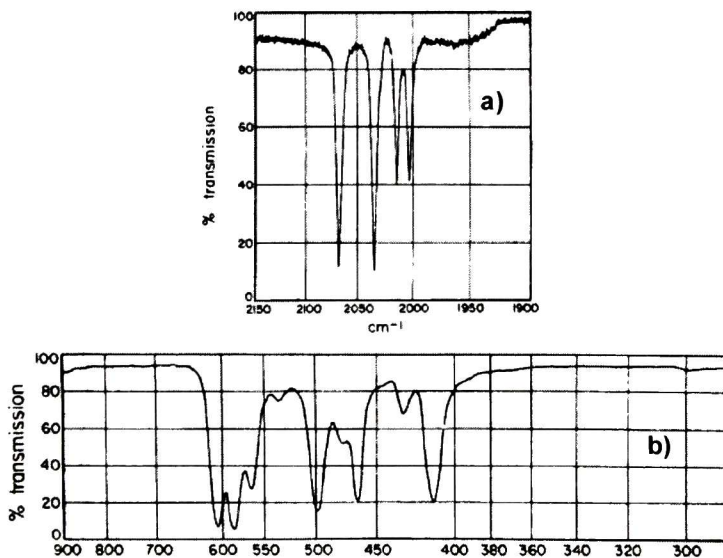


Figura 2.17. Espectro de infrarrojo de $Os_3(CO)_{12}$. a) Región de altas frecuencias, b) región intermedia.⁴¹

2.9.3.6. Cúmulos carbonílicos de Os y Ru de mayor nuclearidad

El $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ pueden ser tratados térmicamente para obtener cúmulos carbonílicos de mayor nuclearidad, y dependiendo del tipo de tratamiento térmico, ya sea en estado sólido (vía seca) o mediante el uso de un disolvente orgánico de punto de ebullición alto (vía húmeda), es el tipo el tipo de cúmulo(s) que se obtiene.

2.9.3.6.1. Síntesis en estado sólido

De acuerdo con estudios termogravimétricos,^{49, 50} se ha encontrado que el tratamiento térmico de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en una atmósfera de Ar, N_2 ó He, produce rutenio metálico y CO, mientras que el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ en esas mismas atmósferas, sublima completamente antes de descomponerse. Ambos compuestos en una atmósfera de aire se queman completamente, jugando un papel muy importante la velocidad de calentamiento, ya que dependiendo de ésta, varía el intervalo de temperatura de descomposición. Cuando estos mismos tratamientos son llevados a cabo al vacío,⁵¹ el comportamiento es muy diferente (Figura 2.18), jugando un papel muy importante la temperatura de síntesis, ya que al aumentar ésta se observa la aparición de carburos metálicos (Figura 2.19).

Cuando el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ es tratado térmicamente en presencia de una zeolita, es posible obtener un hidruro carbonílico metálico (Figura 2.20).⁵²

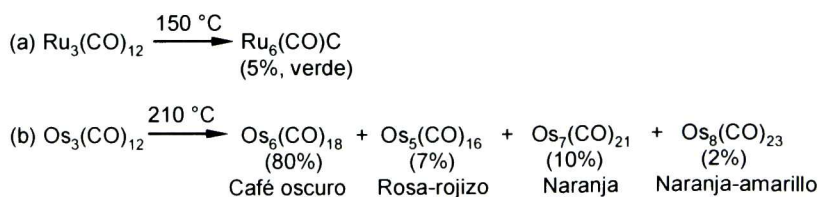


Figura 2.18. Tratamiento térmico en estado sólido, al vacío, de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$.⁵¹

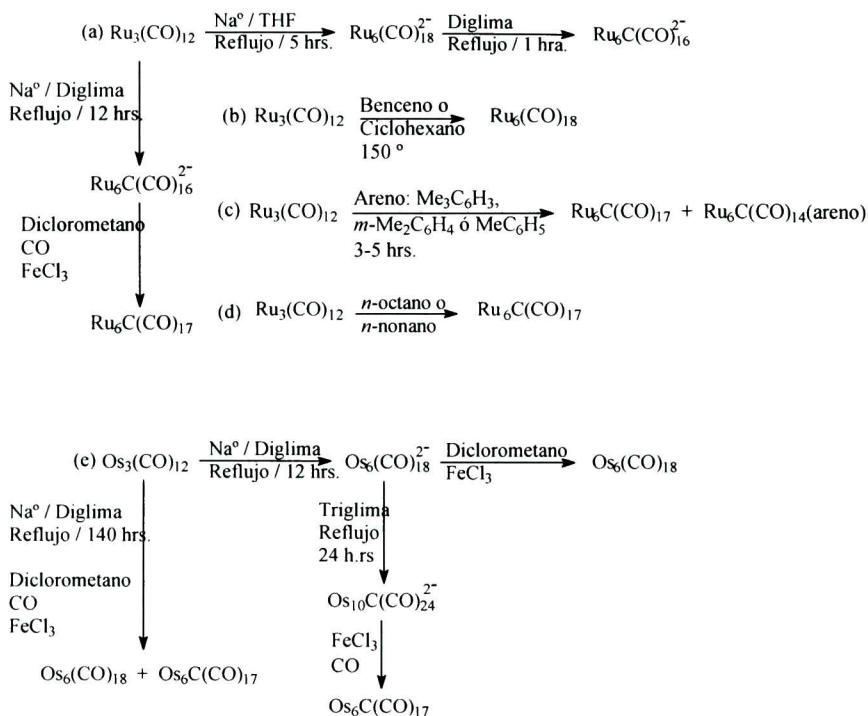


Figura 2.21. Diferentes tratamientos térmicos vía húmeda de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, que conducen a la obtención de cúmulos carbonílicos de mayor nuclearidad, también con ligantes carburo.⁵⁷⁻⁶¹

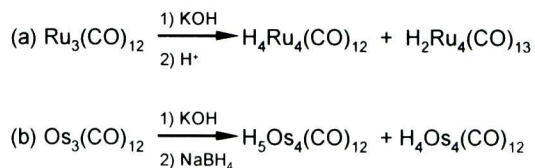


Figura 2.22. Tratamiento térmico vía húmeda de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Obtención de cúmulos carbonílicos de mayor nuclearidad, con ligantes hidruro.⁶²

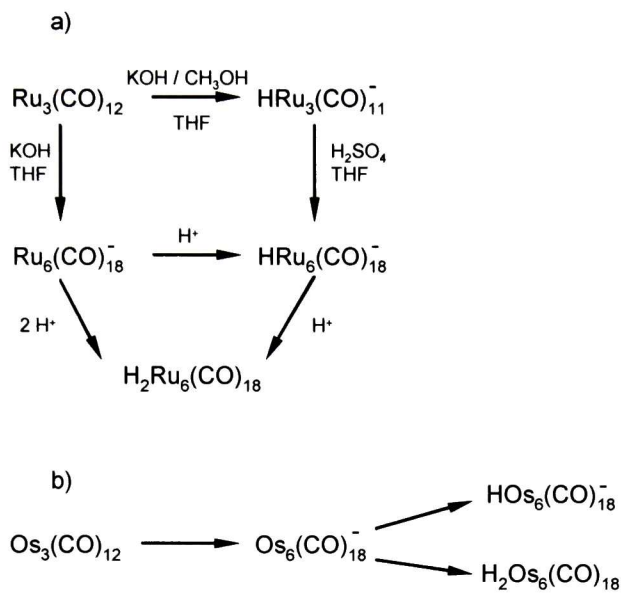


Figura 2.23. Tratamiento térmico vía húmeda de: (a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y (b) $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Obtención de especies iónicas de mayor nuclearidad, con ligantes hidruro.⁶³

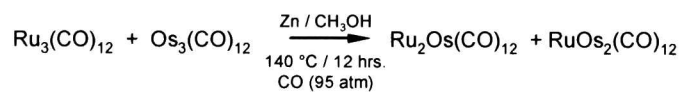


Figura 2.24. Obtención de cúmulos bimetálicos de osmio y rutenio.^{48, 53-56}

2.9.4. Procesos controlados por transferencia de carga: cinética al electrodo

2.9.4.1. Introducción

El estudio de la cinética al electrodo involucra la determinación de la dependencia de la corriente sobre el potencial; en la Figura 2.25 se muestra una descripción cualitativa general de tal dependencia. En el caso más simple, E es el potencial aplicado entre dos electrodos en una solución electrolítica, y j es el flujo de corriente por unidad de área en el circuito. La curva a representa la dependencia de la corriente con el potencial cuando el proceso es controlado solamente por la cinética de la reacción. La curva b toma en cuenta los efectos por el transporte de masa.

La conducción en una solución electrolítica es iónica, mientras que en los electrodos es electrónica, y la transición de un modo de conducción a otro requiere de una transferencia de carga a través de las interfases, la cual es conocida como proceso al electrodo. La velocidad de la transferencia de carga es controlada por las propiedades catalíticas de la superficie, la quimisorción de especies, la concentración y naturaleza de las especies reactivas y todos los demás parámetros que controlan las velocidades de las reacciones químicas heterogéneas.

La transferencia de carga puede ser acelerada mediante la aplicación de una diferencia de potencial a través de la interfase, por lo tanto, el potencial aplicado juega un papel muy importante (la transferencia de carga ocurre en una distancia muy corta, del orden de aproximadamente 0.5 nm).

De acuerdo con la Figura 2.25, la corriente debería continuar aumentando exponencialmente con el potencial a lo largo de la línea a , pero esto no ocurre por la limitación por el transporte de masa, la cual se encuentra representada por la parte horizontal de la línea b . En la parte inicial de la curva, la reacción es controlada por la transferencia de carga o control por activación.

Se requiere de un proceso para llevar la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo, así como para remover las especies formadas en la superficie hacia el seno de la solución; este proceso es llamado transporte de masa. Tanto la transferencia de carga, como de masa, son dos procesos consecutivos, sin embargo, el más lento determinará la velocidad total del proceso observado.

Cuando el potencial aplicado es pequeño, la transferencia de carga es lenta y se puede ignorar el límite por transferencia de masa. Por otra parte, a altos potenciales, la transferencia de carga llega a ser el proceso más rápido y deja de influir en la velocidad total, siendo ahora el transporte de masa quien limita la velocidad del proceso. El resultado es una corriente que es independiente del potencial, llamada corriente límite difusional, i_L .⁶⁴

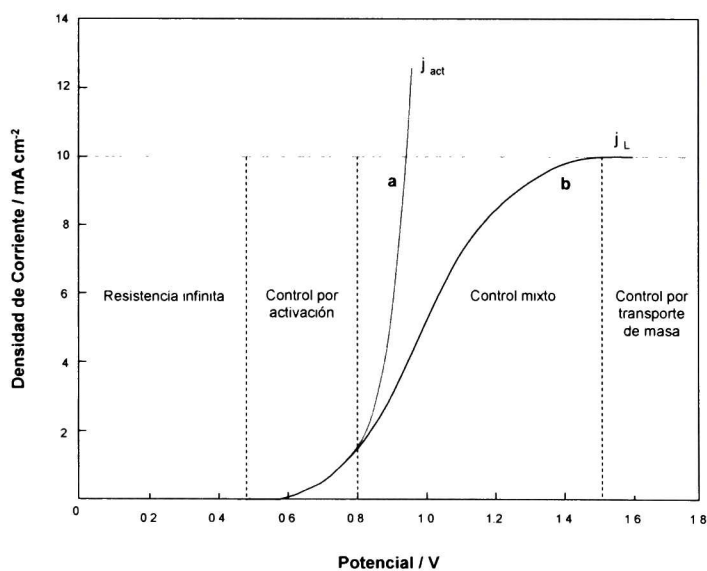


Figura 2.25. Gráfica i - E para la electrólisis de una solución diluida de KI (0.01M) en H_2SO_4 , empleando dos electrodos de Pt. El potencial mínimo para el flujo de corriente es de 0.59 V. La línea a es la corriente controlada solamente por activación, i_{act} ; la línea b es la corriente real que se mediría, teniendo el valor de i_L para el transporte limitado por masa.⁶⁴

2.9.4.2. Modelo de la cinética al electrodo: procesos de un sólo paso y un sólo electrón

La relación entre la corriente y la velocidad neta de una reacción al electrodo es: $v = i/nFA$, la cual es una función del potencial, por lo que se requiere de constantes de velocidad dependientes del potencial para una descripción detallada de la dinámica de la transferencia de carga interfacial.

Para el caso de dos sustancias que se encuentran relacionadas por simples reacciones elementales unimoleculares:



La velocidad para el proceso de formación de B, v_1 (M/s), es:

$$v_1 = k_1 C_A \quad (2.25)$$

Mientras que para la reacción inversa es:

$$v_2 = k_2 C_B \quad (2.26)$$

Siendo k_1 y k_2 constantes de velocidad para ambos procesos. La velocidad neta de conversión de A a B es:

$$v_{neta} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2.27)$$

Al equilibrio, la velocidad neta de conversión es cero, por lo tanto:

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{C_B}{C_A} \quad (2.28)$$

De esta manera, la teoría cinética predice una relación de concentraciones en el equilibrio, como lo hace la termodinámica.

La cinética describe la evolución del flujo de masa a través del sistema, incluyendo tanto la aproximación al equilibrio, como la preservación dinámica del estado, mientras que la termodinámica describe solamente el equilibrio.

Por otro lado, la termodinámica no provee información acerca del mecanismo requerido para mantener el equilibrio, mientras que la cinética puede ser usada para describir el balance cuantitativamente. En el equilibrio, ambas velocidades (v_1 y v_2) son iguales (diferentes de cero) y algunas veces son llamadas velocidades de intercambio de la reacción, v_o :

$$v_o = k_1(C_A)_{eq} = k_2(C_B)_{eq} \quad (2.29)$$

Es un hecho experimental que la mayoría de las constantes de velocidad de las reacciones electroquímicas varían con la temperatura de manera común, siendo casi siempre lineal la relación $\ln k$ vs. $1/T$.

Arrhenius fue el primero en encontrar la generalidad de este comportamiento y definió a la constante de velocidad como:

$$k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.30)$$

Donde E_A es la energía de activación (barrera de energía). Si el término exponencial representa la probabilidad de vencer la barrera, entonces A se encuentra relacionada con la frecuencia de intentos sobre ella, por lo que A es conocida como el factor de frecuencia.

La E_A también puede ser entendida como el cambio en la energía interna al ir de un estado de mínima energía a uno de mayor energía, el cual es llamado estado de transición o complejo activado. De esta manera, E_A es la energía interna estándar de activación, ΔU^\ddagger , por lo que la entalpía estándar de activación, ΔH^\ddagger , debería ser igual a $\Delta U^\ddagger + \Delta(PV)^\ddagger$, sin embargo, $\Delta(PV)^\ddagger$ es casi siempre despreciable en reacciones de fase condensada, por lo que $\Delta H^\ddagger \approx \Delta U^\ddagger$. Así, la ecuación de Arrhenius puede ser definida también como:

$$\kappa = A e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (2.31)$$

Si $A = A' \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$, en donde el término exponencial involucra la entropía estándar de activación, ΔS^\ddagger (una constante adimensional), se tiene que:

$$\kappa = A' e^{\frac{-(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}} \quad (2.32)$$

O bien:

$$\kappa = A e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.33)$$

Donde ΔG^\ddagger es la energía libre estándar de activación. Esta relación, al igual que la (2.31), es una forma de la ecuación de Arrhenius (2.28), la cual por sí misma es una generalización empírica de la realidad.

Una teoría general importante que ha sido adaptada para la cinética al electrodo es la teoría del estado de transición, la cual es conocida también como la teoría de la velocidad absoluta o la teoría del complejo activado.

En la teoría del complejo activado, las reacciones ocurren a través de un estado de transición bien definido (complejo activado), como se muestra en la Figura 2.26. El cambio de energía libre estándar al ir de los reactivos hacia el complejo es ΔG_1^\ddagger , mientras que el complejo activado se encuentra por arriba de los productos por ΔG_2^\ddagger .

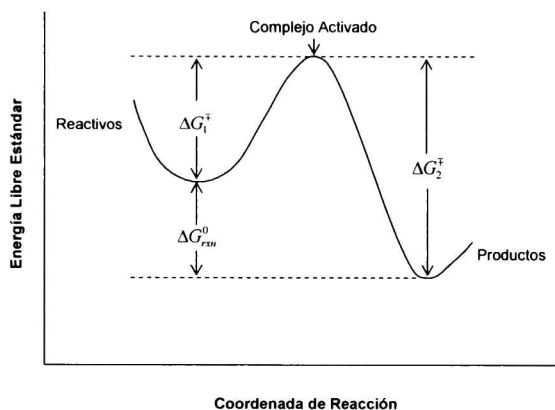


Figura 2.26. Cambios de la energía libre durante una reacción. El complejo activado (o estado de transición) es la configuración de máxima energía libre.

Se considerará ahora el proceso al electrodo más simple, en donde las especies *Ox* y *Red* reaccionan en la interfase mediante la transferencia de un sólo electrón, sin la participación de cualquier otro proceso químico:



Asumiendo que el perfil de la energía libre estándar a lo largo de la coordenada de reacción tiene la forma parabólica mostrada en la Figura 2.26.

Para desarrollar una teoría de cinética al electrodo, es conveniente expresar el potencial con respecto a un punto significativo de la química del sistema, en lugar de uno en función de una referencia externa arbitraria. Existen dos puntos de referencia naturales, el potencial de equilibrio del sistema y el potencial estándar (E°) del par Ox/Red en consideración; el punto de referencia más general es el E° .

Suponiendo el comportamiento de la curva mostrada en la Figura 2.27, el término (Ox + e) es válido cuando el potencial del electrodo es igual a E° . La energía de activación catódica y anódica son ΔG_{0c}^\ddagger y ΔG_{0a}^\ddagger , respectivamente. Si el potencial es cambiado por ΔE a un nuevo valor, E , la energía relativa del electrón residente sobre el electrodo cambia por $-F\Delta E = -F(E - E^\circ)$; por tanto, la curva Ox + e se mueve por arriba o por debajo de esa cantidad. La curva más abajo del lado izquierdo de la Figura 2.27, muestra este efecto para un ΔE positivo. La barrera para la oxidación, ΔG_a^\ddagger , es ahora menor que ΔG_{0a}^\ddagger por una fracción del cambio de energía total.

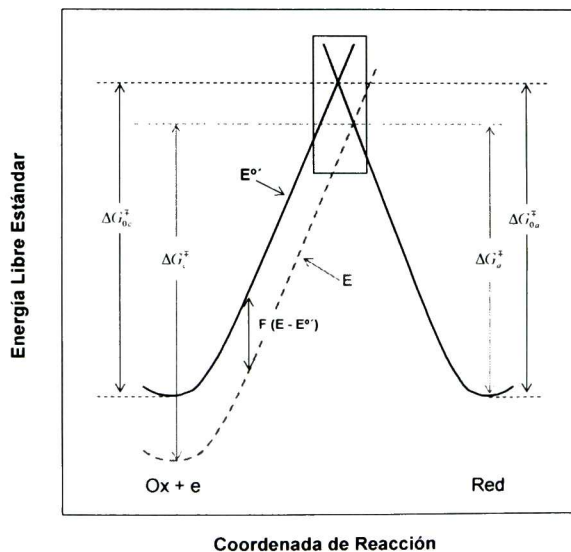


Figura 2.27. Efecto del cambio de potencial sobre la energía libre estándar de activación para una oxidación y reducción.

De acuerdo con la Figura 2.27, la fracción $(1-\alpha)$, donde α es el coeficiente de transferencia de carga (Figura 2.8), depende de la forma de la intersección de la región. De esta manera:

$$\Delta G_a^\ddagger = \Delta G_{0a}^\ddagger - (1-\alpha)F(E - E^\circ) \quad (2.35)$$

Un breve estudio de la Figura 2.27 revela también que a un potencial E , la barrera catódica, ΔG_c^\ddagger , es más alta que ΔG_{0c}^\ddagger por $\alpha F(E - E^\circ)$; por lo tanto:

$$\Delta G_c^\ddagger = \Delta G_{0c}^\ddagger + \alpha F(E - E^\circ) \quad (2.36)$$

Asumiendo que las constantes de velocidad κ_1 y κ_2 tienen la forma de Arrhenius, éstas pueden ser expresadas como:

$$\kappa_1 = A_1 e^{\frac{-\Delta G_c^\ddagger}{RT}} \quad (2.37)$$

$$\kappa_2 = A_2 e^{\frac{-\Delta G_a^\ddagger}{RT}} \quad (2.38)$$

Introduciendo las energías de activación, (2.33) y (2.34):

$$\kappa_1 = A_1 e^{\left(\frac{-\Delta G_{0c}^\ddagger}{RT}\right)} e^{[-\alpha f(E-E^\circ)]} \quad (2.39)$$

$$\kappa_2 = A_2 e^{\left(\frac{-\Delta G_{0a}^\ddagger}{RT}\right)} e^{[(1-\alpha)f(E-E^\circ)]} \quad (2.40)$$

Donde $f = F/RT$.

Los dos primeros factores en cada una de estas expresiones forman un producto que es independiente del potencial e igual a las constante de velocidad en $E = E^\circ$.

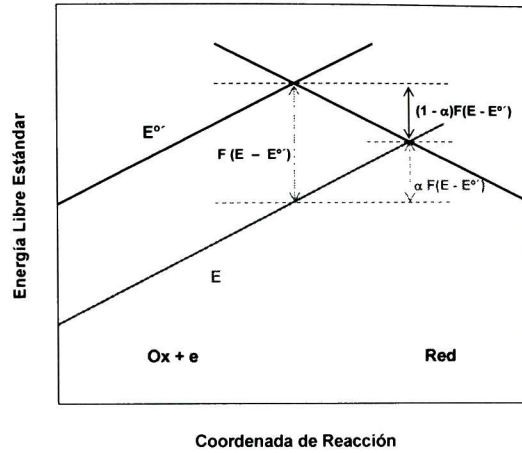


Figura 2.28. Ampliación del recuadro mostrado en la Figura 2.27.

Consideraremos ahora el caso especial en el cual la interfase está en equilibrio con una solución en la que $C_{Ox} = C_{Red}$. En esta situación, $E = E^0$ y $\kappa_1 C_{Ox} = \kappa_2 C_{Red}$, por lo que $\kappa_1 = \kappa_2$. De esta manera, E^0 es el potencial en donde ambas constantes de velocidad tienen el mismo valor; ese valor es llamado constante de velocidad estándar, κ^0 . De esta manera, las constantes de velocidad a cualquier otro valor de potencial pueden ser expresadas en términos de κ^0 :

$$\kappa_1 = \kappa^0 e^{[-\alpha f(E - E^0)]} \quad (2.41)$$

$$\kappa_2 = \kappa^0 e^{[(1-\alpha)f(E - E^0)]} \quad (2.42)$$

Por lo tanto, la velocidad de reacción neta es:

$$v_{neta} = k_1 C_A - k_2 C_B = \kappa^0 \left[C_A e^{[-\alpha f\eta]} - C_B e^{[(1-\alpha)f\eta]} \right] = \frac{i_{neta}}{nFA} \quad (2.43)$$

y la corriente neta o total es:

$$i_T = nFAk^0 \left[C_A e^{[-\alpha f (E - E^\circ)]} - C_B e^{[(1-\alpha) f (E - E^\circ)]} \right] \quad (2.44)$$

En el equilibrio $C_A=C_B=C$, por lo tanto:

$$i_T = nFAk^0 C \left[e^{[-\alpha f (E - E^\circ)]} - e^{[(1-\alpha) f (E - E^\circ)]} \right] \quad (2.45)$$

Si:

$$nFAk^0 = i_o \quad (2.46)$$

De esta manera, la Ecuación 2.45 puede ser representada como:

$$i_T = i_o \left[e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta} \right] \quad (2.47)$$

Esta ecuación es conocida como *ecuación de Butler-Volmer*. El primer término describe la componente de corriente catódica (i_c) a cualquier potencial, y el segundo término nos da la contribución anódica (i_a). El término i_o es conocido como *corriente de intercambio* y se encuentra relacionado directamente con la constante de velocidad, la ventaja de trabajar con i_o en lugar de κ^0 , es que la corriente puede ser descrita en términos de la desviación del potencial de equilibrio, es decir, el sobrepotencial, $\eta=E-E^\circ$

El comportamiento predicho por la Ecuación 2.47 es mostrado en la Figura 2.29. La curva sólida muestra la corriente total real, la cual es la suma de los componentes i_a e i_c , mostrado con líneas punteadas. A altos sobrepotenciales negativos, el componente anódico es despreciable, por consiguiente, la curva de corriente total se combina con la de i_c ; por otro lado, a altos sobrepotenciales positivos, la componente catódica es despreciable, y la corriente total es esencialmente la misma que la i_a .

Al ir en cualquier dirección desde el equilibrio ($E=E^{\circ}=E_{\text{eq}}$ ó $\eta=0$), la magnitud de la corriente aumenta rápidamente, ya que el factor exponencial domina el comportamiento, pero a un valor extremo de η , los niveles de corriente desaparecen. En estas regiones de nivel, la corriente es limitada por la transferencia de masa, más que por la cinética heterogénea.

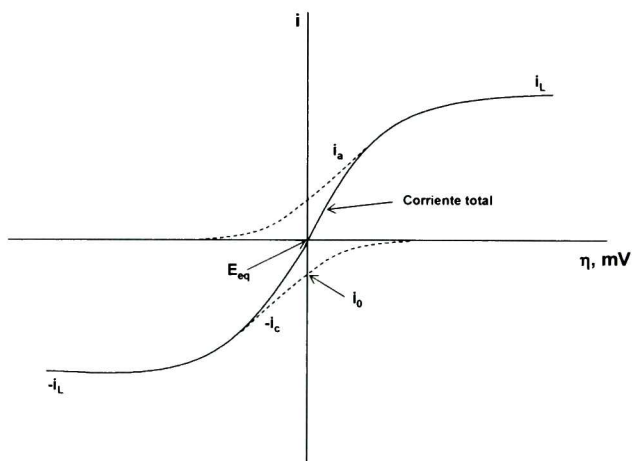


Figura 2.29. Curvas corriente-potencial para el sistema $Ox + e \rightleftharpoons Red$. $i_{La} = -i_{Lc} = i_L$. Las líneas punteadas muestran las componentes de la corriente i_c y i_a .

Las curvas en la Figura 2.30 muestran el comportamiento de la Ecuación 2.46 para diferentes densidades de corriente de intercambio; en cada caso $\alpha = 0.5$. Se puede observar el grado con el cual la inflexión en el E_{eq} depende de la densidad de corriente de intercambio; ya que los efectos por transferencia de masa no están incluidos, el sobrepotencial asociado con cualquier corriente dada sirve solamente para proveer la energía de activación requerida para conducir el proceso heterogéneo a la velocidad reflejada por la corriente. Cuanto más baja es la densidad de corriente de intercambio, más lenta es la cinética (Figura 2.30c); por lo tanto, el sobrepotencial por activación debe ser más grande para cualquier corriente neta particular. Por lo tanto, para un sistema en estudio es de esperarse valores altos de i_0 .

La Figura 2.31 muestra el efecto de α de una manera similar. La densidad de corriente de intercambio es 10^{-6} A/cm^2 para cada curva.

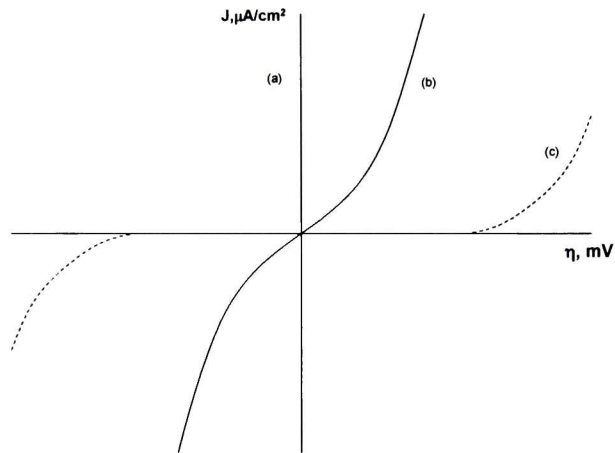


Figura 2.30. Efecto de la densidad de corriente de intercambio (j_0) sobre el potencial de activación requerido para producir densidades de corriente netas. (a) $j_0 = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ (la curva es indistinguible con el eje de la densidad de corriente). (b) $j_0 = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. (c) $j_0 = 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$. Para todos los casos la reacción es $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$, con $\alpha = 0.5$.

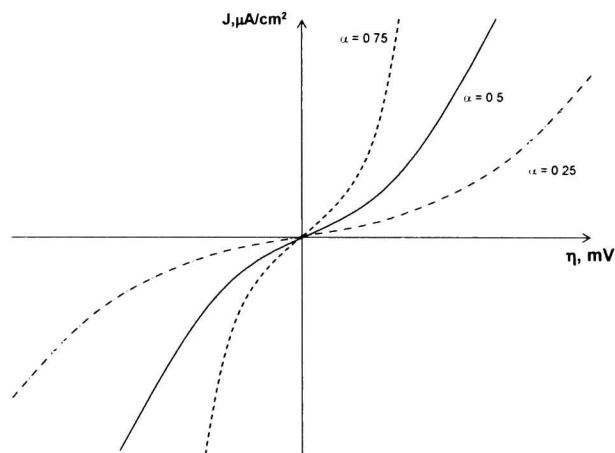


Figura 2.31. Efecto del coeficiente de transferencia de carga (α) sobre la simetría de las curvas corriente-potencial para la reacción $\text{Ox} + e \rightleftharpoons \text{Red}$, con $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$

A altos valores de η (ya sea positivo o negativo), uno de los términos contenidos en el corchete de la Ecuación 2.46, es despreciable.

Para *altos sobrepotenciales negativos*, $\exp(-\alpha f\eta) \gg \exp[(1-\alpha)f\eta]$ y la Ecuación 2.47 se convierte en:

$$i = i_0 e^{-\alpha f\eta} \quad (2.48)$$

O bien:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i \quad (2.49)$$

De la cual deriva la ecuación de Tafel en su forma abreviada:

$$\eta = a + b \ln|i| \quad (2.50)$$

Donde:

$$b = -\frac{RT}{\alpha F} \quad (2.51)$$

$$a = \frac{RT}{\alpha F} \ln i_0 = -b \ln(j_o) \quad (2.52)$$

A *altos sobrepotenciales positivos*, $\exp[(1-\alpha)f\eta] \gg \exp(-\alpha f\eta)$ y si:

$$b = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \quad (2.53)$$

y:

$$\alpha = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 = b \ln(j_0), \quad (2.54)$$

Entonces:

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln i \quad (2.55)$$

La gráfica de $\log i$ vs. η , conocida como *gráfica de Tafel*, es un instrumento muy útil para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio, tales como:

- b o pendiente de Tafel, parámetro relacionado con el mecanismo de la reacción en estudio. Para un proceso catódico (b_c) es igual a $-(2.3RT/\alpha F)$, mientras que para un proceso anódico (b_a) es igual a $[2.3RT/(1-\alpha)F]$, Ecuaciones 2.51 y 2.53, respectivamente.
- α o coeficiente de transferencia de carga, parámetro cinético relacionado con la barrera de activación, entre mayor sea el valor de α menor es la barrera de activación del proceso en estudio (Figura 2.31); por otra parte, también se encuentra relacionada con el mecanismo de la reacción en estudio, de acuerdo a la definición de b .
- i_0 o *densidad de corriente*, parámetro relacionado con la constante de velocidad de la reacción en estudio, por lo tanto, entre mayor sea el valor de i_0 , mayor es la velocidad de transferencia de carga (Figura 2.30).

En general, el gráfico de Tafel está formado por una rama anódica con una pendiente igual a $[(1-\alpha)F/2.3RT] = (1/b_a)$, así como con una rama catódica con una pendiente igual a $[-\alpha F/2.3RT] = (1/b_c)$, como se muestra en la Figura 2.32. Ambos segmentos lineales son extrapolados a una ordenada al origen igual al $\log i_0$, mientras que α es obtenido de las pendientes de estos gráficos.

Los gráficos se desvían del comportamiento lineal cuando η se aproxima a cero, debido a que la reacción inversa no puede ser considerada como despreciable.

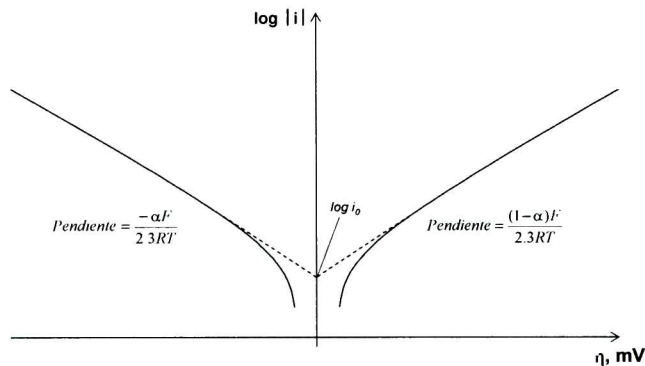


Figura 2.32. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $Ox + e \rightleftharpoons Red$, con $\alpha = 0.5$ y $j_0 = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$

Estos gráficos pueden ser estimados siempre y cuando la reacción inversa (anódica cuando se considera una reducción, y viceversa) contribuya con menos del 1% de la corriente, es decir:

$$\frac{e^{(1-\alpha)f\eta}}{e^{-\alpha f\eta}} = e^{f\eta} \leq 0.01, \quad (2.56)$$

lo cual implica que el $|\eta| > 118 \text{ mV}$, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Si la cinética al electrodo es rápida, el sistema se aproximará a la corriente límite por transferencia de masa en el momento en el que se establezca un sobrepotencial extremo. Las relaciones de Tafel no pueden ser observadas en tales casos, porque requieren de la ausencia de los efectos de la transferencia de masa sobre la corriente.

Por otra parte, cuando la cinética al electrodo es lenta y se requiere de un sobrepotencial de activación significativo, se pueden observar buenas relaciones de Tafel. Este punto subraya el hecho de que un comportamiento tipo Tafel es un indicador de una cinética totalmente reversible. Sistemas en tal categoría no presentan ningún flujo de corriente significativo, excepto a altos sobrepotenciales, donde el proceso faradaico es efectivamente unidireccional, y por tanto, químicamente irreversible.⁶⁴

2.9.4.3. Electrodo de disco rotatorio (*EDR*)

Existen diferentes formas de incrementar la velocidad del transporte de masa cuando se usa agitación, sin embargo, llega a ser más eficiente mover el electrodo en la solución que mover la solución mediante burbujeo de un gas o utilizando un agitador magnético.

Uno de los mejores métodos para obtener un transporte de masa eficiente y de manera reproducible, es mediante el uso del electrodo de disco rotatorio. El *EDR* es uno de los pocos electrodos convectivos para el cual las ecuaciones hidrodinámicas y las ecuaciones de difusión convectiva han sido resueltas rigurosamente para el estado estacionario.

Este electrodo es fácil de construir, y consiste de un disco (platino, carbón vítreo, etc.) introducido en una barra de un material aislante (teflón, resina epóxica u otro plástico). Aunque la forma del material aislante (capa) es crítica y el alineado exacto del disco es importante, esos factores no son por lo general problemas en la práctica, excepto quizás a velocidades de rotación altas, donde puede ocurrir una turbulencia y formación de un vórtice. Es más importante que no haya fuga de la solución entre el material del electrodo y el aislante. La configuración del *EDR* se muestra esquemáticamente en la Figura 2.33.

Su principal característica es que actúa como una superficie uniformemente accesible, lo cual en un lenguaje más común significa que la velocidad del transporte de masa hacia la superficie es uniforme. Otra propiedad importante del EDR, es que el flujo de la solución alrededor de éste es laminar aun a altas velocidades de rotación.

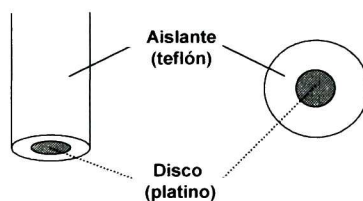


Figura 2.33. Representación de un electrodo de disco rotatorio.

En hidrodinámica, la transición de un flujo laminar a uno turbulento es caracterizado por el número adimensional llamado número de Reynolds, Re , el cual es el producto de una velocidad característica, v , por una longitud característica l , dividida por la viscosidad cinemática, ν (viscosidad / densidad, con dimensiones de centímetros cuadrados por segundo, al igual que el coeficiente de difusión):

$$Re = \frac{v \cdot l}{\nu} \quad (2.57)$$

La velocidad y longitud características deben ser definidas de manera separada para diferentes geometrías, existiendo en cada caso un valor crítico del número de Reynolds, en el cual un flujo laminar cambia a un flujo turbulento.

Por ejemplo, para un tubo, v es la velocidad lineal promedio del fluido en el tubo, $l = r$ y el correspondiente número de Reynolds es aproximadamente 2×10^3 . En soluciones acuosas diluidas, ν es cercana a $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. De esta manera, el flujo en una tubería es siempre turbulento (para $r = 25 \text{ cm}$, $Re = 2.5 \times 10^3$ a $v = 1 \text{ cm s}^{-1}$), mientras que en

pequeños capilares es casi siempre laminar (para $r = 0.1$ cm, $Re = 1 \times 10^3$ a $v = 100$ cm s^{-1}). Para el caso del *EDR*, la velocidad característica es la velocidad lineal en el borde externo del disco, dado por $v = \omega r$, donde ω es la velocidad angular, expresada en radianes por segundo; la longitud característica es r , por lo que, el número de Reynolds crítico es aproximadamente 1×10^5 . De esta manera, la condición para un flujo laminar es:

$$Re = \frac{(\omega \cdot r)r}{v} = \frac{\omega \cdot r^2}{v} < 1 \times 10^5 \quad (2.58)$$

Para un radio típico de 0.3 cm, encontramos que $\omega < 1 \times 10^4$ rad/s, el cual corresponde a una velocidad de rotación de aproximadamente 1×10^5 rpm. Se debe hacer notar que los números de Reynolds críticos representan, como una regla, los límites máximos para un flujo laminar en una superficie idealmente lisa. Si la superficie es rugosa, la turbulencia puede ser alcanzada a bajos números de Reynolds. Por esa razón, el *EDR* debe ser operado a una velocidad máxima de 1×10^4 rpm ($\omega \approx 1 \times 10^3$ rad/s, también dentro del intervalo del flujo laminar).

El límite inferior para la velocidad de rotación está determinado por el requisito de que la densidad de corriente límite resultante de la rotación sea grande en comparación con aquella en la cual debería existir en una solución sin agitación (convección natural). En la práctica esto corresponde al límite inferior de aproximadamente 400 rpm, el cual puede ser extendido a 100 rpm bajo condiciones experimentales cuidadosamente controladas.

Se debe tener cuidado en aplicar estas consideraciones a electrodos de dimensiones considerablemente diferentes. Por ejemplo, si se estuviera empleando el *EDR* en una celda industrial, es decir, con un área de electrodo de 1000 cm², el número de Reynolds crítico debe ser alcanzado en el borde del electrodo a una velocidad de rotación de sólo 30 rpm, apareciendo turbulencia aún a bajas velocidades de rotación.

Por otro lado, con micro-electrodos rotatorios, la velocidad de rotación mínima puede ser dictada por el requerimiento de que el grosor de la capa de difusión sea pequeño comparado con el radio del electrodo, lo cual se vuelve una limitación sólo para $r \leq 0.025$ cm. Cuando el flujo es laminar, es posible calcular la velocidad por el transporte de masa. La ecuación correspondiente para la corriente límite, desarrollada por Levich, es:

$$i_L = 0.62nAFC^{\circ} D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} \quad (2.59)$$

Donde i_L es la corriente límite (mA), n es el número de electrones, A es el área (cm²), F es la constante de Faraday (Coulomb mol⁻¹), D es el coeficiente de difusión (cm² s⁻¹), ν es la viscosidad cinemática (cm² s⁻¹), ω es la velocidad angular (rad s⁻¹) y C° es la concentración (mol cm⁻³). Esta ecuación puede ser escrita en una forma más conveniente como:

$$i_L = 0.20nAFC^{\circ} D^{2/3} \nu^{-1/6} (rpm)^{1/2} \quad (2.60)$$

En donde la velocidad angular está dada en revoluciones por minuto.

Analizando la Ecuación 2.60, notamos que la i_L es una función lineal de la concentración, por lo tanto, el *EDR* puede ser usado como una herramienta en mediciones electroanalíticas. El *EDR* ha sido utilizado para la determinación del coeficiente de difusión de diferentes especies electroactivas en solución. El movimiento del *EDR* en un plano fijo tiene un efecto sobre el transporte de masa en una dirección perpendicular al plano, debido a que el disco arrastra la solución muy cercana a éste y le imparte un *momento* en la dirección tangencial. Como resultado, la solución es empujada fuera de la superficie (en un plano paralelo a ella) y es reemplazada por la solución en movimiento que proviene desde el interior, como una bomba, jalando el líquido hacia él, como se muestra esquemáticamente en la Figura 2.34.

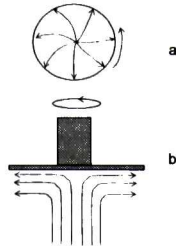


Figura 2.34. Movimiento del líquido en la superficie del EDR: a) Movimiento tangencial en el plano del electrodo. b) Movimiento perpendicular hacia el electrodo.

Para un proceso controlado solamente por activación, la corriente debería ser independiente de la velocidad de rotación, o al menos llegar a ser independiente más allá de un cierto valor. Si tenemos un control mixto, las corrientes controladas por el transporte de masa y activación se combinan para producir la corriente total como su suma recíproca:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{act}} + \frac{1}{i_L} \quad (2.61)$$

Debido a que la i_L es proporcional a $\omega^{1/2}$ (Ecuación 2.60), la Ecuación 2.61 puede ser reescrita como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{act}} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2.62)$$

En donde $B = 200nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C^0$

La Ecuación 2.62 es conocida como *ecuación de Koutecky-Levich* y es muy útil para el estudio de la cinética al electrodo. Una gráfica de $1/i$ vs. $1/\omega^{1/2}$ debe generar una línea recta con una ordenada al origen en $1/i_{act}$. Repitiendo el experimento a diferentes potenciales, podemos obtener la dependencia de i_{act} sobre el potencial, como se muestra en la Figura 2.35.

Se debe hacer notar que la extrapolación a $1/\omega^{1/2} = 0$, es equivalente a medir en un punto en donde la velocidad de rotación, así como la corriente límite, se aproxima al infinito. En este punto la corriente debería ser evidentemente controlada sólo por la transferencia de carga.

La constante B de la Ecuación 2.62, parece ser independiente del potencial. Esto es cierto en muchos casos, pero un análisis detallado muestra que B es una función del potencial cuando el sistema es estudiado cerca del equilibrio; aun así, el valor de i_{act} obtenido por extrapolación de $1/i$ vs. $\omega^{-1/2}$ es correcto, independientemente de la relación de B con el potencial. Una forma alternativa de corregir el límite por transporte de masa es reemplazando el término de la concentración C^o por la concentración en la superficie $C_{(s)}$.

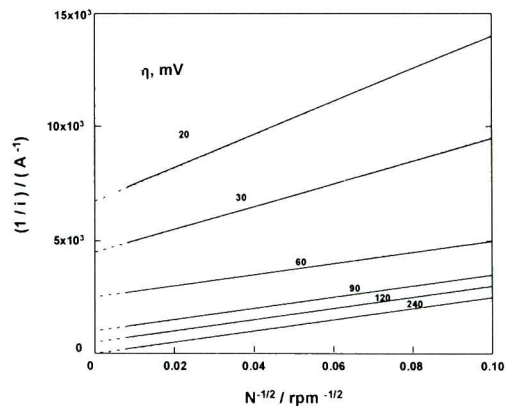


Figura 2.35. Análisis de los resultados obtenidos en un EDR, en la región de control mixto. La corriente controlada por activación es obtenida a partir de la ordenada al origen de las líneas a una rotación infinita ($N^{1/2} = 0$).

Por otra parte, la corriente i medida es más pequeña que la corriente por control de activación, i_{act} , debido a que la concentración en la superficie es más baja que en el seno de la solución. La relación entre las dos concentraciones está dada por:

$$\frac{C_{(s)}}{C^{\circ}} = 1 - \frac{i}{i_L} \quad (2.63)$$

Obteniendo finalmente:

$$i_{act} = \frac{i}{1 - i/i_L} = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \quad (2.64)$$

Esta ecuación puede ser usada para corregir el transporte de masa y así obtener la i_{act} como una función del potencial a partir de relaciones corriente-potencial experimentales en estado estacionario, proporcionando la corriente límite de manera precisa.

Se debe hacer notar que la ecuación 2.64 puede ser usada para corregir el transporte de masa sólo cuando se tienen mediciones en estado estacionario, como aquellas obtenidas con el *EDR*. No es aplicable para cualquier otro método en donde la corriente varía con el tiempo. La razón es muy sencilla, cuando esos métodos son usados, la corriente controlada por activación y la corriente controlada por difusión dependen de manera diferente del tiempo. Como resultado, la dependencia de la corriente medida con el tiempo varía con el potencial en la región de control mixto, y una simple corrección para la limitación por difusión, de acuerdo con la Ecuación 2.63, no es válida.⁶⁵

J U S T I F I C A C I Ó N

3. JUSTIFICACIÓN

Como ya se mencionó en la Sección 2.5, los electrocatalizadores empleados en una celda de combustible son una parte esencial para su funcionamiento, ya que estos llevan a cabo los procesos electroquímicos que dan lugar a la transformación de energía química en energía eléctrica de manera directa. El platino ha sido el catalizador más utilizado en estos dispositivos por su relativamente alta actividad, sin embargo, este material es fácilmente envenenado por el monóxido de carbono, el cual es frecuentemente encontrado en el hidrógeno utilizado como combustible en una celda tipo PEM, y por el metanol debido al efecto *cross-over* (cruce de metanol del ánodo hacia el cátodo) en una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Con base en estas desventajas presentadas por el material generalmente empleado en estos dispositivos (Pt), la justificación de este trabajo de tesis doctoral radica en la necesidad de buscar materiales alternativos al Pt, los cuales además de llevar a cabo de manera eficiente los procesos electroquímicos de la celda, sean tolerantes a la presencia de agentes contaminantes como el monóxido de carbono durante la oxidación de hidrógeno, y el metanol durante la reducción de oxígeno, es decir, sintetizar materiales altamente selectivos.

Mediante este trabajo de tesis, se pretende contribuir al desarrollo científico y tecnológico de las celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica, al obtener nuevos materiales catalíticos que puedan significar una mejoría en el desempeño de estos dispositivos, así como una disminución de costos.

O B J E T I V O S

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar estructural y electroquímicamente electrocatalizadores alternos al Pt, con alto grado de tolerancia a la presencia de monóxido de carbono y metanol en la *ROH* y *RRO*, respectivamente, para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM.

4.2. Objetivos particulares

1. Sintetizar nuevos materiales electrocatalíticos a base de cúmulos carbonílicos de osmio y rutenio, mediante reacciones de termólisis en tres disolventes orgánicos: 1,2-diclorobenceno, *n*-nonano y *o*-xileno.
2. Caracterizar estructural y morfológicamente los productos obtenidos mediante las técnicas de espectroscopia FT-IR, difracción de rayos X, EDS y SEM.
3. Caracterizar electroquímicamente mediante la técnica del electrodo de disco rotatorio (*EDR*), los materiales sintetizados para evaluar su actividad hacia la *RRO* y *ROH*, en presencia de metanol y monóxido de carbono, respectivamente; analizar, a partir de los parámetros cinéticos obtenidos, su actividad electrocatalítica y seleccionar los mejores materiales para su evaluación en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno y metanol.
4. Diseñar y construir monoceldas de combustible de hidrógeno y metanol.
5. Elaborar ensambles membrana-electrodo (MEAs) de los materiales seleccionados, para su aplicación como ánodos y/o cátodos en monoceldas de combustible tipo PEM.

6. Evaluar el desempeño de los MEAs elaborados, a partir de las curvas de descarga respectivas.
7. Realizar pruebas de desempeño de las celdas de combustible con los nuevos materiales, utilizando algunos dispositivos comerciales, como un pequeño ventilador y el motor de un reproductor de discos portátil (*discman*).

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1. Síntesis

Los materiales carbonílicos bimetálicos fueron sintetizados a partir de los precursores $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%, Aldrich) y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (98%, Aldrich), por un método de termólisis en los siguientes disolventes orgánicos: 1,2-diclorobenceno, *n*-nonano y *o*-xileno. Los materiales monometálicos de Os y Ru fueron preparados bajo las mismas condiciones que los bimetálicos, pero tratando a cada precursor por separado.

Cabe señalar que los detalles de los procesos sintéticos han sido omitidos, en función de la *solicitud de patente* de algunos de los nuevos materiales y su aplicación, actualmente en trámite.

5.2. Caracterización estructural y morfológica

La caracterización estructural de los materiales electrocatalíticos sintetizados se realizó mediante la técnica de espectroscopía infrarroja (FT-IR) de reflectancia difusa, en un espectrómetro Perkin-Elmer-GX3 y como soporte de las muestras a analizar, KBr grado FT-IR (Aldrich). Los estudios de difracción de rayos X fueron realizados en un equipo Rigaku D/max-2100, con radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 Å). La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de composición química por espectroscopía de dispersión de energía (EDS), fueron llevadas a cabo en un microscopio de barrido ambiental Philips XL30, con microsonda de análisis químico elemental por rayos X.

5.3. Caracterización electroquímica

La técnica empleada para la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados fue la del electrodo de disco rotatorio (*EDR*), la cual fue descrita en la Sección 2.9.4.3.

5.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

Como soporte de los materiales sintetizados se utilizó Vulcan[®] XC-72 (carbono nanoparticulado), el cual es inerte en medio ácido y es muy buen conductor electrónico.

Para la preparación del electrodo, el electrocatalizador fue mezclado con Vulcan[®], manteniendo fija una masa total de 2 mg; a esta mezcla se le agregaron 10 μL de una solución de Nafion[®] líquido; de la tinta electrocatalítica obtenida se tomó una alícuota de 1.5 μL con una micropipeta de émbolo y se depositó sobre la superficie del electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (Radiometer Analytical, modelo BM-EDI101, Figura 5.1), el cual tenía un área geométrica de 0.072 cm^2 . La tinta se dejó secar al aire.

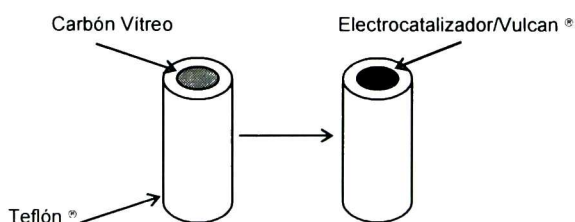


Figura 5.1. Depósito del material electrocatalítico sobre la superficie del electrodo de disco rotatorio.

La actividad de los materiales sintetizados fue comparada con la del platino (catalizador generalmente utilizado en las celdas de combustible comerciales), por lo que se utilizó para la preparación del electrodo control, Pt al 30% disperso en Vulcan[®]

5.3.2. Montaje de la celda electroquímica

Para los estudios electroquímicos se utilizó una celda de tres electrodos (Figuras 5.2a y b), la cual estaba constituida por:

1. Electrodo de trabajo (ET= tinta electrocatalítica depositada sobre el disco de carbón vítreo del EDR, Figura 5.1), en donde ocurre la reacción de interés.
2. Electrodo de referencia (ER= Hg|Hg₂SO₄|H₂SO₄ 0.5 M ||).
3. Electrodo auxiliar (EA= tela de carbón), conectado al electrodo de trabajo para cerrar el circuito.

Como electrolito soporte se utilizó H₂SO₄ 0.5 M, cuya función es la de permitir la conducción de los iones en solución.

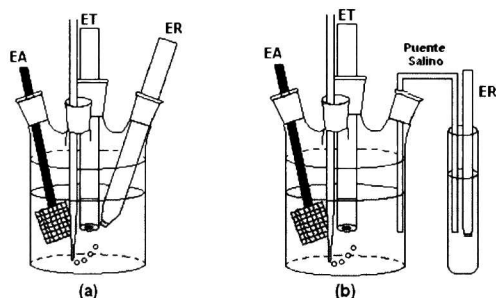


Figura 5.2. Representación de las celdas electroquímicas empleadas para los estudios de: a) reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) y b) reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Los estudios de ROH en ausencia y presencia de monóxido de carbono fueron realizados colocando directamente el electrodo de referencia en la celda electroquímica (Figura 5.2a), mientras que los estudios de la RRO en ausencia y presencia de metanol se realizaron utilizando un puente salino (Figura 5.2b), para evitar la contaminación del electrodo de referencia por la presencia de dicho compuesto.

5.3.3. Activación y limpieza del electrodo de trabajo

Para limpiar y activar la superficie electrocatalítica, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. Las condiciones (o programa de perturbación) son mostradas en la Tabla 6, las cuales fueron impuestas por medio de un Potenciostato/Galvanostato marca Princeton Applied Research (PAR), modelo 263A.

Previamente a la activación y limpieza del electrodo, el electrolito (H_2SO_4 0.5 M) fue burbujeado con N_2 (UHP, Infra) para eliminar el oxígeno disuelto, cuya presencia podía interferir durante las mediciones electroquímicas. Para la adquisición de datos, se utilizó una PC con el software Echem-M270.

Tabla 6. Programa de perturbación utilizado para la activación y limpieza de la superficie electrocatalítica.

E_i	$E_{\lambda 1}$	$E_{\lambda 2}$	E_f	v
V/ENH	V/ENH	V/ENH	V/ENH	mV/s
0.680	0.000	0.980	0.680	20

E_i = potencial de inicio, E_{λ} = potencial de intercambio, E_f = potencial final y v = velocidad de barrido.

Para el caso del electrodo de Pt 30% / Vulcan[®], se realizó el mismo procedimiento de activación y limpieza del electrodo, sólo que los valores de $E_{\lambda 2}$ y de v en el programa de perturbación (Tabla 6), fueron de 1.58 V/ENH y 50 mV/s, respectivamente.

5.3.4. Estudio de la RRO

Una vez activada la superficie electrocatalítica, se estudió la RRO en ausencia de metanol. Para ello, el primer paso fue medir el potencial de circuito abierto (entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia) en ausencia de oxígeno, es decir, en una atmósfera de N_2 ($E_{CA}^{N_2} = E_i$), utilizando un multímetro digital (Keithley, modelo 191). El $E_{CA}^{N_2}$ fue llevado a un valor de $E_f = 0.000$ V/ENH, a una velocidad de barrido (v) de 5 $mV s^{-1}$, sin rotación del electrodo de trabajo.

Posteriormente, se suministró O_2 (UHP, Infra) a el electrolito y se midió el potencial de circuito abierto, ahora en una atmósfera de oxígeno ($E_{CA}^{O_2} = E_i$), aplicándose el mismo programa de perturbación (E_f y v), también sin rotación del electrodo de trabajo.

El siguiente paso fue volver a burbujear el electrolito con O_2 , pero ahora rotando el electrodo de disco rotatorio a 100 rpm con ayuda de un controlador de velocidad (Radiometer Analytical, modelo CTV101), hasta alcanzar el mismo valor de $E_{CA}^{O_2}$ obtenido sin rotación, aplicándose de nuevo los mismos valores de E_f y v . El mismo procedimiento fue realizado a 200, 400, 600 y 900 rpm, obteniendo finalmente las correspondientes curvas de polarización o voltamperogramas de barrido lineal para la reducción de oxígeno en medio ácido.

Para los estudios de la RRO en presencia de metanol, una vez realizadas las correspondientes curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, se volvió a burbujear la misma solución electrolítica con N_2 para eliminar el O_2 presente. Posteriormente, se trazaron dos voltamperogramas cíclicos a las mismas condiciones mostradas en la Tabla 6, agregándose posteriormente la cantidad necesaria de metanol para obtener una concentración final de 1.0 M; después de esto, se trazaron dos voltamperogramas cíclicos (ahora en presencia de metanol 1.0 M), para posteriormente volver a burbujear O_2 para obtener las correspondientes curvas de polarización a

diferentes velocidades de rotación (ahora en presencia de metanol 1.0 M). Se siguió el mismo procedimiento para una concentración 2.0 M de metanol.

Para los estudios de la *RRO* en ausencia y presencia de metanol con el electrodo de Pt 30% / Vulcan[®], se realizó el mismo procedimiento que con los materiales sintetizados.

5.3.5. Estudio de la *ROH*

Los estudios de la *ROH* se realizaron utilizando un nuevo electrodo, el cual fue activado de acuerdo con el programa de perturbación mostrado en la Tabla 6; después, se burbujeó la solución electrolítica con H₂ (UHP, Infra) hasta que el potencial de circuito abierto en presencia de H₂ ($E_{CA}^{H_2}$) fuera lo más cercano al potencial estándar termodinámico ($E_{H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V / ENH}$); una vez alcanzado éste, el potencial fue llevado a un valor de 0.580 V / ENH a una v de 5 mV s⁻¹, sin rotación del electrodo de trabajo, repitiéndose el mismo procedimiento a las diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm).

Para los estudios de la *ROH* en presencia de monóxido de carbono, después de haber realizado las correspondientes curvas de polarización, se burbujeó la misma solución electrolítica con N₂ y se trazaron dos voltamperogramas cíclicos; después de esto se inyectó una mezcla de H₂/CO 100 ppm (Infra) y se trazaron dos voltamperogramas cíclicos (ahora en presencia de CO); posteriormente se volvió a burbujear el electrolito con la mezcla H₂/CO 100 ppm, hasta alcanzar un nuevo potencial de circuito abierto, ahora en una atmósfera de CO, $E_{CA}^{H_2/CO}$, realizándose las correspondientes curvas de polarización a las diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Para la mezcla H₂/CO 0.5 % (Infra), se utilizó el mismo procedimiento.

Las mismas condiciones fueron empleadas para el electrodo de Pt 30% / Vulcan[®]

5.4. Construcción y evaluación de una monocelda de combustible tipo PEM

5.4.1. Ensamble membrana-electrodo

Una vez realizados los estudios electroquímicos de los materiales sintetizados, la siguiente etapa fue evaluar su desempeño en monoceldas de combustible de hidrógeno y metanol, para lo cual se seleccionaron solamente los materiales con una mayor actividad electrocatalítica hacia la *ROH* y/o la *RRO*. Estos materiales fueron seleccionados en función de sus parámetros cinéticos, potenciales de circuito abierto y densidades de corriente mostradas en sus curvas de polarización respectivas.

Como se mencionó en la Sección 2.4, el ensamble membrana-electrodo es el corazón de una celda de combustible y se encuentra constituido por un difusor (tela de carbón o papel Toray), una tinta que contiene una mezcla del electrocatalizador con Vulcan[®] y Nafion[®] líquido, así como por una membrana polimérica sólida (Nafion[®]).

Existen diferentes métodos para preparar el MEA; en uno de ellos el catalizador es depositado sobre la tela de carbón y posteriormente cada difusor es prensado en cada cara de la membrana de Nafion[®],^{66, 67} en otro método, el catalizador es depositado sobre la membrana de Nafion[®] y posteriormente son prensados los difusores en cada cara,⁶⁸⁻⁷⁰ mostrando mejores resultados este último método debido a una mejor conexión iónica entre la membrana y la capa catalítica;⁷¹ en virtud de esto, se decidió utilizar este último método para la elaboración de los MEAs.

5.4.1.1. Activación de la membrana

Se utilizó una membrana de Nafion[®]-117 (Dupont), con un grosor de 175 μm . Esta fue activada mediante tratamientos térmicos con disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, de acuerdo con lo informado en la literatura.⁶⁶⁻⁷²

5.4.1.2. Preparación y depósito de la tinta electrocatalítica

Las cargas empleadas para las PEMFCs, es decir, para las celdas que trabajan con hidrógeno como combustible, fueron las siguientes.^{67, 68, 73, 74}

- a) 0.5 mg de electrocatalizador / cm² en el ánodo.
- b) 1 mg de electrocatalizador / cm² en el cátodo.

Para el caso de las DMFCs, aquellas que utilizan metanol como combustible, las cargas de catalizador son mucho mayores, principalmente en el ánodo, debido a que el proceso de oxidación de metanol es más complejo en comparación con la oxidación de hidrógeno:

- c) 4 mg de electrocatalizador / cm² en el ánodo.
- d) 2 mg de electrocatalizador / cm² en el cátodo.

Existen diferentes métodos para depositar la carga electrocatalítica sobre la superficie de la membrana polimérica de Nafion[®], la cual es colocada sobre papel filtro húmedo caliente para evitar que el alcohol isopropílico presente en la tinta dañe la membrana de Nafion[®], ya que ésta es soluble en dicho compuesto. El inconveniente de este método es que no se logran depósitos uniformes.^{66, 75, 76}

Una variación a este método, es el método de "spray" (Figura 5.3), en el cual se utiliza un aerógrafo para depositar la tinta electrocatalítica sobre la membrana de Nafion[®], obteniéndose un depósito más uniforme, además de un mayor control en el espesor de la capa catalítica depositada.

Con base en estos antecedentes, se utilizó el método de "spray" para los depósitos de la tinta de los materiales electrocatalíticos, preparada de la manera descrita en la sección 5.3.1, considerando ahora un área geométrica de los canales de los platos colectores de corriente de 17.64 cm² (Sección 5.4.2.1).

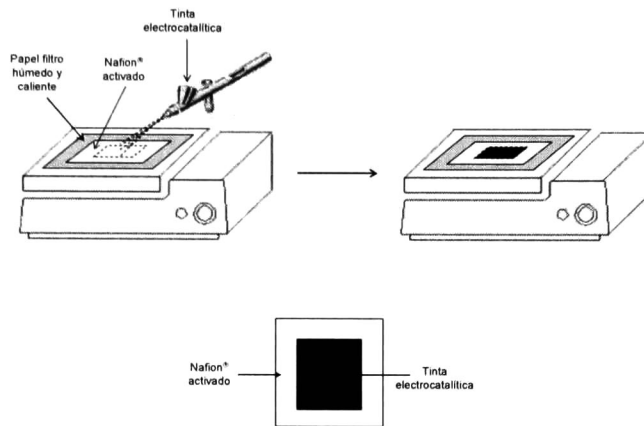


Figura 5.3. Depósito de la tinta electrocatalítica mediante el uso de un aerógrafo.

5.4.1.3. Prensado de los difusores

Como difusor se utilizó tela de carbón teflonizada, ya que muestra un mejor desempeño que el papel carbón.⁷⁷ Los difusores fueron prensados en caliente sobre la capa electrocatalítica depositada en la membrana de Nafion®.^{66, 73, 78} En la Figura 5.4 se muestra un esquema del ensamble membrana-electrodo ya terminado.

Para el caso de las PEMFCs, se prepararon cuatro diferentes tipos de MEAs (Tabla 7):

1. *Pt / Pt* (ánodo/cátodo), para un MEA en el cual se tiene Pt 30%/Vulcan® tanto en el ánodo,⁷⁹ como en el cátodo;⁸⁰ éste fue el ensamble de control.
2. *Pt / Electrocatizador*, ensambles en los cuales los materiales sintetizados en este trabajo fueron probados como cátodos.
3. *Electrocatalizador / Pt*, ensambles con los materiales probados como ánodos.
4. *Electrocatalizador / Electrocatizador*, ensamble con los materiales con los desempeños más altos como ánodo y cátodo, respectivamente, observados en las PEMFCs.

Para las DMFCs, se prepararon dos tipos de MEAs (Tabla 8):

1. *PtRu / Pt*, ensamble constituido por PtRu 30%/Vulcan[®] (relación atómica 1:1⁸¹) en el ánodo, y Pt 30%/Vulcan[®] como cátodo, el cual sirvió como control.
2. *PtRu / Electrocatalizador*, ensamble con el material con más alto desempeño como cátodo en una PEMFC.

Se empleó PtRu como catalizador en el ánodo, debido a su mayor actividad hacia la oxidación de metanol, en comparación con el platino (Sección 6.2.1.1).

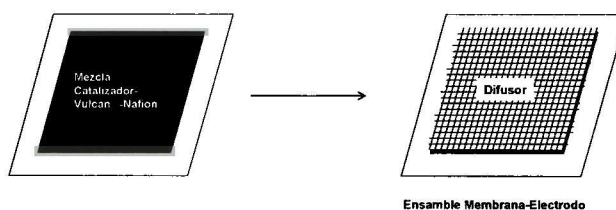


Figura 5.4. Ensamble membrana-electrodo obtenido después del prensado de los difusores.

Tabla 7. Electrocatalizadores empleados como ánodos y cátodos en las pruebas en PEMFCs.

# Ensamble	Ánodo	Cátodo
1	Pt 30% / Vulcan [®]	Pt 30% / Vulcan [®]
2	Pt 30% / Vulcan [®]	Os _x (CO) _n -1,2-DCB-E
3	Pt 30% / Vulcan [®]	Os _x (CO) _n -o-Xileno-P
4	Pt 30% / Vulcan [®]	Ru _y (CO) _n -o-Xileno-P
5	Pt 30% / Vulcan [®]	Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P
6	Pt 30% / Vulcan [®]	Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-E
7	Pt 30% / Vulcan [®]	Os _x Ru _y (CO) _n -o-Xileno-E
8	Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P	Pt 30% / Vulcan [®]
9	Os _x Ru _y (CO) _n -o-Xileno-P	Pt 30% / Vulcan [®]
10	Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P	Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P

Tabla 8. Electrocatalizadores empleados como ánodos y cátodos en las pruebas en DMFCs.

# Ensamble	Ánodo	Cátodo
1	Pt Ru 30% / Vulcan [®]	Pt 30% / Vulcan [®]
2	PtRu 30% / Vulcan [®]	Os _x Ru _y (CO) _{n-1,2} -DCB-P

5.4.2. Platos colectores de corriente y canales de flujo

5.4.2.1. PEMFC

Las principales funciones de los platos colectores de corriente y canales de flujo son la de suministrar los gases hacia el ensamble membrana-electrodo y la de actuar como un conductor de electrones. Estos platos deben cumplir con ciertos requerimientos:⁸²

1. Buena conductividad eléctrica ($\geq 10 \text{ S cm}^{-1}$)
2. Buena conductividad térmica ($\geq 20 \text{ W cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
3. Permeabilidad a los gases ($< 10^{-7} \text{ mbar}\cdot\text{dm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
4. Resistencia a la corrosión en un medio ácido, con oxígeno, calor y humedad
5. Bajo peso y volumen (densidad)
6. Materiales baratos y de fácil procesamiento

En la Tabla 9 se muestran algunas propiedades de los materiales más utilizados como platos en celdas de combustible tipo PEM. Debido a las propiedades mostradas por el aluminio, como son: buena conductividad térmica y eléctrica, bajo costo y peso, buena resistencia a la corrosión, etc., se decidió trabajar con este material para la elaboración de los platos en el ánodo y cátodo de la PEMFC.

Una vez seleccionado el material para fabricar los platos colectores de corriente, el siguiente paso fue escoger el diseño de los canales de flujo, los cuales permiten la distribución de los gases (H_2 y O_2) hacia el ensamble membrana-electrodo.

En celdas de combustible tipo PEM, el diseño de los canales de flujo (Figura 5.5) está basado en diferentes conceptos, los cuales varían desde canales paralelos simples a canales más complejos como el serpentin e interdigital.

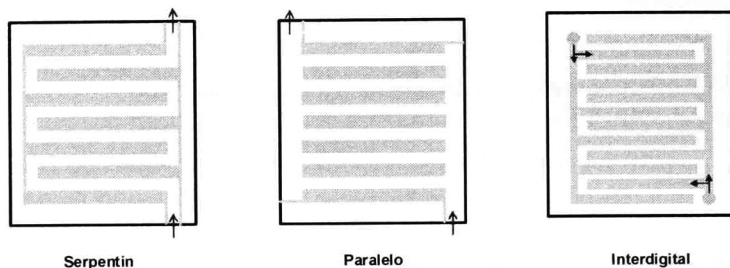


Figura 5.5. Diagrama de canales de flujo de serpentin, paralelo e interdigital, en los platos colectores de corriente.

En el diseño de serpentin, el flujo de los gases va de derecha a izquierda y viceversa, desde un borde de la celda hasta el otro borde, en un pequeño número de canales agrupados, lo que crea un camino largo para el flujo de los reactivos. Un diseño con canales en paralelo presenta una distribución de los gases uniforme, sin embargo, esto sólo bajo ciertas condiciones, ya que cualquier acumulación de agua en un canal, provoca un bloqueo total de los demás canales.¹

Un arreglo alternativo es el campo de flujo interdigital,⁸² en cuyo diseño los canales tienen forma de dedos inter-unidos con terminales selladas. Este diseño mejora el desempeño de las celdas de combustible de hidrógeno y metanol, debido a que, al no estar comunicados todos los canales, se presenta un mecanismo convectivo a través de la capa catalítica, en lugar de una difusión predominante. De manera adicional, el flujo del gas ayuda a remover una gran cantidad de agua que pueda estar estancada en la capa electrocatalítica, disminuyendo los problemas de inundación de la celda.

Debido a las propiedades presentadas por este último diseño (interdigital), se decidió utilizarlo para la elaboración de los canales de flujo en los platos colectores de corriente, cuya área geométrica fue de 17.64 cm^2 .

Tabla 9. Propiedades de algunos materiales utilizados para la elaboración de los platos colectores de corriente y canales de flujo para celdas de combustible tipo PEM.⁸²

Material	Grafito	Compuestos (Grafito o polvo de carbón / Resina Polimérica)	Titanio	Aluminio	Acero inoxidable
Conductividad eléctrica	Buena	$\approx 300 \text{ S cm}^{-1}$	Buena	Buena	Baja
Conductividad térmica			$39.4 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$56.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\approx 16 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Permeabilidad de los gases			Impermeabilidad al H_2		Baja
Resistencia a la corrosión	Buena	Mejor que el grafito	Excelente	Excelente	Buena
Densidad	$< 2 \text{ g cm}^{-3}$	Ligeros	$< 4.54 \text{ g cm}^{-3}$ $45\% < \text{acero}$	2.70 g cm^{-3} $50\% < \text{titanio}$	$< 7.85 \text{ g cm}^{-3}$
Costo / Maleabilidad	Alto costo por su manufactura	Bajo costo y fácil manufactura	Muy maleable, pero caro	Fácil de ser manufacturado y menos caro que el titanio	Bajo costo y buenas propiedades mecánicas

En la Figura 5.6 se muestra un esquema de la celda de combustible de hidrógeno ensamblada, con todas las partes anteriormente mencionadas: ensamble membrana-electrodo y los platos colectores de corriente y canales de flujo.

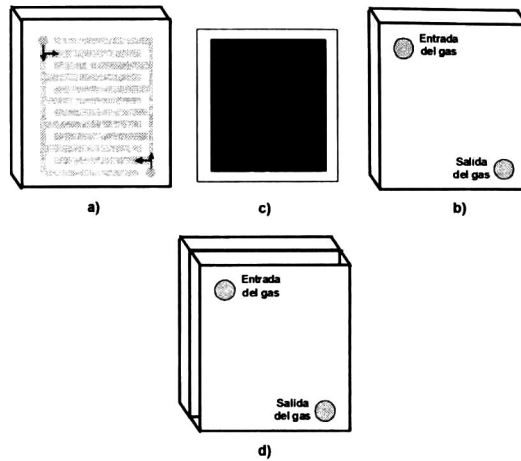


Figura 5.6. Representación del ensamblado final de una celda de combustible tipo PEM, en donde: a) es la parte interior (ánodo); b) la parte exterior (cátodo) de los platos colectores de corriente y canales de flujo; c) el ensamble membrana electrodo; y d) la celda de combustible ya ensamblada.

5.4.2.2. DMFC

El diseño de los platos colectores de corriente de la DMFC, se basó en el de *DMFCs pasivas*,⁸³ es decir, aquellas en las que no se tienen bombas u otros dispositivos externos para el suministro del combustible (metanol). Este tipo de DMFCs pasivas cuenta con un diseño más simple que las convencionales *DMFCs activas*.⁸⁴

En la Figura 5.7 se muestra un primer diseño de DMFC pasiva utilizado. Como cátodo se empleó el mismo plato colector de corriente utilizado en la PEMFC (Figura 5.7b); por otra parte, el diseño del plato colector de corriente para el ánodo de la DMFC pasiva es diferente al de una PEMFC, debido a que ahora el combustible es un líquido. Como se puede observar en la Figura 5.7a, se cuenta con un reservorio para el metanol, hecho de Nylamide®, y para el transporte de electrones (plato colector) se empleó una placa de acero inoxidable con perforaciones circulares (Figura 5.7b). En la Figura 5.7d se muestra el ensamblado final de la DMFC, en donde el MEA va entre la placa de acero (Figura 5.7b) y el plato de aluminio (Figura 5.7c).

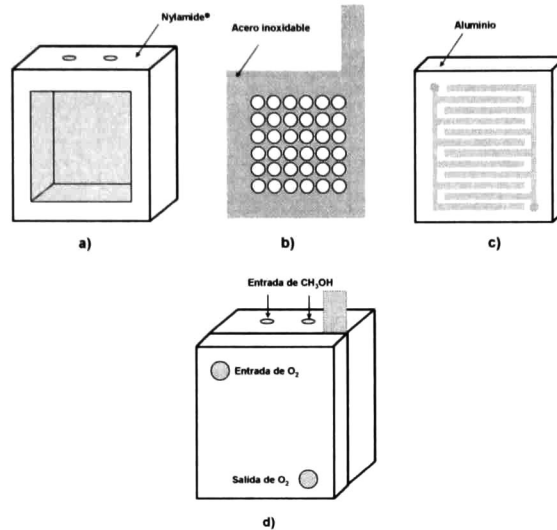


Figura 5.7. Primer diseño de la DMFC-pasiva: a) Compartimiento para el suministro de metanol (Nylamide[®]); b) plato colector de corriente del ánodo (acero inoxidable); c) plato colector de corriente para el cátodo (aluminio); y d) ensamblado final de la DMFC.

Se decidió emplear un segundo diseño de celda (Figura 5.8), con el fin de comparar el desempeño del primero. En éste se sustituyó el plato colector de corriente de aluminio por una placa de Nylamide[®] (Figura 5.8c) con la misma geometría y canales de flujo que el plato de aluminio (para O₂), utilizando ahora como colector de corriente una placa de acero inoxidable similar a la empleada en el ánodo (Figura 5.8b).

Aprovechando este diseño, se utilizó también una placa de Nylamide[®] con una abertura en el centro (Figura 5.8d), con la finalidad de realizar pruebas de descarga de la DMFC utilizando también aire, y comparar así el desempeño de la DMFC con ambos agentes oxidantes.

La Figura 5.9 muestra el ensamblado final de estos dos tipos de DMFC.

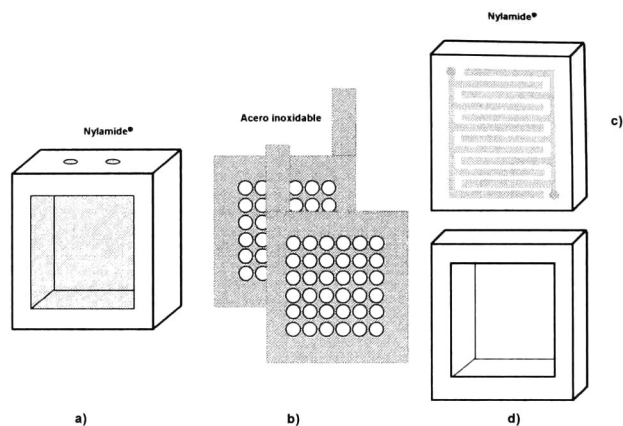


Figura 5.8. Segundo diseño de la DMFC-pasiva: a) Compartimiento para el suministro de metanol; b) platos colectores de corriente para el ánodo y cátodo; c) placa de Nylamide® con canales para el suministro de oxígeno; y d) placa de Nylamide® con una abertura en el centro para la entrada de aire.

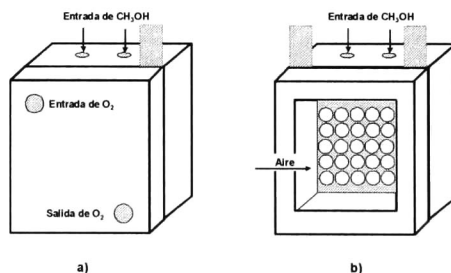


Figura 5.9 Ensamblado del segundo diseño de la DMFC-pasiva: a) Con oxígeno como agente oxidante y b) con aire como agente oxidante.

Como se indicará en la sección de Resultados y Discusión (6.4.2), el desempeño de este último diseño (Figura 5.9) es menor al primero (Figura 5.7), por lo que se decidió realizar una última modificación, la cual consistió en cambiar el diseño de los colectores de corriente (placas de acero, Figura 5.10a), haciendo pequeñas aberturas de forma rectangular sobre estos, con el fin de lograr una mayor área de contacto entre el metanol y el oxígeno con el MEA. En la Figura 5.10b se muestra el ensamblado final de

la DMFC para una atmósfera de aire, en la cual se aprecia el nuevo colector de corriente; las pruebas de descarga también fueron realizadas con ambos oxidantes, O_2 y aire.

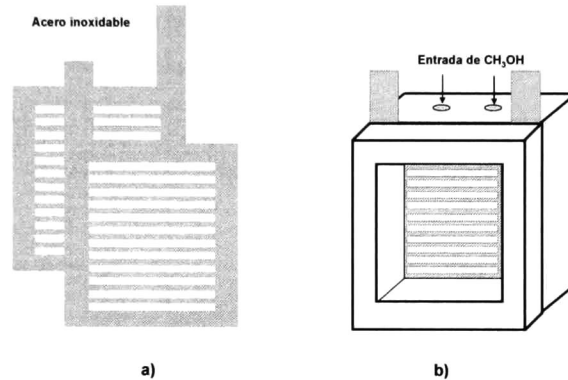


Figura 5.10. Tercer diseño de la DMFC-pasiva: a) Nuevo diseño del colector de corriente y b) ensamblado final para una atmósfera de aire.

5.4.3. Curvas de descarga

Para realizar las curvas de descarga de las PEMFCs y DMFCs, se utilizó un sistema de descarga “*Fuel Cell Tester*” desarrollado en el CINVESTAV, Unidad Querétaro, con el control y caracterización de la celda de combustible dividido en tres partes. En la Figura 5.11 se muestran los diferentes bloques y el modo de interacción entre ellos.

El sistema de control está integrado por una computadora personal y por el software Labview, 7.1, en el cual se registra y procesa toda la información obtenida por el operador. Los datos registrados permiten realizar el análisis del comportamiento de la celda de combustible: determinación de la curva de descarga, potencia, etc. El mecanismo electrónico está basado en una tarjeta de adquisición de datos (*National Instruments*).

Las pruebas de descarga fueron realizadas a temperatura ambiente; para un control del flujo y humedad de los gases suministrados en la celda de combustible, se utilizó una trampa con agua desionizada. Para el caso de la celda de hidrógeno, las pruebas fueron realizadas a diferentes razones de flujo de oxígeno/hidrógeno, con el fin de encontrar las condiciones óptimas de operación de la celda de combustible. Para el caso de la DMFC pasiva, se utilizaron diferentes concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M, con el fin de observar el comportamiento de la celda con distintas cantidades de este compuesto.

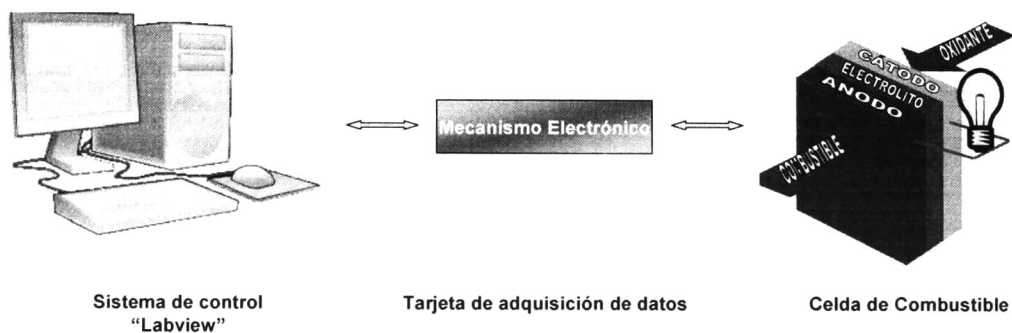


Figura 5.11. Componentes del sistema de descarga de celdas de combustible, "Fuel Cell Tester", desarrollado en el CINVESTAV, Unidad Querétaro.

R E S U L T A D O S
Y
D I S C U S I Ó N

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron dos tipos de productos a partir de las síntesis realizadas, uno soluble en el medio de reacción, recuperado de la evaporación del mismo (E), y el otro insoluble, recuperado de las paredes del matraz (P); la excepción fueron las síntesis de los materiales bimetalicos en *n*-nonano y de todos los catalizadores monometálicos de rutenio, en las cuales sólo se obtuvo el último tipo de producto (P). Se recuperaron en total 14 productos, cuyas características se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Materiales bimetalicos y monometálicos recuperados de las paredes del matraz (P) y del medio de reacción (E), sintetizados en los diferentes disolventes orgánicos.

Producto		Insolubles (P)	Solubles (E)
Bimetálicos	1,2-DCB	x	x
	<i>n</i> -Nonano	x	
	<i>o</i> -Xileno	x	x
Monometálicos de Os	1,2-DCB	x	x
	<i>n</i> -Nonano	x	x
	<i>o</i> -Xileno	x	x
Monometálicos de Ru	1,2-DCB	x	
	<i>n</i> -Nonano	x	
	<i>o</i> -Xileno	x	

6.1. Caracterización estructural y morfológica

6.1.1. FT-IR

En la Figura 6.1 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los compuestos bimetalicos insolubles (P) y

solubles (E) en el medio de reacción, sintetizados en los diferentes disolventes orgánicos.

Como se puede apreciar, los materiales precursores muestran algunas bandas en la región de $1950\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$, asociadas a los diferentes modos vibracionales de los grupos carbonilo terminales (CO_T), así como bandas en la región de $350\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, asociadas a los modos de vibración de estiramiento M-C y de deformación de los grupos carbonilo, $\delta_{\text{M-CO}}$.⁸⁵

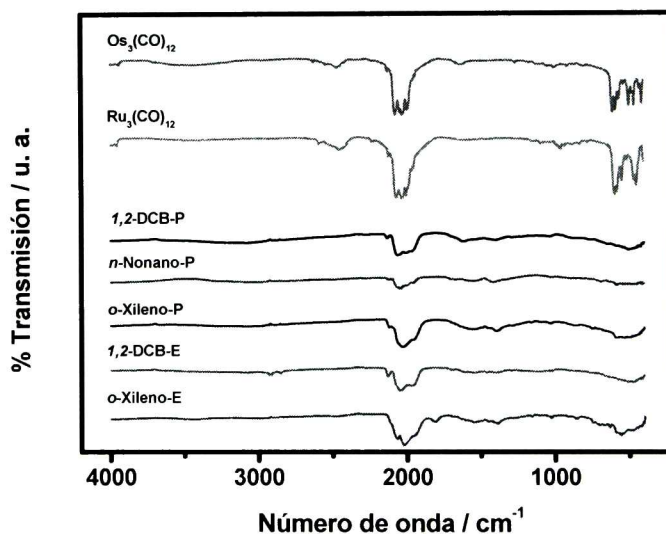


Figura 6.1. Espectros en el infrarrojo de los materiales precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

Un comportamiento similar fue observado para los materiales bimetalicos y monometalicos de osmio (Figura 6.2) y rutenio (Figura 6.3), respectivamente; es decir, se observan bandas en aproximadamente 2000 cm^{-1} y 500 cm^{-1} , asociadas a la presencia de grupos carbonilo terminales y a modos vibracionales M-C,

respectivamente; este comportamiento es interesante desde el punto de vista estructural, ya que contrasta con lo observado para electrocatalizadores a base de osmio (sintetizados en *n*-octano⁸⁶) y de rutenio (sintetizados vía seca³⁸) informados en la literatura, los cuales sufren una descarbonilación total después del tratamiento térmico al cual fueron sometidos los precursores respectivos.

Por otra parte, el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-E}$, así como los monometálicos de osmio sintetizados en *o*-xileno, presentaron bandas de intensidad baja-media en la región de modos vibracionales C-H y C-C de bencenos sustituidos,⁸⁷ $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y 1450 cm^{-1} respectivamente; considerando la fuerte afinidad de los anillos aromáticos hacia los cúmulos de osmio y rutenio,^{88, 89} esto podría ser indicativo de una posible coordinación π de moléculas aromáticas provenientes del disolvente hacia los centros metálicos de los materiales sintetizados.

Otra característica importante de estos espectros, es que el material bimetalico sintetizado en *o*-xileno-E mostró una banda en aproximadamente 1816 cm^{-1} , la cual se atribuye a la presencia de grupos (o grupo) carbonilo puente, los cuales normalmente se observan a frecuencias más bajas que sus contrapartes terminales.⁹⁰ La presencia de ligantes CO puente en este material puede ser entendida en términos de las reacciones de condensación/re-arreglo que los cúmulos del tipo $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ sufren normalmente bajo condiciones de pirólisis.⁸⁸⁻⁹⁰

Con base en estos resultados, los materiales bimetalicos y monometálicos de osmio y rutenio, respectivamente, pueden ser representados con las siguientes fórmulas moleculares generales: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ y $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

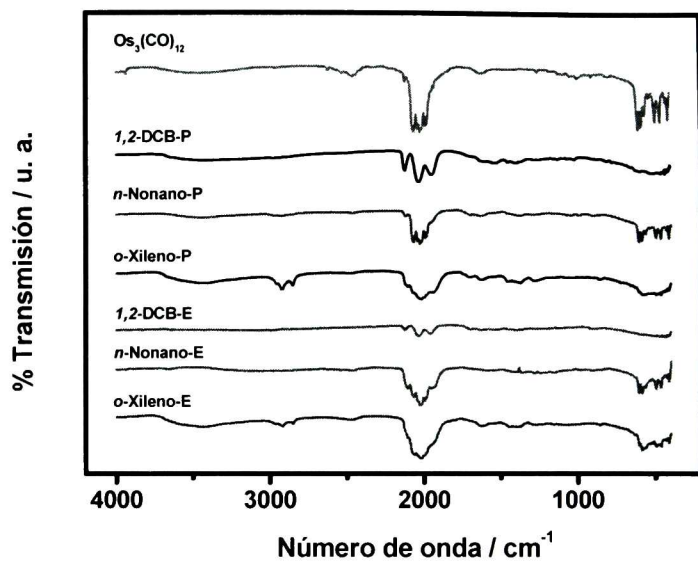


Figura 6.2. Espectros en el infrarrojo del material precursor Os₃(CO)₁₂, así como de los materiales monometálicos de osmio Os_x(CO)_n, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

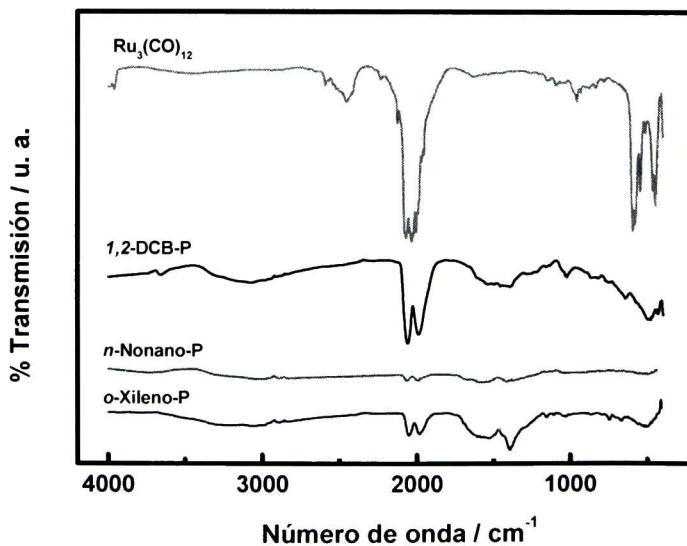


Figura 6.3. Espectros en el infrarrojo del material precursor Ru₃(CO)₁₂, así como de los materiales monometálicos de rutenio Ru_y(CO)_n, insolubles (P) en el medio de reacción.

6.1.2. Difracción de rayos X

En la Figura 6.4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de los compuestos precursores, así como de los materiales bimetalicos sintetizados en los tres disolventes organicos.

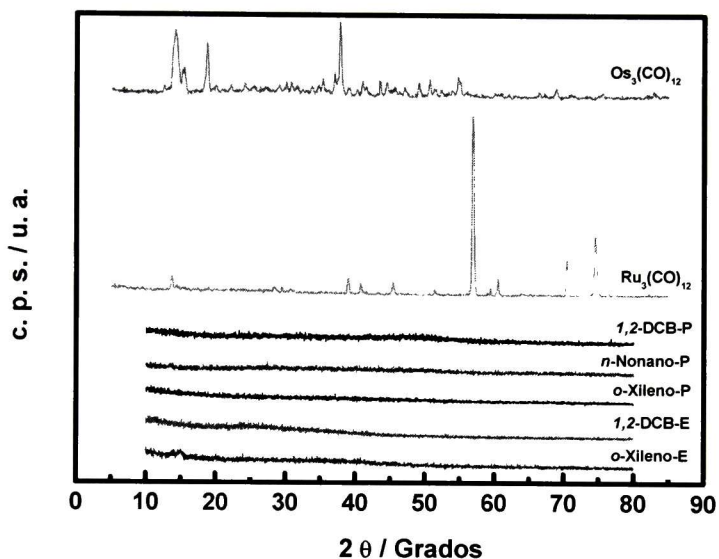


Figura 6.4. Difractogramas de los materiales precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

Debido a la alta cristalinidad de los materiales precursores, es posible observar picos cristalográficos en sus respectivos difractogramas. Por otra parte, cuando estos precursores son tratados térmicamente, es posible obtener sus correspondientes formas metálicas, Os^0 y Ru^0 , y, dependiendo de la atmósfera de síntesis, principalmente una atmósfera oxidante, es factible obtener también la formación de algún óxido metálico;⁹¹ sin embargo, en los difractogramas de los materiales bimetalicos sintetizados en este trabajo no se observan los picos anteriores, solamente se aprecian

señales muy anchas, las cuales se atribuyen a un tamaño de partícula muy pequeño, del orden nanométrico, y probablemente a un grado bajo de cristalinidad (materiales amorfos).

Por otra parte, en las Figuras 6.5 y 6.6 se muestran los difractogramas de los materiales monometálicos de osmio y rutenio, respectivamente, y de los precursores correspondientes. Como se puede apreciar, existe un comportamiento similar al mostrado por los materiales bimetálicos, es decir, no se observan picos cristalográficos que puedan estar relacionados con la obtención de sus formas metálicas, o de algún óxido metálico. Los picos que se logran apreciar son también muy anchos, atribuyéndose esto a un tamaño de partícula pequeño y probablemente a una baja cristalinidad. Debido a la forma de las señales obtenidas, es difícil evaluar su ancho medio, para poder utilizar la ecuación de Scherrer, que permitiría determinar el tamaño de las partículas de los materiales sintetizados.

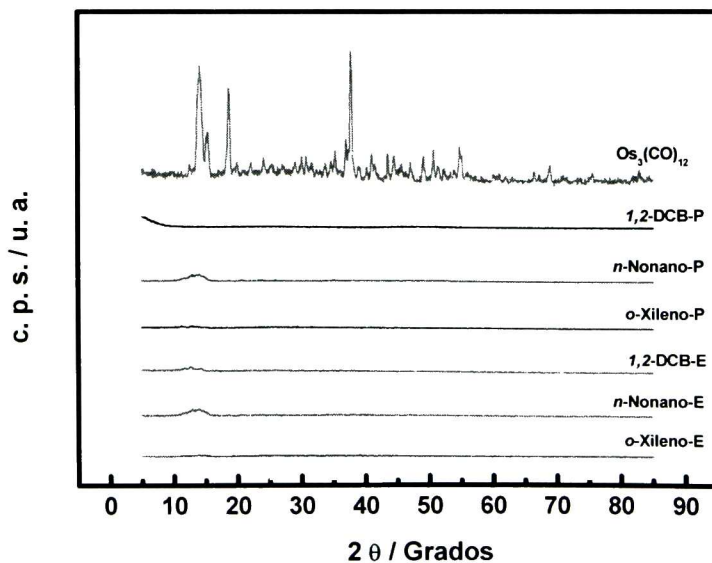


Figura 6.5. Difractogramas del material precursor $Os_3(CO)_{12}$, así como de los materiales monometálicos de osmio $Os_x(CO)_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

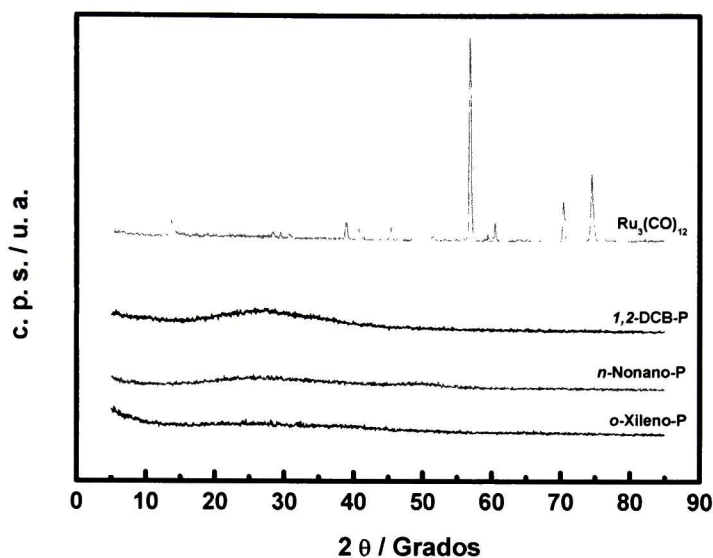


Figura 6.6. Difractogramas del material precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como de los materiales monometálicos de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) en el medio de reacción.

6.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

En la Tabla 11 se muestran los porcentajes en peso de los materiales bimetalicos, obtenidos por EDS. Como se puede apreciar, todos ellos están constituidos por carbono y oxígeno (en relaciones %peso/%peso similares), además de los dos metales de transición, lo que confirma la presencia de grupos carbonilo en su estructura; adicionalmente, el material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-E muestra la presencia de cloro en su composición química, lo cual, aunado a los resultados obtenidos en los estudios de espectroscopia infrarroja (Figura 6.1), sugiere que moléculas del disolvente podrían estar coordinadas a la estructura de este material. Otra característica importante que se puede observar es que las relaciones osmio/rutenio son relativamente cercanas entre sí para los materiales recuperados de las paredes del matraz, mientras que los materiales recuperados del medio de reacción muestran mayores porcentajes en peso de osmio.

Las relaciones carbono/oxígeno, como se mencionó anteriormente, son similares en la mayoría de los casos, sin embargo, cuando los porcentajes de carbono son considerablemente mayores, p. ej. en el caso de 1,2-DCB-E, la diferencia puede atribuirse a la presencia de moléculas de disolvente en el material.

Tabla 11. Porcentajes en peso de los materiales bimetálicos-(P y E), determinados por EDS.

% Peso						
Elemento	$Os_xRu_y(CO)_n$ Insoluble en el medio de reacción (P)			$Os_xRu_y(CO)_n$ Soluble en el medio de reacción (E)		
	1,2-DCB	n-Nonano	o-Xileno	1,2-DCB	n-Nonano	o-Xileno
C	14.53	16.78	20.25	39.96	-	27
O	12.21	19.07	17.52	14.36		16.44
Os	43.39	27.95	25.62	33.23		46.68
Ru	29.9	36.21	36.62	3.22		9.89
Cl				12.24		

Por otra parte, los materiales monometálicos de osmio (Tabla 12) sintetizados en 1,2-DCB-(P y E), también muestran la presencia de cloro en su composición química, por lo que posiblemente, al igual que en el material $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-E, las moléculas de disolvente podrían estar coordinadas a su estructura; por su parte, los materiales monometálicos de rutenio (Tabla 13), no muestran la presencia de cloro en su composición química.

Tabla 12. Porcentajes en peso de los materiales monometálicos de osmio-(P y E), determinados por EDS.

% Peso						
Elemento	$Os_x(CO)_n$ Insoluble en el medio de reacción (P)			$Os_x(CO)_n$ Soluble en el medio de reacción (E)		
	1,2-DCB	n-Nonano	o-Xileno	1,2-DCB	n-Nonano	o-Xileno
C	16.13	28.42	21.94	49.72	27.16	37.06
O	12.78	18.91	14.57	20.69	22.7	26.56
Os	66.47	52.67	63.49	17.24	50.14	36.38
Cl	4.62			12.35		

Tabla 13. Porcentajes en peso de los materiales monometálicos de rutenio-P, determinados por EDS.

% Peso			
Ru _y (CO) _n			
Insoluble en el medio de reacción			
Elemento	1,2-DCB	n-Nonano	o-Xileno
C	15.59	17.97	41.8
O	19.46	18.71	20.6
Ru	64.95	63.32	37.6

Las composiciones observadas para los materiales monometálicos concuerdan con lo observado para sus respectivas formas bimetalicas, es decir, el material Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-E, en donde el porcentaje en peso de osmio es mayor que el de rutenio, se observa la presencia de cloro en su composición química, al igual que en Os_x(CO)_n-1,2-DCB-(P y E); por su parte, el material Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, en donde la relación osmio/rutenio es similar, no muestra la presencia de cloro en su composición química, al igual que los materiales monometálicos de rutenio. Por lo tanto, la posible coordinación de moléculas de 1,2-diclorobenceno está más asociada a la presencia de los centros metálicos de osmio. Es interesante notar que un comportamiento similar se observa para los materiales Os_x(CO)_n sintetizados en o-xileno (Figura 6.2).

En las Figuras 6.7 y 6.8 se muestran las micrografías SEM obtenidas para los reactivos precursores y los materiales bimetalicos, respectivamente. Como se puede observar, a diferencia de los reactivos precursores, los materiales bimetalicos presentaron una morfología altamente porosa, tipo *esponja*, a excepción del material Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-E, el cual mostró una morfología porosa tipo *hojuelas*.

Por otra parte, en las Figuras 6.9 y 6.10 se muestran las micrografías de los materiales monometálicos de osmio y rutenio, respectivamente. Se puede observar una morfología altamente porosa para ambos tipos de materiales, sin embargo, los monometálicos de osmio (P y E) mostraron una morfología tipo *hojuelas*, mientras que los monometálicos de rutenio una morfología tipo *esponja*.

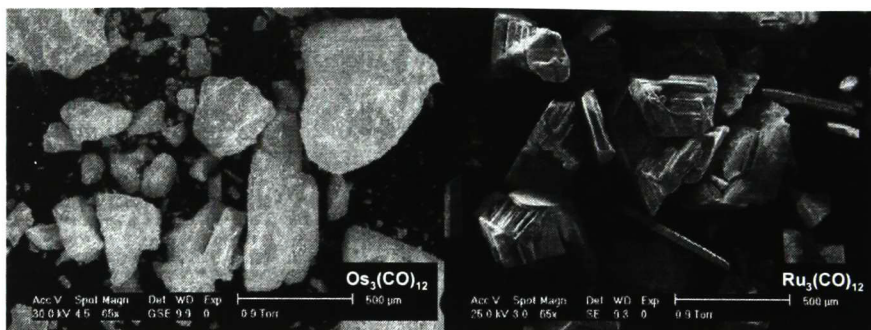


Figura 6.7. Micrografías SEM de los precursores $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

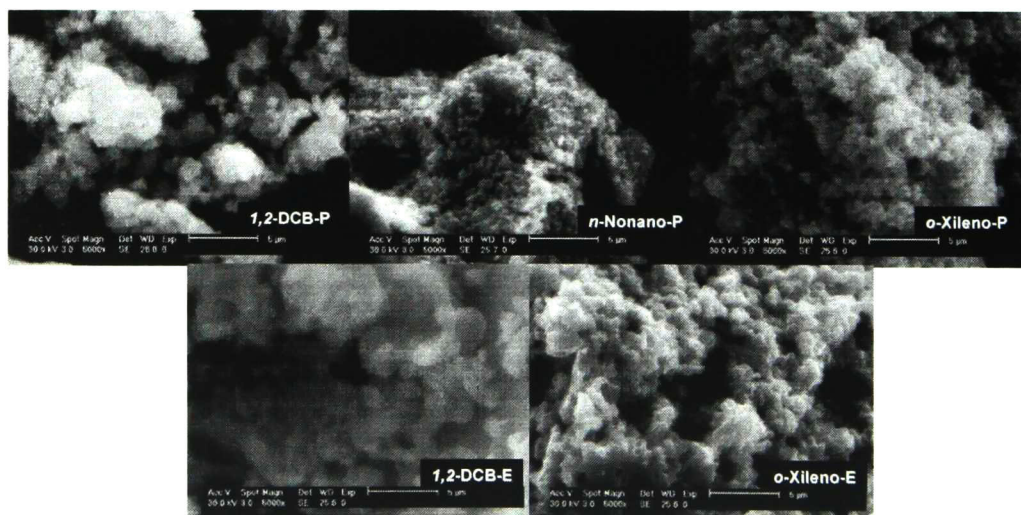


Figura 6.8. Micrografías SEM de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

Estos resultados concuerdan con la composición química de los materiales por EDS, es decir, los bimetalicos con un mayor porcentaje en peso de rutenio (insolubles en el medio de reacción) mostraron una morfología porosa tipo esponja, al igual que los monometalicos de rutenio; por su parte, los materiales bimetalicos con un mayor

porcentaje en peso de osmio (solubles en el medio reacción), mostraron una morfología porosa tipo hojuelas, al igual que los monometálicos de osmio (a excepción del material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -*o*-xileno-E, con una morfología tipo esponja). Esta alta porosidad es una propiedad importante para la aplicación de estos materiales como catalizadores en una celda de combustible tipo PEM, ya que se tendría una mayor área superficial, y por tanto, en principio se requeriría una menor carga de catalizador (mg cm^{-2}), con la consecuente disminución de costos.

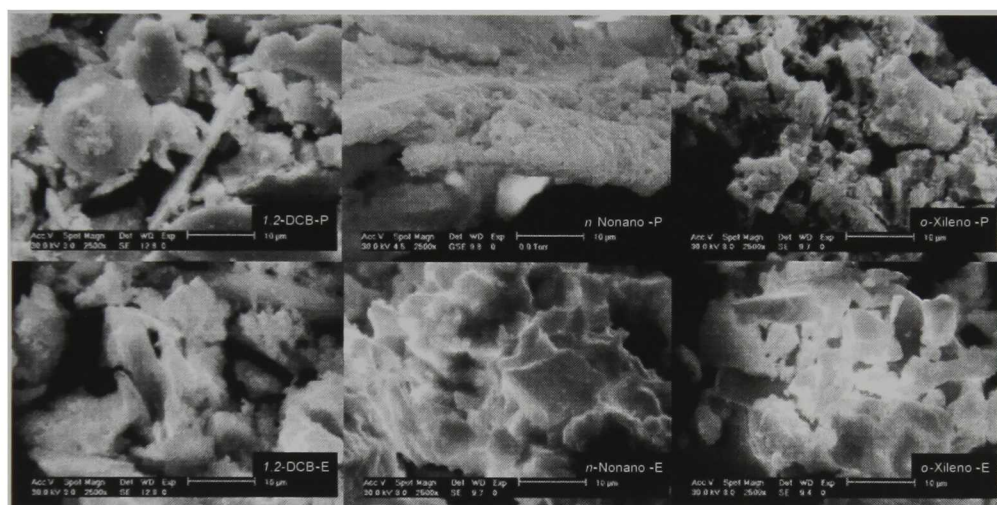


Figura 6.9. Micrografías SEM los materiales monometálicos $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, insolubles (P) y solubles (E) en el medio de reacción.

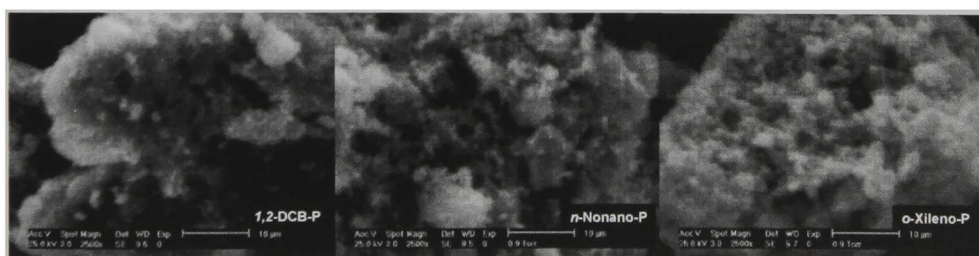


Figura 6.10. Micrografías SEM de los materiales monometálicos $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, insolubles (P) en el medio de reacción.

6.1.4. Conclusiones particulares

Con base en estos resultados de caracterización estructural y morfológica, se pueden plantear las siguientes conclusiones particulares:

1. Se sintetizaron materiales bimetálicos y monometálicos de osmio y rutenio, mediante procesos de termólisis en tres disolventes orgánicos: dos aromáticos (1,2-diclorobenceno y *o*-xileno) y uno alifático (*n*-nonano).
2. Se recuperaron dos tipos de materiales, uno insoluble y otro soluble en el medio de reacción, a excepción del material bimetálico sintetizado en *n*-nonano y todos los monometálicos de rutenio, los cuales fueron productos únicos (insolubles) de sus síntesis respectivas.
3. Debido a la presencia de grupos carbonilo terminales en todos los materiales sintetizados, estos pueden ser representados como: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales bimetálicos), $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ y $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales monometálicos); el material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -*o*-xileno-E puede estar constituido además por grupos carbonilo puente ($\text{CO}\mu$).
4. Debido a la alta afinidad que existe entre compuestos aromáticos y núcleos metálicos de osmio y rutenio, y con base en los resultados obtenidos por EDS y FT-IR, moléculas de disolvente podrían estar coordinadas en la estructura de los materiales $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -(E) y $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ -(E y P) sintetizados en 1,2-diclorobenceno, así como en los materiales $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ -(E y P) obtenidos en *o*-xileno.
5. Los materiales bimetálicos recuperados del medio de reacción (solubles), mostraron un mayor porcentaje en peso de Os que de Ru, mientras que los materiales recuperados de las paredes del matraz (insolubles) mostraron porcentajes en peso de Os y Ru más cercanos entre sí.

6. Los resultados obtenidos por difracción de rayos X sugieren un tamaño de partícula pequeño (de orden nanométrico) y probablemente un grado bajo de cristalinidad para los nuevos materiales; no se detectó por esta técnica la presencia de osmio y/o rutenio metálico, o de alguno de sus óxidos.

7. Los materiales bimetálicos y los monometálicos de rutenio, mostraron una morfología altamente porosa, propiedad importante para su aplicación como electrocatalizadores en una celda de combustible, dada en función de una mayor área superficial.

6.2. Caracterización electroquímica

6.2.1. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

6.2.1.1. Activación

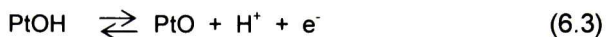
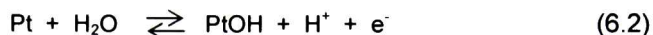
En la Figura 6.11a se muestra el voltamperograma cíclico del Pt 30%/Vulcan[®] en H₂SO₄ 0.5 M, en donde se pueden apreciar cuatro zonas características:⁹²

- (1) La región más negativa (parte izquierda del voltamperograma cíclico) corresponde al proceso de adsorción y desorción de hidrógeno:



Para el cual se han propuesto dos teorías: la primera, por Clavilier y colaboradores, quienes asumen que los picos i e ii (y los picos homólogos i' e ii') están relacionados al hidrógeno adsorbido sobre dos planos de orientación preferenciales diferentes: (110) para los picos i e i', y (100) para los picos ii e ii'; la segunda teoría, por Bewick y colaboradores, postula la existencia de dos tipos de átomos de hidrógeno vecinos con diferentes energías de enlace: los átomos de hidrógeno “adsorbidos débilmente” para los picos i e i', y los átomos de hidrógeno “adsorbidos fuertemente” para los picos ii e ii'.

- (2) Región de la doble capa, en donde no ocurre ningún proceso faradaico, es decir, de transferencia de carga.
- (3) La región más positiva (parte derecha del voltamperograma cíclico) está asociada con la formación de una monocapa de óxido sobre la superficie del platino en medio ácido, de acuerdo con el siguiente proceso:⁹³



(4) La última región está asociada a la reducción de la monocapa de óxido formado sobre la superficie del platino.

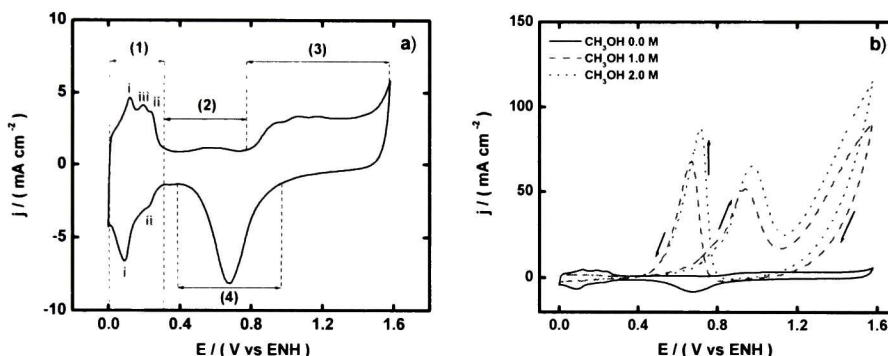


Figura 6.11. Voltamperogramas cíclicos de: a) Pt 30%/Vulcan[®] en ausencia de metanol y b) Pt 30%/Vulcan[®] en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$

En la Figura 6.11b se muestran los voltamperogramas cíclicos del Pt 30%/Vulcan[®] en presencia y ausencia de metanol. Se pueden apreciar dos picos muy pronunciados en la región de corrientes positivas, los cuales no son observados cuando las pruebas son realizadas en ausencia de metanol. Estos picos están asociados al proceso de oxidación del metanol en medio acuoso:



Cuyo esquema de reacción más probable es el mostrado en la Figura 6.12 (pasos *i* a *viii*). Estudios espectroscópicos sobre Pt policristalino han mostrado que el metanol es electro-adsorbido en un proceso complejo análogo a la des-hidrogenación, en donde ocurren eliminaciones secuenciales de protones y electrones (pasos *i* a *iv*), dando lugar

a la formación de intermediarios con carbono, tales como: $-\text{CO}_{\text{ads}}$ y $-\text{CHO}_{\text{ads}}$. Por otra parte, la formación de la especie $\text{Pt}-\text{OH}$ (pasos *vi* y *vii*) no es favorecida a las condiciones de operación de una celda combustible (se necesitan altos sobrepotenciales), bloqueándose por tanto los sitios activos del platino debido a la formación de la especie $\text{Pt}-\text{CO}$ (paso *v*).⁹⁴

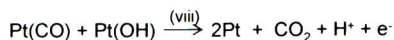
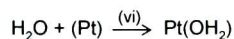
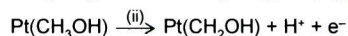
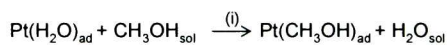
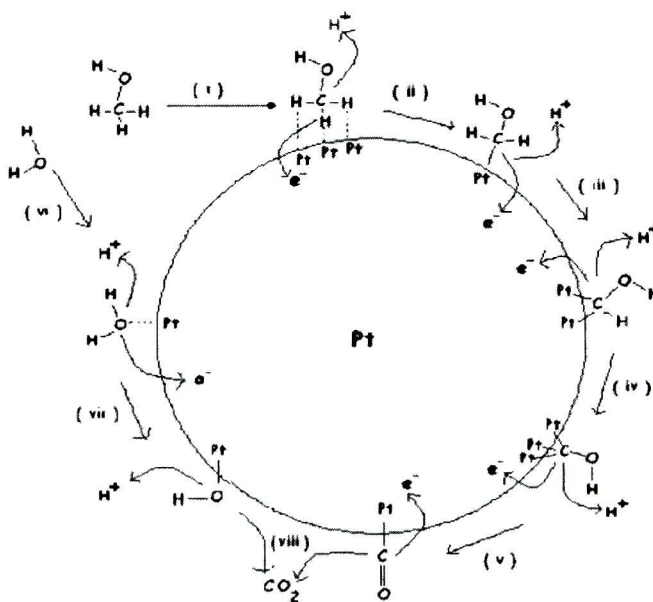
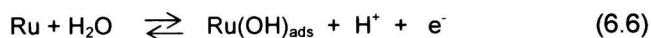
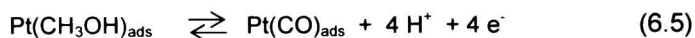


Figura 6.12. Esquema de reacción en el que se describe el proceso de electro-oxidación de metanol más probable (pasos *i* a *viii*).⁹⁴

Una forma de solucionar este problema es utilizando aleaciones de Pt, por ejemplo, la aleación Pt-Ru. En dicha aleación, el rutenio tiene la capacidad de ser electro-oxidado más fácilmente que el Pt, formando especies del tipo Ru-OH_{ads}. La aleación Pt-Ru presenta un mecanismo bifuncional, es decir, en una primera etapa el Pt oxida al metanol hasta la generación de la especie PtCO_{ads}, y posteriormente el Ru genera la especie oxidada RuOH_{ads}, la cual permite la oxidación completa del metanol, de acuerdo con el siguiente esquema:⁸¹



Aunque con la formación de esta aleación se mejora el desempeño del platino hacia la reacción de oxidación de metanol (ROM) en el ánodo de una DMFC, el electrocatalizador Pt-Ru no puede ser empleado como cátodo debido al efecto “cross-over”, ya que al igual que el Pt, tiene la capacidad de llevar a cabo la reducción de oxígeno, por lo que la competencia de ambas reacciones reduciría el desempeño de la celda; por lo tanto, es necesario tener materiales altamente selectivos hacia la RRO para usarse como cátodos en DMFCs.

Antes de realizar las respectivas pruebas electroquímicas con los materiales carbonílicos sintetizados, se efectuó de manera independiente el estudio del material del electrodo de disco rotatorio (carbón vítreo), del soporte (Vulcan[®] XC72), así como de los reactivos precursores, Os₃(CO)₁₂ y Ru₃(CO)₁₂, con el fin de observar posibles señales electroquímicas que pudieran interferir con las mediciones de los nuevos materiales.

De esta manera, en la Figura 6.13 se muestran los voltamperogramas cíclicos del electrodo de trabajo (carbón vítreo), del soporte (Vulcan[®]) y de los reactivos precursores, Ru₃(CO)₁₂ y Os₃(CO)₁₂. El carbón vítreo presentó una densidad de corriente muy baja (aún considerando el área geométrica); por otra parte, el Vulcan[®] y

los materiales precursores mostraron densidades de corriente mayores que el carbón vítreo, así como un par redox aproximadamente entre 0.50 y 0.60 V/ENH, posiblemente asociado al par quinona/hidroquinona,⁸⁰ comportamiento típico de este tipo de electrodos de carbono. No se observó ninguna otra señal electroquímica importante.

Una vez realizados estos estudios de control, se procedió a realizar las pruebas electroquímicas de los nuevos materiales.

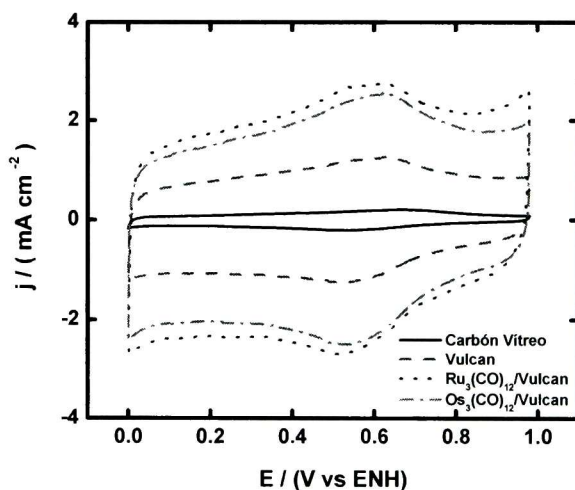


Figura 6.13. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de carbón vítreo, del soporte (Vulcan® XC-72) y de los materiales precursores, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

En la Figura 6.14 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de metanol de los materiales monometálicos de osmio [$\text{Os}_x(\text{CO})_n$] recuperados de las paredes del matraz (P) y del medio reacción (E), sintetizados en los diferentes disolventes. Los materiales obtenidos en 1,2-diclorobenceno-(P y E) mostraron una mayor evolución de hidrógeno (región catódica aproximadamente entre 0 y 0.2 V/ENH) y de oxígeno (región anódica entre ~ 0.85 y 1.0 V/ENH) que los materiales sintetizados en *n*-nonano y *o*-xileno.

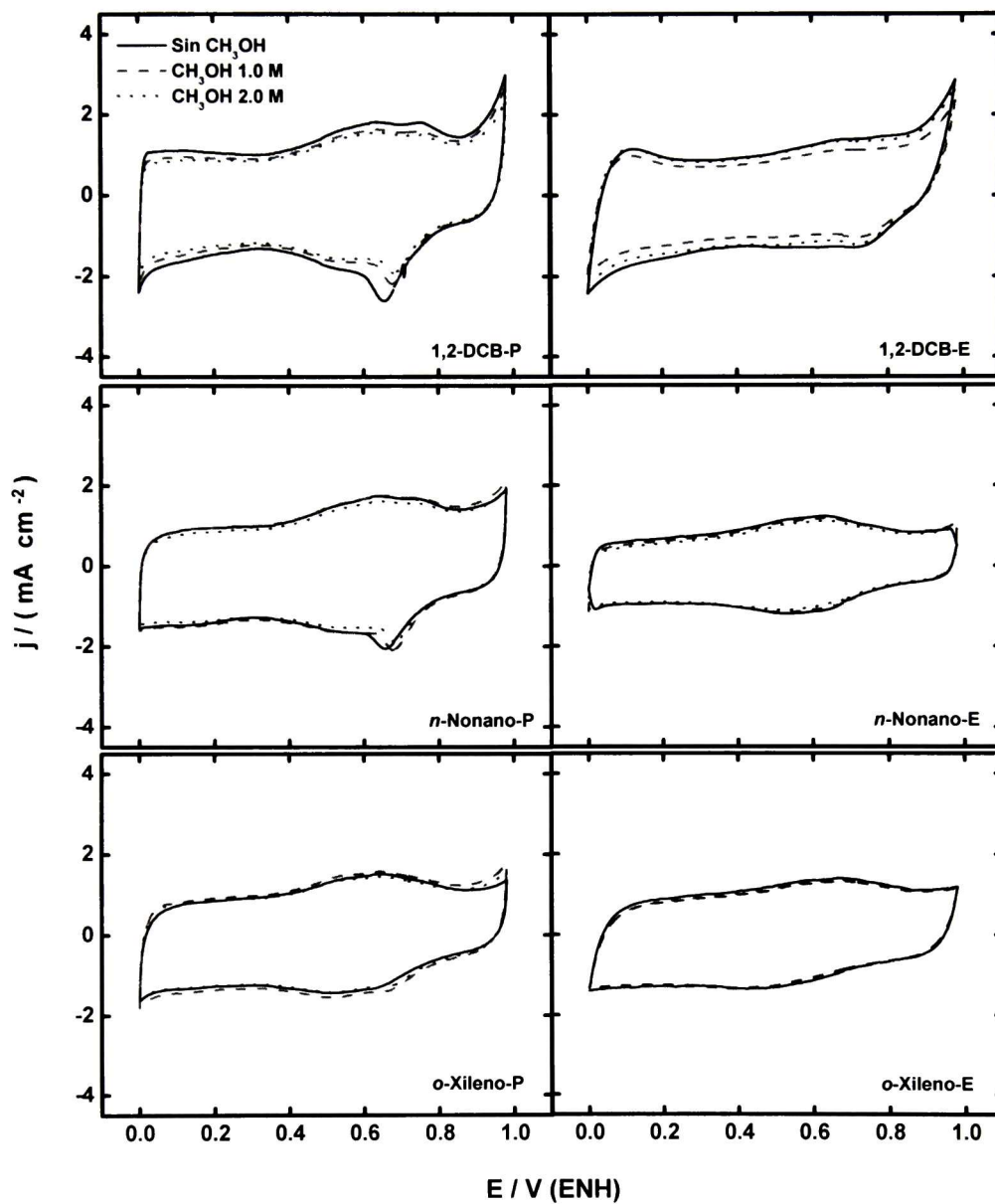
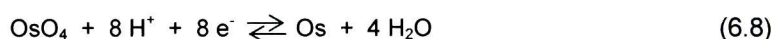


Figura 6.14. Voltamperogramas cíclicos de los materiales monometálicos de osmio $Os_x(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Por otra parte, los materiales recuperados de las paredes del matraz mostraron un par redox aproximadamente entre 0.65 y 0.75 V/ENH, el cual podría estar asociado a un cambio en el estado de oxidación de partículas de osmio metálicas presentes,⁸⁶ las cuales se deben encontrar en cantidades suficientemente pequeñas para que puedan ser detectadas por difracción de rayos X. De acuerdo al intervalo de potencial en el cual aparece este par redox, podría tratarse del cambio de oxidación de Os(VIII) a Os(0), de acuerdo con la siguiente semi-reacción:⁹⁵



Este par redox es menos intenso, o no se observa, para los materiales recuperados del medio de reacción. Para ambos tipos de materiales, se aprecia el par redox asociado posiblemente al par quinona/hidroquinona aproximadamente entre 0.50 y 0.60 V/ENH, correspondiente al Vulcan®

En la Figura 6.15 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de metanol de los materiales monometálicos de rutenio, $[\text{Ru}_y(\text{CO})_n]$. Como se puede apreciar, a excepción del material sintetizado en 1,2-diclorobenceno, los materiales presentaron un pico catódico aproximadamente entre 0.2 y 0.3 V/ENH, el cual podría estar asociado a la formación de algún óxido de rutenio superficial, RuO_x ,^{96, 97} debido a la presencia de partículas de rutenio.⁸⁶ Resultados previos indican que dicho óxido podría ser RuO_2 .⁹⁷

En la Figura 6.16 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de metanol de los materiales bimetálicos $[\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n]$. Los materiales recuperados de las paredes del matraz muestran un comportamiento combinado de sus contrapartes monometálicas, es decir, presentan el par redox aproximadamente entre 0.65 y 0.75 V/ENH atribuido a la presencia de osmio metálico y el pico catódico aproximadamente entre 0.2 y 0.3 V/ENH atribuido a la presencia de rutenio metálico; por otra parte, los materiales recuperados del medio de reacción, muestran solamente el par redox (~0.6-0.8 V/ENH) asociado a la presencia de osmio.

Estos resultados electroquímicos concuerdan con los obtenidos en los estudios de composición química (EDS), es decir, para los materiales bimetálicos recuperados del medio reacción (aquellos en donde los porcentajes en peso de osmio son considerablemente mayores que los de rutenio), solamente se aprecia el comportamiento electroquímico observado con los monometálicos de osmio; por su parte, los materiales bimetálicos recuperados de las paredes del matraz (aquellos en donde los porcentajes en peso de osmio y rutenio son más cercanos entre sí), muestran un comportamiento combinado de sus contrapartes monometálicas de osmio y rutenio.

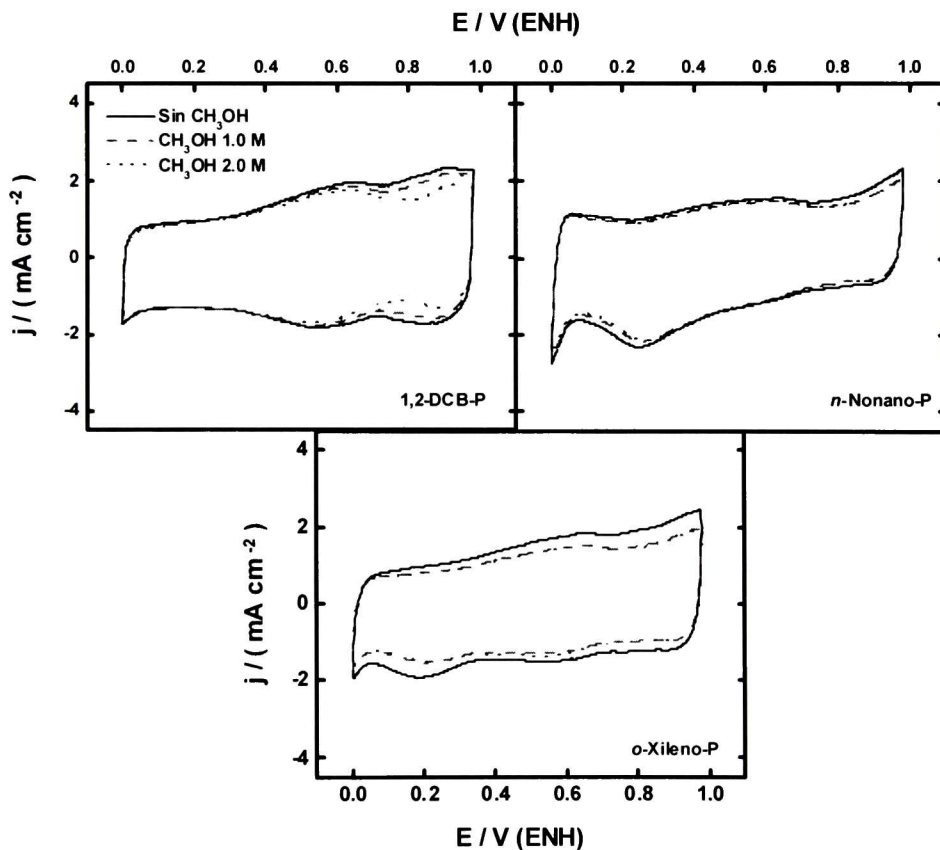


Figura 6.15. Voltamperogramas cíclicos de los materiales monometálicos de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

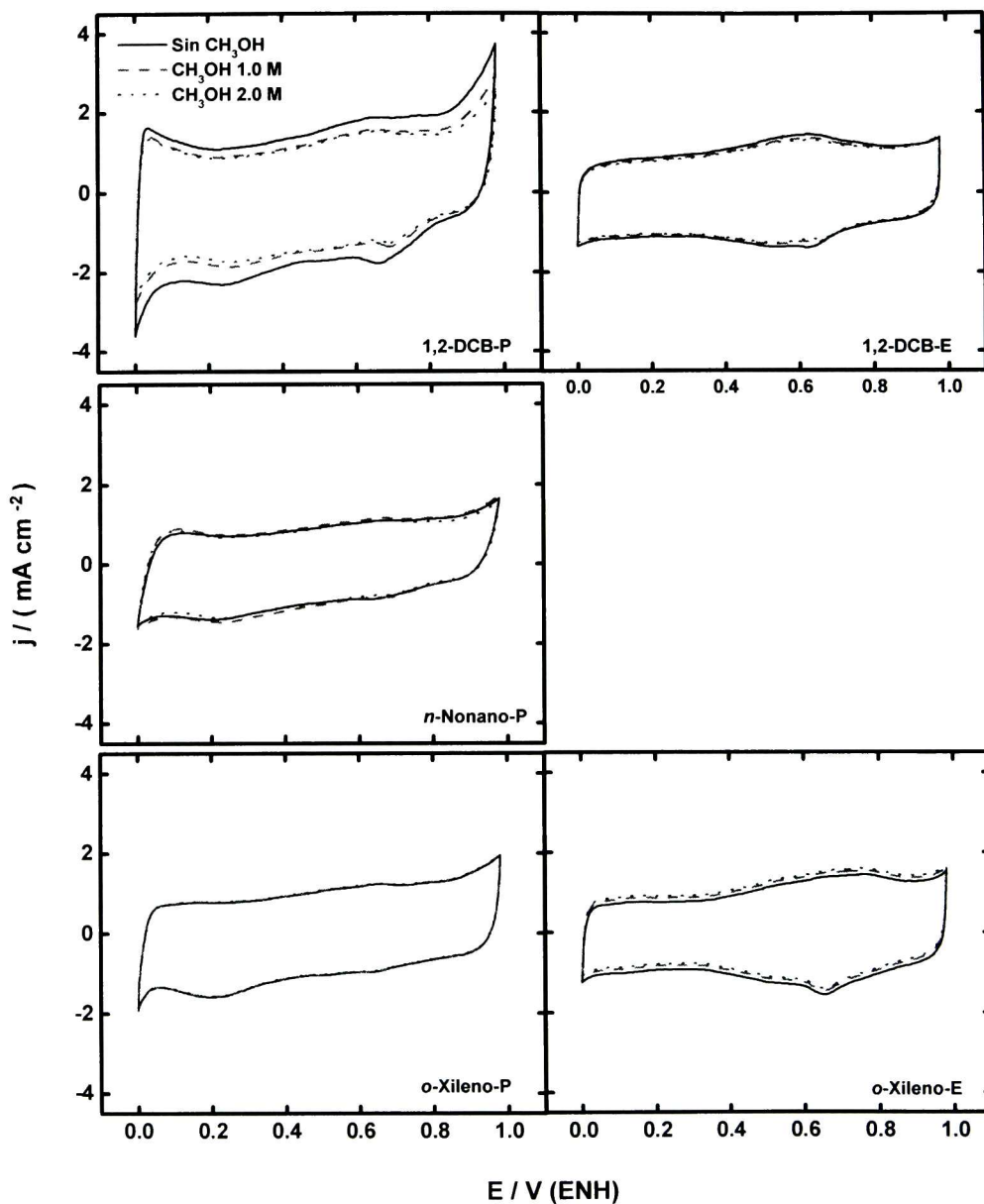


Figura 6.16. Voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetalícos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

Por otra parte, se considera que los grupos carbonilo coordinados a los centros metálicos de los materiales mono y bimetálicos, los están protegiendo de los procesos de oxidación, dentro del intervalo de potencial estudiado, ya que no se observa ningún pico adicional a los asociados a partículas metálicas residuales. Un efecto de protección similar ha sido informado por Tributsch y colaboradores para materiales basados en rutenio con ligantes carbonilo.⁹⁸

La característica más importante observada para todos los materiales sintetizados, tanto mono-, como bimetálicos, es que sus voltamperogramas cíclicos en presencia de metanol (hasta una concentración 2 M) prácticamente no cambian; además de que no se observa algún pico o picos asociados al proceso de oxidación de metanol,⁹⁹ como fue el caso del electrodo de Pt 30%/Vulcan® (Figura 6.11b), el cual mostró una alta actividad hacia la presencia de dicho compuesto.

Los resultados obtenidos por la técnica de voltamperometría cíclica constituyen una primera señal de la tolerancia de los materiales sintetizados hacia la presencia de metanol, al menos hasta una concentración 2 M de dicho compuesto.

6.2.1.2 Curvas de polarización

En la Figura 6.17 se muestran las curvas de polarización (densidad de corriente, j , en función del potencial, E) de la RRO para el Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm), en ausencia y en presencia de metanol. En ausencia de metanol podemos observar un potencial de circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$) alto (aproximadamente 0.99 V/ENH), así como las tres zonas típicas de este tipo de estudios electroquímicos (Figura 2.25):

- (1) Zona de activación, la cual es independiente de la velocidad de rotación.
- (2) Zona de control mixto: activación y transporte de masa.
- (3) Zona de control difusional o de transporte de masa.

Por otra parte, en presencia de metanol se puede observar que el potencial de circuito abierto es desplazado hacia valores catódicos o más negativos que el potencial en ausencia de metanol, hasta aproximadamente 0.50 V/ENH, así como una disminución en la densidad de corriente; adicionalmente, las curvas de polarización no muestran las tres zonas características de la *RRO*, como se observan en ausencia de metanol.

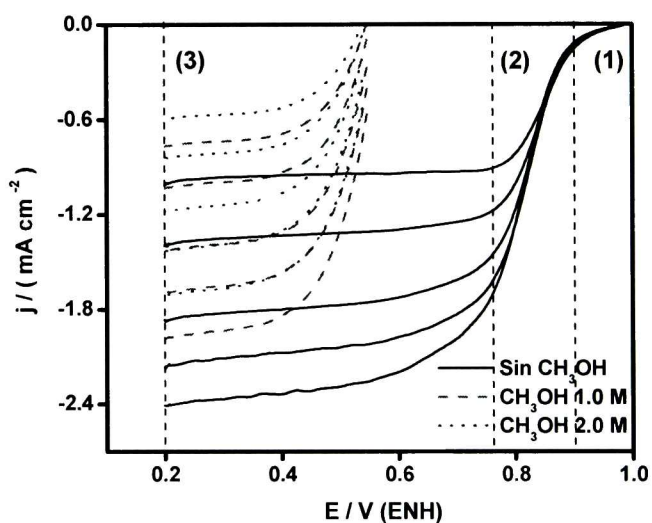


Figura 6.17. Curvas de polarización del Pt 30%/Vulcan® a diferentes velocidades de rotación (100 – 900 rpm) en presencia y ausencia de metanol. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

Las características observadas en presencia de metanol, son producto de la capacidad que tiene el Pt para llevar a cabo los dos procesos, la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol, originándose un potencial de mezclado. Con ello se corrobora, por tanto, la intolerancia del Pt hacia el metanol durante la *RRO*, por lo es que necesario desarrollar materiales alternativos tolerantes a la presencia de este contaminante.

En la Figura 6.18 se muestran las curvas de polarización en presencia y ausencia de metanol de los materiales bimetálicos. Estos materiales presentaron las tres regiones típicas para el proceso de *RRO* (al igual que el electrodo de Pt, Figura 6.17), así como potenciales a circuito abierto relativamente altos (> 0.700 V/ENH), aun en presencia de metanol.

Los materiales recuperados de las paredes del matraz mostraron un ligero pico aproximadamente entre 0.2 y 0.3 V/ENH, a diferencia de los materiales recuperados del medio de reacción. Estas características concuerdan con sus correspondientes voltamperogramas cíclicos (Figura 6.16) y estudios de composición química (Tabla 10), es decir, los materiales recuperados de las paredes del matraz (relación osmio/rutenio similar) presentan el mismo pico aproximadamente entre 0.2 y 0.3 V/ENH, atribuido a la presencia de rutenio; por otro lado, para los materiales recuperados del medio de reacción, en los que predomina la presencia de osmio, no se observa dicho pico.

Este mismo comportamiento fue observado con las curvas de polarización de los monometálicos de osmio y rutenio, respectivamente (Figuras 6.19 y 6.20), es decir, solamente los monometálicos de rutenio mostraron el pico en aproximadamente 0.29 V/ENH, a excepción del sintetizado en 1,2-diclorobenceno.

La característica más importante de estos materiales, es que *todos ellos*, bimetálicos y monometálicos, mostraron tolerancia hacia la presencia de metanol (hasta una concentración 2 M) durante la *RRO*, ya que tanto el potencial a circuito abierto como sus respectivas curvas de polarización, prácticamente no son modificados por la presencia de dicho contaminante.

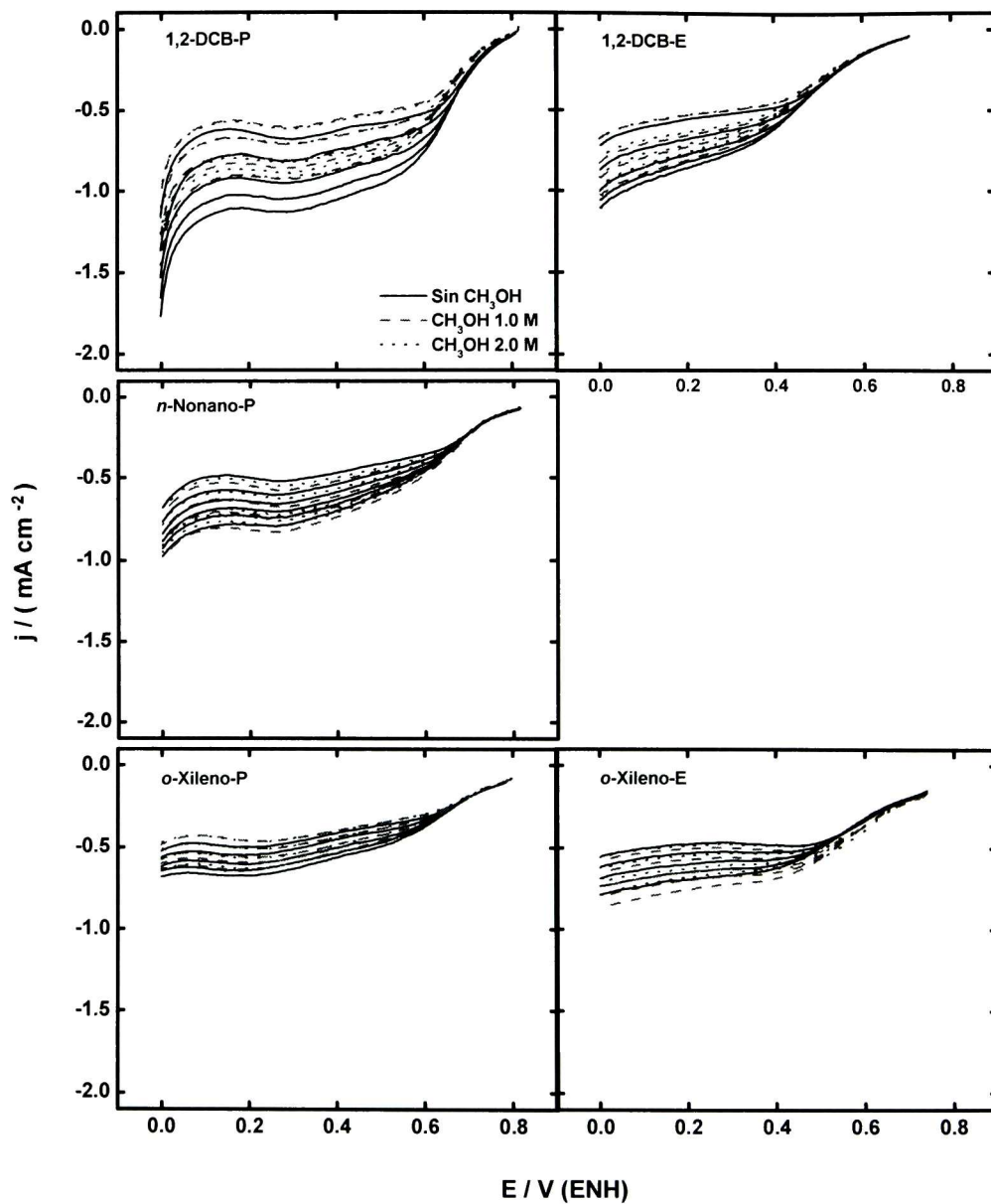


Figura 6.18. Curvas de polarización de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

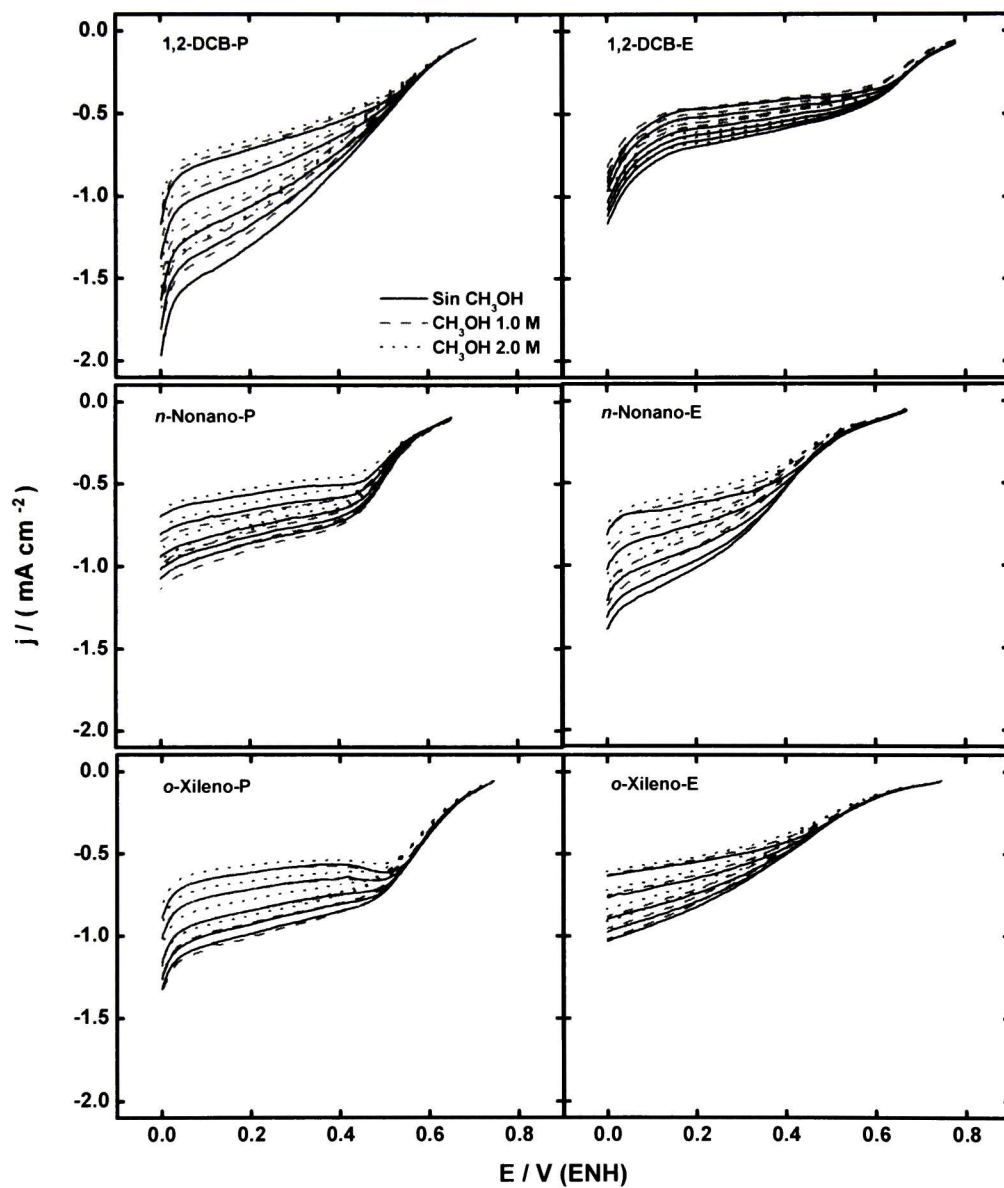


Figura 6.19. Curvas de polarización de los materiales monometálicos de osmio $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

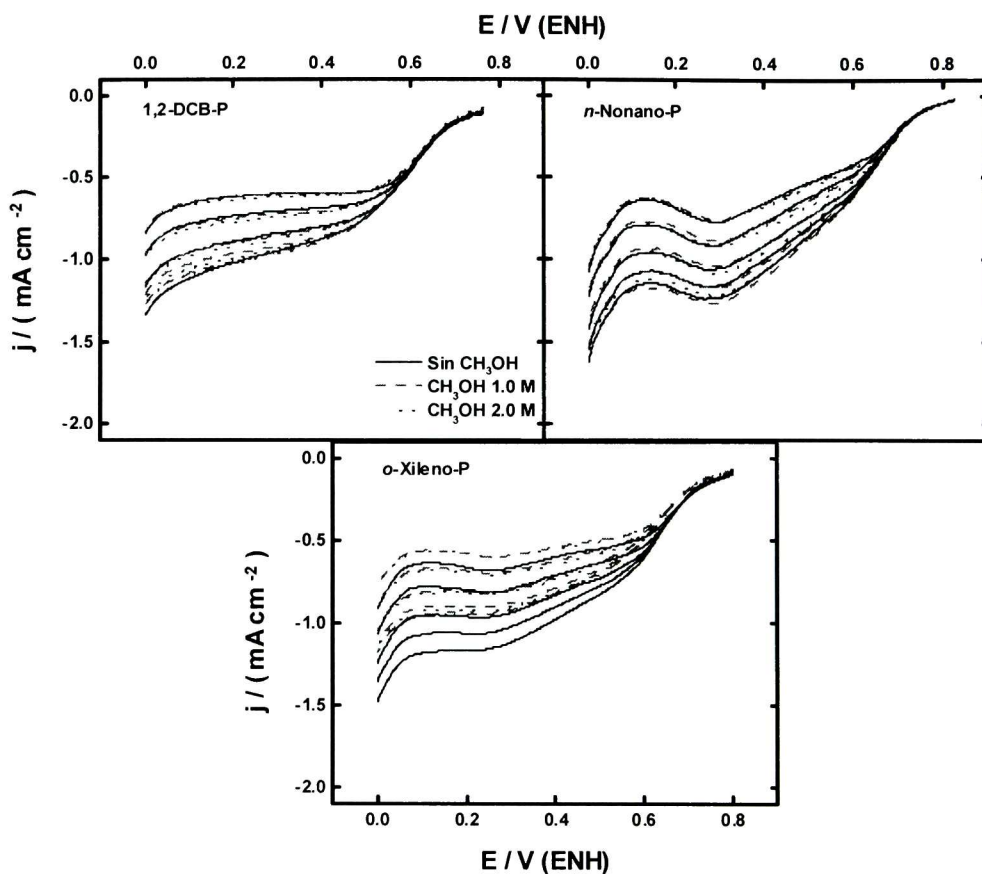


Figura 6.20. Curvas de polarización de los materiales monometálicos de rutenio $Ru_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$

6.2.1.3. Estimación del mecanismo de la RRO

La ecuación que relaciona la corriente límite con la velocidad de rotación (rpm), es conocida como ecuación de Levich (sección 2.9.4.3):

$$i_l = 200nAFCD^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (6.9)$$

Donde i_L es la corriente límite difusional (mA), n el número de electrones intercambiados, A el área (cm²), F la constante de Faraday (96500 C mol⁻¹), C la solubilidad o concentración de la especie electroactiva (mol cm⁻³), D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm² s⁻¹), ν la viscosidad cinemática (cm² s⁻¹) y ω la velocidad de rotación (rpm).

La ecuación anterior puede ser representada como:

$$i_L = B\omega^{1/2} \quad (6.10)$$

Donde $B = 200nAFCD^{2/3}\nu^{-1/6}$ es conocida como pendiente de Levich y tiene unidades de mA rpm^{-1/2}.

La ecuación para la corriente total, desarrollada por Koutecky-Levich es:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} = \frac{1}{i_k} + \frac{m_{K-L}}{\omega^{1/2}} \quad (6.11)$$

Donde i es la corriente total, i_k la corriente cinética (o de activación) e i_L la corriente límite difusional, todas en mA; un gráfico de i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$, conocido como gráfico de Koutecky-Levich, debe tener la forma de una línea recta con una ordenada al origen igual al inverso de la corriente cinética ($1/i_k$) y una pendiente igual al inverso de la pendiente de Levich ($1/B$), conocida como pendiente de Koutecky-Levich (m_{K-L}), cuyas unidades son mA⁻¹ rpm^{1/2}.

La m_{K-L} puede ser utilizada para estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico, ya que:

$$m_{K-L} = \frac{1}{200nAFCD^{2/3}\nu^{-1/6}} = \frac{1}{B} \quad (6.12)$$

Sustituyendo los valores correspondientes de C ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y v ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para el O_2 en H_2SO_4 0.5 M, ¹⁰⁰ tenemos que:

$$m_{K-L} = \frac{37.6364(mA^{-1}rpm^{1/2}cm^2)}{nA(cm^2)} \quad (6.13)$$

Despejando n , se tiene:

$$n = \frac{37.6364}{m_{K-L}A} \quad (6.14)$$

Esta ecuación permite estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico de reducción de oxígeno.

En la Figura 6.21 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich teóricos (para un proceso vía 2 y 4 electrones, y un área del electrodo $A = 0.072 \text{ cm}^2$) y experimentales para el electrodo de Pt 30%/Vulcan[®]. Como se puede observar, la pendiente de Koutecky-Levich experimental se asemeja más a un proceso vía 4 electrones que a uno de 2 electrones, es decir, el Pt lleva a cabo de manera preferencial la reducción de oxígeno hacia la formación directa de H_2O .

Por otra parte, en las Figuras 6.22-6.24 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales de los materiales bimetálicos y monometálicos, en ausencia y presencia de metanol (1 y 2 M). Todos los materiales presentaron una linealidad en los gráficos, lo cual se ha asociado a una reacción de *primer orden* con respecto al oxígeno disuelto en el electrolito;⁸⁷ esta linealidad es observada aun en presencia de metanol. También se puede observar una mayor tendencia hacia un proceso vía 4 electrones, que a uno de 2 electrones, lo que sugiere que el O_2 es reducido fundamentalmente de manera directa a H_2O , *independientemente de la presencia de metanol*.

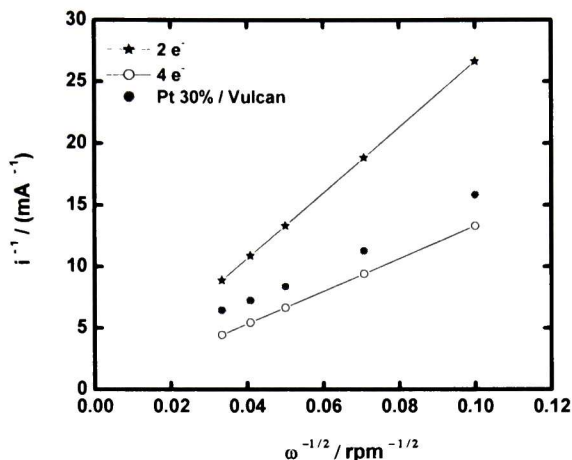


Figura 6.21. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales del Pt 30%/Vulcan® en ausencia de metanol ($E = 0.4$ V/ENH).

Las pequeñas desviaciones entre los gráficos experimentales y teóricos (vía 4 electrones), pueden deberse a que el área empleada para los cálculos teóricos fue el área geométrica (0.072 cm^2), y experimentalmente lo que se tiene es un área electrocatalítica real, la cual no necesariamente corresponde al área geométrica. Las desviaciones mayores, como en el caso del material $\text{Os}_x(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-E}$ (Figura 6.23), podrían estar asociadas a un mecanismo de reacción fundamentalmente distinto, o inclusive a una combinación de varios.

Esta área electrocatalítica real puede ser estimada a partir de la Ecuación 6.14, mediante el despeje del área y con un valor de n igual a 4:

$$A_{\text{electrocatalítica}} = \frac{37.6364}{m_{K-L}(4)} \quad (6.15)$$

De esta manera, las densidades de corriente ($j = i/A_{\text{electrocatalítica}}$) mostradas en los voltamperogramas cíclicos, curvas de polarización y gráficos de Tafel, fueron calculadas con el *área real o electrocatalítica* estimada a partir de esta última ecuación.

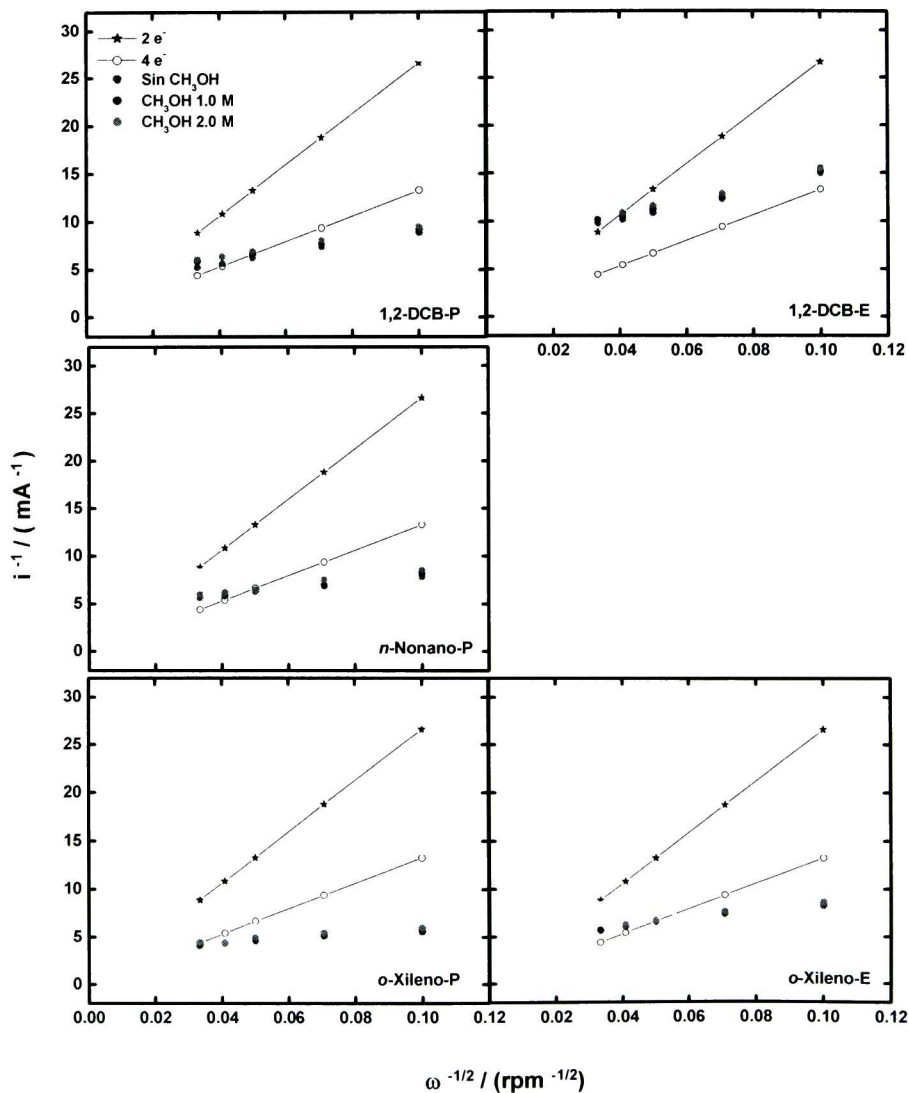


Figura 6.22. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol ($E = 0.4 \text{ V/ENH}$).

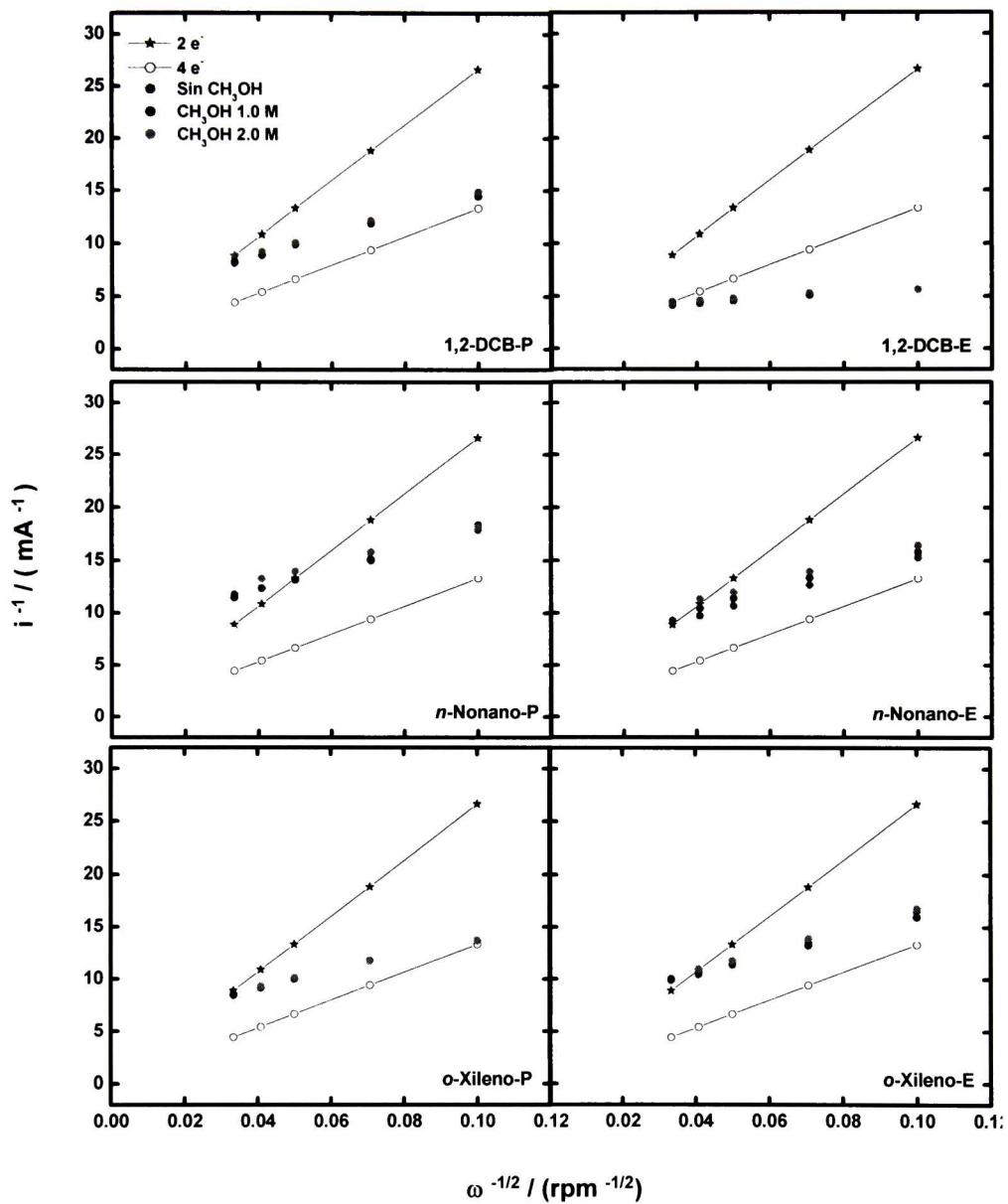


Figura 6.23. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales monometálicos de osmio $\text{Os}_x(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol ($E = 0.4 \text{ V/ENH}$).

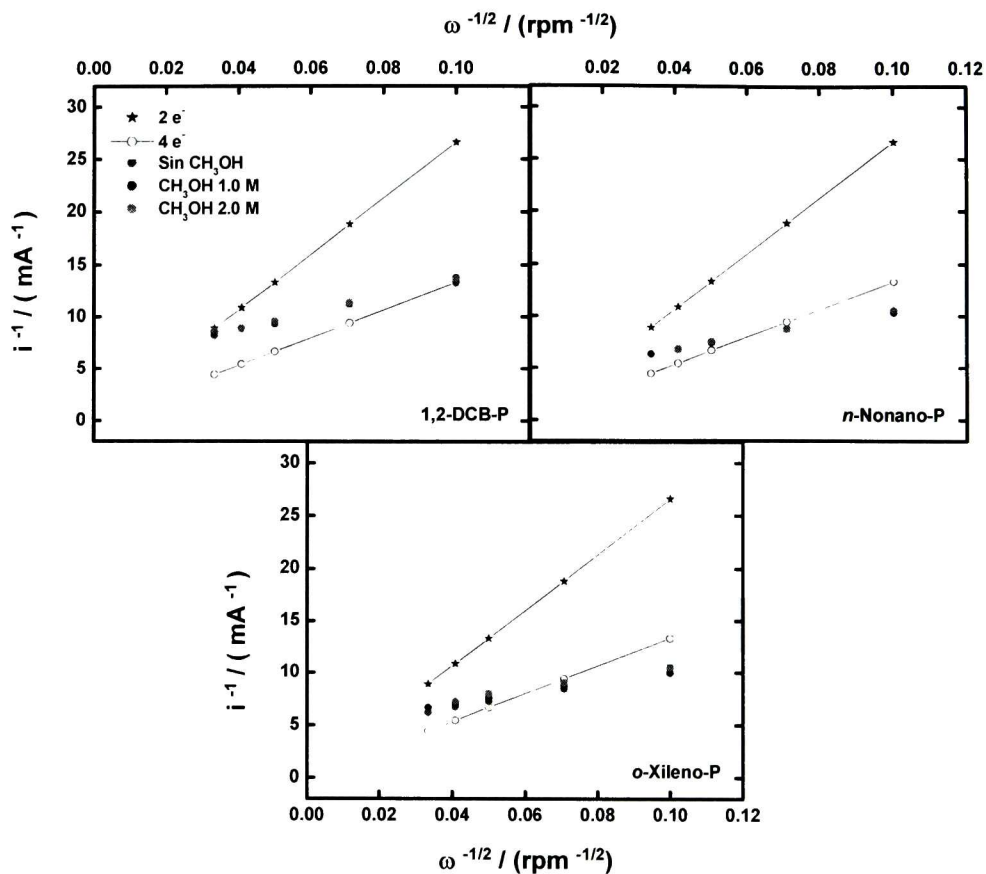


Figura 6.24. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos (2 y 4 electrones) y experimentales de los materiales monometálicos de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, en ausencia y presencia de metanol ($E = 0.4 \text{ V/ENH}$).

6.2.1.4. Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel

Una vez estimado el posible mecanismo (número de electrones intercambiados) presentado por estos materiales, el siguiente paso fue la determinación de los parámetros cinéticos [pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0); Sección 2.9.4.2], a partir de las curvas de polarización de la RRO.

El método más utilizado para obtener estos parámetros es mediante los gráficos de Tafel ($\log i_k$ vs. η), en donde i_k puede ser estimada de la extrapolación de los gráficos de Koutecky-Levich a $\omega^{-1/2} = 0$ (Ecuación 6.11); sin embargo, hay que tomar en cuenta la corrección por transporte de masa, dada en función de problemas difusionales que presenta el oxígeno en el electrolito.

De la Ecuación 6.11 se puede observar que:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{m_{K-L}}{\omega^{1/2}} \quad (6.16)$$

Por tanto:

$$i_L = \frac{\omega^{1/2}}{m_{K-L}} \quad (6.17)$$

De esta manera, es posible estimar la corriente límite, i_L , a partir de la pendiente m_{K-L} experimental promedio, a cada velocidad de rotación empleada. Despejando i_k de la Ecuación 6.11, tenemos que

$$i_k = \frac{i}{1 - (i/i_L)} = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \quad (6.18)$$

Esta ecuación puede ser usada para corregir el transporte de masa mediante la sustitución de las corrientes i_L estimadas a cada velocidad de rotación, obteniendo finalmente una i_k promedio, la cual ya puede ser utilizada para construir los respectivos gráficos de Tafel y obtener así los parámetros cinéticos correspondientes.

En la Figura 6.25 se muestran los gráficos de Tafel para el Pt 30%/Vulcan[®], únicamente en ausencia de metanol, debido a que en presencia de este contaminante no se pudieron obtener sus curvas de polarización.

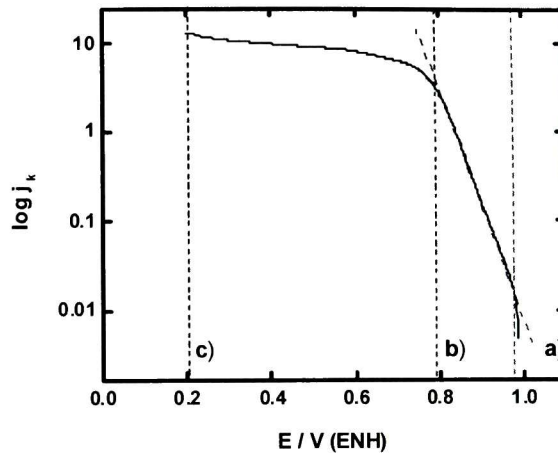


Figura 6.25. Gráficos de Tafel del Pt 30%/Vulcan[®] en ausencia de metanol.

La forma de estos gráficos es la esperada para un proceso de reducción (Figura 2.32), es decir, se observa una rama catódica con tres regiones:

- La primera a bajos sobrepotenciales o valores cercanos al potencial de circuito abierto (aproximadamente entre 0.980 y 0.990 V/ENH)
- La siguiente a altos sobrepotenciales o valores menores al potencial de circuito abierto (aproximadamente entre 0.980 y 0.790 V/ENH)
- La última zona corresponde al proceso de control difusional (aproximadamente por abajo de 0.8 V/ENH)

La región en la cual se obtuvieron los parámetros cinéticos fue la de altos sobrepotenciales (región b).

Por otra parte, en las Figuras 6.26-6.28 se muestran los gráficos de Tafel para los materiales bimetálicos y monometálicos de osmio y rutenio, en presencia y ausencia de metanol. La forma de estos gráficos es la misma que la observada con el Pt (Figura 6.25), la diferencia son los intervalos de las zonas en la rama catódica, los cuales dependen mucho del potencial de circuito abierto mostrado por cada material; sin

embargo, para la obtención de los parámetros cinéticos, se utilizó la zona de altos sobrepotenciales (región b) al igual que con el platino. De manera representativa, en la Figura 6.26 se muestran las tres zonas para el material bimetalico sintetizado en 1,2-diclorobenceno-P.

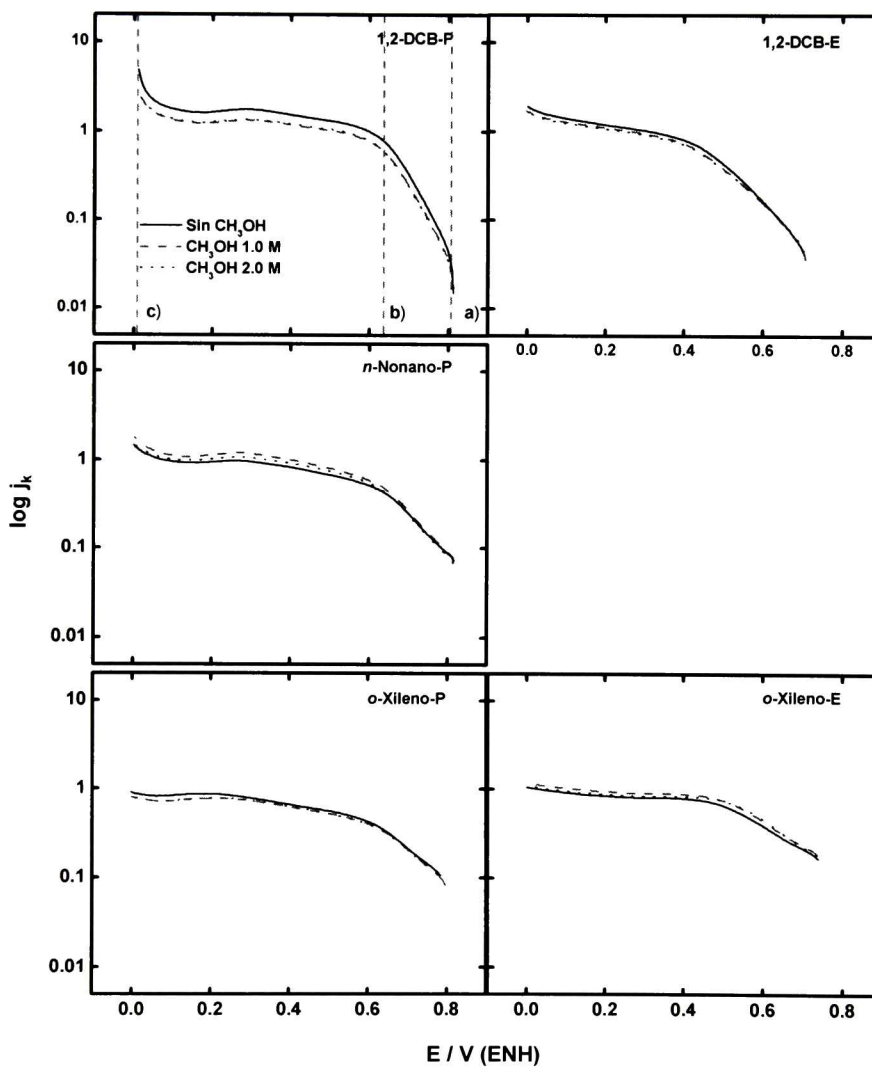


Figura 6.26. Gráficos de Tafel de los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol.

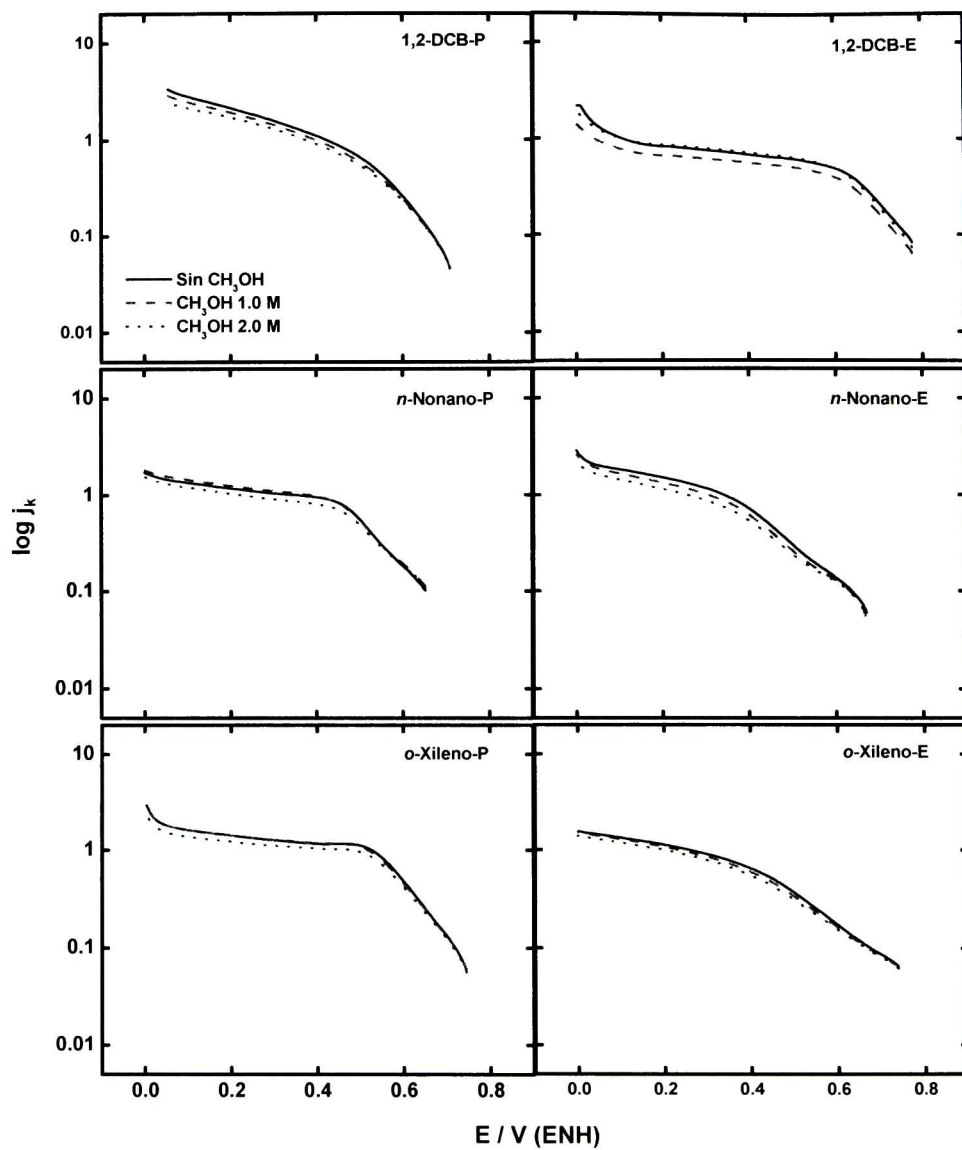


Figura 6.27. Gráficos de Tafel de los materiales monometálicos de osmio $Os_x(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol.

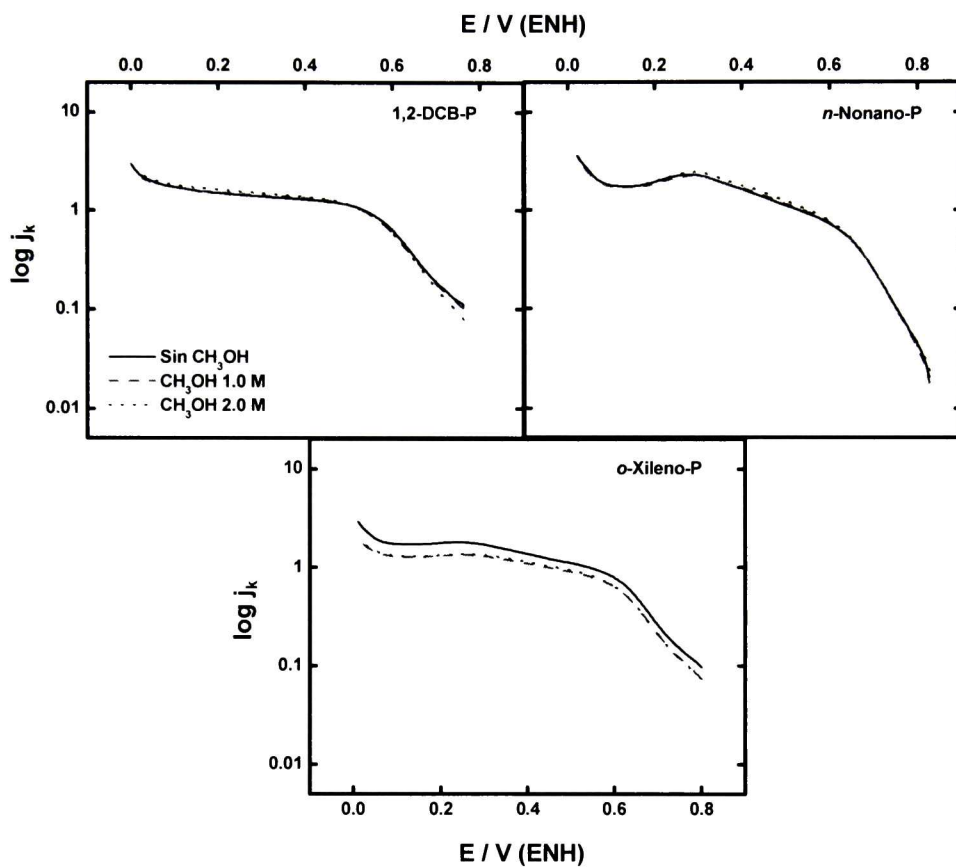


Figura 6.28. Gráficos de Tafel de los materiales monometálicos de rutenio $Ru_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de metanol.

Debido a la tolerancia de estos nuevos materiales hacia el metanol (Sección 6.2.1.2), estos gráficos prácticamente no se ven afectados por la presencia de este contaminante.

6.2.1.5. Parámetros cinéticos

En las Tablas 14-18 se muestran los valores de potencial a circuito abierto en una atmósfera de oxígeno ($E_{CA}^{O_2}$) y los parámetros cinéticos de los materiales bimetalicos y monometalicos, a las diferentes concentraciones de metanol empleadas; a manera de comparación, se muestran los resultados obtenidos con el electrodo de Pt 30%/Vulcan[®]

Una propiedad que debe mostrar un electrocatalizador para llevar a cabo la *RRO*, es que su potencial a circuito abierto sea lo más próximo al potencial estándar termodinámico (E°), cuyo valor es de 1.23 V/ENH. De acuerdo con las Tablas 14 y 15, se puede observar que los materiales bimetalicos presentan valores por arriba de 0.7 V/ENH; de estos, los materiales insolubles en el medio de reacción (aquellos en donde los porcentajes en peso de osmio y rutenio son similares) mostraron valores de $E_{CA}^{O_2}$ prácticamente iguales o por arriba de 0.800 V/ENH (Tabla 14), mientras que los materiales solubles en el medio de reacción (aquellos en donde los porcentajes en peso de osmio son mayores que los de rutenio) mostraron valores menores (Tabla 15).

En concordancia con estos resultados, los materiales monometalicos de osmio (Tabla 16 y 17) mostraron valores de $E_{CA}^{O_2}$ menores que los monometalicos de rutenio (Tabla 18). En ausencia de metanol el electrodo de Pt mostró un valor de $E_{CA}^{O_2}$ mayor que el de los materiales sintetizados, sin embargo, en presencia de este compuesto, el $E_{CA}^{O_2}$ disminuyó de manera importante, hasta ~0.54 V/ENH (Tabla 14), debido a que no es resistente a la presencia de este contaminante.

Por otra parte, la pendiente de Tafel (b) es un parámetro que se ha relacionado directamente con el mecanismo de la *RRO*; para el caso particular del Pt, un valor de $b = 120 \text{ mV década}^{-1}$ se ha asociado con una transferencia de un solo electrón como paso determinante de la reacción:¹⁰¹



En general, la mayoría de los materiales sintetizados (bimetálicos y monometálicos) presentaron valores de b muy altos (por arriba de 200 mV década⁻¹), en comparación con el presentado por el Pt, lo cual sugiere que estos materiales siguen un mecanismo de reacción diferente al del Pt.

Otros autores consideran que las pendientes de Tafel mayores a 120 mV década⁻¹ se encuentran relacionadas con la presencia de algunos óxidos adsorbidos sobre la superficie del electrodo,⁹⁶ esta consideración no puede ser aplicada con los materiales sintetizados, al menos no de manera importante, ya que los principales componentes de estos son cúmulos carbonílicos, encontrándose partículas metálicas presentes sólo de manera residual.

El coeficiente de transferencia de carga α , se encuentra relacionado con la energía libre de activación del proceso en estudio (ΔG_c^\ddagger para un proceso de reducción, Figuras 2.26 y 2.27) y entre mayor sea su valor, mayor es la disminución en la energía libre de activación del proceso de reducción. Por otra parte, de acuerdo con la Ecuación 2.51, el parámetro α se encuentra relacionado también con el mecanismo del proceso en estudio (b o pendiente de Tafel). Los valores más altos de α fueron obtenidos para los materiales con una pendiente de Tafel baja, es decir, con los materiales Os_xRu_y(CO)_n-1,2-diclorobenceno-P y Ru_y(CO)_n-*n*-nonano-P.

La densidad de corriente de intercambio (j_o), es uno de los parámetros cinéticos más importantes, ya que se encuentra relacionado directamente con la constante de velocidad del proceso electroquímico (Ecuación 2.46); por lo tanto, entre mayor sea su valor, más rápido es el proceso de transferencia de carga. De acuerdo con las Tablas 14 y 15, los materiales bimetálicos solubles en el medio de reacción mostraron valores de j_o mayores (10^{-4} mA cm⁻²) que los materiales insolubles (10^{-5} - 10^{-4} mA cm⁻²). Los valores más altos de j_o (10^{-3} mA cm⁻²) fueron obtenidos con los dos tipos de materiales

sintetizados en *o*-xileno, los cuales a su vez mostraron los valores de pendiente de Tafel más altos. Considerando que el valor de j_o obtenido para el Pt 30%/Vulcan[®] fue de aproximadamente 1×10^{-5} mA cm⁻² (Tabla 14), los valores de j_o encontrados para los nuevos materiales bimetalicos sugieren que estos realizan la transferencia electrónica para la RRO de manera más rápida que el platino. Se puede observar, de manera general, que los materiales bimetalicos (P y E) muestran valores de j_o mayores que los monometalicos, mientras que, a su vez, los monometalicos de osmio (principalmente los solubles en el medio de reacción, Tabla 17) muestran valores de j_o mayores que los de rutenio (Tabla 18).

Cuando son comparados con otros cúmulos carbonílicos monometalicos de Os^{32, 34, 102} y Ru¹⁰³ informados en la literatura, los materiales bimetalicos sintetizados en este trabajo, muestran también valores más altos de j_o (10^{-5} - 10^{-3} mA cm⁻²) que los primeros (10^{-6} - 10^{-5} mA cm⁻²). Este hecho es muy significativo, considerando la relación directa que tiene este parámetro cinético con la velocidad de reacción de la reducción de oxígeno, siendo una clara evidencia de la importancia que tiene la presencia de ambos tipos de átomos metálicos para la actividad electrocatalítica de estos cúmulos carbonílicos. Asimismo, es interesante notar que las densidades de corriente de intercambio de estos materiales son mayores que las mostradas por la mayoría de los electrocatalizadores tolerantes y no tolerantes al metanol para la RRO informados en la literatura.^{34, 35, 86, 100, 102-105}

La característica más importante observada durante estos estudios electroquímicos, es que todos los parámetros discutidos, prácticamente no cambian por la presencia de metanol; es decir, todos los materiales sintetizados muestran un importante grado de tolerancia a la presencia de este contaminante durante la reducción de oxígeno en medio ácido, teniéndose por tanto, materiales con una alta selectividad hacia esta reacción.

En la actualidad existe una amplia investigación sobre el desarrollo de catalizadores resistentes a metanol durante la reducción de oxígeno, por ejemplo:¹⁰⁶ Pt y sus aleaciones (Pt-Co y Pt-Fe), macrociclos coordinados a metales de transición (porfirinas de Co y Fe), óxidos metálicos (segunda y tercera serie de los elementos de transición), calcogenuros (RuSe), así como cúmulos carbonílicos de metales de transición ($\text{Os}_x(\text{CO})_n$ ¹⁰² y $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ ¹⁰³); sin embargo, la mayoría de estos catalizadores muestra una tolerancia hasta una concentración 1 M de metanol, mientras que los materiales desarrollados en este trabajo son resistentes aun a una concentración de 2 moles L^{-1} de este contaminante.

Por lo tanto, con base en su alta actividad electrocatalítica y sus propiedades de tolerancia a la presencia de metanol durante la *RRO*, los nuevos materiales, particularmente los bimetalicos, son candidatos a ser utilizados como cátodos en celdas de combustible de hidrógeno (PEMFC) y de metanol (DMFC).

Tabla 14. Parámetros cinéticos para la *RRO* en ausencia y presencia de metanol de los materiales $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).

Disolvente	CH_3OH (mol L^{-1})	$E_{CA}^{O_2}$ (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	α	$j_o \times 10^{-5}$ (mA cm^{-2})
1,2-Diclorobenceno	0	0.815	128.65	0.4601	2.015
	1.0	0.815	130.66	0.4529	2.05
	2.0	0.815	132.37	0.4475	2.00
<i>n</i> -Nonano	0	0.814	215.05	0.2752	85.5
	1.0	0.816	207.40	0.2853	68.9
	2.0	0.814	206.66	0.2863	62.8
<i>o</i> -Xileno	0	0.791	276.36	0.2143	276.5
	1.0	0.796	267.99	0.2209	238
	2.0	0.799	270.04	0.2192	238.5
Pt 30% / Vulcan [®]	0	0.990	78.12	0.7574	1.07
	1.0	0.546			
	2.0	0.538			

Tabla 15. Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_xRu_y(CO)_n$ recuperados del medio de reacción (E).

Disolvente	CH ₃ OH (mol L ⁻¹)	$E_{CA}^{O_2}$ (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	α	$j_o \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-Diclorobenceno	0	0.704	219.02	0.2702	21.16
	1.0	0.708	237.79	0.2489	33.2
	2.0	0.702	250.86	0.2362	48.52
<i>n</i> -Nonano	0	---	---	---	---
	1.0	---	---	---	---
	2.0	---	---	---	---
<i>o</i> -Xileno	0	0.737	365.17	0.1622	800
	1.0	0.735	346.65	0.1708	700
	2.0	0.735	350.72	0.1691	711.5

Tabla 16. Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_x(CO)_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).

Disolvente	CH ₃ OH (mol L ⁻¹)	$E_{CA}^{O_2}$ (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	α	$j_o \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-Diclorobenceno	0	0.707	193.81	0.3060	12.52
	1.0	0.707	206.97	0.2867	19.45
	2.0	0.707	216.75	0.2736	25.2
<i>n</i> -Nonano	0	0.642	209.84	0.2825	12.15
	1.0	0.642	221.92	0.2670	19.65
	2.0	0.642	242.64	0.2447	30.8
<i>o</i> -Xileno	0	0.750	167.49	0.3552	11.08
	1.0	0.750	176.33	0.3366	15.30
	2.0	0.750	182.74	0.3242	17.95

Tabla 17. Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Os_x(CO)_n$ recuperados del medio de reacción (E).

Disolvente	CH ₃ OH (mol L ⁻¹)	$E_{CA}^{O_2}$ (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	α	$j_o \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-Diclorobenceno	0	0.777	193.32	0.3061	38.4
	1.0	0.777	194.99	0.3035	30.7
	2.0	0.777	187.88	0.3149	29.2
<i>n</i> -Nonano	0	0.670	258.63	0.2288	45.3
	1.0	0.670	266.75	0.2218	48.2
	2.0	0.660	284.83	0.2077	65.9
<i>o</i> -Xileno	0	0.752	245.48	0.2407	54.3
	1.0	0.752	266.61	0.2217	72.7
	2.0	0.752	281.46	0.2102	103

Tabla 18. Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales $Ru_y(CO)_n$ recuperados de las paredes del matraz (P).

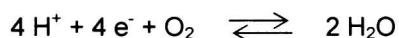
Disolvente	CH ₃ OH (mol L ⁻¹)	$E_{CA}^{O_2}$ (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	α	$j_o \times 10^{-5}$ (mA cm ⁻²)
1,2-Diclorobenceno	0	0.763	181.48	0.3264	20.75
	1.0	0.763	183.22	0.3236	21.4
	2.0	0.763	181.61	0.3259	17.2
<i>n</i> -Nonano	0	0.824	131.51	0.4505	2.47
	1.0	0.824	131.03	0.4516	2.35
	2.0	0.824	130.30	0.4544	2.30
<i>o</i> -Xileno	0	0.800	176.91	0.3349	23.2
	1.0	0.800	174.64	0.3392	17.7
	2.0	0.800	174.65	0.3386	17.6

6.2.1.6. Conclusiones particulares

A partir de los estudios electroquímicos para la RRO en presencia de metanol, se plantean las siguientes conclusiones particulares:

1. Los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados no son modificados por la presencia de metanol, además de que no se observa algún pico o picos asociados a la oxidación de este compuesto. Esta es una primera señal de tolerancia de los nuevos materiales hacia la presencia de metanol.
2. Los materiales monometálicos de osmio $[\text{Os}_x(\text{CO})_n]$ mostraron un par redox entre 0.65-0.75 V/ENH, el cual puede estar asociado a un cambio en el estado de oxidación de partículas metálicas de osmio presentes, posiblemente la formación/reducción de óxidos.
3. Los materiales monometálicos de rutenio $[\text{Ru}_y(\text{CO})_n]$ sintetizados en *n*-nonano y *o*-xileno mostraron un pico catódico aproximadamente entre 0.20-0.30 V/ENH, el cual se atribuye a la reducción de algún óxido superficial de rutenio (RuO_x , probablemente con $x = 2$), relacionado con la presencia de partículas de rutenio metálico residuales.
4. Los materiales bimetálicos recuperados de las paredes del matraz mostraron un comportamiento combinado de sus contrapartes monometálicas, es decir, mostraron el par redox entre 0.65-0.75 V/ENH, atribuido a la presencia de osmio metálico y el pico catódico en 0.20-0.30 V/ENH, atribuido a la presencia de rutenio metálico; caso contrario de los materiales bimetálicos recuperados del medio de reacción, los cuales presentaron solamente el par redox asociado a la presencia de osmio. Esto concuerda con los resultados de composición química obtenidos a partir de los estudios de EDS.

5. Aparentemente los grupos CO están protegiendo a los centros metálicos de los procesos redox bajo estas condiciones experimentales, ya que no se observan picos adicionales en voltamperometría cíclica, sólo los correspondientes a las partículas metálicas residuales presentes.
6. Todos los nuevos materiales, tanto mono-, como bimetalicos, realizan la reacción de reducción de O₂ en medio ácido.
7. Las curvas de polarización de todos los nuevos materiales no son modificadas prácticamente por la presencia de metanol, aun a una concentración de 2 M, a diferencia del platino, el cual mostró un claro efecto negativo por la presencia de metanol en sus curvas de polarización.
8. Los materiales bimetalicos y monometálicos mostraron una tendencia hacia un mecanismo vía 4 electrones para la RRO (gráficos de Koutecky-Levich):



Este mecanismo es el más conveniente para este tipo de materiales electrocatalíticos, ya que no se tiene la formación sustancial de alguna especie intermediaria, como peróxido de hidrógeno (mecanismo vía 2 electrones), el cual tendría que ser posteriormente reducido a H₂O, creando un paso adicional en el proceso electroquímico.

9. Todos los materiales bimetalicos mostraron valores de potencial a circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$) por arriba de 0.700 V/ENH, sin embargo, los materiales bimetalicos insolubles en el medio de reacción mostraron valores de $E_{CA}^{O_2}$ iguales o mayores a 0.8 V/NHE, es decir, aquellos materiales en donde los porcentajes en peso de rutenio y osmio son comparables; mientras que para sus contrapartes solubles en el medio de reacción, en donde predomina la presencia de osmio, los valores

de $E_{CA}^{O_2}$ son menores a 0.8 V/NHE. En concordancia con estos resultados, los materiales monometálicos $Ru_y(CO)_n$ mostraron valores de $E_{CA}^{O_2}$ mayores que los de tipo $Os_x(CO)_n$.

10. Los valores de los parámetros cinéticos de los nuevos materiales, obtenidos a partir de los gráficos de Tafel, prácticamente no se modificaron por la presencia de metanol.
11. Los valores de pendiente de Tafel obtenidos, generalmente por arriba del valor del Pt, sugieren que los nuevos materiales siguen un mecanismo de reacción diferente del que presenta este catalizador.
12. De todos los materiales sintetizados, los electrocatalizadores $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-diclorobenceno-P y $Ru_y(CO)_n$ -*n*-nonano-P, mostraron los valores de coeficiente de transferencia (α) más altos. Este comportamiento se relaciona con una disminución de la energía libre de activación para el proceso de reducción de oxígeno.
13. Los materiales bimetálicos recuperados del medio de reacción presentaron valores de densidades de corriente de intercambio (j_o) mayores que sus contrapartes bimetálicas recuperadas de las paredes del matraz, es decir, velocidades de transferencia de carga mayores.
14. Cuando se comparan los materiales bimetálicos con los monometálicos sintetizados en el mismo disolvente, los materiales bimetálicos mostraron valores de j_o mayores, a excepción del compuesto 1,2-DCB-P.
15. Todos los materiales sintetizados mostraron valores de j_o mayores al presentado por el platino.

16. Todos los nuevos electrocatalizadores presentan tolerancia a concentraciones relativamente altas de metanol, 2 moles L⁻¹, durante la *RRO*, mientras que la mayoría de los materiales resistentes a metanol informados en la literatura, sólo lo son hasta concentraciones de 1 mol L⁻¹

17. Debido a su alta actividad electrocatalítica y tolerancia hacia la presencia de metanol durante la *RRO*, estos materiales son candidatos a ser utilizados como cátodos en una PEMFC y DMFC, especialmente los materiales bimetálicos.

6.2.2. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

6.2.2.1. Activación

En la Figura 6.29 se muestra el voltamperograma cíclico en H_2SO_4 0.5 M del electrodo de Pt 30%/Vulcan[®], en ausencia y presencia de una mezcla de H_2 con 0.5% de monóxido de carbono. En ausencia de monóxido de carbono, el Pt mostró el mismo comportamiento descrito en la sección 6.2.1.1; sin embargo, en presencia de CO se observó un pico anódico en aproximadamente 0.85 V/ENH, el cual está asociado al proceso de oxidación de dicha especie, es decir, el Pt muestra actividad hacia la presencia de CO.

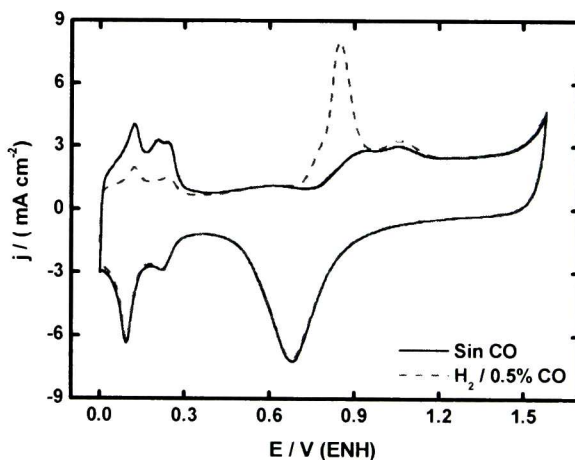


Figura 6.29. Voltamperogramas cíclicos de Pt al 30%/Vulcan[®], en ausencia y presencia de monóxido de carbono al 0.5% en H_2 . Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Por otra parte, de todos los materiales sintetizados (bimetálicos y monometálicos), solamente los *bimetálicos insolubles* en el medio de reacción mostraron actividad hacia la ROH, por lo que solamente se mostrarán los resultados electroquímicos obtenidos con estos materiales.

En la Figura 6.30 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-P}$, en ausencia y presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%). Como se puede observar, la forma de los voltamperogramas cíclicos prácticamente no cambia por la presencia de este contaminante; tampoco se aprecia algún pico que pueda estar relacionado con la oxidación del CO presente en solución, a diferencia del electrodo de Pt (Figura 6.29); esto constituye una primera señal de la tolerancia hacia la presencia de monóxido de carbono por parte de estos materiales bimetalicos.

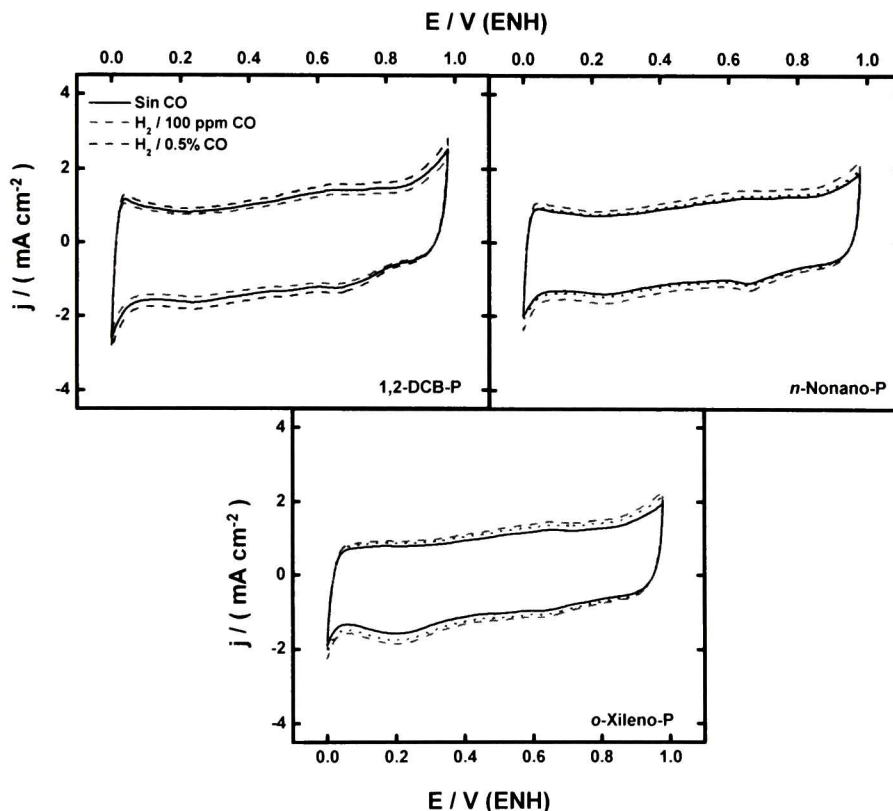


Figura 6.30. Voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-P}$ en ausencia y presencia de monóxido de carbono. Electrolito: H_2SO_4 0.5 M, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$

La forma de estos voltamperogramas muestra un comportamiento similar al obtenido en los estudios en ausencia y presencia de metanol (Figura 6.16), es decir, un pico aproximadamente entre 0.20 y 0.30 V/ENH, asociado a la presencia de rutenio, y un par redox aproximadamente entre 0.65 y 0.75 V/ENH, asociado a la presencia de osmio, ambos en formas metálicas.

6.2.2.2. Curvas de polarización

En la Figura 6.31 se muestran las curvas de polarización para la *ROH* del electrodo de Pt 30%/Vulcan[®] en ausencia y presencia de una mezcla de H₂ con 0.5% de monóxido de carbono, a diferentes velocidades de rotación (0-900 rpm). En ausencia de monóxido de carbono las curvas de polarización se encuentran bien definidas, observándose al igual que para el proceso de reducción de oxígeno, tres zonas características, sólo que en la región de corrientes positivas. Por otra parte, en presencia de CO (0.5 %), el electrodo de Pt es envenenado inmediatamente, lo cual se ve reflejado en un abatimiento total de la densidad de corriente. Con estos experimentos se corrobora la pérdida de actividad del Pt hacia la oxidación de hidrógeno en presencia del CO.

En la Figura 6.32 se muestran las curvas de polarización para la oxidación de hidrógeno de los materiales bimetálicos Os_xRu_y(CO)_n-P, en ausencia y presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%). A diferencia del Pt, estos materiales bimetálicos mostraron tolerancia a la presencia de monóxido de carbono durante la oxidación de hidrógeno, hasta una concentración 0.5 %; las curvas de polarización prácticamente no cambiaron por la presencia de este contaminante.

A partir de estas curvas de polarización se construyeron los respectivos gráficos de Tafel, y a partir de estos se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes: pendiente de Tafel (*b*), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (*j*_o), cuyos significados son los mismos que para el proceso de reducción de oxígeno.

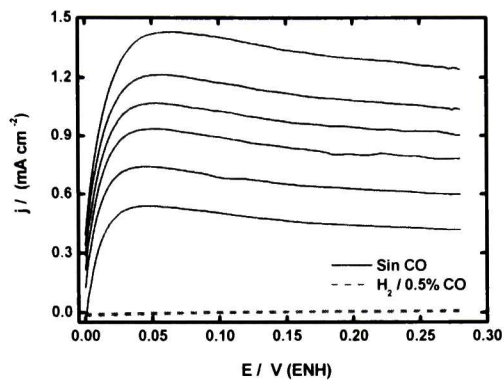


Figura 6.31. Curvas de polarización para la ROH del Pt 30%/Vulcan[®], en ausencia y presencia de monóxido de carbono (0.5%), a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$

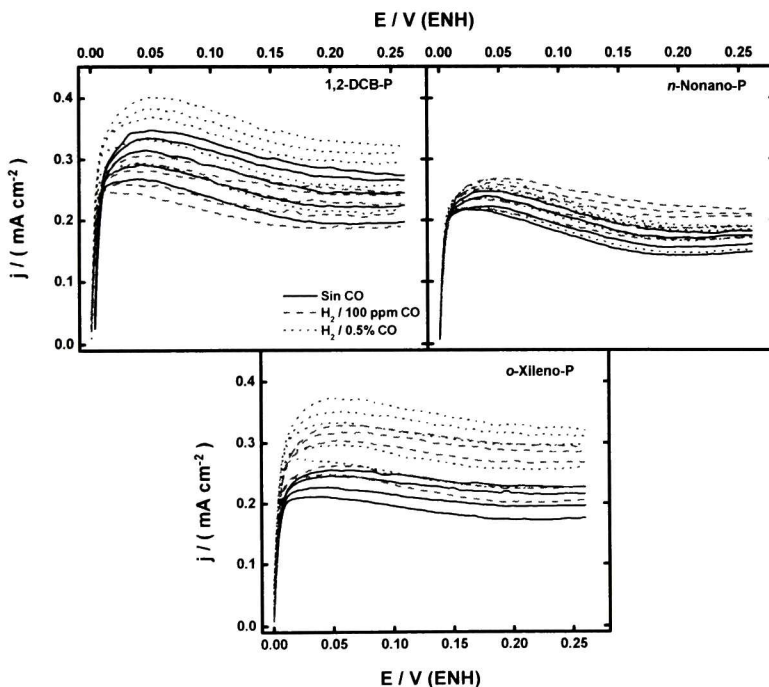


Figura 6.32. Curvas de polarización para la ROH de los materiales bimetalicos Os_xRu_y(CO)_n-P, en ausencia y presencia de CO (100 ppm y 0.5%), a diferentes velocidades de rotación (100-900 rpm). Electrolito: H₂SO₄ 0.5 M, $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

6.2.2.3. Gráficos de Tafel

En las Figuras 6.33 y 6.34 se muestran los gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa (Ecuación 6.18) para el electrodo de Pt 30%/Vulcan[®] y para los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n-P$, respectivamente. Como se puede observar, los gráficos de Tafel obtenidos muestran un comportamiento típico para un proceso de oxidación, es decir, una rama anódica con tres zonas características, de manera similar al proceso de reducción (Figura 2.32); los parámetros cinéticos fueron obtenidos también a partir de la región de altos sobrepotenciales.

Por otra parte, también se puede observar que los gráficos de los materiales bimetalicos presentan cambios mínimos con la presencia del monóxido de carbono.

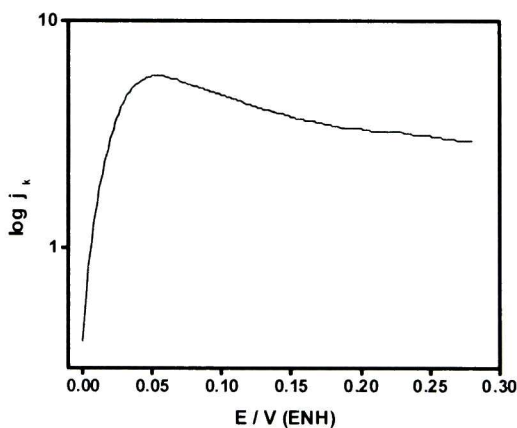


Figura 6.33. Gráfico de Tafel corregido por el transporte de masa del Pt 30%/Vulcan[®] en ausencia de monóxido de carbono.

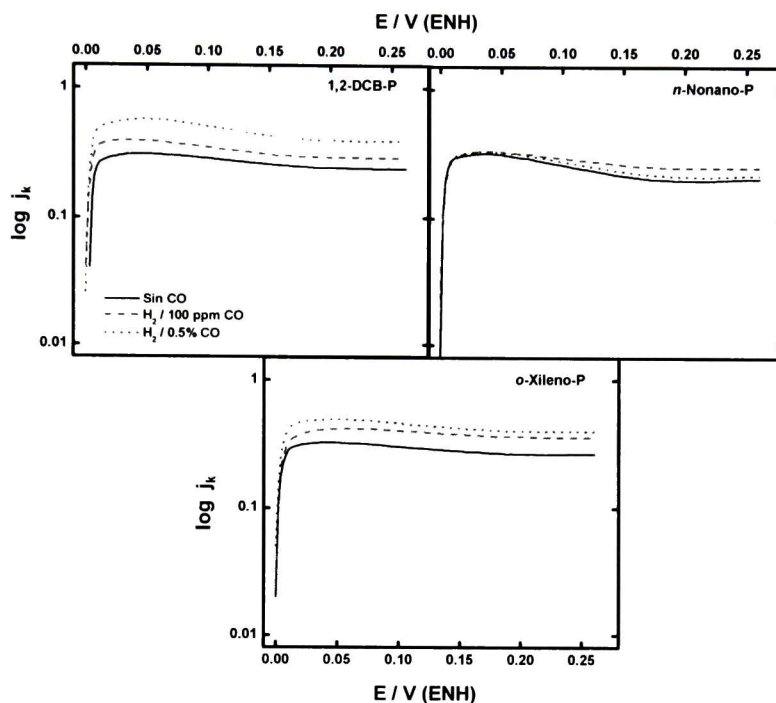


Figura 6.34. Gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa de los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n-P$, en ausencia y presencia de monóxido de carbono.

6.2.2.4. Parámetros cinéticos

En la Tabla 19 se muestran los valores de potencial a circuito abierto en una atmósfera de hidrógeno ($E_{CA}^{H_2}$), así como los parámetros cinéticos del Pt 30%/Vulcan® y de los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n-P$, en presencia y ausencia de monóxido de carbono; los parámetros cinéticos fueron obtenidos de acuerdo con la Ecuación 2.55, la cual es válida sólo para un proceso de oxidación.

De acuerdo con estos resultados, se puede observar que en ausencia de monóxido de carbono los materiales bimetalicos, al igual que el Pt, mostraron valores de $E_{CA}^{H_2}$ iguales a cero, valor correspondiente al potencial termodinámico para el proceso de oxidación

de hidrógeno; sin embargo, en presencia de CO solamente los materiales bimetalicos mostraron valores de $E_{CA}^{H_2}$ iguales a cero, indicativo de su tolerancia hacia la presencia de este contaminante.

Tabla 19. Parámetros cinéticos para la ROH de los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P y del Pt 30%/Vulcan[®], en ausencia y presencia de monóxido de carbono.

Medio de Síntesis del Electrocatálizador	CO/H ₂	E_{CA} (V / ENH)	b (mV Década ⁻¹)	(1- α)	j_o (mA cm ⁻²)
1,2-Diclorobenceno	0 %	0	40.64	0.5440	0.153
	100 ppm	0	40.615	0.5398	0.155
	0.5 %	0	38.575	0.4660	0.159
<i>n</i> -Nonano	0 %	0	33.33	0.218	0.151
	100 ppm	0	34.07	0.2598	0.165
	0.5 %	0	37.34	0.410	0.166
<i>o</i> -Xileno	0 %	0	39.96	0.3987	0.178
	100 ppm	0	36.41	0.3717	0.177
	0.5 %	0	34.81	0.2983	0.197
Pt 30% / Vulcan [®]	0 %	0	45.64	0.7036	0.5440

Por otra parte, todos los materiales incluyendo al Pt, mostraron valores de pendiente de Tafel (b) cercanos a 40 mV/década, lo cual se ha asociado a un mecanismo tipo Heyrovsky-Volmer, con la reacción Volmer como paso determinante (Sección 2.9.1), es decir:



De acuerdo con la Ecuación 2.53, a partir de la pendiente de Tafel anódica (b_a) es posible determinar el coeficiente de transferencia de carga α o el término (1- α); debido

a que se trata de un proceso de oxidación, se deben tener valores bajos de α o valores altos de $(1-\alpha)$ para una energía libre estándar de activación anódica (ΔG_a^\ddagger) baja. Así, los valores más altos de $(1-\alpha)$ fueron obtenidos con el electrodo de Pt 30%/Vulcan® y con el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P, por lo que no solamente el tipo de material (P o E) está jugando un papel importante en la actividad de estos materiales, sino que también el medio de reacción está influyendo en la actividad de estos materiales hacia la oxidación de hidrógeno.

Analizando los valores de densidad de corriente de intercambio, j_0 , podemos observar que los materiales bimetalicos mostraron valores menores que los obtenidos para el Pt, sin embargo, la gran diferencia es que estos nuevos materiales son tolerantes a la presencia de monóxido de carbono hasta una concentración de 0.5%, caso contrario del Pt, el cual es envenenado inmediatamente a esa concentración.

A partir de estos estudios electroquímicos, *RRO* y *ROH*, podemos observar que de todos los materiales sintetizados (bimetalicos y monometalicos), solamente los bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -P mostraron un mecanismo *dual* al igual que el Pt, es decir, son capaces de llevar a cabo dos procesos electroquímicos diferentes, la reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno, con la gran ventaja de que son tolerantes a la presencia de contaminantes como el metanol y monóxido de carbono, respectivamente, durante dichos procesos, a diferencia del platino.

En virtud de que los materiales monometalicos presentaron solamente actividad hacia la reducción de oxígeno, la propiedad dual mostrada por los materiales bimetalicos puede ser el resultado de una sinergia al combinar ambos metales, en donde el mejoramiento de las propiedades catalíticas esté relacionado con un cambio en las propiedades electrónicas de estos materiales, basado posiblemente en la formación de enlaces Os-Ru. El hecho de que solamente los materiales con concentraciones de osmio y rutenio cercanas entre sí (insolubles en el medio de reacción) mostraron un comportamiento dual, fortalece esta propuesta.

Por otra parte, debido a su relativa tolerancia al monóxido de carbono, la aleación PtRu¹⁰⁷ es la más empleada como ánodo en una PEMFC, mientras que materiales alternativos a esta aleación informados en la literatura, como: Pt_xMo_y,¹⁰⁸ Au(111)-Pd,¹⁰⁹ y PtWO_x¹¹⁰ muestran tolerancia a la presencia de monóxido de carbono sólo hasta una concentración de aproximadamente 100 ppm. Los materiales desarrollados en este trabajo, en cambio, resisten concentraciones inclusive de 0.5 %.

Con base en su alta actividad catalítica hacia la *ROH* y tolerancia a la presencia de monóxido de carbono durante dicho proceso, los materiales bimetálicos insolubles en el medio de reacción preparados en este trabajo, son candidatos a ser usados como ánodos en una celda de combustible de hidrógeno (PEMFC).

6.2.2.5. Conclusiones particulares

De esta manera, se proponen las siguientes conclusiones particulares:

1. De todos los materiales sintetizados, solamente los bimetálicos recuperados de las paredes del matraz, mostraron actividad hacia la *ROH*.
2. Los voltamperogramas cíclicos, curvas de polarización y gráficos de Tafel de estos materiales, prácticamente no mostraron cambios por la presencia de monóxido de carbono, y no se observa algún pico asociado a la oxidación del mismo; en contraste, el platino muestra claramente este último pico.
3. Las curvas de polarización de los materiales bimetálicos prácticamente no cambian por la presencia de CO en el electrolito, aun a concentraciones de 0.5%; en cambio, el platino pierde completamente su actividad electrocatalítica hacia la *ROH* en presencia de este contaminante.
4. Los materiales bimetálicos $Os_xRu_y(CO)_n$ -P mostraron valores de $E_{CA}^{H_2}$ iguales a cero, es decir, a sus potenciales termodinámicos, aun en presencia de CO.
5. Los nuevos materiales presentaron una pendiente de Tafel cercana a 40 mV/década, la cual podría estar asociada a un mecanismo tipo Heyrovsky-Volmer, con la reacción de Volmer como paso determinante.
6. El material con el valor de $(1-\alpha)$ más alto o con una energía libre estándar de activación baja, fue el bimetálico sintetizado en 1,2-Diclorobenceno y recuperado de las paredes del matraz.

7. Los materiales bimetalicos $Os_xRu_y(CO)_n-P$ presentaron valores de densidad de corriente de intercambio, j_o (parámetro cinético relacionado con la velocidad de transferencia de carga), menores que los del platino, sin embargo, la gran ventaja con respecto a éste, es que los nuevos materiales son tolerantes a la presencia de monóxido de carbono hasta en una concentración de 0.5%, en contraste también con los materiales informados en la literatura, cuya tolerancia al CO es únicamente a concentraciones del orden de 100 partes por millón.
8. La propiedad dual presentada por los materiales bimetalicos (actividad catalítica hacia ambas reacciones, RRO y ROH) puede ser el resultado de una sinergia al combinar ambos metales, basada posiblemente en la formación de enlaces osmio-rutenio.
9. Los nuevos materiales son candidatos a ser usados como ánodos en una PEMFC, utilizando hidrógeno no necesariamente puro como combustible; esta propiedad permitiría una disminución de costos durante la producción de hidrógeno para este fin.

6.3. Evaluación del desempeño de una monocelda de combustible tipo PEM

6.3.1. Curvas de descarga de la PEMFC

6.3.1.1. En ausencia de CO

En la Figura 6.35 se muestran las curvas de descarga (E vs. j) para el MEA de Pt/Pt a diferentes razones de flujo de oxígeno e hidrógeno (F_{O_2} / F_{H_2}), obtenidas a temperatura ambiente.

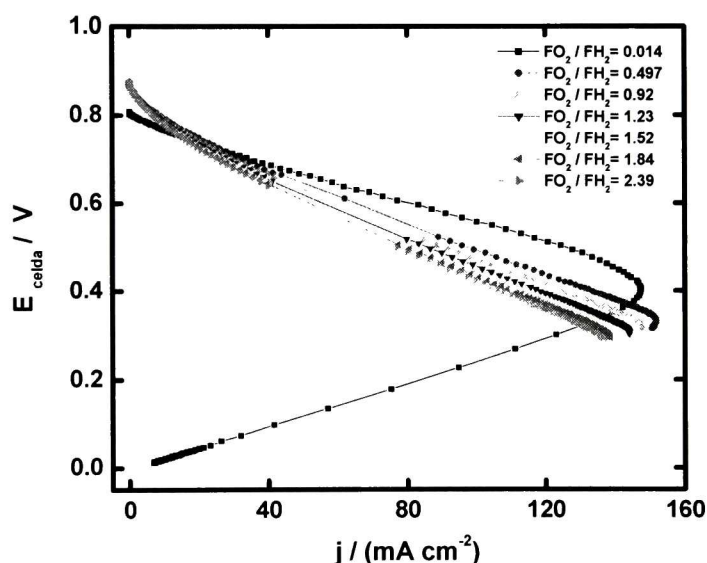


Figura 6.35. Curvas de descarga a diferentes razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}) de una celda de combustible tipo PEM. Ánodo: Pt 30%/Vulcan* = 0.5 mg cm^{-2} ; cátodo: Pt 30%/Vulcan* = 1 mg cm^{-2} . Medidas hechas a temperatura ambiente.

Como se puede observar, existen diferentes caídas de voltaje durante la descarga de la celda (comportamiento esperado en este tipo de dispositivos, Figura 2.8): una a bajas

densidades de corriente, debido al proceso de activación del cátodo; otra en la zona lineal, atribuida a la resistencia de la celda; y la última a altas densidades de corriente, debido a deficiencias en el transporte de masa.

El desempeño de la celda se ve mejorado cuando se utilizan flujos de hidrógeno altos, es decir, razones bajas de F_{O_2} / F_{H_2} ; sin embargo, un flujo de hidrógeno demasiado alto ($F_{O_2} / F_{H_2} = 0.014$) provoca limitaciones en el transporte de los gases hacia el MEA, lo cual se ve reflejado en una disminución en la densidad de corriente, así como en el potencial de la celda. El mejor desempeño se obtuvo a una razón de flujos de aproximadamente el doble de hidrógeno que de oxígeno, $F_{O_2} / F_{H_2} = 0.497$.

En la Figura 6.36 se muestran las curvas de descarga a diferentes razones de flujo de oxígeno e hidrógeno (F_{O_2} / F_{H_2}), de los ensambles elaborados con algunos de los materiales *bimetálicos* probados como *cátodos*.

De acuerdo con estos gráficos, se puede apreciar que el desempeño de la celda es mayor con el material recuperado de las paredes del matraz, $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}$ -DCB-P, el cual mostró altas densidades de corriente y una menor caída de potencial durante la descarga de la celda; caso contrario de los materiales recuperados del medio de reacción, $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}$ -DCB-E y $Os_xRu_y(CO)_{n-0}$ -Xileno-E, los cuales presentaron una importante caída de potencial y bajas densidades de corriente. Por otra parte, el efecto de las razones de flujo es importante sólo con el material $Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}$ -DCB-P, observándose un mejor comportamiento a una razón de flujos (F_{O_2} / F_{H_2}) cercanos a 1, es decir, a flujos de oxígeno e hidrógeno similares.

En la Figura 6.37 se muestran las curvas de descarga a diferentes razones de flujos de oxígeno e hidrógeno (F_{O_2} / F_{H_2}) de los ensambles elaborados con los materiales *monometálicos* probados como *cátodos*. Como se puede apreciar, el monometálico de rutenio $Ru_y(CO)_{n-0}$ -Xileno-P mostró un desempeño mayor que los monometálicos de

osmio: $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-E y $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ -*o*-Xileno-P, ya que aunque mostró un potencial a circuito abierto relativamente bajo (~ 0.400 V), presentó una menor caída de voltaje y una mayor densidad de corriente durante la descarga de la celda. Por otra parte, el efecto de las razones de flujo ($F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2}$) no se ve reflejado en el desempeño de estos materiales, observándose un comportamiento muy similar a altas y bajas razones de flujos.

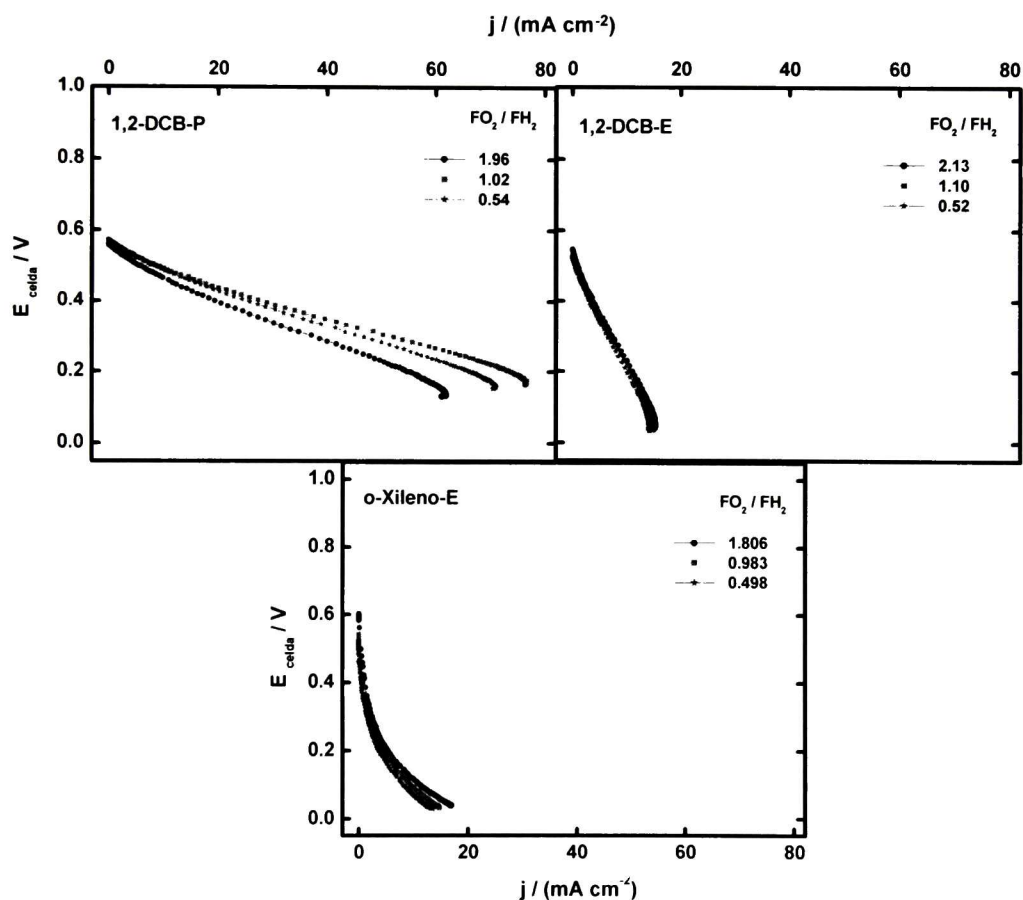


Figura 6.36. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo ($F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2}$).

Ánodo: Pt 30%/Vulcan[®] = 0.5 mg cm^{-2} ; cátodo: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n = 1 \text{ mg cm}^{-2}$

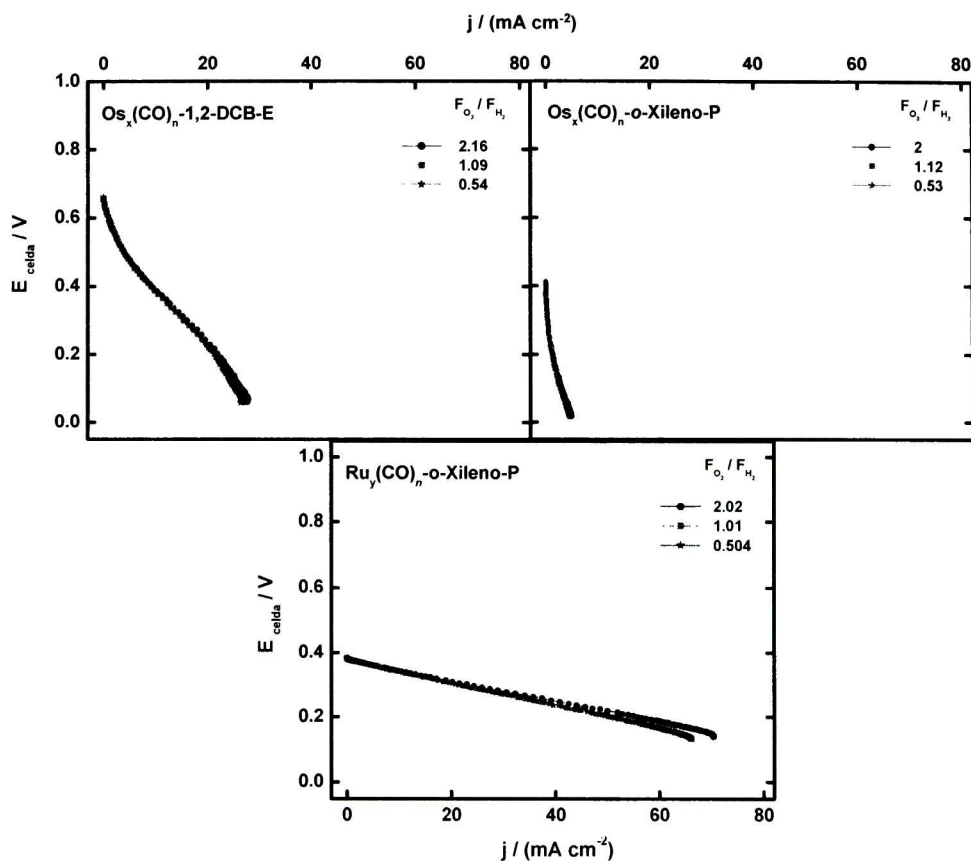


Figura 6.37. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo ($F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2}$). Ánodo: Pt 30%/Vulcan[®] = 0.5 mg cm⁻²; cátodo: materiales monometálicos = 1 mg cm⁻²

Los resultados obtenidos con los materiales bimetálicos concuerdan con los obtenidos con los materiales monometálicos, es decir, el material bimetálico con un mayor porcentaje en peso de rutenio ($\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n-1,2\text{-DCB-P}$), al igual que el monometálico de rutenio ($\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-o-Xileno-P}$), fueron los materiales con los desempeños más altos; caso contrario de los materiales bimetálicos con un mayor porcentaje de osmio ($\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n-1,2\text{-DCB-E}$ y $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-o-Xileno-E}$), los cuales mostraron desempeños menores, al igual que los monometálicos de osmio.

Por otra parte, el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P mostró un mejor desempeño que el monometálico de rutenio $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -*o*-Xileno-P; esto concuerda con los resultados electroquímicos obtenidos, en donde se pudo observar que los materiales bimetalicos presentaron una mejor electroactividad hacia el proceso de *RRO* que sus formas monometálicas.

Una vez evaluado el desempeño de los materiales bimetalicos y monometálicos como cátodos en una celda de combustible, se evaluó el desempeño de dos de los materiales *bimetalicos* (insolubles en el medio de reacción) como *ánodos* en estos dispositivos. En la Figura 6.38 se muestran las curvas de descarga de los materiales bimetalicos $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P y $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -*o*-Xileno-P probados como ánodos; los resultados son mostrados a una sola razón de flujo para cada material, debido a que con flujos diferentes se obtenían potenciales a circuito abierto muy bajos.

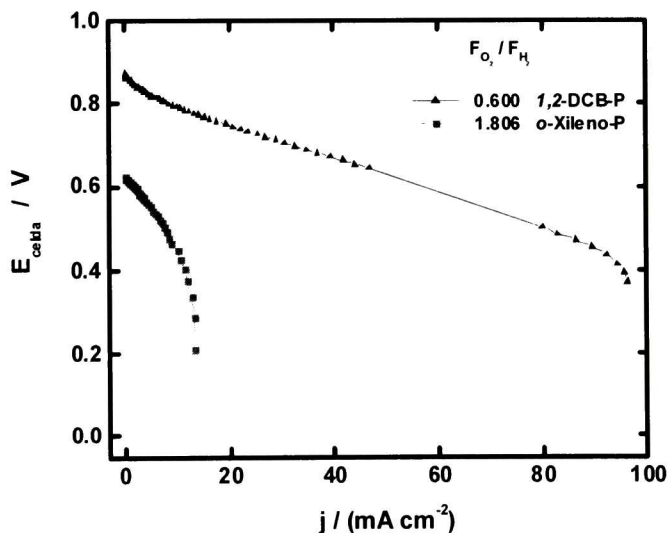


Figura 6.38. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo ($F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2}$). Áncdo: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n = 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$; cátodo: Pt 30%/Vulcan® = 1 mg cm^{-2}

De acuerdo con estas curvas de descarga, se puede observar que el material sintetizado en 1,2-diclorobenceno mostró un desempeño mucho mayor que el sintetizado en *o*-xileno, y similar al mostrado por el ensamble de Pt/Pt (Figura 6.35); de esta manera, el medio de reacción está jugando un papel importante en el desempeño de estos materiales, no solamente el tipo de material (insoluble o soluble en medio de reacción).

Con estos resultados se comprueba la propiedad *dual* (observada en las pruebas electroquímicas) del material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P, es decir, su capacidad para llevar a cabo dos procesos electroquímicos diferentes, *RRO* y *ROH*, con una actividad electrocatalítica similar a la presentada por el Pt; estas características lo hacen un material muy interesante para su posible aplicación en este tipo de dispositivos.

Este comportamiento dual y la relativamente alta actividad electrocatalítica del material, pueden deberse a un efecto sinérgico basado en la presencia de ambos tipos de núcleos metálicos, rutenio y osmio, ya que en sus formas monometálicas, su desempeño es claramente menor, partiendo del hecho de que sólo pueden realizar un proceso: la *RRO*.

Aprovechando esta propiedad dual, se elaboró un nuevo ensamble membrana-electrodo empleando el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P como *ánodo* y *cátodo*, respectivamente, *prescindiendo del platino* como electrocatalizador. De esta manera, en la Figura 6.39 se muestran las curvas de descarga de este nuevo MEA, a tres diferentes razones de flujo de reactivos ($F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2}$).

El comportamiento de este nuevo MEA muestra una contribución de los materiales bimetalicos cuando son empleados únicamente como *cátodo* (Figura 6.36) o *ánodo* (Figura 6.38) en la celda de combustible, es decir, las bajas densidades de corriente obtenidas puede ser un efecto del material empleado como *cátodo*, mientras que el potencial de circuito abierto relativamente alto (~ 0.8 V) y las razones de flujos altas,

pueden ser una contribución del material empleado como ánodo, corroborando que la cinética la impone el cátodo.

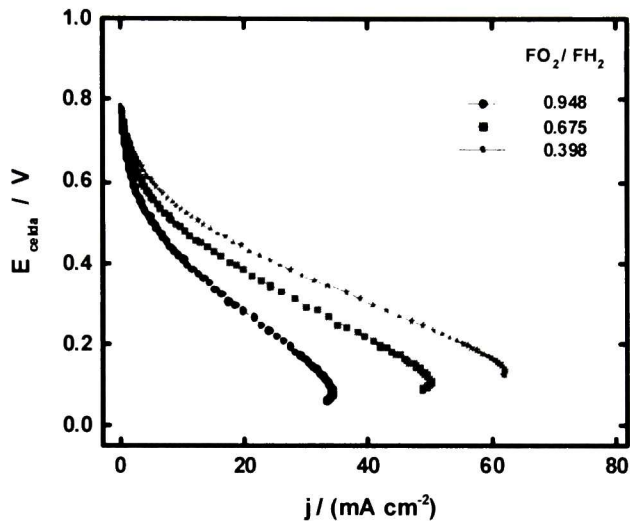


Figura 6.39. Curvas de descarga a temperatura ambiente, a diferentes razones de flujo (F_{O_2}/F_{H_2}). Ánodo: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P} = 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$; cátodo: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P} = 1 \text{ mg cm}^{-2}$

La Figura 6.40 muestra a manera de resumen, una comparación de las curvas de descarga de los materiales probados como cátodos y ánodos en la PEMFC, todos a la razón de flujo (F_{O_2}/F_{H_2}) para la que se obtuvo un mayor desempeño. De manera adicional, se muestra la gráfica de densidad de potencia (mW cm^{-2}) en función de la densidad de corriente, apreciándose de mejor manera las diferencias en los desempeños de los materiales evaluados.

Como se puede observar, el ensamble $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Pt}$ fue el que mostró el desempeño más alto, con un comportamiento similar al presentado por el ensamble de Pt/Pt; este fue seguido por los ensambles $\text{Pt/Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$.

1,2-DCB-P/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P y Pt/Ru_y(CO)_n-xileno-P, mientras que los restantes mostraron desempeños considerablemente bajos.

En la Tabla 20 se presentan las razones de flujo (F_{O_2} / F_{H_2}), los potenciales a circuito abierto, así como la densidad de potencia máxima dada por los diferentes ensambles membrana-electrodo preparados. De los materiales evaluados en la PEMCF, las máximas densidades de potencia fueron obtenidas con el material bimetalico Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, principalmente cuando es empleado como ánodo, mostrando valores similares a los del ensamble Pt/Pt.

Tabla 20. Razones de flujo, potenciales de circuito abierto y densidades de potencia máximas de los MEAs probados en la PEMFC.

Ánodo / Cátodo		F_{O_2} / F_{H_2}	E_{CA} (V)	W (mW cm ⁻²)	
Pt / Pt		0.014	0.8081	63.5783	
		0.497	0.8765	53.4407	
		0.920	0.8765	49.8192	
		1.230	0.8740	47.5087	
		1.520	0.8716	45.5427	
		1.840	0.8765	44.2963	
		2.390	0.8765	43.1559	
Pt / Os _x (CO) _n	1,2-DCB-E	2.160	0.6567	4.9197	
		1.090	0.6567	4.6920	
		0.540	0.6616	4.7075	
	o-Xileno-P	2	0.4077	0.3345	
		1.120	0.4102	0.2798	
Pt / Ru _y (CO) _n	o-Xileno-P	0.530	0.4150	0.2761	
		2.020	0.3857	11.3330	
		1.010	0.3857	10.2720	
Pt / Os _x Ru _y (CO) _n	1,2-DCB-P	0.504	0.3857	10.1997	
		1.960	0.5615	11.7179	
		1.020	0.5737	16.2090	
	1,2-DCB-E	0.540	0.5689	14.3206	
		2.130	0.5469	2.3084	
		1.100	0.5396	2.2402	
	o-Xileno-E	0.520	0.5273	2.0578	
		1.860	0.6030	1.2164	
		0.983	0.5420	1.0387	
Os _x Ru _y (CO) _n / Pt	o-Xileno-E	0.498	0.5225	0.8775	
		1,2-DCB-P	0.600	0.8740	40.6933
		o-Xileno-P	1.806	0.6274	4.5160
Os _x Ru _y (CO) _n / Os _x Ru _y (CO) _n	1,2-DCB-P / 1,2-DCB-P	0.948	0.7739	5.7385	
		0.675	0.7324	9.1440	
		0.398	0.7837	12.2159	

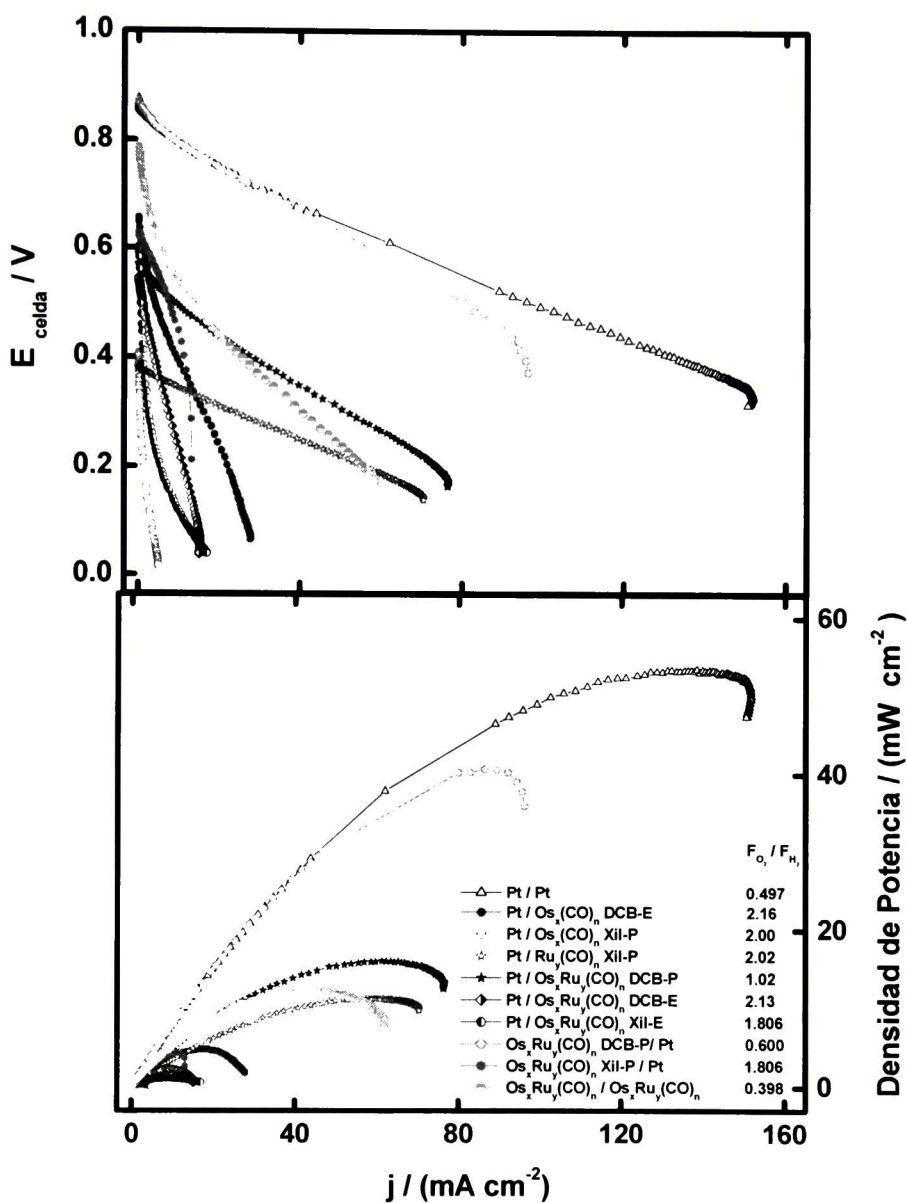


Figura 6.40. Comparaciones de los materiales probados en la PEMFC a las mejores razones de flujo F_{O_2} / F_{H_2} : curvas de descarga (potencial-densidad de corriente) y densidad de potencia vs. densidad de corriente. Ánodo: 0.5 mg cm^{-2} , cátodo: 1 mg cm^{-2} . Medidas hechas a temperatura ambiente.

Por otra parte, la eficiencia de una celda de combustible (ε) se encuentra definida como una razón entre la electricidad producida (W_{el}) y el hidrógeno consumido (W_{H_2}).¹

$$\varepsilon = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} \quad (6.20)$$

La electricidad producida no es más que el producto entre el voltaje y la corriente:

$$W_{el} = I \cdot E \quad (6.21)$$

Donde I es la corriente en Amperes (A) y E es el potencial de la celda en Volts (V).

El hidrógeno consumido es directamente proporcional a la corriente:

$$N_{H_2} = \frac{I}{nF} \quad (6.22)$$

Donde n es el número de electrones y F la constante de Faraday. Las unidades de N_{H_2} son mol s⁻¹, y:

$$W_{H_2} = \Delta H \frac{I}{nF} \quad (6.23)$$

Donde:

W_{H_2} = valor de la energía de hidrógeno consumido en Joules por segundo (Watt),

$\Delta H = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Las unidades de $\Delta H/nF$ son Volts, y para $\Delta H = 286 \text{ kJ mol}^{-1}$ tiene un valor de 1.482 V, conocido como *potencial termoneutro*.

Combinando las Ecuaciones (6.20) y (6.23), la eficiencia de la celda de combustible se define como:

$$\varepsilon = \frac{E}{1.482} \quad (6.24)$$

De esta manera, en la Figura 6.41 se muestran las eficiencias de los ensambles mostrados en la Figura 6.40.

Como se puede apreciar, las eficiencias más altas son obtenidas con el material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P probado como ánodo, con un comportamiento similar al mostrado por el ensamble Pt/Pt. Este mismo material bimetalico mostró eficiencias altas al ser empleado como cátodo y en el ensamble empleándolo como ánodo/cátodo.

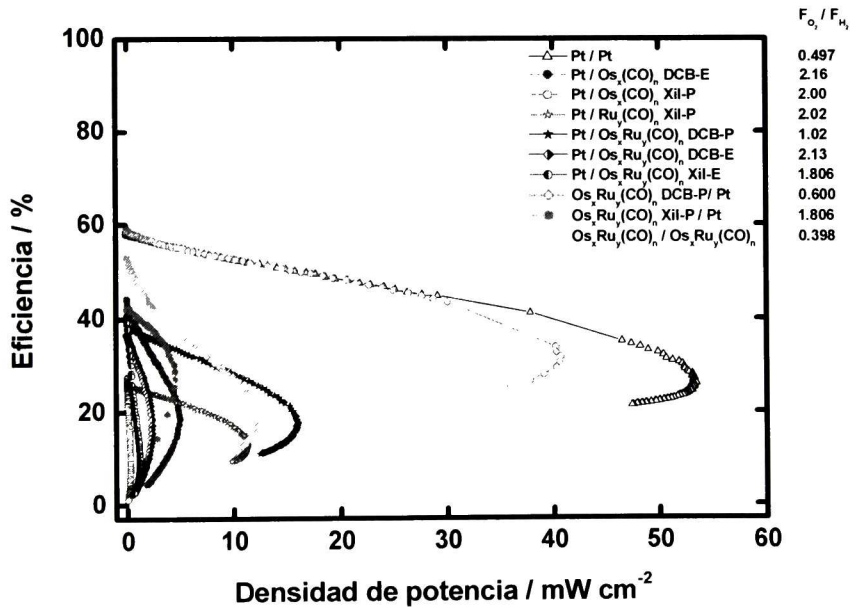


Figura 6.41. Curvas de eficiencia vs. densidad de potencia, de los ensambles de la Figura 6.40.

6.3.1.2. En presencia de CO

El desempeño de la celda con los ensambles membrana-electrodo: Pt/Pt, $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Pt}$ y $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, fue evaluado en presencia de monóxido de carbono, con el fin de corroborar la tolerancia del material bimetalico hacia este contaminante (como se observó en las pruebas electroquímicas, Tabla 19). De esta manera, en la Figura 6.42 se muestran algunas de las curvas de descarga y de potencia (con flujos similares, $F_{\text{O}_2} / F_{\text{H}_2} \sim 0.5$) para estos ensambles en ausencia y presencia de CO (100 ppm y 0.5%).

En la Tabla 21 se muestran los valores de potencial de circuito abierto, máximas densidades de potencia y razones de flujo, con las diferentes concentraciones de monóxido de carbono empleadas, obtenidos con estos MEAs. Las curvas de descarga para los ensambles en los cuales se empleó el material bimetalico, fueron realizadas a una sola razón de flujo debido a que a otras razones no se pudieron obtener valores de potencial de circuito abierto y densidades de corriente altos en sus curvas de descarga.

Como se puede apreciar, el desempeño del ensamble Pt/Pt va disminuyendo al ir aumentando la concentración de monóxido de carbono. Por ejemplo, a una razón de flujos de ~ 0.5 (valor similar para los ensambles con $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ como catalizador) y una concentración de 100 ppm de CO, la densidad de corriente disminuyó más del 70% y el potencial a circuito abierto un 40% aproximadamente, con respecto a las descargas en ausencia de CO a condiciones similares; más aún, a una concentración del 0.5 % de CO, la densidad de corriente y el potencial a circuito abierto disminuyeron aproximadamente un 90%.

Con estas pruebas, se corrobora que el Pt pierde su actividad electrocatalítica hacia la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de monóxido de carbono en una celda de combustible tipo PEM, como se observó en las pruebas electroquímicas previamente realizadas (Figura 6.31).

Por el contrario, el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, en ambos tipos de ensambles, mostró una clara tolerancia hacia la presencia del monóxido de carbono, aun a una concentración del 0.5%. En la zona de bajas densidades de corriente (aproximadamente por abajo de 40 mA cm^{-2}), podemos observar que no hay un efecto importante por la presencia de este contaminante, permaneciendo el potencial a circuito abierto casi constante; por otra parte, a altas densidades de corriente (zona de control por transporte de masa, valores aproximadamente por arriba de 60 mA cm^{-2}), podemos observar una ligera disminución en estos valores, lo cual puede ser atribuido, de manera parcial al menos, a que se tiene menor cantidad de H_2 al ir aumentando la concentración de CO.

Por otra parte, la densidad de potencia máxima del MEA de Pt/Pt disminuye de aproximadamente 53 mW cm^{-2} (en ausencia de CO) hasta aproximadamente 4 y 0.1 mW cm^{-2} , para 100 ppm y 0.5%, respectivamente, a una razón de flujo de ~ 0.5 ; en contraste, para el MEA de $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-DCB-P/Pt}$, se observa solamente una ligera disminución en la densidad de potencia de aproximadamente 40 mWcm^{-2} (en ausencia de CO) hasta aproximadamente 36 y 32 mWcm^{-2} , para 100 ppm y 0.5% de CO, respectivamente; por otra parte, el MEA de $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-DCB-P/Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-DCB-P}$ presentó también sólo una ligera disminución en la densidad de potencia por la presencia de este contaminante.

Con estas pruebas de descarga en presencia de monóxido de carbono, se corrobora no solamente la tolerancia del material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$ hacia la presencia de este contaminante, sino también su alta actividad hacia los procesos ocurridos en una celda de combustible tipo PEM, RRO y ROH, mostrando un desempeño mayor que el ensamble Pt/Pt en presencia de CO.

En la Figura 6.43 se muestran las eficiencias de los ensambles mostrados en la Figura 6.42. En presencia de monóxido de carbono, las eficiencias mostradas por el material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n\text{-DCB-P}$ son mayores a las presentadas por el Pt, claro efecto del

envenenamiento por parte del Pt y tolerancia por parte del material bimetalico hacia el monóxido de carbono.

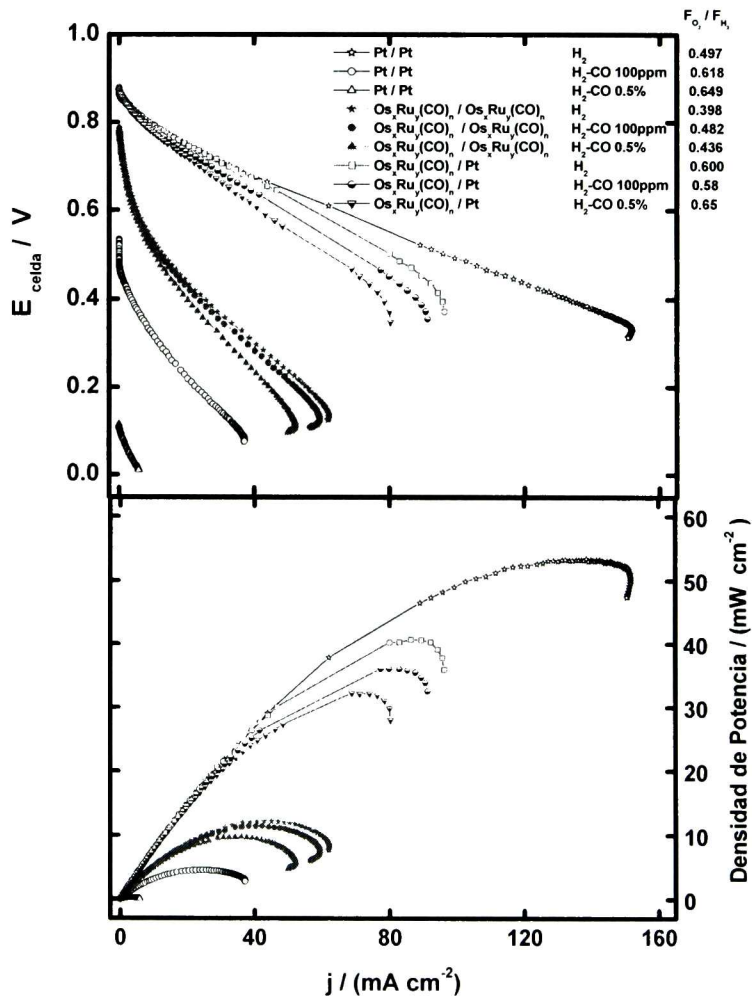


Figura 6.42. Curvas de descarga (potencial-densidad de corriente) y gráficos de densidad de potencia vs. densidad de corriente, en presencia y ausencia de monóxido de carbono de los MEAs: Pt/Pt, $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P/Pt y $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P/ $Os_xRu_y(CO)_n$ -1,2-DCB-P. Ánodo: 0.5 mg cm^{-2} , cátodo: 1 mg cm^{-2} Temperatura ambiente.

Tabla 21. Razones de flujo, potenciales de circuito abierto y densidades de potencia de los diferentes ensambles membrana electrodo probados en la PEMFC en ausencia y presencia de monóxido de carbono.

Ánodo / Cátodo	% CO	F_{O_2} / F_{H_2}	E_{CA} (V)	W ($mW\ cm^{-2}$)
Pt / Pt	0	1.840	0.8765	44.2963
		0.920	0.8765	49.8192
		0.497	0.8765	53.4407
	100 ppm	2.220	0.8032	20.8008
		1.020	0.6934	6.2612
		0.618	0.5127	4.6052
0.5	1.482	0.1587	0.2163	
	0.649	0.1148	0.1551	
$Os_xRu_y(CO)_n$ / Pt	0	0.600	0.8740	40.6933
	100 ppm	0.580	0.8789	36.0767
	0.5	0.650	0.8740	32.2433
$Os_xRu_y(CO)_n$ / $Os_xRu_y(CO)_n$	0	0.398	0.7837	12.2159
	100 ppm	0.482	0.7837	11.4394
	0.5	0.436	0.7886	9.7517

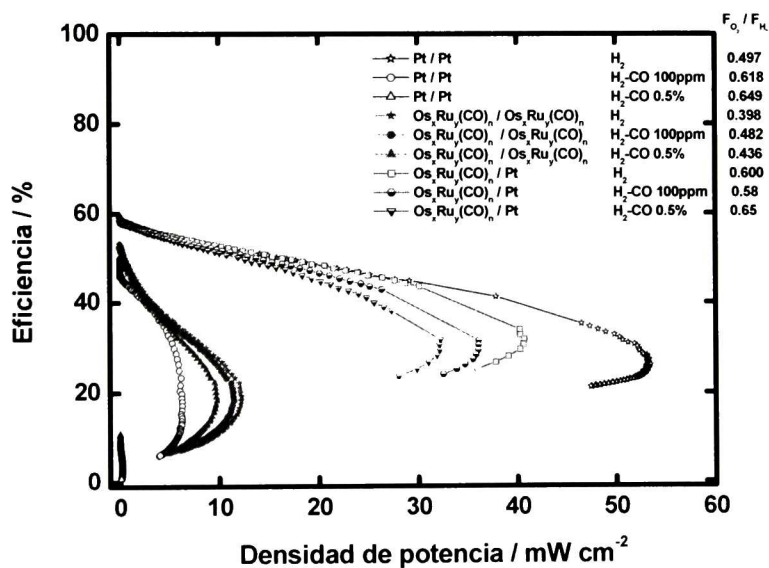


Figura 6.43. Curvas de eficiencia vs. densidad de potencia, de los ensambles de la Figura 6.42.

6.3.1.3 Pruebas con dispositivos comerciales

Los ensambles membrana-electrodo con los desempeños más altos [Pt/Ru_y(CO)_n-oxileno-P, Pt/Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P, Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P/Pt, Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P/Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P, así como el de Pt/Pt] fueron probados en dos dispositivos, el motor de un tocadiscos portátil (*discman*) y un pequeño ventilador (los cuales se pusieron a funcionar de manera simultánea, Figuras 6.44-6.48), con el fin de observar su comportamiento en dispositivos reales.

La Figura 6.44a muestra el valor de potencial a circuito abierto obtenido con el ensamble Pt/Pt, es decir, antes de conectar los dispositivos electrónicos a la celda de combustible; en la Figura 6.44b se muestra el funcionamiento de ambos dispositivos al ser conectados a la celda de manera simultánea, observándose una ligera disminución en el potencial de la celda (de ~ 90 mV). De acuerdo con la Ecuación 6.24, este valor de potencial corresponde a una eficiencia de la celda de aproximadamente 55%.

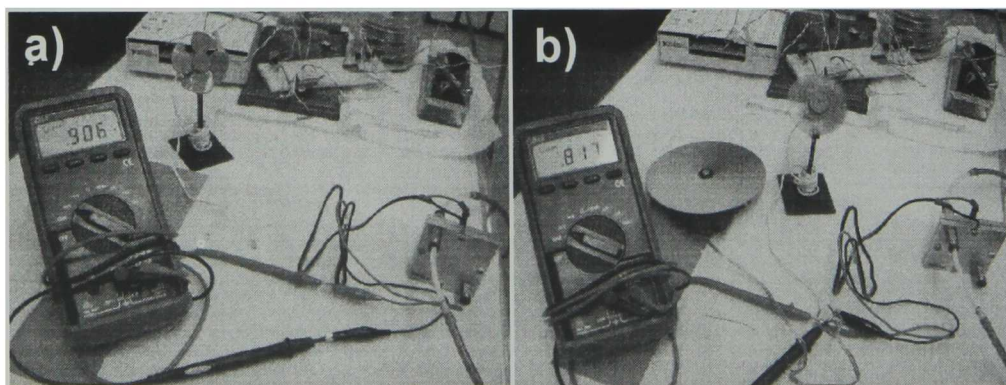


Figura 6.44. Funcionamiento de la PEMFC utilizando un MEA de Pt/Pt: a) Potencial de circuito abierto, b) Potencial obtenido al conectar ambos dispositivos electrónicos a la celda de combustible y el funcionamiento de estos.

En la Figura 6.45 se muestra el funcionamiento de la PEMFC para un MEA de $\text{Pt}/\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P, con ambos dispositivos electrónicos conectados simultáneamente a la celda. El funcionamiento de la celda fue similar al mostrado por el ensamble Pt/Pt (Figura 6.44), observándose valores de revoluciones por minuto (rpm) muy similares. Aunque no se muestra el valor del potencial de circuito abierto, éste fue de ~ 0.6 V, mientras que al ser conectados los dispositivos, éste disminuyó hasta un valor de ~ 0.54 V, correspondiente a una eficiencia de la celda de aproximadamente 36.5%.

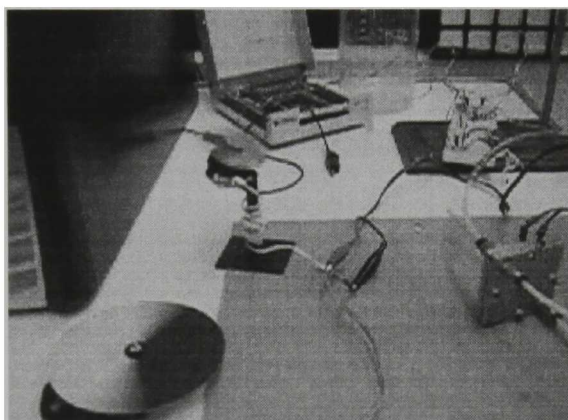


Figura 6.45. Funcionamiento de dos dispositivos electrónicos al ser conectados a la PEMFC. Ensamble membrana-electrodo: $\text{Pt}/\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P.

Por el contrario, el material monometálico de rutenio empleado como cátodo ($\text{Pt}/\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -o-Xileno-P, Figura 6.46), mostró un movimiento de ambos motores de manera más lenta; los valores de potencial de circuito abierto y el obtenido al ser conectados los dispositivos a la celda fueron de aproximadamente 0.38 y 0.35 V, respectivamente, equivalente este último a una eficiencia de aproximadamente 24%.

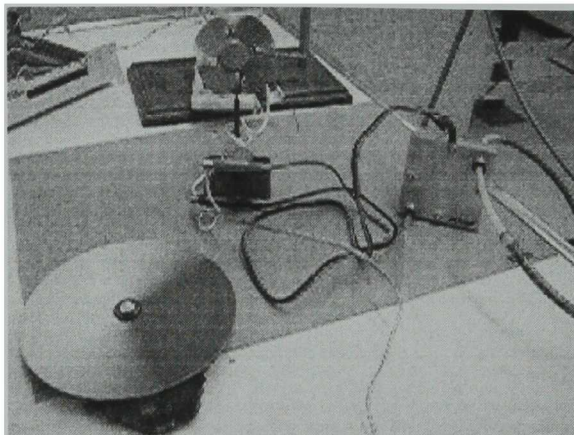


Figura 6.46. Funcionamiento de dos dispositivos electrónicos al ser conectados a la PEMFC. Ensamble membrana-electrodo: Pt/Ru_y(CO)_n-o-Xileno-P.

En las Figuras 6.47 y 6.48 se muestra el funcionamiento de la PEMFC para los MEAs de Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P/Pt y Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, respectivamente, con los dos dispositivos electrónicos conectados simultáneamente a la celda. El funcionamiento de esta última fue similar al observado con los ensambles Pt/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P y Pt/Pt. Las eficiencias de las celdas con los ensambles Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P/Pt y Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P fueron de 50 y 45%, respectivamente.

De esta manera, los materiales desarrollados en este trabajo de tesis doctoral son una propuesta real para ser utilizados en celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno, con aplicaciones en dispositivos electrónicos.

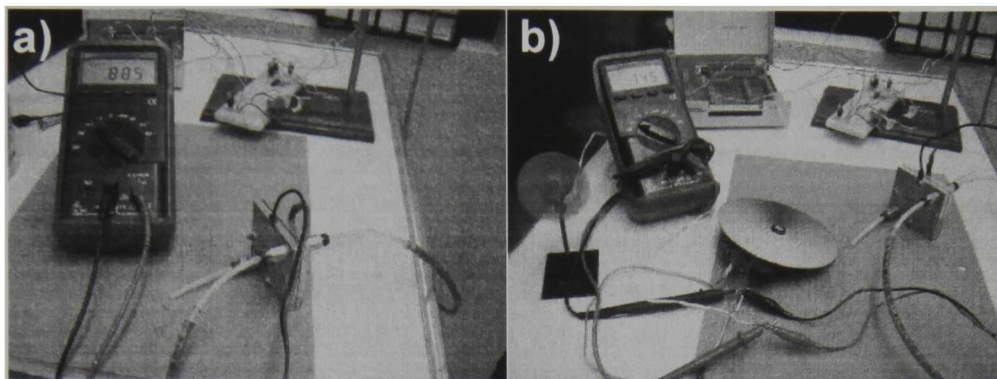


Figura 6.47. Funcionamiento de la PEMFC utilizando un MEA de $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Pt}$: a) Potencial de circuito abierto; b) Potencial obtenido al conectar ambos dispositivos electrónicos a la celda de combustible y funcionamiento de los mismos.

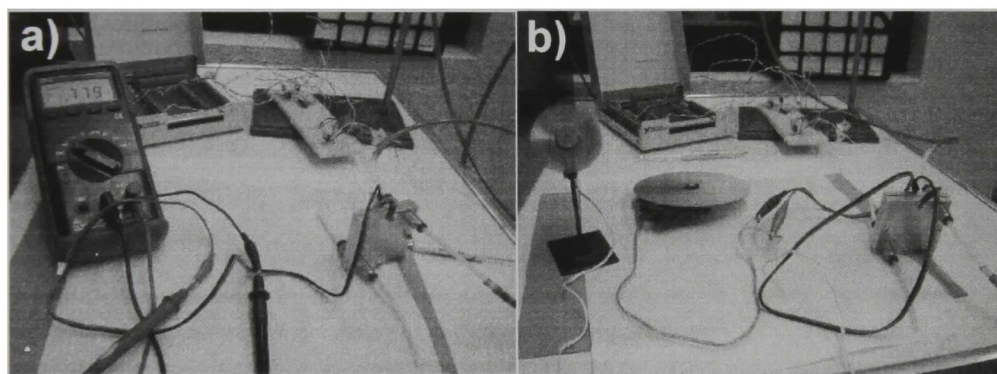


Figura 6.48. a) Potencial de circuito abierto de la PEMFC utilizando un MEA de $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P/Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$; b) Funcionamiento de la celda al conectar ambos dispositivos electrónicos.

6.3.1.4. Conclusiones particulares

A partir de los resultados obtenidos con los materiales probados en una PEMFC, se plantean las siguientes conclusiones particulares:

1. Se prepararon *ensambles membrana-electrodo* (MEAs) utilizando el método de "spray", empleando materiales bimetálicos y monometálicos de osmio y rutenio como cátodos y/o ánodos en una PEMFC, seleccionados con base en su desempeño en los estudios electroquímicos.
2. Para la evaluación de los MEAs preparados, se utilizaron celdas de combustible y un sistema de descarga diseñados y construidos en CINVESTAV- Querétaro.
3. Entre los materiales sintetizados, los bimetálicos presentaron un mejor desempeño como cátodos en este tipo de celdas, con respecto a los monometálicos.
4. Los materiales bimetálicos y monometálicos empleados como cátodos mostraron un menor desempeño que el Pt 30%/Vulcan® en las pruebas de descarga, siendo el material bimetálico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$ el que presentó el mejor comportamiento; sin embargo, en las pruebas de funcionamiento de dispositivos realizadas, se observó un comportamiento muy similar para ambos tipos de catalizadores.
5. El material bimetálico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$ mostró además un desempeño muy alto como ánodo, similar al presentado por el Pt 30%/Vulcan®. Adicionalmente, a diferencia del Pt 30%/Vulcan®, este material bimetálico fue *tolerante* a la presencia de monóxido de carbono, aun a una concentración del 0.5%.

6. Debido al comportamiento dual del $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, se preparó un MEA utilizando este material como ánodo y cátodo, prescindiendo completamente del platino. Aunque el desempeño de este nuevo MEA es menor al presentado por el de Pt 30%/Vulcan[®] en las pruebas de descarga en ausencia de CO, en presencia de este contaminante, el comportamiento se invierte; adicionalmente, no se observaron diferencias importantes con respecto al platino en las pruebas de funcionamiento de dispositivos efectuadas.

7. Se sintetizó un nuevo material electrocatalítico ($\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$) con la propiedad dual del Pt, pero con la ventaja de ser resistente a la presencia de monóxido de carbono durante la oxidación de hidrógeno, lo que lo hace un catalizador selectivo, con un potencial de aplicación *real*.

6.3.2. Curvas de descarga de la DMFC

6.3.2.1. Primer diseño

En la Figura 6.49 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble membrana-electrodo PtRu/Pt, a dos concentraciones de metanol: 1 y 5 M, utilizando el primer diseño de la DMFC-*pasiva* (Sección 5.4.2.2; Figura 5.7).

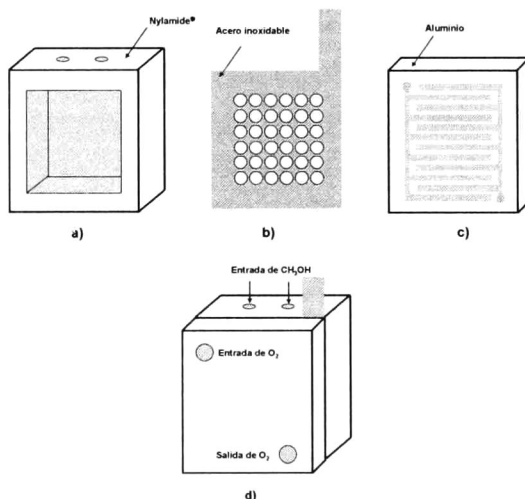


Figura 5.7. Primer diseño de la DMFC-pasiva: a) Compartimiento para el suministro de metanol (Nylamide®); b) plato colector de corriente del ánodo (acero inoxidable); c) plato colector de corriente para el cátodo (aluminio); y d) ensamble final de la DMFC.

Como se puede observar, el desempeño de la celda es menor que el de una PEMFC (utilizando Pt como catalizador, Figura 6.35), obteniéndose potenciales y densidades de corriente menores, debido a que la oxidación de metanol (6 electrones intercambiados) es un proceso más complejo que la oxidación de hidrógeno (2 electrones intercambiados). Por otra parte, el desempeño de la DMFC se ve favorecido al aumentar la concentración de metanol, debido a que se está alimentando mayor

cantidad de combustible, además de que la oxidación de metanol es un proceso exotérmico, y por consiguiente, al aumentar su concentración, la temperatura de la celda aumenta también, lo cual favorece cinéticamente el proceso de oxidación de metanol.

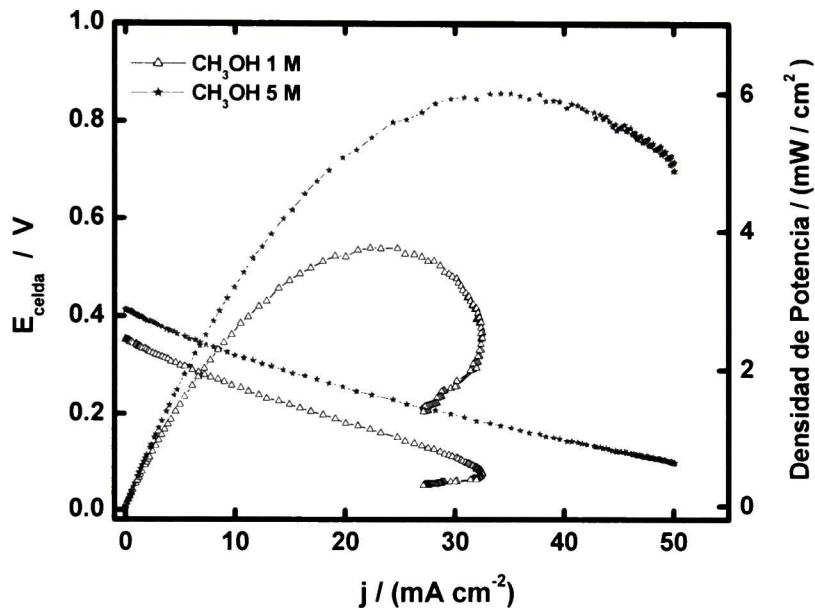


Figura 6.49. Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*primer diseño*), utilizando un MEA de PtRu/Pt, a dos concentraciones de metanol: 1 y 5 M. Carga (Ánodo/Cátodo) = (4/2) mg cm⁻²

En la Figura 6.50 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble membrana-electrodo PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, a tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M, utilizando el mismo diseño de celda. El desempeño de este material bimetalico como cátodo es menor al mostrado por el ensamble PtRu/Pt (Figura 6.49); este mismo comportamiento fue observado con la PEMFC (Figura 6.36), debido a que

la actividad de este material hacia la RRO, es aún baja, en comparación con la presentada por el Pt. Por otra parte, el desempeño de la celda también se ve mejorado al aumentar la concentración de metanol.

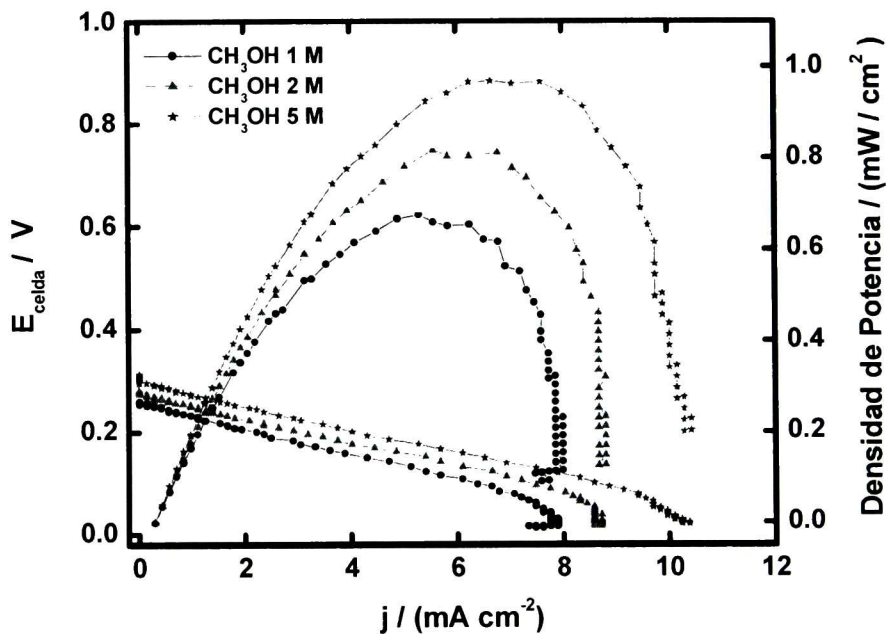


Figura 6.50. Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*primer diseño*), con un MEA de PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, a tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M. Carga (Ánodo/Cátodo) = (4/2) mg cm⁻²

En la Tabla 22 se muestran las cargas (mg catalizador cm⁻²) y las concentraciones de metanol empleadas, así como los potenciales de circuito abierto y las máximas densidades de potencia (mW cm⁻²) obtenidos con los ensambles probados en la DMFC-pasiva. A cualquier concentración de metanol, el ensamble PtRu/Pt muestra un potencial de circuito abierto y una densidad de potencia mayores que el material bimetalico empleado como cátodo.

Tabla 22. Cargas, concentraciones de metanol, potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia de las DMFCs con ensambles PtRu/Pt y PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P. Primer diseño de celda.

Ánodo / Cátodo	Carga		Agente Oxidante	C_{CH_3OH} (mol L ⁻¹)	E_{CA} (V)	W (mW cm ⁻²)
	Ánodo / Cátodo (mg cm ⁻²)					
PtRu / Pt	4 / 2		O ₂	1	0.3540	3.75
				5	0.4151	6.02
PtRu / Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P	4 / 2		O ₂	1	0.2588	0.65
				2	0.2808	0.79
				5	0.3125	0.97

6.3.2.2. Segundo diseño

En la Figura 6.51 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble membrana-electrodo PtRu/Pt, utilizando el segundo diseño de la DMFC-*pasiva* (en el cual a diferencia del primero, el compartimiento catódico estaba constituido por canales de flujo de Nylamide® y con una placa de acero inoxidable como plato colector de corriente; Figura 5.9), a dos cargas (Ánodo / Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm⁻². Las pruebas fueron realizadas a tres concentraciones de metanol (1, 2 y 5 M) y con dos agentes oxidantes: aire y oxígeno.

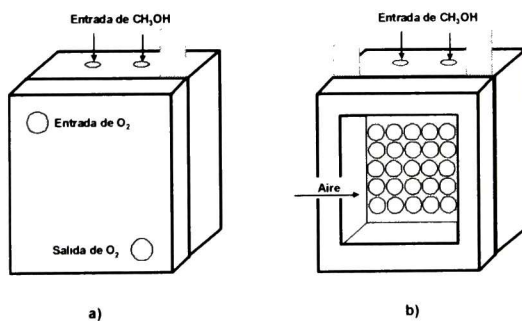


Figura 5.9. Ensamblado del segundo diseño de la DMFC-*pasiva*: a) Con oxígeno como agente oxidante y b) con aire como agente oxidante.

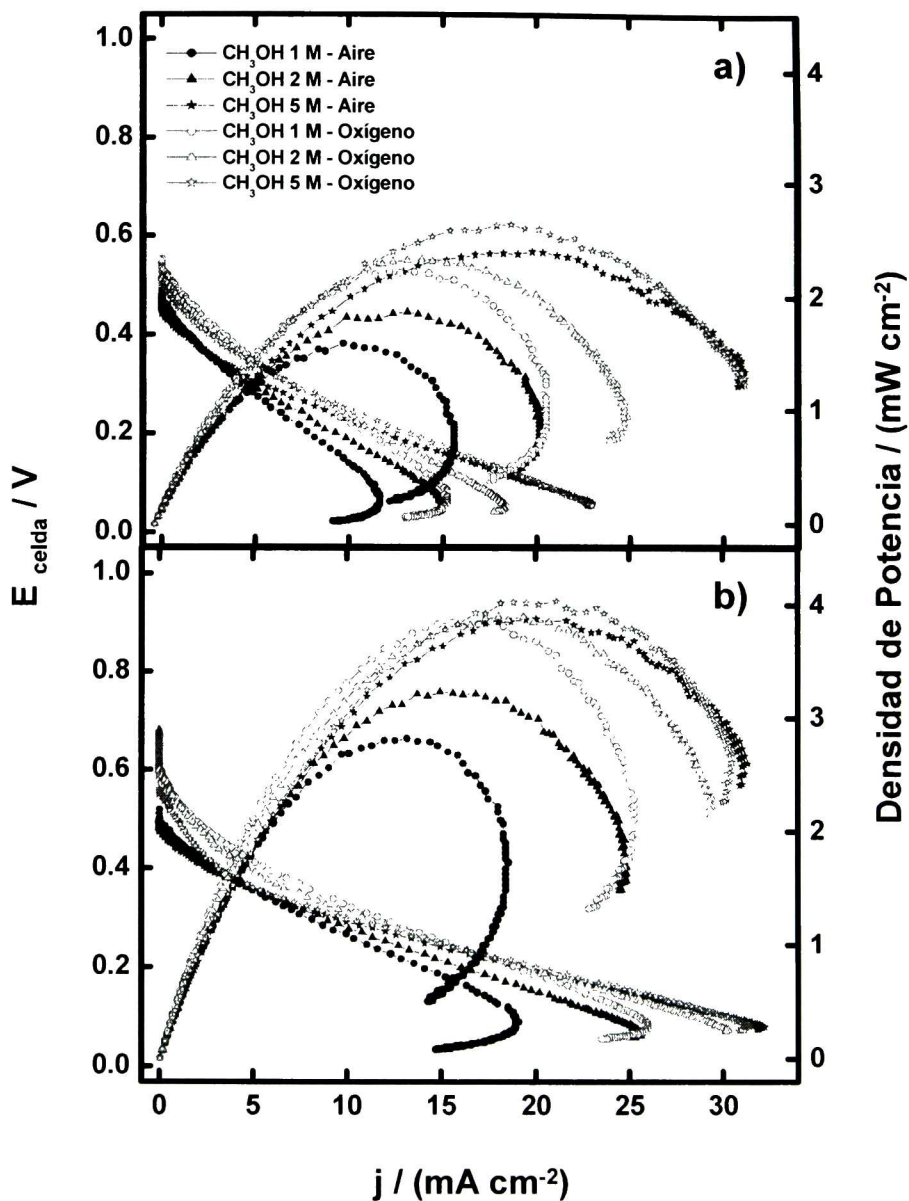


Figura 6.51. Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), con un MEA de PtRu/Pt, a dos relaciones de cargas (Ánodo/Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm^{-2} ; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y dos agentes oxidantes: aire y O_2 .

Como se puede apreciar, el desempeño de la celda se ve favorecido al aumentar la concentración de metanol y utilizando O_2 como agente oxidante, sin embargo, a concentraciones de metanol altas (5 M), el desempeño de la celda es muy similar para ambos agentes oxidantes utilizados. El desempeño de la celda también se ve favorecido al aumentar la carga de catalizador, lo cual se ve reflejado en un aumento en el potencial y densidad de corriente, sin embargo, el desempeño obtenido es menor que el observado para el primer diseño.

En la Tabla 23 se muestran los potenciales de circuito abierto y las máximas densidades de potencia obtenidas con este segundo diseño, a las diferentes concentraciones de metanol, agentes oxidantes y cargas de catalizador empleados.

Tabla 23. Cargas, agentes oxidantes, concentraciones de metanol, potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia de DMFCs con ensambles PtRu/Pt. Segundo diseño de celda.

Carga PtRu / Pt (mg cm ⁻²)	Agente Oxidante	C_{CH_3OH} (mol L ⁻¹)	E_{CA} (V)	W (mW cm ⁻²)
4 / 2	Aire	1	0.4932	1.56
		2	0.4858	1.87
		5	0.4956	2.39
	O_2	1	0.5518	2.23
		2	0.5493	2.33
		5	0.5054	2.64
8 / 8	Aire	1	0.5200	2.81
		2	0.5151	3.22
		5	0.4785	3.86
	O_2	1	0.6006	3.84
		2	0.6811	3.89
		5	0.5615	4.04

En la Figura 6.52 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble membrana-electrodo PtRu/Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P, a una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm⁻². Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente, a tres concentraciones de metanol (1, 2 y 5 M) y empleando dos atmósferas oxidantes: aire y oxígeno.

Como se puede apreciar, el desempeño de la celda es menor en comparación con el primer diseño, a pesar de haber aumentado la carga del catalizador, comportamiento observado también con el ensamble PtRu/Pt. Asimismo, se observa que a cualquier concentración de metanol, el desempeño de la celda es mayor utilizando O₂ como agente oxidante, que aire.

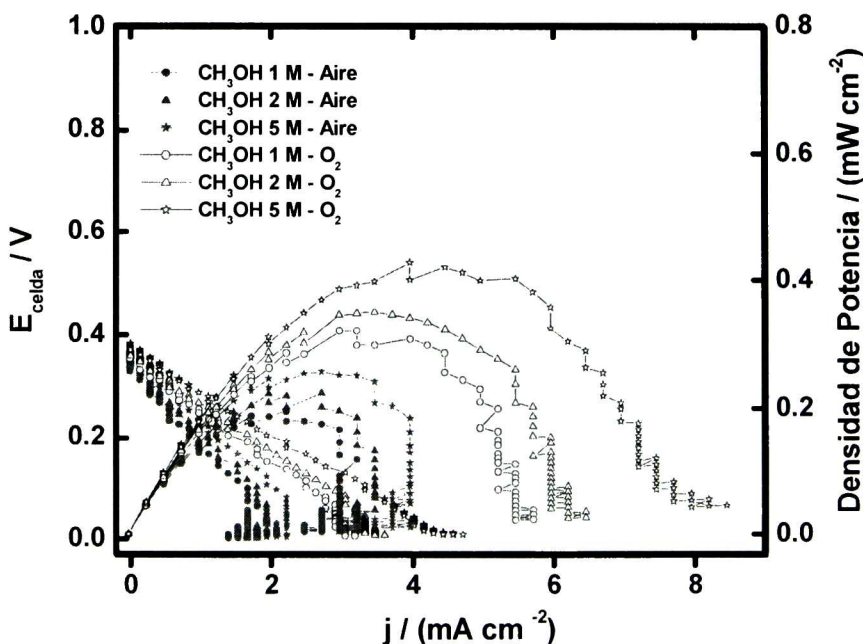


Figura 6.52. Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), utilizando un MEA de PtRu/Os_xRu_y(CO)_{n-1,2}-DCB-P, a una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm⁻²; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y dos agentes oxidantes: aire y O₂.

Por otra parte, en la Figura 6.53 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, con una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm⁻², a dos temperaturas de metanol 5 M: temperatura ambiente y 65 °C, con aire y O₂ como agentes oxidantes.

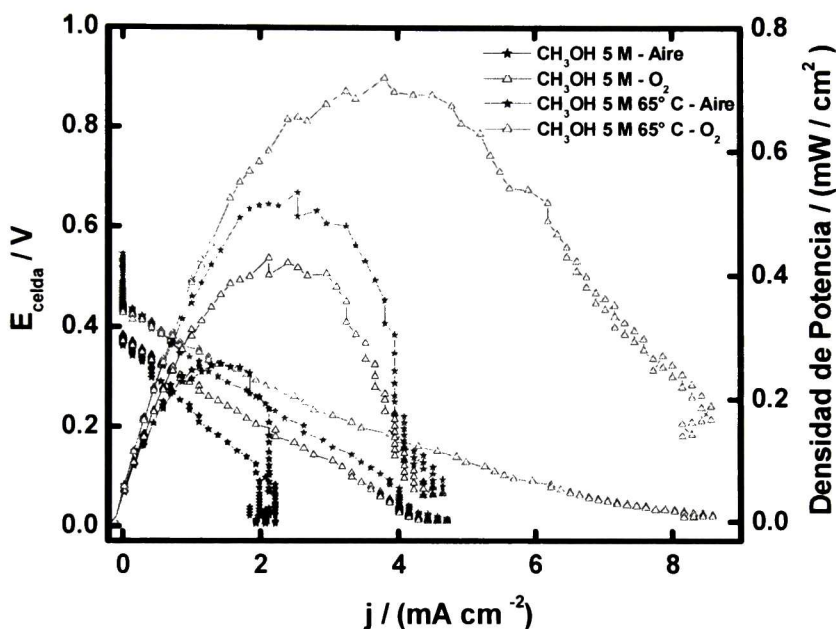


Figura 6.53. Curvas de descarga y de potencia de la DMFC-pasiva (*segundo diseño*), a dos temperaturas de metanol 5 M: temperatura ambiente y 65 °C, utilizando un MEA de PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, a una relación de cargas (Ánodo/Cátodo) de (4/4) mg cm⁻², con dos agentes oxidantes: aire y O₂.

En la Tabla 24 se presentan los potenciales de circuito abierto y las máximas densidades de potencia obtenidas para las DMFCs (*segundo diseño*) con ensambles PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, bajo las distintas condiciones experimentales empleadas.

Tabla 24. Potenciales a circuito abierto y máximas densidades de potencia obtenidos con los ensambles PtRu/Os_xRu_y(CO)_n-1,2-DCB-P, utilizando el segundo diseño de DMFC.

Carga PtRu / Os _x Ru _y (CO) _n -1,2-DCB-P (mg cm ⁻²)	Agente Oxidante	C _{CH₃OH} (mol L ⁻¹)	E _{CA} (V)	W (mW cm ⁻²)
4 / 4	Aire	1	0.3418	0.1950
		2	0.3565	0.220
		5 (T _{ambiente})	0.3784	0.2570
		5 (65 °C)	0.5443	0.5318
	O ₂	1	0.3687	0.3210
		2	0.3711	0.3490
		5 (T _{ambiente})	0.3833	0.4210
		5 (65 °C)	0.3833	0.7190

El desempeño de la celda es mejorado drásticamente al aumentar la temperatura del metanol con ambos oxidantes, alcanzando un desempeño similar al observado con el primer diseño (Figura 6.50). A una temperatura de 65° y una concentración de metanol 5 M, hay un incremento de aproximadamente el doble en las máximas densidades de potencia con los dos agentes oxidantes (Tabla 24); la densidad de potencia alcanzada con O₂ es cercana a la obtenida con el primer diseño (Tabla 22), pero habiendo utilizado una carga mayor de catalizador en el cátodo.

6.3.2.3. Tercer diseño

En la Figura 6.54 se muestran las curvas de descarga y de potencia para el ensamble PtRu/Pt, utilizando el tercer diseño de la DMFC-pasiva (la diferencia con respecto al segundo diseño, es una configuración diferente del plato colector de corriente; Sección 5.4.2.2; Figura 5.10), a dos cargas (Ánodo/Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm⁻². Las pruebas fueron realizadas a tres concentraciones de metanol (1, 2 y 5 M) y con dos agentes oxidantes: aire y oxígeno.

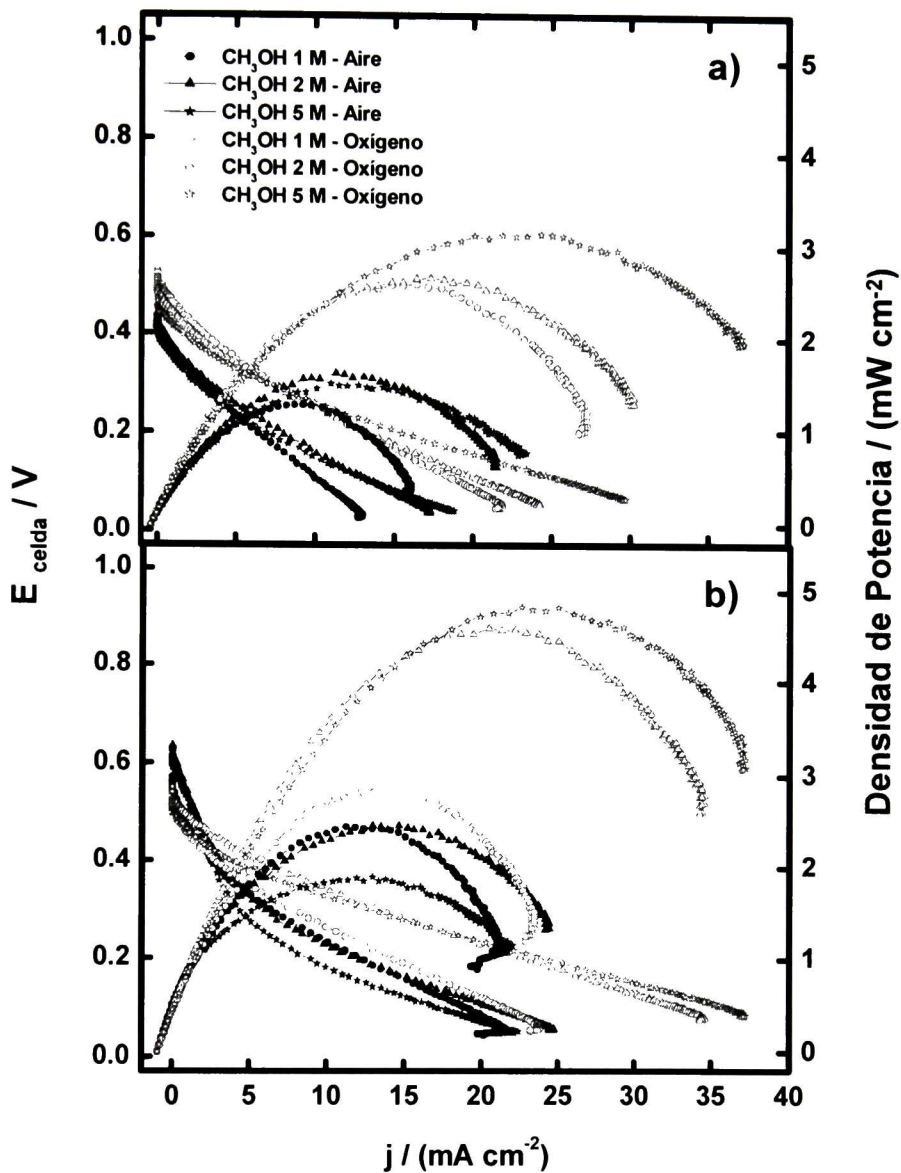


Figura 6.54. Curvas de descarga y de potencia a temperatura ambiente de la DMFC-pasiva (*tercer diseño*), con un MEA de PtRu/Pt, a dos relaciones de cargas (Ánodo/Cátodo): a) (4/2) y b) (8/8) mg cm^{-2} ; tres concentraciones de metanol: 1, 2 y 5 M; y con dos agentes oxidantes: aire y O_2 .

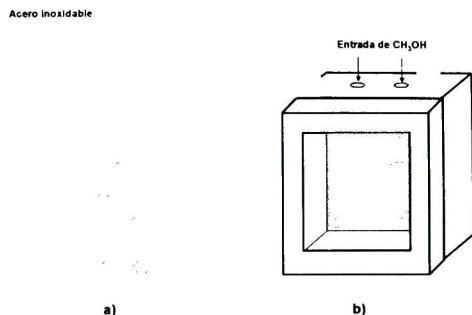


Figura 5.10. Tercer diseño de la DMFC-pasiva: a) Nuevo diseño del colector de corriente y b) ensamblado final para una atmósfera de aire.

El desempeño de la celda es menor que para el primer y segundo diseños cuando ésta opera con una carga baja de catalizador ($4/2 \text{ mg cm}^{-2}$), independientemente de la concentración de metanol y del agente oxidante empleado; por otra parte, a una mayor carga de catalizador ($8/8 \text{ mg cm}^{-2}$) y a una concentración de metanol alta (2 y 5 M), el desempeño de la celda es muy similar al del primer diseño, pero este último con una menor carga de catalizador ($4/2 \text{ mg cm}^{-2}$, Figura 6.49).

Los valores de las máximas densidades de potencia (Tabla 25) son aproximadamente 1 mW cm^{-2} menores que los del primer diseño (Tabla 22), sin embargo, como ya se mencionó, es necesario utilizar una carga mayor de catalizador.

Con base en los estudios anteriores, se determinó que el primer diseño de DMFC fue el que mostró el mejor desempeño de los tres, operando con una carga menor de catalizador ($4/2 \text{ mg cm}^{-2}$) y con oxígeno como agente oxidante.

De esta manera, se observa que los materiales y diseños con los cuales son elaboradas las celdas de combustible de metanol directo, juegan un papel muy importante en su desempeño, además de los electrocatalizadores utilizados.

Tabla 25. Cargas, agentes oxidantes, concentraciones de metanol, potenciales iniciales y máximas densidades de potencia de los ensambles PtRu/Pt. Tercer diseño de celda.

Carga PtRu / Pt (mg cm ⁻²)	Agente Oxidante	C_{CH_3OH} (mol L ⁻¹)	E_{CA} (V)	W (mW cm ⁻²)
4 / 2	Aire	1	0.4346	1.29
		2	0.4419	1.47
		5	0.4858	1.62
	O ₂	1	0.5273	2.59
		2	0.5005	2.65
		5	0.4712	3.11
8 / 8	Aire	1	0.5982	1.87
		2	0.6348	2.43
		5	0.6030	2.45
	O ₂	1	0.5396	2.86
		2	0.5273	4.59
		5	0.5493	4.82

6.3.2.4. Conclusiones particulares

Con base en los estudios realizados con DMFCs, se plantean las siguientes conclusiones particulares:

1. Se empleó el material $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P como cátodo en una DMFC, con base en el desempeño que éste mostró como cátodo en la celda PEMFC.
2. Se probaron tres diseños de DMFC con el fin de comparar su desempeño. La diferencia básica entre cada uno de ellos, radica en una configuración diferente en el compartimiento catódico.
3. Al aumentar la concentración de metanol, el desempeño de la DMFC se ve favorecido, ya sea con el material bimetalico o con el Pt como cátodo.
4. El desempeño de la DMFC es menor con el material bimetalico que con el Pt, independientemente del diseño de celda empleado. Esto indica que la actividad electrocatalítica de este material bimetalico es aún baja para dicho proceso (*RRO*) en comparación con el platino; sin embargo, con base en la tolerancia de este material y el efecto "cross-over" del metanol, se considera que el nuevo catalizador se vería menos afectado en su desempeño que el platino, en lapsos de tiempo mayores, similares a los tiempos de funcionamiento de una DMFC.
5. Al aumentar la temperatura del metanol (~ 65 °C) con el material bimetalico, el desempeño de la celda se incrementó considerablemente.
6. Los desempeños del 2° y 3^{er} diseño de la DMFC se ven mejorados con el aumento de la carga (Ánodo / Cátodo) y de la concentración de metanol; a una misma carga ($4/2 \text{ mg cm}^{-2}$), el desempeño es mayor con el primer diseño.

7. El desempeño del segundo diseño (MEA = PtRu/Pt) se ve mejorado cuando se utiliza oxígeno como agente oxidante, sin embargo, a una concentración alta de metanol (5 M), el desempeño de la celda es similar entre aire y oxígeno; por otra parte, con el tercer diseño, el desempeño es mayor con O₂, independientemente de la concentración de metanol.

8. Debido a la complejidad del proceso de oxidación del metanol (en comparación con la oxidación de hidrógeno), el desempeño de una DMFC es menor que el de una PEMFC.

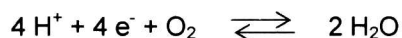
C O N C L U S I O N E S

G E N E R A L E S

7. CONCLUSIONES GENERALES

1. Se sintetizaron nuevos materiales bimetálicos y monometálicos de osmio y rutenio, utilizando un método de termólisis en diferentes disolventes orgánicos, a partir de $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.
2. Los materiales sintetizados fueron caracterizados como cúmulos carbonílicos metálicos con fórmulas moleculares: $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales bimetálicos), $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ y $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ (materiales monometálicos). En algunos casos, se identificó la presencia de grupos carbonilo puente, así como de moléculas aromáticas (provenientes del disolvente) que probablemente están coordinadas a algunos de los centros metálicos.
3. La presencia de grupos carbonilo en la estructura de los nuevos materiales los hace novedosos en el área de electrocatálisis para celdas de combustible, en la que las nanopartículas metálicas son los materiales predominantes.
4. Los materiales, en general, presentan una morfología altamente porosa, propiedad importante para su aplicación como electrocatalizadores para celdas de combustible.
5. Todos los materiales sintetizados son capaces de realizar la reacción de reducción de oxígeno (*RRO*) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M), sin embargo, su actividad electrocatalítica se incrementa cuando se tiene la forma bimetálica, con respecto a la monometálica.
6. Todos los materiales son *tolerantes* a la presencia de metanol hasta una concentración de 2 M durante la *RRO*, a diferencia del platino, que es el catalizador utilizado más comúnmente. Asimismo, la mayoría de los catalizadores resistentes a metanol informados en la literatura, sólo lo son hasta concentraciones de 1 M.

7. Los análisis cinéticos de los nuevos materiales sugieren que estos realizan la *RRO* fundamentalmente a través de un mecanismo vía cuatro electrones:

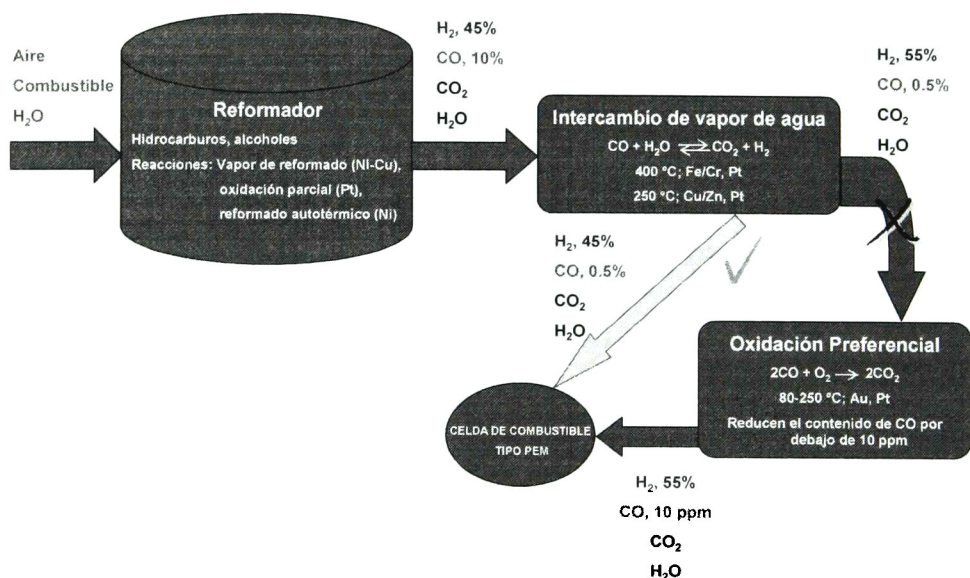


8. De todos los materiales sintetizados, solamente los bimetalicos insolubles en el medio de reacción presentaron actividad hacia la reacción de oxidación de hidrógeno (*ROH*). Estos materiales además fueron tolerantes a la presencia de monóxido de carbono durante dicho proceso, inclusive a una concentración del 0.5%. En contraste, el platino nanoparticulado es completamente envenenado por este agente contaminante.
9. Los parámetros cinéticos para la *ROH* indican que los nuevos materiales probablemente siguen un mecanismo tipo *Heyrovsky-Volmer*, con la reacción de Volmer como paso determinante:



10. Al sintetizar los materiales bimetalicos no sólo se mejora su actividad electrocatalítica hacia la *RRO*, con respecto a los monometalicos, sino que también presentan un mecanismo *dual*, es decir, son capaces de llevar a cabo los dos procesos, *RRO* y *ROH*, de manera similar al platino. Este comportamiento se puede explicar por un efecto sinérgico entre ambos metales, osmio y rutenio, en donde el mejoramiento de las propiedades catalíticas estaría relacionado con un cambio en las propiedades electrónicas de estos materiales, asociado posiblemente a la formación de enlaces Os-Ru.

11. Es muy probable que los grupos carbonilo estén ejerciendo un efecto protector sobre los núcleos metálicos, con respecto a procesos de oxidación y de envenenamiento por parte de especies como el CO y el metanol.
12. En este trabajo, la evaluación de los nuevos materiales se llevó hasta la etapa de pruebas en celdas de combustible propiamente, superando la etapa de pruebas en una celda electroquímica, nivel al cual se evalúan la mayoría de los catalizadores informados en la literatura.
13. Los materiales probados como cátodos en una celda de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEMFC) de hidrógeno, mostraron un desempeño menor al Pt 30%/Vulcan[®] en las pruebas de descarga, sin embargo, en las pruebas de funcionamiento de dispositivos realizadas, se observó un comportamiento muy similar para ambos tipos de catalizadores.
14. El material bimetalico $Os_xRu_y(CO)_n$ sintetizado en 1,2-diclorobenceno e insoluble en el medio de reacción, fue el que presentó el desempeño más alto como cátodo.
15. Este mismo compuesto presentó el mejor desempeño como ánodo en una PEMFC, con un comportamiento similar al presentado por el Pt 30%/Vulcan[®], sin embargo, el desempeño del material bimetalico es mucho mayor al presentado por el platino cuando las pruebas de descarga de la celda son realizadas en presencia de monóxido de carbono, a una concentración tan alta como 0.5%, lo que lo hace un material altamente selectivo. Esta tolerancia hacia el CO representa un importante ahorro en el proceso de producción de H₂ para celdas de combustible, a partir del reformado de compuestos orgánicos, al estar en posibilidad de eliminar la etapa de *oxidación preferencial* y alimentar la celda directamente con hidrógeno con un contenido de hasta 0.5 % de CO:



16. Se realizó un ensamble membrana-electrodo utilizando el material bimetalico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$, tanto en el ánodo como en el cátodo de una PEMFC, prescindiendo totalmente del platino como catalizador. Este ensamble mostró un comportamiento similar al de Pt 30%/Vulcan® durante las pruebas de funcionamiento de dispositivos realizadas.
17. Debido al comportamiento mostrado por el nuevo catalizador $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_{n-1,2}\text{-DCB-P}$ en las pruebas con dispositivos mencionadas, este material representa una ALTERNATIVA REAL al uso de platino en PEMFCs, para determinadas aplicaciones, con la gran ventaja de su grado de resistencia al envenenamiento por CO.
18. Se diseñaron y fabricaron tres tipos de celda de combustible de metanol directo (DMFC), utilizando distintos materiales y diseños para el compartimiento catódico.

19. El desempeño del material bimetálico $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB-P como cátodo en una DMFC es todavía inferior al presentado por el Pt 30%/Vulcan[®], independientemente del diseño de celda empleado.
20. De acuerdo con los estudios realizados, se encontró que el desempeño de la DMFC es función de:
- a) El diseño y materiales empleados en su construcción.
 - b) Los electrocatalizadores.
 - c) La concentración y temperatura del metanol.
 - d) El oxidante empleado: O_2 o aire.

Requiriéndose una optimización de varios de estos parámetros, con el fin de obtener mejores rendimientos de los nuevos electrocatalizadores en este tipo de celdas.

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, San Diego, 2005.
2. X. Li, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, New York, 2006.
3. T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* **46** (2002) 3-14.
4. R. M. Q. Mello, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1031-1039.
5. B. M. Babic, L. M. Vracar, V. Radmilovic, N. V. Krstajic, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3820-3826.
6. L. Geniès, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1317-1327.
7. S. L. Gojkovic, S. K. Zecevic, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3713-3720.
8. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2001) 134-145.
9. M. Uchida, Y. Fukuoka, Y. Sugawara, H. Ohara, A. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 3708-3713.
10. Z. D. Wei, S. H. Chan, L. L. Li, H. F. Cai, Z. T. Xia, C. X. Sun, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2279-2287.
11. E. Antolini, R. R. Passos, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **48** (2002) 263-270.
12. L. Xiong, A. Manthiram, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2323-2329.
13. U. Morales, A. Campero, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 89-93.
14. J. Ponce, J. L. Rehspringer, G. Poillerat, J. L. Gautier, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3373-3380.
15. R. Manoharan, J. B. Goodenough, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 303-307.
16. H. N. Cong, V. G. Guadarrama, J. L. Gautier, P. Chartier, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **5** (2002) 35-40.
17. V. Le Rhun, N. Alonso Vante, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **3** (2000) 333-338.
18. P. J. Sebastian, A. L. Ocampo, J. Moreira, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **4** (2001) 3-6.

19. R. H. Castellanos, A. Campero, O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy* **23** (1998) 1037-1040.
20. S. Durón, R. Rivera-Noriega, G. Poillerat, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **4** (2001) 17-23.
21. I. Yagi, T. Ishida, K. Uosaki, *Electrochem. Comm.* **6** (2004) 773-779.
22. Y. Lin, X. Cui, X. Ye, *Electrochem. Comm.* **7** (2005) 267-274.
23. K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3479-3485.
24. O. Contamin, C. Debiemme-Chouvy, M. Savy, G. Scarbeck, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **3** (2000) 67-74.
25. G. Wei, J. S. Wainright, R. F. Savinell, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **3** (2000) 121-129.
26. P. He, M. Lefèvre, G. Faubert, J. P. Dodelet, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 243-251.
27. G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1379-1388.
28. G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Dénès, C. Poleunis, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 1969-1984.
29. M. Bron, J. Radnik, M. Fieber-Erdmann, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Electroanal. Chem.* **535** (2002) 113-119.
30. G. Lalande, R. Côté, G. Tamizhmani, D. Guay, J. P. Dodelet, L. Dignard-Bailey, L. T. Weng, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2635-2646.
31. A. S. Lin, J. C. Huang, *J. Electroanal. Chem.* **541** (2003) 147-151.
32. R. H. Castellanos, R. Rivera-Noriega, O. Solorza-Feria, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 85-88.
33. M. Pattabi, R. H. Castellanos, P. J. Sebastian, X. Mathew, *Electrochemical and Solid-State Letters* **3** (2000) 431-432.
34. R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, J. Moreira-Acosta, P. J. Sebastian, *Int. J. Hydrogen Energy* **26** (2001) 1301-1306.
35. M. Pattabi, R. H. Castellanos, R. Castillo, A. L. Ocampo, J. Moreira, P. J. Sebastian, J. C. McClure, X. Mathew, *Int. J. Hydrogen Energy* **26** (2001) 171-174.

36. M. Pattabi, P. J. Sebastian, X. Mathew, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **4** (2001) 7-9.
37. V. Trapp, P. Christensen, A. Hamnett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **95** (1996) 4311-4319.
38. R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, R. Ortega-Borges, Y. Meas, O. Jiménez-Sandoval, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **8** (2005) 69-75.
39. A. Didier, *Química Organometálica*, Reverté, Barcelona, 2003.
40. M. I. Bruce, F. G. A. Stone, *Angew. Chem. Internat. Edit. Engl.* **7** (1968) 427-432.
41. D. K. Huggins, N. Flitcroft, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **41** (1965) 166-169.
42. E. R. Corey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 521-526.
43. E. R. Corey, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2203-2204.
44. R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc., Inorg. Phys. Theor.* **A** (1968) 778-779.
45. M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2655-2659.
46. C. O. Quicksall, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 2365-2369.
47. C. Slebodnick, J. Zhao, R. Angel, B. E. Hanson, Y. Song, Z. Liu, R. J. Hemley, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5245-5252.
48. G. A. Battiston, G. Bor, U. K. Dietler, S. F. A. Kettle, R. Rossetti, S. Sbrignadello, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1961-1973.
49. P. Banditelli, A. Cuccuru, F. Sodi, *Termochim. Acta* **16** (1976) 89-93.
50. R. Psaro, A. Fusti, R. Ugo, *J. Mol. Catal.* **7** (1980) 511-522.
51. C. R. Lady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975) 2606-2611.
52. G. C. Shen, A. M. Liu, M. Ichikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** (1998) 1353-1362.
53. B. F. G. Jonson, R. D. Johnston, J. Lewis, I. G. Williams, *Chem. Comm.* (1968) 861-862.
54. R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, M. Valle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1978) 1164-1166.
55. G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 304-306.
56. S. F. A. Kettle, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2749-2754.

57. C. M. T. Hayward, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3816-3820.
58. R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3802-3804.
59. F. Placenti, M. Bianchi, E. Benedetti, *Chem. Comm.* (1968) 468-469.
60. R. Mason, W. R. Robinson, *Chem. Comm.* (1967) 775.
61. B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *J. Chem. Soc., Phys. Theor.* **A** (1968) 2865-2868.
62. B. F. G. Johnson, R. D. Johnson, J. Lewis, B. H. Robinson, *Chem. Comm.* (1966) 581-852.
63. C. R. Lady, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1980) 383-392.
64. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
65. E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH Publishers, New York, 1993.
66. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2209-2214.
67. G. S. Kumar, M. Raja, S. Parthasarathy, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 285-290.
68. M. S. Wilson, J. A. Valerio, S. Gottesfeld, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 355-363.
69. M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 1-7.
70. M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) L28-L30.
71. S. Lister, G. McLean, *J. Power Sources* **130** (2004) 61-76.
72. S. J. Lee, S. Mukerjee, J. McBreen, Y. W. Rho, Y. T. Kho, T. H. Lee, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3693-3701.
73. V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 297-304.
74. T. R. Ralph, G. A. Hards, J. E. Keating, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 3845-3857.
75. M. W. Verbrugg, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 46-53.
76. E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) L45-L46.

77. J. Moreira, P. J. Sebastian, A. L. Ocampo, R. H. Castellanos, U. Cano, M. D. Salazar, *J. Power Sources* **5** (2002) 173-175
78. E. Passalacqua, F. Lufrano, G. Squadrito, A. Patti, L. Giorgi, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3665-3673.
79. A. Pozio, L. Giorgi, E. Antolini, E. Passalacqua, *Electrochim. Acta* **46** (2000) 555-561
80. M. Peuckert, T. Yoneda, R. A. D. Betta, M. Boudart, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 944-947.
81. D. Chu, S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1685-1690.
82. W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Eds.), *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, New York, 2003, Vol. 3.
83. J. G. Liu, T. S. Zhao, R. Chen, C. W. Wong, *Electrochem. Comm.* **7** (2005) 288-294.
84. M. Hogarth, P. Christensen, A. Hammnett, A. Shukla, *J. Power Sources* **69** (1997) 113-124.
85. C. E. Anson, U. A. Jayasooriya, *Spectrochim. Acta* **46A** (1990) 861-869.
86. J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, *J. Power Sources* **177** (2008) 286-295.
87. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
88. P. J. Dyson, B. F. G. Johnson, C. M. Martin, *Coord. Chem. Rev.* **155** (1996) 69-86.
89. G. R. Knox, *Organometallic Compounds of Ruthenium and Osmium (Chapman and Hall Chemistry Sourcebooks)*, Springer, New York, 1998.
90. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., Interscience Publishers, Chichester, 1998.
91. R. de G. González-Huerta, M. A. Leyva, O. Solorza-Feria, *Rev. Soc. Quim. Méx.* **48** (2004) 1-6.
92. R. J. Gale, *Spectroelectrochemistry*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1988.

93. M. S. Ureta-Zañartu, C. Yáñez, J. H. Zagal, *Bol. Soc. Chil. Quím.* **46** (2001)15-22.
94. M. P. Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Metals Rev.* **46** (2002) 146-164.
95. A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, Marcel Dekker, New York, 1985.
96. N. A. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **31** (1986) 1125-1130.
97. H. Schulenburg, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, J. Radnik, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Bron, H. Tributsch, *J. Power Sources* **155** (2006) 47-51.
98. H. Tributsch, M. Bron, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, I. Dorbandt, V. Eyert, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 739-748.
99. S. Lj. Gojkovic, T. R. Vidakovic, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 633-642.
100. N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* **40** (1995) 567-576.
101. A. K. Shukla, R. K. Raman, *Annu. Rev. Mat.* **33** (2003) 155-168.
102. R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, P. J. Sebastian, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **5** (2002) 83-90.
103. A. L. Ocampo, R. H. Castellanos, P. J. Sebastian, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **5** (2002) 163-168.
104. O. Solorza-Feria, S. Durón, *Int. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 451-455.
105. J. M. Ziegelbauer, V. S. Murthi, C. O'Laoire, A. F. Gullá, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 5587-5596.
106. S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 537-548.
107. T. R. Ralph, M. P. Hogarth, *Platinum Metals Rev.* **46** (2002) 117-135.
108. B. N. Grgur, G. Zhuang, N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3910-3913.
109. T. J. Schmidt, G. Zhuang, N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3823-3828.
110. L. G. S. Pereira, F. R. dos Santos, M. E. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 4061-4066.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. EDGAR JESÚS BORJA ARCO TITULADA: "DESARROLLO DE NUEVOS ELECTROCATALIZADORES PARA SU APLICACIÓN COMO CÁTODOS Y ÁNODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM DE HIDRÓGENO Y METANOL", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTISEIS DÍAS DEL MES DE ENERO DEL AÑO 2009.



DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. ROBERTO HERNÁNDEZ CASTELLANOS



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. ALDO HUMBERTO ROMERO CASTRO



DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008883