

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

UNIDAD QUERÉTARO

“Nuevos Electrocatalizadores Heteronucleares para Celdas
de Combustible de Electrolito Polimérico”

Tesis que presenta

I.Q. Irma Lucía Vera Estrada

para obtener el Grado de

Maestra en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de Tesis: Dr. Omar Jiménez Sandoval

Santiago de Querétaro, Qro.

Febrero 2015

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICIÓN
LIBROS**

CLASIF.. CA 00257
ADQUIS.. 22 - Octubre - 2015
FECHA: 22 - Octubre - 2015
PROCED.. Don: 2015
\$ _____

ID : 224333 - 1001

*Para mi angelito en el cielo, porque de ella aprendí
que soñando y trabajando se puede lograr todo
lo que uno quiera , gracias mamá.*

*Para mi abuelita, la persona de quien aprendí
que se debe disfrutar lo que se hace*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos aquellos que directamente ayudaron en el desarrollo de este trabajo y gracias a lo cual puedo ver terminada esta meta.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante el periodo de realización de los estudios de maestría.

Al Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV, Qro) que me permitió realizar esta meta.

A las personas que me guiaron en este proyecto, al Dr. Omar Jiménez Sandoval, por permitirme formar parte de su grupo de trabajo y brindarme su apoyo académico y profesional en el desarrollo de este trabajo. Al Dr. Jorge Uribe Godínez por su tiempo, paciencia y ayuda a lo largo de la etapa experimental de este proyecto.

Gracias al Dr. Sergio Jiménez Sandoval y a la Dra. Verónica García Montalvo por sus comentarios y tiempo en la revisión de esta tesis.

Gracias a todos los auxiliares de investigación: M.C. Adair Jiménez, Ing. Eleazar Urbina, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, Q.A. Cynthia Zuñiga Romero, M.C. Reyna Araceli Mauricio Sánchez, Q.A. Martín Hernández Landaverde y a María del Carmen Delgado por su apoyo, paciencia y enseñanzas.

Gracias también al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro por su apoyo económico para la presentación parte de los resultados de esta tesis en el XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (La Serena, Chile; abril 2014)

Agradezco además a todos los que de alguna forma son parte de este logro, gracias por apoyarme y permitirme saber que puedo hacer más.

A mi padre quién en cada etapa de mi vida se ha esforzado por darme lo mejor y que me ha enseñado que siempre se debe luchar por alcanzar las metas que uno quiere lograr.

A mis hermanos, que me entregan su amor incondicional. A Diana por ser esa hermanita que me defiende en cualquier situación y en quien tengo un hombro para apoyarme. A Fer por ser ese pequeño hermano que siempre cree en mí, que no me deja caer y que comparte un poco de mis locuras y rarezas.

A mi familia, por animarme, por encontrar el tiempo para estar conmigo, por su apoyo en los momentos difíciles, gracias tía Irma, Liz, tía Lupe y a mi tío Juan por ser una de las personas que me motivó desde un inicio.

A las personas que desde el cielo sé que me apoyan completamente, a mis abuelitos porque sé que siempre creyeron en mí, y en especial a mi mami que me enseñó a perseverar, a dar lo mejor de mí, a no rendirme y a disfrutar lo que hago.

A una de las mejores personas que Dios ha puesto en mi camino y que comprende perfectamente lo que es terminar esta etapa, Lola muchas gracias por todo, porque a pesar de la distancia eres con quien puedo quejarme y festejar, gracias por tus consejos y tu tiempo.

A todas las personas cercanas a mí, de quienes he recibido su comprensión y que no dejan de alentarme, gracias Diego, Valeria, Laura, Yazbeth, Joshua, Yamil,

Violeta, Tatiana y Adriana. Y a una persona muy cercana que me ha apoyado mucho y de quien recibo un gran cariño, gracias Sra Rosa.

A las personas que he conocido en este trayecto, gracias compañeros del Cinvestav, sin duda no lo hubiera logrado sin ustedes: Vianney, David, Aime, Aarón, Jorge, Kenia, Platt, Diego, Karla, Iker, Susana, Claudia, Lizbeth y en especial a Berenice, Willars, Aura y Aixa, gracias por su amistad y su tiempo para escucharme.

Y ante todo doy gracias a Dios, por estar en cada una de las personas que hay en mi vida, por darme la fortaleza para seguir mis ideales y finalmente por permitirme disfrutar cada día y cada éxito alcanzado.

ÍNDICE

Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1 Problemática Ambiental	5
2.2 Combustibles Fósiles	8
2.3 Transición Energética	10
2.4 Energías Renovables	11
2.5 Tecnología del Hidrógeno	13
2.5.1 Producción de hidrógeno	14
2.5.2 Almacenamiento de hidrógeno	17
2.6 Celdas de Combustible	18
2.6.1 Ventajas y Desventajas de las celdas de combustible	19
2.6.2 Historia de las celdas de combustible	23
2.6.3 Tipos de celdas de combustible	25
2.7 Celdas de Combustible tipo PEM	30
2.7.1 Estructura t componentes de la celda tipo PEM	31
2.7.1.1. Membrana Polimérica	32
2.7.1.2. Electrodo	34

2.7.1.3.	Capa de difusión de gases.....	35
2.7.1.4.	Platos Colectores, de campo de flujo o bipolares	36
2.7.2	Funcionamiento de la celda de combustible tipo PEM	37
2.7.2.1.	Reacción de Oxidación de Hidrógeno.....	39
2.7.2.2.	Reacción de Reducción de Oxígeno	40
2.8	Materiales catalíticos	41
2.8.1	Platino y Materiales Basados en Platino	42
2.8.2	Materiales Catalizadores alternativos al Platino.....	47
2.8.3	Electrocatalizadores con cúmulos carbonílicos.....	50
3.	Objetivos	53
3.1	Objetivo General.....	53
3.2	Objetivos Particulares.....	53
4.	Desarrollo Experimental.....	55
4.1	Síntesis de Materiales electrocatalíticos heteronucleares.....	55
4.2	Caracterización estructural y morfológica.....	58
4.2.1	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	58
4.2.2	Difracción de rayos x	58
4.2.3	Espectroscopia de dispersión de energía	59
4.2.4	Microscopia electrónica de barrido	59
4.2.5	Espectroscopia Raman	60
4.2.6	Análisis termogravimétrico	60
4.3	Caracterización electroquímica.....	60
4.3.1	Electrodo de trabajo.....	61

4.3.2 Celda electroquímica	61
4.3.3 Reacción de reducción de oxígeno	63
4.3.3.1. Voltamperometría cíclica	63
4.3.3.2. Voltamperometría de barrido lineal	64
5. Resultados y discusión	65
5.1 Caracterización estructural y morfológica.....	67
5.1.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	67
5.1.2 Espectroscopia Raman.....	70
5.1.3 Difracción de rayos x	72
5.1.4 Análisis termogravimétrico.....	75
5.1.5 Microscopia electrónica de barrido	77
5.1.6 Espectroscopia de dispersión de energía.....	82
5.2 Caracterización electroquímica.....	84
5.2.1 Voltamperometría cíclica	84
5.2.2 Voltamperometría de barrido lineal	88
5.3 Análisis electrocinético	93
5.3.1 Curvas de Koutecky-Levich	96
5.3.2 Curvas de Tafel	102
5.3.3 Parámetros cinéticos.....	104
6. Conclusiones	109
7. Referencias.....	113

ÍNDICE DE FIGURAS

ANTECEDENTES

2.1. Reservas energéticas mundiales del 2002 y estimadas para el 2020	12
2.2. Potencial de varias fuentes de energía renovables comparadas con las necesidades energéticas globales	14
2.3. Esquema de procesos para obtener hidrógeno a partir de la biomasa	18
2.4. Esquema y funcionamiento de una celda de combustible.....	22
2.5. Breve historia de las celdas de combustible.....	26
2.6. Esquema de los diferentes tipos de celdas de combustible.....	32
2.7. Estructura de una celda de combustible de celda de combustible de electrólito de membrana polimérica.....	34
2.8. Gráficas de volcán de Balandín a) energía de adsorción M-H b) tendencia en actividad de la reducción de oxígeno, en función de la energía de enlace del oxígeno	46

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Esquema del ensamble de la celda electroquímica para caracterización Electroquímica	62
---	----

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Espectros de infrarrojo de los materiales precursores y solvente utilizados en la síntesis de nuevos materiales heteronucleares.....	68
5.2. Espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados a 5, 3, 1.5 y 1 h.....	69
5.3 Espectros Raman representativos a) de los materiales con Mn y el precursor de iridio, b) materiales sintetizados a 1.5 h.	71
5.4. Difractogramas representativos de los diferentes materiales sintetizados a) materiales con Mn, b) materiales sintetizados a 1.5 h	74
5.5. Termogramas de los materiales a) sintetizados durante 1.5 h b) sintetizados durante 5 h.	76
5.6. Micrografías de los materiales de Mn, Ni y Fe sintetizados durante 5 h.	78
5.7. Micrografías de los materiales de Cu y Co sintetizados durante 5 h y de Mn sintetizado durante 3 h	79
5.8. Micrografías de los materiales de Mn, Ni sintetizados durante 1.5 h. y de Mn sintetizado durante 1 h	80
5.9. Micrografías de los materiales de Fe, Cu y Co sintetizados durante 1.5 h.....	81
5.10 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados a 5 y 3 h en presencia y ausencia de metanol.....	86
5.11 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h en presencia y ausencia de metanol.....	87
5.12. Curvas de polarización de los materiales sintetizados a 5 y 3 h en presencia y ausencia de metanol.....	91
5.13. Curvas de polarización de los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h en presencia y ausencia de metanol.....	92
5.14. Curvas de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados a 5 y 3 h.....	98

5.15. Curvas de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h.....	99
5.16. Curvas para la determinación del orden de reacción con respecto al oxígeno disuelto en los materiales sintetizados a 5 y 3 h.....	100
5.17. Curvas para la determinación del orden de reacción con respecto al oxígeno disuelto en los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h.....	101
5.18. Curvas de Tafel para los materiales sintetizados a 5 y 3 h.....	105
5.19. Curvas de Tafel para los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h.....	106

ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Resumen de características de diferentes tipos de celdas de combustible.	31
4.1. Sales de metales de transición utilizadas en la síntesis de materiales heteronucleares electrocatalíticos.....	56
5.1. Tamaño de cristalita del carbonilo precursor, y algunos materiales sintetizados a bajos tiempos de reacción	73
5.2. Porcentaje de pérdida de masa obtenidos por TGA del carbonilo precursor y los materiales sintetizados a 1.5 h	77
5.3. Análisis de composición química de los materiales sintetizados mostrados en porcentaje en masa.....	83
5.4. Valores de la pendiente de Koutecky –Levich (M_{K-L}), área efectiva (A_{ef}) y orden de reacción para el oxígeno para cada uno de los materiales sintetizados.....	102
5.5. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados, del carbonilo precursor y del platino.....	107

RESUMEN

El desarrollo de catalizadores que lleven a cabo la reacción de reducción de oxígeno para su uso en celdas de combustible ha adquirido especial atención a causa de la actual relevancia que se ha generado en torno al uso de energía y tecnologías renovables.

En este trabajo se desarrollaron nuevos materiales electrocatalíticos heteronucleares con aplicación potencial en celdas de combustible de electrólito polimérico. Los materiales fueron sintetizados y caracterizados estructural y electroquímicamente.

La síntesis se realizó mediante procesos de termólisis a partir de dodecacarbonilo de tetrairidio $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ y sales de metales de transición, usando 1,2-diclorobenceno como solvente y variando el tiempo de reacción de 1 a 5 horas.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados estructural y morfológicamente por técnicas de espectroscopia infrarroja, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva. El análisis muestra que se obtuvieron cúmulos carbonílicos bimetálicos, todos ellos con grupos carbonilo terminales y se determinó que el tiempo de reacción afecta el grado de

carbonilación del material sintetizado, además se encontró evidencia de posible coordinación del solvente con los cúmulos obtenidos.

La actividad catalítica de los materiales fue analizada en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M) mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio por voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal. En ausencia de metanol se encontró que todos ellos son activos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno, alcanzando valores de potencial a circuito abierto entre 0.900 y 0.924 V (ENH) y valores de densidad de corriente de intercambio superiores o del mismo orden del valor que presenta el platino, el cual es el catalizador más utilizado en las celdas de combustible; las pruebas en presencia de metanol muestran que únicamente el material con manganeso sintetizado a 1.5 h presentó una ligera tolerancia al metanol, mientras que todos los demás materiales presentan cierta actividad ante el mismo.

El análisis electrocinético referente al uso de distintos metales de transición mostró que los mejores materiales fueron aquellos que contienen manganeso, especialmente los sintetizados a 5 y 1.5 horas.

Los resultados muestran que estos materiales heteronucleares son candidatos potenciales para probarse como cátodos en celdas de combustible de hidrógeno de electrolito polimérico.

ABSTRACT

Attention has been particularly given to the development of catalysts to perform the oxygen reduction reaction in fuel cells; the main reason is the present energy situation where renewable energies and technologies have reached singular relevance.

This work is about the development of new heteronuclear electrocatalytic materials with potential application in proton exchange membrane fuel cells. The materials synthesized were structurally and electrochemically characterized.

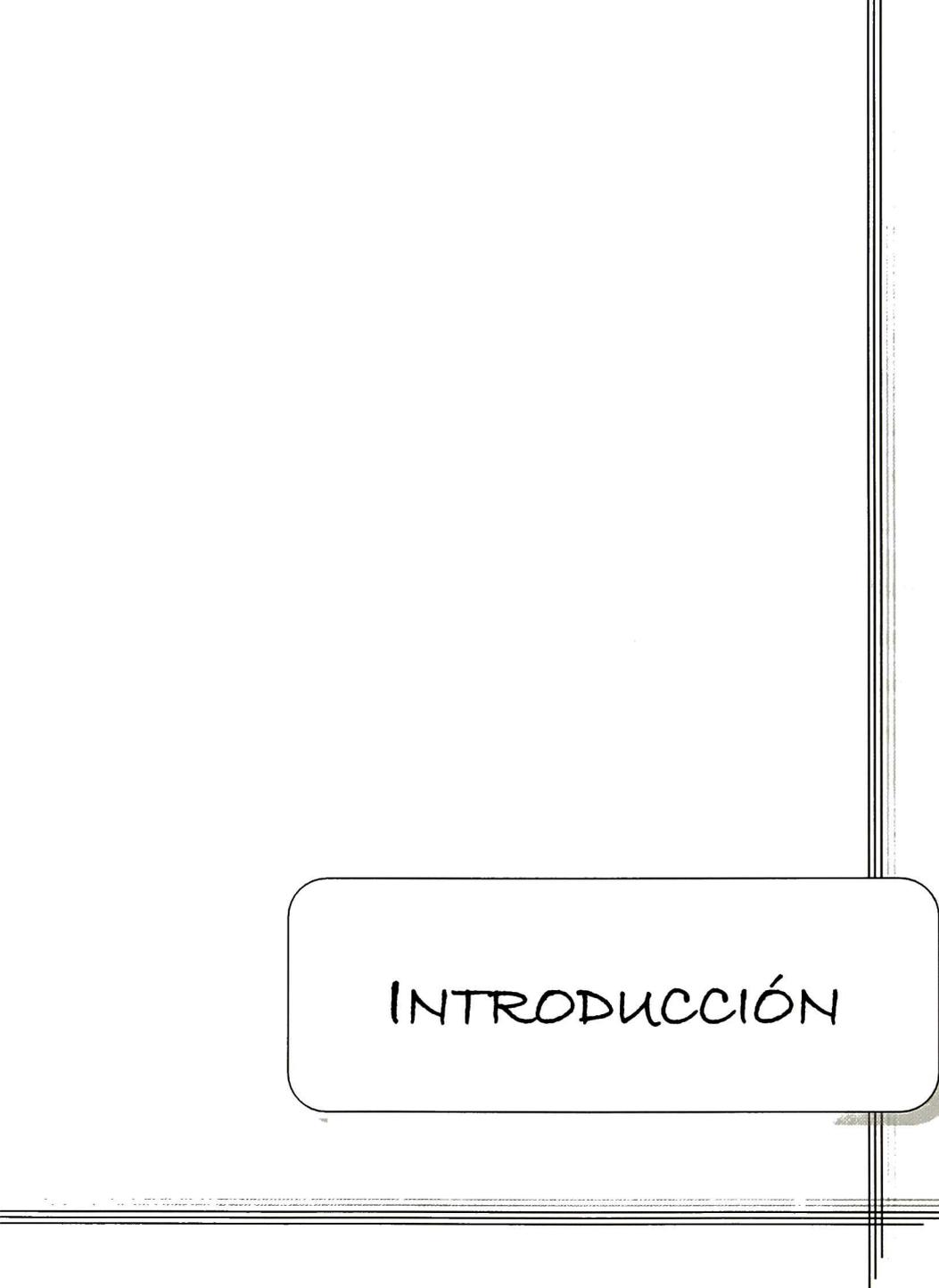
The materials were obtained by thermolysis processes of dodecacarbonyl tetrairidium and transition metal salts in 1,2-dichlorobenzene as solvent, varying the reaction time from 1 to 5 hours.

The new materials were structurally and morphologically characterized by the following techniques: infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, scanning electronic microscopy and energy dispersive spectroscopy. The analysis shows that the resulting materials are bimetallic carbonyl clusters with only terminal carbonyl groups; it was found that the reaction time is a decisive factor for the carbonylation degree of the materials, furthermore there is evidence of a probable cluster-solvent coordination.

The catalytic activity of the materials was studied in an acid medium (H_2SO_4 0.5 M) by rotating disk electrode measurements using cyclic voltammetry and sweep linear voltammetry. The results indicate that these materials are able to perform oxygen reduction reaction in the absence of methanol reaching an open circuit voltage value between 0.900 and 0.924 V (NHE) and an exchange current density value higher or of the same order of that presented by platinum, which is the most common catalyst in the proton exchange membrane fuel cells. The tests in the presence of methanol show that only the manganese material synthesized at 1.5 h has a low tolerance to the alcohol, whereas all the other materials have some activity toward it.

The electrokinetic analysis referent to the use of different transition metals shows that the best materials were the ones with manganese in their structure, specially those synthesized at 5 and 1.5 hours.

The results show that these heteronuclear materials are potential candidates as cathodes evaluated in proton exchange membrane fuel cells.



INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La situación energética actual presenta un panorama relativamente abierto al uso de energías alternativas, así como al desarrollo y producción de tecnología adecuada para el aprovechamiento de las mismas, esta situación se ha generado principalmente por el rápido y continuo crecimiento de una población que presenta exigencias energéticas cada vez mayores.

La demanda energética hasta el momento, se encuentra cubierta principalmente por recursos no renovables (combustibles fósiles) los cuales además de agotarse a una velocidad considerable han generado una serie de daños ambientales, de salud e incluso problemas políticos y económicos que han sido difíciles de atender y resolver. La preocupación por resarcir estos daños y al mismo tiempo mantener el suministro energético necesario de forma segura y a precios asequibles es lo que ha llevado a conocer el verdadero alcance que poseen las fuentes energéticas como el sol, el viento, el mar, el núcleo de la tierra, la biomasa, etc.

Una alternativa viable para esta situación es utilizar hidrógeno como combustible, principalmente por su alto contenido energético además de que es un gas no tóxico que puede obtenerse mediante fuentes renovables y posee una notable ventaja al ser utilizado en celdas de combustible, ya que no produce

emisiones contaminantes por lo que resulta en una propuesta energética eficaz y limpia.

Las celdas de combustible se perfilan como prometedores dispositivos transformadores de energía limpia. Las condiciones de operación y las características propias de las celdas de combustible de electrolito polimérico ofrecen un considerable número de ventajas sobre otros tipos de celdas; sin embargo esta tecnología presenta también diversos inconvenientes para su uso y producción, uno de ellos es el elevado costo debido a sus componentes, entre ellos el de los catalizadores utilizados.

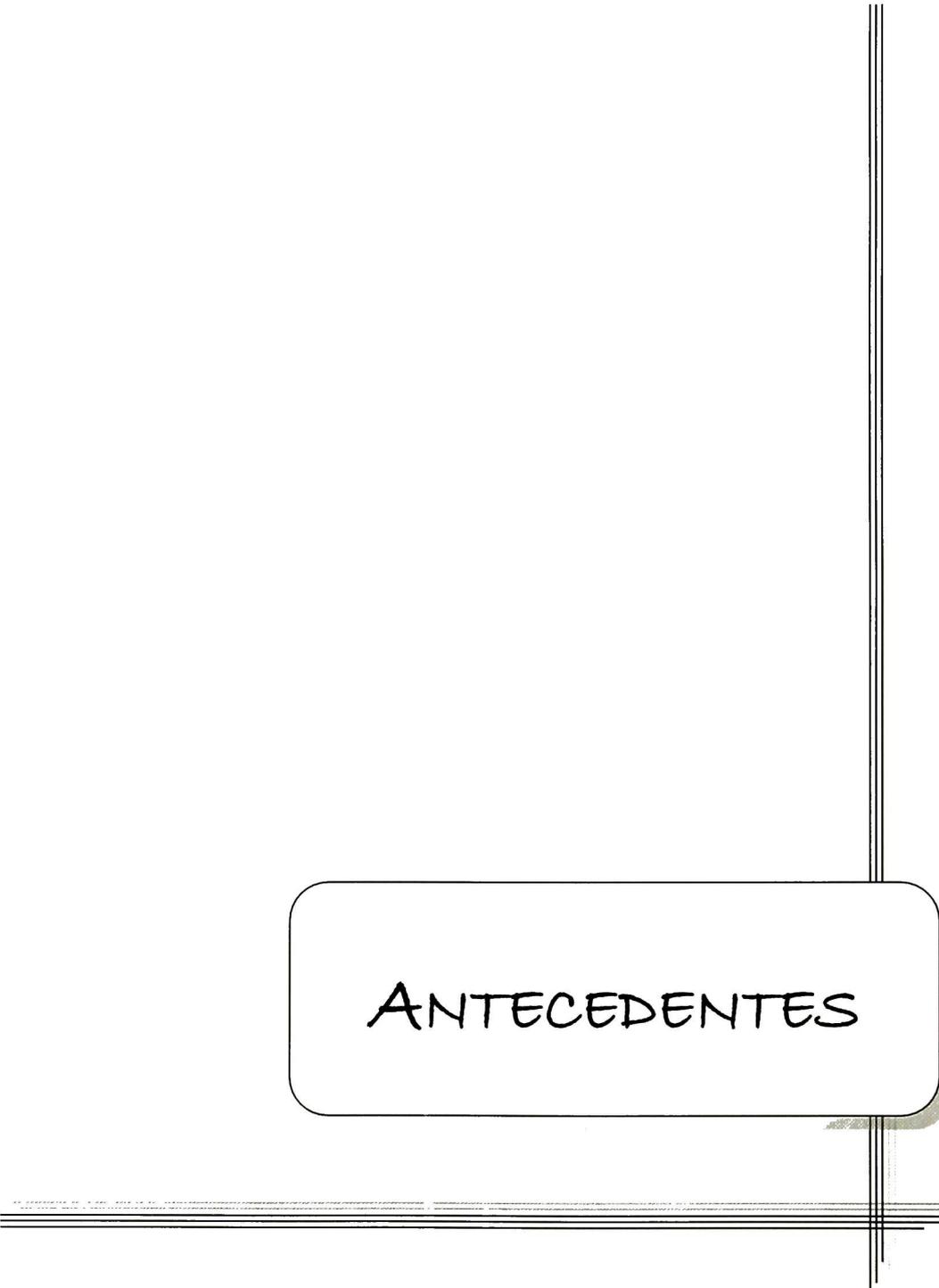
El catalizador más utilizado actualmente es el platino soportado en carbono; sin embargo, presenta diversas desventajas que han llevado a la búsqueda de materiales catalíticos con mejores propiedades y que se resulten menos costosos. Con este fin se han desarrollado y estudiado catalizadores alternativos con un carga menor de platino, por ejemplo aleaciones con metales de transición; otras opciones analizadas han sido los materiales que utilizan metales nobles más abundantes y baratos como el rutenio y el paladio, ya sea en forma de aleaciones o combinados con elementos no metálicos como el selenio, los cuales les confieren propiedades interesantes; además de éstas propuestas se han presentado también materiales que no contienen metales nobles tales como calcogenuros, carburos, nitruros y compuestos organometálicos.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos heteronucleares para su uso en celdas de combustible de membrana polimérica. La investigación en este campo se ha centrado en muchas ocasiones en catalizadores que lleven a cabo la reacción de reducción de oxígeno, debido a la lenta cinética que esta reacción presenta, por lo que en este contexto

la síntesis y caracterización de estos materiales están enfocadas en analizar que estos lleven a cabo dicha reacción en medio ácido.

Los materiales desarrollados consisten en cúmulos carbonílicos heteronucleares obtenidos a partir de un cúmulo carbonílico de iridio y sales de metales de transición; en el grupo de trabajo se han desarrollado previamente materiales a base de cúmulos carbonílicos de iridio, rodio, rutenio y osmio, con resultados favorables para la reacción de reducción de oxígeno; por lo tanto al introducir metales menos costos y más abundantes como el manganeso, hierro, cobalto, cobre y níquel se busca no sólo reducir costos sino obtener materiales con mejores propiedades catalíticas.

Los resultados obtenidos muestran que los materiales sintetizados son factibles para ser probados en celdas de combustible tipo PEM.



ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

El uso de energía eléctrica hoy en día es imprescindible para los seres humanos; su uso en la producción de alimentos, para el transporte, en el hogar, etc. es un aspecto cotidiano que además se encuentra en creciente demanda, por lo que es indispensable contar con una forma segura y accesible de obtener energía para lograr la sustentabilidad de las sociedades modernas; por lo tanto, al hacer referencia a esta demanda energética, es necesario describir brevemente los diferentes aspectos que determinan el rumbo de esta situación: los combustibles fósiles, la problemática ambiental y las energías renovables.

2.1. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

La enorme cantidad de energía consumida está generando un efecto adverso en los ecosistemas del planeta; uno de los problemas más estrechamente relacionados es el calentamiento global y por ende el cambio climático. De acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, aproximadamente 160,000 personas mueren cada año por efecto de estos cambios climáticos y se predice que este número podría duplicarse para el año 2025 [01]. Estos cambios en las condiciones meteorológicas de la tierra se ven enormemente influenciados por el efecto invernadero, el cual se origina por la presencia de los análogamente

llamados gases de efecto invernadero en la atmósfera; además del vapor de agua (que no es dañino) los gases incluidos en este grupo son: el dióxido de carbono (CO_2), el metano (CH_4), los clorofluorocarbonos, halones, óxido de nitrógeno (N_2O), ozono y peroxiacetilnitrato.

El aumento en la concentración de estos gases tiene un efecto en la forma en que se atrapa y mantiene el calor irradiado desde la superficie de la tierra, generando un incremento en la temperatura de la misma. El CO_2 es el gas que más ha contribuido en los últimos años; obtenido a partir del uso de combustibles fósiles, su concentración ha aumentado de 21.5 billones de toneladas en 1990, hasta 23.9 billones de toneladas en el 2001, y se espera un incremento que alcance las 37.1 billones de toneladas para el 2025 [02]. Si las concentraciones de gases de efecto invernadero continúan incrementando con la tendencia actual, de acuerdo al consumo de combustibles fósiles, se producirá un incremento excesivo de la temperatura global del planeta que oscilará entre 1 y 4.5°C para el 2100; dicho incremento tiene como una de sus consecuencias el deshielo de los polos, lo que a su vez reside en una disminución de las reservas de agua dulce, problemas de inundaciones y desplazamiento de zonas para agricultura, es decir se afectan enormemente los ecosistemas del planeta y a la población en general [01,02].

El cambio climático es una de las repercusiones más evidentes del mal uso de los recursos energéticos, sin embargo, los problemas con el suministro de energía no se limitan únicamente a esto, existen otros problemas ambientales que se ven incrementados por un mal uso de los recursos energéticos, problemas tales como la contaminación del aire, la precipitación ácida, la reducción de la capa de ozono en la atmósfera, la destrucción forestal, etc.

La precipitación ácida es otro de los problemas ambientales que se deben resaltar, es una forma de contaminación donde los óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre (NO_x y SO_x , respectivamente) son transportados largas distancias a través de la atmósfera y llegan a la tierra mediante la precipitación, la cual genera un gran daño debido a la alta acidez. Estas sustancias suelen producirse a partir de actividades para la generación de energía; por ejemplo, el consumo para calentamiento residencial y el uso de energía en la industria a partir de carbón producen el 70% de emisiones de SO_2 ; el 30-48% de las emisiones de NO_x provienen de la energía para transporte [02,03]; otra fuente de estos gases es el tratamiento del gas amargo, el cual produce H_2S , que reacciona con el aire para formar SO_2 . Se ha detectado que además de estos óxidos, otras sustancias como compuestos orgánicos volátiles (VOCs), cloruros, ozono y trazas de metales participan en la transformaciones que generan esta precipitación. Al igual que el calentamiento global, este problema puede disminuirse al buscar formas alternativas de generación de energía, alternativas donde se utilicen fuentes limpias y renovables.

Por otro lado, una cuestión que ha dado mucho de qué hablar es el agotamiento del ozono estratosférico, este compuesto se encuentra a altitudes entre 12 y 25 km y tiene como función mantener un equilibrio en la tierra al absorber radiación ultravioleta (UV) y radiación infrarroja. Se está agotando debido a altas emisiones de clorofluorocarbonos (CFCs), halones (compuestos orgánicos clorados y bromados) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Este agotamiento del ozono ocasiona un incremento de la radiación UV recibida en la tierra, lo que conlleva a problemas de salud como cáncer de piel, daño visual, etc. Este problema ambiental se genera parcial e indirectamente por actividades

relacionadas con la energía, por ejemplo los CFCs son usados para aire acondicionado y sistemas de refrigeración y los NO_x se obtienen de los procesos de combustión de la biomasa y de los combustibles fósiles, por los fertilizantes nitrogenados, entre otros [02]. En consecuencia de éste y los otros problemas ambientales mencionados es evidente que se deben tomar acciones para disminuir las emisiones de gases nocivos y buscar alternativas más eficientes y menos contaminantes de generación de energía.

2.2. COMBUSTIBLES FÓSILES

A lo largo de la historia el crecimiento de la población humana, la urbanización y modernización han sido los principales factores que han incrementado la demanda energética, especialmente en los años posteriores a la revolución industrial. Hasta ahora se ha dependido de recursos no renovables para satisfacer estas necesidades energéticas y de acuerdo a las estadísticas del 2002 de la Asociación de Energía Internacional, casi el 80% de la demanda energética primaria está satisfecha por los combustibles fósiles [01,04].

La presente situación energética, como ya se dijo está ampliamente asociada al uso de los combustibles fósiles, sin embargo, la dependencia en éstos propicia ciertas preocupaciones que se deben considerar para su explotación. La primera de ellas es que existe un claro agotamiento de las reservas, el mayor problema lo presenta el petróleo. En el 2005 las reservas de petróleo eran estimadas en 2000 billones¹ de barriles y el consumo diario estaba establecido en 71.7 millones de

¹ Por la traducción del idioma inglés el término al cual se hace referencia es al billón anglosajón, el cual equivale a la cantidad de 1×10^9 .

barriles [01], lo que estimaba un futuro de 70-80 años si el consumo continuaba sin incrementar, cosa que en realidad no sucede; por lo tanto, es evidente que no se augura un largo futuro para este tipo de combustible.

Una preocupación más es que se desea la existencia de seguridad energética, es decir, debe haber una disponibilidad constante de energía en diversas formas y a precios asequibles. Actualmente los combustibles fósiles ya no brindan por completo dicha seguridad energética, las razones son varias, destacan, como ya se dijo, el agotamiento de estos recursos y la distribución inequitativa de los mismos en los diferentes países.

Las reservas de petróleo, por ejemplo, de los países del medio oriente corresponden a un 66% [01] (Figura 2.1) y sin embargo son las reservas de los demás países las que se están agotando más rápidamente; esto predice que el suministro energético se volverá vulnerable a corto plazo debido a la creciente dependencia del petróleo importado; al mismo tiempo, esto está llevando a situaciones geopolíticas tensas y mayores conflictos políticos que incluso pueden tornarse en poco tiempo en conflictos bélicos.

Finalmente todo lo anterior junto con la inestabilidad política y catástrofes climáticas conllevan al rápido y obvio elevamiento de costos: en 1999 el petróleo tenía un precio de 17 usd/barril, mientras que para 2004 el precio había aumentado a 34 usd/barril; para el 2005 el precio se disparó y aumento a 60 usd/barril [01] y se espera que siga incrementando rápidamente, generando una inestabilidad económica y energética aún mayor en algunos países.

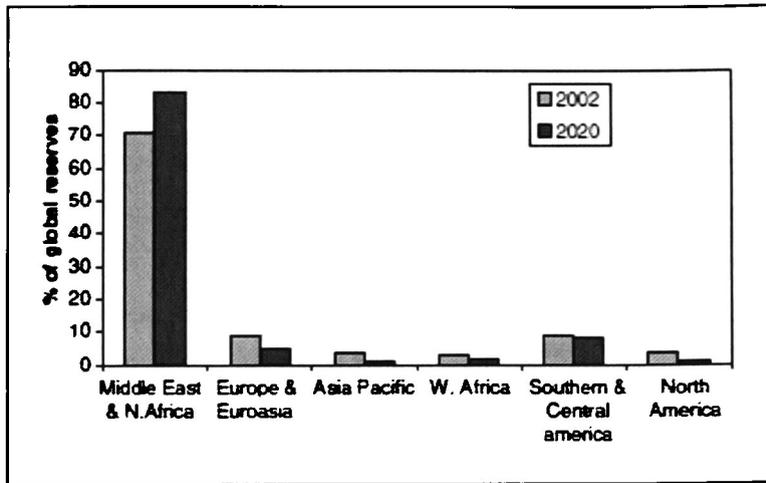


Figura 2.1. Reservas energéticas mundiales del 2002 y estimadas para el 2020 [1].

2.3. TRANSICIÓN ENERGÉTICA

Se ha mencionado de manera general el panorama que presentan los combustibles fósiles, así como la situación ambiental que se ha generado a partir del uso de estos mismos. Por último se hace un breve análisis de como a lo largo de la historia han tenido lugar una serie de etapas de transición energética.

Se comenzó con el uso de madera que posteriormente se cambió a carbón y de éste se pasó al petróleo, a través de estos cambios se ha mostrado un mejor aprovechamiento energético que es además más redituable; junto con un proceso de transporte más fácil se observa que en cada transición el contenido de carbón ha disminuido, mientras que el contenido de hidrógeno ha aumentado. En una tercera etapa de 'descarbonización' (disminución del contenido de carbono) se

estaría hablando de pasar del petróleo al gas natural; en algunos países, si bien no ha remplazado del todo al petróleo ya es utilizado como combustible; finalmente, se tiene en perspectiva una cuarta etapa donde el combustible utilizado sea el hidrógeno [01,05].

El mejor panorama se obtendría al utilizar hidrógeno y diversas fuentes energéticas renovables (Sección 2.4) en lugar de combustibles fósiles. Sin embargo, dicha transición aún se ve desfavorecida debido a que no es posible implementarla en el contexto actual de tecnología energética. Esto significa que son necesarias nuevas tecnologías, pero sobre todo se debe modificar el contexto político, ambiental y social para poder introducir las apropiadamente.

2.4. ENERGÍAS RENOVABLES

El término de energía renovable implica que la energía es obtenida mediante fuentes naturales que resultan abundantes y ampliamente disponibles, es decir, que se reponen constantemente y por lo tanto no se agotarán en un largo periodo; se aprovecha la energía inherente de fenómenos naturales tales como la luz solar y sus efectos directos o indirectos en la tierra (fotones, viento, efectos térmicos y fotosíntesis), las fuerzas gravitacionales en forma de mareas, y el calor del núcleo de la tierra (fuentes geotérmicas).

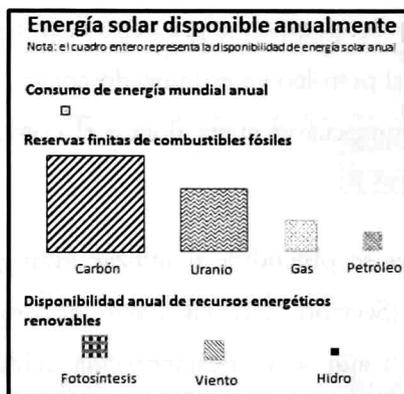


Figura 2.2. Potencial de varias fuentes de energía renovables comparadas con las necesidades energéticas globales [01].

Las fuentes renovables son capaces de abastecer las demandas energéticas presentes y futuras de la población mundial con facilidad, sin infligir un daño considerable a los ecosistemas (Figura 2.2); sin embargo, actualmente el sector energético renovable cubre solo el 13.5% de la energía global [01]. Por otro lado, el rápido aumento de los problemas ambientales y el agotamiento y encarecimiento de los combustibles fósiles están llevando al desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento, conservación y almacenamiento de energías renovables, si bien aún existe una amplia carencia en cuestiones de política de energías renovables y sustentabilidad, este mercado está creciendo más rápidamente que otros mercados energéticos (por ejemplo energía nuclear). Entonces bajo un escenario ideal donde se establezcan las políticas apropiadas y nuevos desarrollos tecnológicos se esperaría que para mitad del siglo XXI se cubriera un 50% de la demanda energética a partir de fuentes renovables [01].

2.5. TECNOLOGÍA DEL HIDRÓGENO

“Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor, de una intensidad de la que el carbón no es capaz...”

Julio Verne, “La isla misteriosa” (1874)

Las situaciones energética y ambiental presentes han dado el marco para el desarrollo de una tecnología energética renovable y sustentable, dentro de la cual tiene cabida el uso del hidrógeno como combustible, presentándose como una excelente alternativa a los combustibles fósiles.

El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro y no tóxico, es el más abundante en el universo y es relativamente abundante en la tierra al encontrarse presente en muchos compuestos, incluyendo recursos tanto renovables como no renovables; es el elemento más ligero, conformado únicamente por un electrón y un protón y su contenido energético es el mayor de todos los combustibles: 33.3kWh/kg, mientras que el del gas natural es de 13.9kWh/kg y 12.4 kWh/kg para el petróleo [06,07].

La seguridad es otra de las características que este combustible presenta: al no ser tóxico, es seguro respirarlo y al igual que el gas natural al ser más ligero que el aire, se puede dispersar rápidamente (en caso de fuga, por ejemplo). No obstante se debe tener precaución en su manejo por ser un combustible altamente inflamable y es necesario contar con sistemas de ventilación y detección, ya que no puede ser odorizado [06,08].

Al utilizar el hidrógeno como combustible (en celdas de combustible) se ofrece una propuesta verdaderamente “limpia”, ya que no produce emisiones contaminantes al ambiente, sin embargo, como ya se mencionó, es difícil encontrarlo en la Tierra como elemento puro, en lugar de eso se encuentra en combinación con el oxígeno en el agua, con el carbón en los hidrocarburos, plantas, animales y otras formas de vida; por lo tanto, es importante establecer los procesos más adecuados para su producción, permitiendo de alguna manera disminuir el impacto ambiental y logrando que prevalezcan las ventajas que el hidrógeno por si solo ofrece.

2.5.1. PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO

La mayor cantidad de hidrógeno, aproximadamente el 48% [06,07], que se produce actualmente es a través del reformado con vapor del gas natural; este proceso es actualmente el más barato para obtener hidrógeno y la opción menos contaminante a partir de hidrocarburos. Este proceso es conocido como reformado vapor-metano, debido a la cantidad de metano que contiene el gas natural; durante este proceso el metano reacciona con el vapor en presencia de un catalizador y se produce hidrógeno, monóxido de carbono y una pequeña cantidad de dióxido de carbono; esta reacción es endotérmica por lo que el proceso es llevado a altas temperaturas y tiene una eficiencia del 72% aproximadamente. A pesar de que se produce algo de CO₂ no se producen otros gases nocivos como óxidos de nitrógeno o azufre. El reformado de otros productos como carbón, metanol, gasolina, etc. también es posible, sin embargo no resulta competitivo comparando con el reformado de metano [06].

La investigación sobre la producción de hidrógeno se centra en que ésta se logre a través de fuentes renovables; hasta ahora se tienen presentes varias alternativas pero diferentes razones, principalmente el costo, limitan su contribución y por tanto se mantiene la obtención a partir de hidrocarburos.

Una buena alternativa para obtener el hidrógeno es a partir de biomasa, el proceso se puede llevar a cabo a partir de procesos biológicos o bien de procesos termo-químicos (Figura 2.3) [03]; los primeros suelen resultar más lentos y más costosos; en cuanto a los segundos, se tienen dos formas principales de producirlos: la primera es gasificar de forma similar a como se realiza con el carbón, la segunda es llevar a cabo un proceso de pirólisis, en el cual la biomasa se descompone por calor para formar un aceite que después es reformado con vapor [08]. Estos procesos sin embargo son susceptibles al tipo de materia prima que se utilice (fluctuaciones de precio, disponibilidad, competitividad con agricultura, ganadería y alimentación, distancias para su transporte, etc.); lo ideal para este proceso es utilizar por ejemplo desechos de granjas y agricultores.

La electrólisis del agua es la forma más limpia de producir hidrógeno de gran pureza; hasta ahora sólo el 4% de hidrógeno se obtiene por este proceso [07], la razón principal es que resulta un proceso muy caro por el alto consumo de electricidad que se ocupa para llevarlo a cabo y si la electricidad necesaria no se obtiene de otra fuente renovable, se pierde lo limpio del proceso en sí. Por esta razón se investigan procesos que utilicen fuentes como el sol y el viento para llevar a cabo la reacción de electrólisis; uno de ellos es utilizar grandes concentradores de energía solar para generar la energía necesaria para la electrólisis; una alternativa más es la fotólisis, que es el uso directo de la luz solar en un semiconductor, que al mismo tiempo actúa como electrolizador separando

el agua en hidrógeno y oxígeno y así poder utilizar posteriormente el combustible obtenido [03].

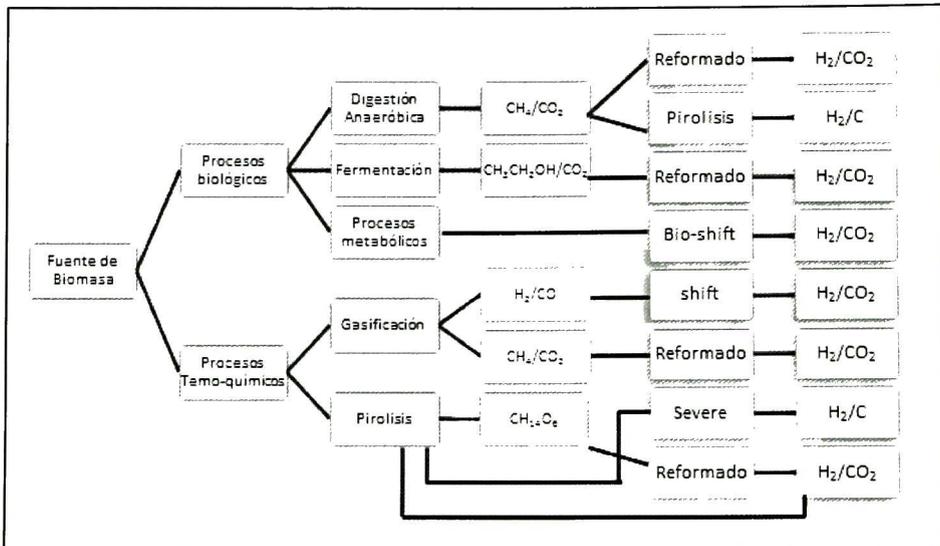


Figura 2.3. Esquema de procesos para obtener hidrógeno a partir de la biomasa [03].

Existen algunos métodos alternativos, que de poderse reproducir a una escala considerable resultarían muy útiles e interesantes; uno de ellos es utilizar algas y bacterias, por ejemplo las cianobacterias, organismos unicelulares que producen hidrógeno a través de sus funciones metabólicas; estas bacterias pueden crecer en el aire o en el agua y contienen enzimas que absorben la luz del sol para obtener energía y dividir el agua, produciendo así hidrógeno [03,08]; al proceso de imitar estas funciones se le conoce como biólisis y se continúa investigando.

2.5.2. ALMACENAMIENTO DEL HIDRÓGENO

El hidrógeno además de ser un combustible con un alto poder energético, tener la posibilidad de extraerse de diversas fuentes y ser seguro, posee la característica de que puede ser almacenado, esto es una ventaja que presenta ante algunas fuentes renovables, que en apariencia pueden resultar más económicas, sin embargo, suelen depender de las condiciones climáticas para su aprovechamiento y también de otras tecnologías para el almacenamiento de la energía que generan; por lo tanto, el hidrógeno al ofrecer esta ventaja de almacenamiento puede ser utilizado en cualquier momento.

El tema del almacenamiento del hidrógeno es una cuestión en desarrollo y de continua investigación, ya que aunque existen varias posibilidades para hacerlo, se continúa la búsqueda por el método más eficiente, barato y seguro.

Una forma de almacenar el hidrógeno es como gas comprimido, tanto en vehículos, como en el suelo en tanques o tuberías; el problema con esta forma de almacenaje es la baja densidad de almacenamiento. Una alternativa a este método es el hidrógeno líquido, para lo cual es necesario comprimir y enfriar el hidrógeno gaseoso a temperaturas por debajo de -250°C ; este método, sin embargo, requiere gran cantidad de electricidad, aproximadamente el 30% de la energía original del hidrógeno almacenado [06]. Una alternativa más novedosa es la de almacenar el hidrógeno usando hidruros metálicos: estos compuestos enlazan el hidrógeno en la red interatómica del metal; el hidrógeno es absorbido en la red a través de un enfriamiento y es liberado al calentar el material; esta alternativa puede resultar prometedora por lo que se busca superar algunos inconvenientes como que los

hidruros son materiales pesados, se obtiene una baja densidad, requieren energía para ser rellenados y son relativamente costosos. Los sistemas basados en carbono son una posibilidad de almacenamiento de hidrógeno que está en desarrollo; se espera poder desarrollar materiales que almacenen grandes cantidades de este gas a temperatura ambiente, algunas opciones son los nanotubos de carbono de pared simple y las nanofibras de grafito.

El panorama anterior presenta claramente que el hidrógeno es una buena alternativa para mejorar la situación energética, especialmente si es utilizado para alimentar celdas de combustible, las cuales generan como únicos subproductos agua y calor y pueden ser utilizadas en todo tipo de aplicaciones. Utilizando hidrógeno como combustible se lograría reducir los requerimientos de petróleo importado y se generaría o incrementaría la independencia y seguridad energéticas que todos los países buscan.

2.6. CELDAS DE COMBUSTIBLE

La situación energética descrita anteriormente conlleva directamente al desarrollo de tecnologías en las que es de gran importancia que se cumplan requisitos específicos de seguridad energética, crecimiento económico y sustentabilidad ambiental; para lograr estas metas es necesario principalmente que dichas tecnologías funcionen a partir de recursos renovables, que tengan una alta eficiencia (comparada con la tecnología actual) y que los costos no se eleven demasiado; ante esto las celdas de combustible se proyectan como una excelente alternativa de tecnología para la conversión de energía.

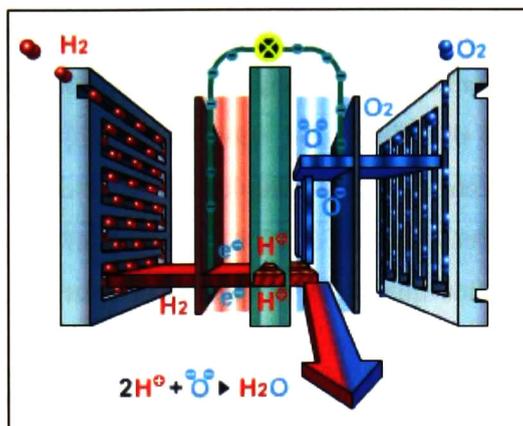


Figura 2.4. Esquema y funcionamiento de una celda de combustible

2.6.1. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible poseen una serie de ventajas que las convierte en un dispositivo energético de gran interés para ser utilizado en muchas aplicaciones. La primera de ellas, como ya se vio, es que no es un dispositivo demasiado complejo, su diseño modular facilita el ensamble de varias celdas continuas conocido como 'stack', con lo cual es posible generar la corriente necesaria de acuerdo a la aplicación.

Una de las principales ventajas que ofrecen las celdas de combustible es su alta eficiencia ya que producen electricidad directamente a partir de energía química, e incluso es posible aprovechar el calor que generan aumentando así el valor total de eficiencia.

Una celda de combustible es un dispositivo que a través de procesos electroquímicos convierte energía química (proveniente de los reactivos: oxidante y combustible) directamente en energía eléctrica; está compuesta por tres elementos principales: dos electrodos, ánodo y cátodo, y un electrólito que se sitúa entre ambos electrodos; para completar la celda de combustible se tienen también dos platos colectores, que son los que permiten el flujo adecuado de los gases reactivos y son los que protegen el sistema electrólito-electrodos [09-11] (Figura 2.4).

Las celdas de combustible, como se mencionó anteriormente, producen electricidad mediante la conversión de una fuente de energía primaria (combustible) en un flujo de electrones; para que se produzca electricidad los reactivos deben suministrarse continuamente, el diseño adecuado de los platos colectores favorece la correcta distribución del gas; los reactivos llegan hasta los electrodos, que es dónde ocurren las reacciones de oxidación y reducción; la primera genera los electrones y las especies iónicas que serán consumidas en el otro electrodo; la rapidez de estas reacciones determina en parte la cantidad de corriente que se produce. Las especies iónicas suelen atravesar el electrólito para ser transportados al otro electrodo, mientras que los electrones producidos llegan al electrodo contrario por un camino conductor diferente, un circuito externo que permite la producción de electricidad; de esta manera las especies mencionadas reaccionan con el oxidante y se obtienen los subproductos de reacción, que deben ser extraídos continuamente para evitar daños o problemas de funcionamiento en la celda [11,12].

Otra gran ventaja de estos dispositivos es que son considerados como ambientalmente amigables, ya que prometen ser una de las fuentes con menor cantidad de emisiones contaminantes (CO y CO_2) o incluso ser nulas si la celda es alimentada con hidrógeno, ya que el único producto sería agua. Al no tener partes mecánicas móviles se presentan como dispositivos muy silenciosos, por lo tanto la contaminación auditiva también se ve disminuida ya que el ruido que producen no excede los 60 decibeles; al mismo tiempo se reducen costos de mantenimiento.

Las anteriores suelen ser las ventajas más conocidas y mencionadas de las celdas de combustible, sin embargo, es posible enumerar algunas otras entre las que destacan: la flexibilidad de combustible, la mayoría de las celdas funcionan con hidrógeno, el cual como ya se vio puede provenir de diferentes fuentes, pero también es posible que las celdas funcionen con otros combustibles, por ejemplo, con metanol o etanol; la fiabilidad y la alta calidad de la energía; además proveen seguridad energética; son duraderas y pueden ser colocadas en cualquier lugar donde sea necesaria la electricidad; también son compatibles con otras tecnologías de generación de electricidad renovables; muchas veces se combinan diferentes sistemas donde las celdas de combustible se utilizan como fuente de carga base estable para soportar los sistemas renovables intermitentes (viento, radiación solar); otras tres ventajas que van de la mano son su ligereza, durabilidad y escalabilidad; las celdas de combustible son fácilmente escalables, ya que se pueden aplicar en sistemas que produzcan desde 1 watt (para dispositivos electrónicos, como teléfonos) e ir hasta la producción de 1 megawatt (para una planta de energía), ya que la producción de energía está estrechamente relacionada con el área efectiva de la celda, mientras que su capacidad se relaciona con la reserva de combustible que posea [06].

Si bien las celdas de combustible poseen interesantes cualidades y ventajas, también existen algunas importantes desventajas, sobre las cuales se continúa trabajando para lograr introducir dicha tecnología en una mayor escala y que su uso sea algo más cotidiano. El costo continúa siendo la principal desventaja, esto se debe principalmente a los catalizadores utilizados para llevar a cabo las reacciones de oxidación y reducción; esto ha permitido que sean implementadas solo en aplicaciones muy especializadas o como prototipos. La densidad de energía, es decir la cantidad de energía que se produce por unidad de volumen o unidad de masa sigue siendo una limitante, aunque se han logrado mejoras en este aspecto, se debe incrementar para que logre ser una tecnología competitiva en aplicaciones portátiles y automotrices.

Algunas desventajas surgen de las condiciones de operación, dependiendo del tipo de celda que se utilice (Sección 2.6.3), por ejemplo, altas temperaturas, susceptibilidad de envenenamiento (del catalizador) y cruzamiento de combustible a través del electrólito de un electrodo a otro.

Finalmente una de las mayores desventajas que presentan las celdas indirectamente es la disponibilidad de combustible y la forma de almacenamiento del mismo; como se mencionó en la Sección 2.5.1, el hidrógeno se puede obtener de diversas fuentes, pero aún no se produce en gran escala ni se tiene un buen método de almacenamiento, esto dificulta que las celdas de combustible sean una tecnología ampliamente utilizada, ya que no habría posibilidad de abastecerlas continuamente.

2.6.2. HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible tienen una larga historia de desarrollo, el cual se ha visto interrumpido en diferentes ocasiones, esto ha llevado a que dicha historia se divida en tres etapas principales.

La primera de ellas se considera en el siglo XIX, a partir de 1839, cuando Sir William Grove crea la primera “batería de gas”, que es el concepto introductorio de una celda de combustible de hidrógeno. Este periodo se caracteriza por aportaciones de Ludwing Mond, Car Langer y Friedrich Ostwald, quienes creían que el hidrógeno podría convertirse en un combustible tan común como el carbón y que el siglo XX sería el principio de la llamada era de la combustión electroquímica; sin embargo, la realidad fue que el trabajo en celdas fue esporádico y la eficiencia lograda para transformar energía química en eléctrica era muy baja, además de que el carbón adquirió una gran relevancia.

Para el siglo XX las figuras en investigación de celdas de combustible que destacan son Thomas Francis Bacon, William W. Jaques y Emil Baur. En esta época se trabajó con los diferentes electrólitos, dando lugar a diferentes tipos de celda como la de carbonatos fundidos, las alcalinas y las de óxidos sólidos (Sección 2.6.3) y se logró incrementar la eficiencia al 45-60%. El trabajo durante estos años fue centrado en diferentes aplicaciones, entre ellas para submarinos en la segunda guerra mundial y programas aeroespaciales; el problema fue que no se vieron cumplidos todos los objetivos, por lo que de momento las expectativas industriales se detuvieron dando otra pausa al desarrollo de las celdas de combustible.

La última etapa abarca aproximadamente desde 1980 hasta la época actual; lo que ha conducido a despertar nuevamente el interés en el desarrollo e investigación de estos dispositivos es principalmente la situación ambiental y los problemas de salud relacionados con las emisiones de contaminantes causadas por los combustibles fósiles. La investigación se centra en aquellas celdas alimentadas con hidrógeno, aunque las celdas de metanol también continúan en desarrollo. El principal objetivo en esta nueva etapa es que las celdas mejoren su desempeño en todos los aspectos a un precio competitivo, además se ha generado un especial interés en las celdas de combustible por la versatilidad que presentan en lo que respecta a aplicaciones, la cuales abarcan desde aplicaciones portátiles y estacionarias hasta aplicaciones en el transporte [09,13].

Un panorama más completo sobre el desarrollo de las celdas de combustible resultaría muy extenso, a manera de simplificarlo en la Figura 2.5 se presentan los acontecimientos más relevantes en cuanto al desarrollo y uso de celdas de combustible.

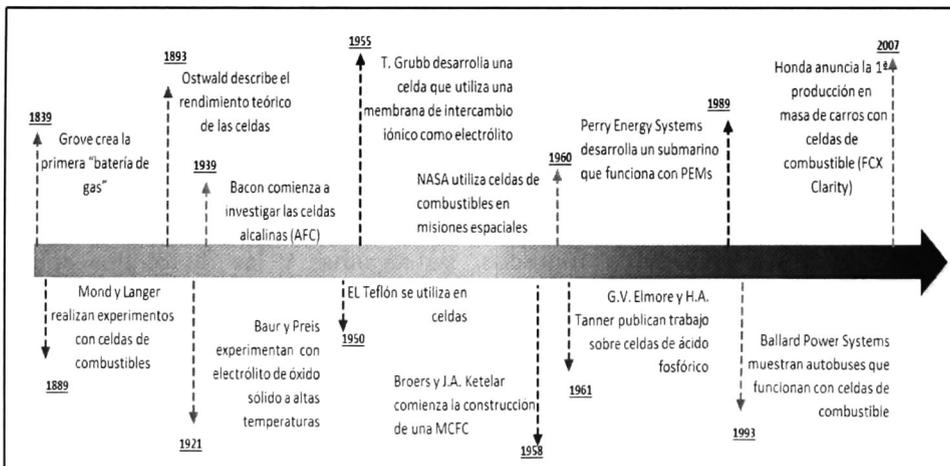


Figura 2.5. Breve historia de las celdas de combustible

2.6.3. TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas de varias maneras; los criterios que se utilizan para estas clasificaciones suelen ser los parámetros relacionados con las condiciones de operación o características de construcción de la celda.

La clasificación más común se establece por el tipo de electrolito que utilizan, debido a que éste define las propiedades de la celda, incluyendo principio de operación, diseño y construcción, así como los materiales que se pueden utilizar para la celda o un apilamiento o conjunto de ellas, el cual se conoce como '*stack*' (Tabla 2.1, Figura 2.6).

De acuerdo a la anterior las celdas de combustible se clasifican de la siguiente manera [03, 10, 13]:

‡ Celdas de combustible alcalinas (Alcaline Fuel Cells, AFC)

Fueron las primeras celdas de combustible que se desarrollaron y fueron utilizadas en la década de 1960 para el programa espacial de Estados Unidos. En estas celdas el electrolito conduce iones hidroxilo (OH^-) del cátodo al ánodo, el electrolito usado es hidróxido de potasio (KOH) concentrado (85% en peso) para trabajar a temperaturas altas (250°C) y se utilizan concentraciones menores (35-50% en peso) para operar a temperaturas más bajas ($<120^\circ\text{C}$); algunas versiones recientes pueden operar a temperaturas de incluso entre 23 y 70°C ; el electrolito se contiene en una matriz y un amplio intervalo de catalizadores pueden ser utilizados, tales como níquel, plata y óxidos metálicos y no se requieren grandes

cantidades de catalizador; además estas celdas parecen ser buenas ante los problemas de corrosión.

La eficiencia de estas celdas es aproximadamente 60% y pueden producir entre 1.1 y 1.2 V, sin embargo, este tipo de celdas resultan intolerantes a la presencia de CO_2 , que puede estar contenido en los reactivos, lo que las vuelve ineficientes para usos donde el oxígeno es tomado de la atmósfera, por ejemplo, en aplicaciones para automóviles; esto hace que su uso comercial se vea restringido al necesitar gases completamente puros, incrementando así costos por purificación; además, poseen un tiempo de vida corto, de 8000 horas, que es una quinta parte del objetivo establecido (económicamente) para sistemas estacionarios.

+ Celdas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC)

Este tipo de celdas producen alrededor de 1.1 V y usan ácido fosfórico como electrólito, el cual se encuentra retenido en una matriz que por lo general es de carburo de silicio (SiC); sus electrodos contienen platino como catalizador. Las temperaturas de operación de estas celdas oscilan entre 150 y 220°C y es necesario que se alcance cierta temperatura para que comiencen a trabajar. Fueron las primeras celdas utilizadas comercialmente; son usadas principalmente en aplicaciones estacionarias, pero incluso han sido utilizadas para autobuses. Estas celdas toleran las impurezas del hidrógeno: soportan 1.5% de monóxido de carbono y 30% de CO_2 , lo que les permite utilizar aire directamente de la atmósfera; pueden lograr eficiencias alrededor del 85% cuando son utilizadas para generación de electricidad y cogeneración utilizando el calor producido, y del 37-

42% si sólo son utilizadas para electricidad. Las desventajas de estas celdas son su tamaño grande y pesado en comparación con otras celdas con el mismo rendimiento, además son muy caras, entre 4000 y 4500 usd/kW; otro problema es que el electrólito resulta corrosivo, lo que puede acarrear problemas de mantenimiento y seguridad. A pesar del éxito que se ha tenido en plantas de generación de energía, el interés por este tipo de celda ha disminuido a partir de los últimos años de la década de 1990.

† **Celdas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonates Fuel Cells, MCFC)**

Estas celdas requieren oxígeno y dióxido de carbono como combustible y tienen como electrólito una combinación de carbonatos de metales alcalinos (Li, Na, K), que son retenidos en un matriz de cerámica inerte, por ejemplo aluminato de litio (LiAlO_2); operan a presiones de 1 a 10 atm y a altas temperaturas, entre 600 y 700° C; a estas temperaturas los carbonatos se funden formando una sal altamente conductora, por lo tanto los iones carbonato proveen una conducción iónica que va del cátodo al ánodo; estas altas temperaturas también evitan que sea necesario utilizar metales nobles, haciendo las celdas un poco más baratas. Se trabaja aún en lograr aumentar la vida útil de estas celdas, la cual está limitada en gran parte por la alta temperatura de operación y la corrosión inducida por el electrólito, además de que tienen una baja tolerancia al azufre. Estas celdas pueden producir entre 0.7 y 1 V y tienen una rápida velocidad de reacción.

‡ **Celdas de combustible de óxidos sólidos (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)**

Las celdas de óxidos sólidos utilizan como electrólito un óxido metálico sólido no poroso, siendo el más utilizado el óxido de circonio (ZrO_2) estabilizado con óxido de itrio (Y_2O_3) (circonia estabilizada con itria: YSZ), lo que evita los problemas por manipulación de líquidos. Estas celdas operan entre los 800 y 1000°C y se genera una conducción iónica por el oxígeno (O^{2-}) del cátodo al ánodo; las altas temperaturas evitan el uso de metales nobles o procesos de purificación o reformado de los combustibles, abaratando los costos de las celdas; sin embargo, esto se equilibra con los problemas de diseño y un arranque lento, originado también por las altas temperaturas de operación; algunos de los objetivos para trabajar en este tipo de celdas son mejorar la tolerancia al azufre para que puedan ser alimentadas con gas derivado del carbón y el desarrollo de materiales de más bajo costo con una alta durabilidad.

‡ **Celdas de membrana de electrólito polimérico o celdas de membrana de intercambio protónico (PEMFC Polimeric Electrolyte Membrane Fuel Cells)**

Este tipo de celdas utiliza una delgada membrana polimérica conductora de protones como electrólito y electrodos de carbón con algún catalizador, siendo el más común el platino; operan a relativamente bajas temperaturas, entre 60 y 80°C, lo que les da la ventaja de un rápido inicio, pero al mismo tiempo resulta necesario un sistema de enfriamiento para evitar el sobrecalentamiento. Dado que

los gases reactivos necesitan humidificación mediante el uso vapor de agua, la temperatura no debe sobrepasar el punto de ebullición de ésta; además de la rapidez de inicio, estas celdas presentan la cualidad de tener una favorable densidad de corriente. Los esfuerzos para mejorar este tipo de celdas se centran en desarrollar nuevos materiales de membrana y catalizadores alternativos al platino debido a su alto costo y su sensibilidad ante el envenenamiento con CO. En la Sección 2.7 se especifican mayores detalles de este tipo de celdas.

Tabla 2.1. Resumen de características de diferentes tipos de celdas de combustible.

	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	PEMFC
Electrolito	KOH en solución acuosa	Ácido fosfórico en matriz cerámica de óxido de aluminio	Carbonatos de álcalis (Na, K) en matriz cerámica de LiHO ₂	Sólido cerámico (YSZ)	Membrana polimérica
Catalizador	Variedad de metales no nobles	Platino soportado en carbón	Metales no nobles	Metales no nobles	Platino
Temperatura de Operación (°C)	100-250	175-200	650	980	80-100
Eficiencia eléctrica (%)	60-70	36-42	50-60	50-60	40-60

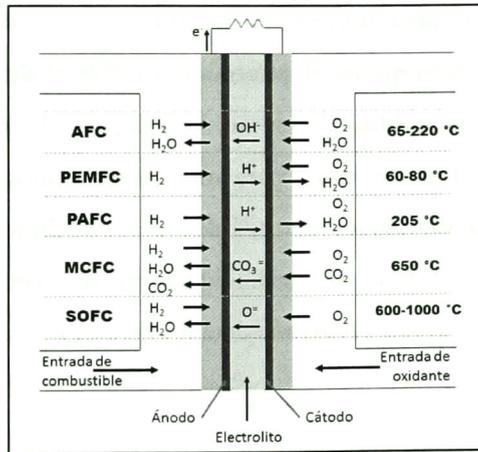


Figura 2.6. Esquema de los diferentes tipos de celdas de combustible [10].

2.7. CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

La celda de combustible de membrana de electrolito polimérico fue inventada por la compañía *General Electric* a mediados de los años 50 y principios de los 60 con el trabajo de Thomas Grubb y Leonard Niedrach; pero ha sido recientemente que este tipo de celdas han llamado la atención principalmente por su simplicidad, viabilidad y rápido inicio, además las bajas temperaturas de operación y tener un electrolito sólido le confieren ciertas ventajas comparando con los otros sistemas de celdas de combustible; por ejemplo, su manejo resulta relativamente sencillo y la vida de la celda se incrementa al ser mínima la corrosión de los componentes de la misma.

Estas celdas resultan atractivas para diversas aplicaciones potenciales, que van desde unidades que generen unos pocos watts para uso en aparatos electrónicos como celulares y computadoras portátiles, hasta unidades de tamaño medio para la producción de energía para uso residencial e incluso sistemas

mayores que permitan la producción de unos 50-100kW para su uso en vehículos.

2.7.1. ESTRUCTURA Y COMPONENTES DE LA CELDA TIPO PEM

La parte clave de las celdas de combustible tipo PEM es el ensamble membrana-electrodo (MEA, por sus siglas en inglés), que se compone de una membrana de intercambio protónico (membrana polimérica) y los electrodos donde se sitúa el catalizador; cada electrodo es soportado en una capa que funciona como difusor de gases. El ensamble membrana-electrodo se encuentra a su vez colocado entre dos platos de flujo o platos colectores (Figura 2.7).

La estructura de la celda que se ha descrito permite que los siguientes procesos sean llevados a cabo [10]:

- 1- Flujo de gas a través de los canales
- 2- Difusión del gas a través de los poros
- 3- Reacciones electroquímicas, incluyendo pasos intermedios
- 4- Transporte de protones a través de la membrana polimérica conductora de protones
- 5- Conducción de electrones a través de elementos conductores eléctricos de la celda
- 6- Transporte de agua a través de la membrana por arrastre electroquímico y por retrodifusión, a través de los poros de la capa de catalizador y las capas de difusión de gases

- 7- Transferencia de calor, tanto por conducción de los componentes sólidos de la celda, como por convección de los gases reactivos y el medio de enfriamiento

Es por esto que cada uno de los elementos que la conforman debe tener características específicas permitiendo así una eficiente conversión de la energía.

2.7.1.1. MEMBRANA POLIMÉRICA

La principal función de la membrana es transportar los protones del ánodo al cátodo, además de mantener el combustible y el oxidante separados, por lo que una membrana ideal debe tener excelente conductividad de protones, estabilidad química, fuerza y flexibilidad, baja permeabilidad de gases, poca resistencia al agua, bajo costo y buena disponibilidad.

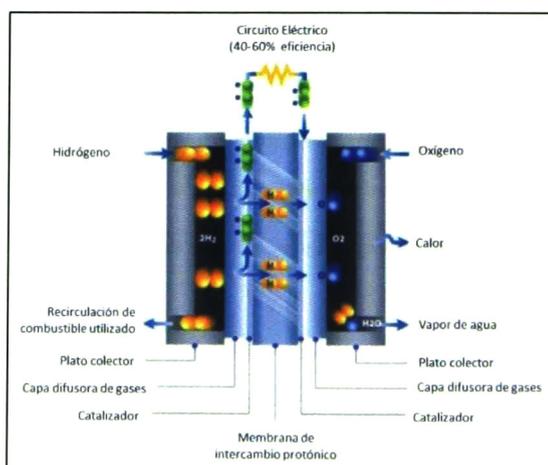


Figura 2.7. Estructura de una celda de combustible de celda de combustible de electrólito de membrana polimérica

Las membranas utilizadas son polímeros modificados con iones tales como grupos sulfónicos. Actualmente la membrana más estudiada y utilizada es el Nafion[®], una cadena alifática perfluorada con cadenas laterales unidas por oxígeno, que terminan en sitios de intercambio catiónico de sulfonato [perfluoro-sulfonilfluoruro etil-propil-vinil éter (PSEPVE)]; este copolímero con estructura semicristalina semejante al teflón presenta fuerza mecánica y buena estabilidad en ambientes tanto reductivos como oxidantes, mientras que los grupos sulfónicos al ser hidrofílicos permiten una buena absorción de agua, lo que favorece la conducción de los protones [9,14].

Existen otras membranas en las que se han logrado mejorar algunas propiedades como la densidad energética, pero que aún resultan más costosas, por lo que se continúa utilizando la de Nafion[®]; sin embargo, se continúan buscando alternativas en polímeros tales como poliétercetonas, poliimidaz y poliétersulfonas que resulten menos costosos y más eficientes.

El desarrollo de nuevas membranas requiere de investigación en los materiales utilizados, por ejemplo, la creación de algunos materiales compuestos que incrementen la conductividad [14]; también es necesaria la optimización de los procesos de producción y por lo tanto de sus características. Las membranas más delgadas incrementan el desempeño, eficiencia y la conductividad protónica, pero esto también ocasiona menor fuerza física y una permeabilidad de gas más alta, lo que acelera la degradación de la membrana; además de que al tener membranas muy delgadas, (<50µm) es probable que los efectos interfaciales sean considerables y por lo tanto se vea afectada de una forma distinta la estructura de

la membrana; todo lo anterior conlleva a un extenso trabajo de diseño y optimización en el desarrollo de nuevas membranas.

2.7.1.2. ELECTRODOS

El electrodo de la celda es la delgada capa de catalizador que se encuentra entre la membrana ionomérica y la capa de difusión de gases; en la superficie del catalizador es dónde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo. Los electrodos para las celdas tipos PEM deben ser porosos, lo cual asegura el suministro adecuado de los gases reactivos hacia la superficie del catalizador; además, debe haber un buen contacto con los conductores iónico y electrónico.

El principal requerimiento de un buen electrodo es que exista un límite trifásico formado entre el gas, las partículas de catalizador y el conductor iónico; esta triple fase se forma al impregnar el catalizador soportado con algún 'aglutinante' antes de presionarlo para formar el ensamble membrana-electrodo, por lo general se usa Nafión®; al seguir este procedimiento se asegura que exista un contacto entre las partículas del catalizador y el material ionomérico que a su vez está en contacto con la membrana polimérica [9,10,14]

Como se mencionará más adelante, en el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), mientras que en el ánodo la de oxidación de hidrógeno (ROH); de acuerdo a la velocidad de cada una de estas reacciones es posible utilizar diferentes catalizadores en cada electrodo, sin embargo, hasta ahora en ambos se utilizan diferentes cantidades de partículas de platino soportado en carbón. En la Sección 2.8 se discute de manera un poco más amplia el uso de diferentes catalizadores para llevar a cabo estas reacciones y los

problemas que aún presentan tanto el platino como algunos de los catalizadores que se han desarrollado hasta ahora.

2.7.1.3. CAPA DE DIFUSIÓN DE GASES

Es la capa que se encuentra entre los platos colectores y la capa de catalizador, tiene diferentes funciones: la principal es que permite la difusión de los gases de los canales de los platos bipolares hacia el catalizador y de igual manera permite también el manejo del agua que se produce; también es utilizada como soporte del ensamble del catalizador, ya que provee una conexión eléctrica entre el catalizador y los platos bipolares.

Las capas difusoras más utilizadas son materiales a base de fibras de carbono, como tela de carbón; los grosores de las mismas pueden variar entre 0.017 y 0.04 cm, las densidades van de 0.21 a 0.73 g/cm³ y la porosidad está en un intervalo de 70- 80% [10]. Una capa de difusión de gases (GDL, por sus siglas en inglés) ideal debe permitir el transporte de gases efectivamente, tener una baja resistencia electrónica, tener una buena superficie de contacto y una adecuada hidrofobicidad, para que de esa forma sea posible que las celdas de combustible operen con una alta densidad de corriente, es decir, suministrando un alto flujo de gases reactivos [10,12].

2.7.1.4. PLATOS COLECTORES, DE CAMPO DE FLUJO O BIPOLARES

Estos elementos son los que proporcionan soporte estructural a la celda, y proveen el camino para el flujo de los gases reactivos, son los encargados de coleccionar y conducir la corriente eléctrica; en el caso de varias celdas acopladas, los platos conectan eléctricamente el cátodo de una celda con el ánodo de otra, razón por la que son llamados platos bipolares; al mismo tiempo, separan los gases reactivos entre estos dos electrodos.

Los platos colectores deben, por lo tanto, tener buena conductividad eléctrica, ser impermeables a los gases, tener una adecuada fuerza, ser conductores térmicos (para transmitir el calor generado por la celda hacia los conductos o celdas de enfriamiento) y tener un óptimo diseño de los canales de flujo; además, para las diferentes aplicaciones de las celdas, por ejemplo, en aplicaciones de transporte, los platos colectores deben ser ligeros y no demasiado voluminosos, y deben tener alta estabilidad química para evitar problemas de corrosión, resistencia a las temperaturas de operación y a la humedad y por supuesto es importante que los materiales utilizados no sean excesivamente costosos y que haya disponibilidad de los mismos.

Uno de los primeros materiales que se utilizó para los platos colectores fue el grafito, ya que proveía buena estabilidad y conductividad, sin embargo, su manejo era difícil y la manufactura de los platos resultaba costosa, por lo que se ha tenido que recurrir a otros materiales; una opción eran platos metálicos, pero

estos sufrían de problemas de corrosión e inestabilidad al estar sometidos a las condiciones de operación de la celda. Una buena alternativa ha resultado utilizar materiales compuestos: platos de grafito y otros compuestos como materiales termoplásticos o materiales compuestos de grafito y metales; ambas propuestas resultan más estables, con mejores propiedades mecánicas y buenas propiedades eléctricas [10,12].

2.7.2. FUNCIONAMIENTO DE LA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM

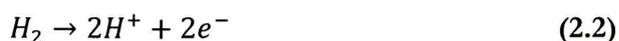
Las celdas de combustible son celdas galvánicas en las que la energía libre de una reacción se convierte en energía eléctrica; esta relación entre la energía libre de Gibbs de una reacción química con el voltaje de la celda está dada mediante la ecuación 2.1.

$$\Delta G = -nF\Delta U_0 \quad (2.1)$$

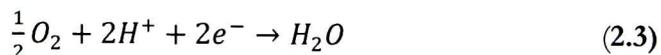
Dónde n es el número de electrones involucrados, F la constante de Faraday y ΔU_0 es el voltaje de la celda para el equilibrio termodinámico en ausencia de flujo de corriente. El voltaje de equilibrio de una celda es la diferencia entre los potenciales de equilibrio del cátodo y el ánodo, los cuales están determinados por las reacciones electroquímicas que son llevadas a cabo en cada uno de los electrodos. En una celda de combustible se presentan de la siguiente manera: en el ánodo ocurre la oxidación del combustible (hidrógeno), mientras que la reacción en el cátodo es la reducción del oxígeno, y para la celda $\Delta U_0 = 1.23V$; cada una

de las reacciones de la celda está caracterizada por el potencial termodinámico de equilibrio descrito por la ecuación de Nernst [14].

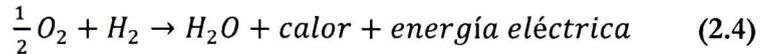
Las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del catalizador, en la interfaz entre el electrodo y la membrana polimérica. La reacción de oxidación de hidrógeno (Sección 2.7.2.1) produce protones y electrones según la ecuación 2.2:



Los protones son transportados del ánodo al cátodo a través de la membrana, este movimiento o migración de protones se ve influenciado por el efecto de campo eléctrico, el gradiente de concentración de protones (que existirá si la membrana no está totalmente hidratada), y por movimiento convectivo si existe un diferencial de presión causado por los flujos de los gases en cada electrodo. Por su parte, los electrones se transportan a través de un circuito eléctrico externo y de esta manera desarrollan el trabajo deseado. Una vez en el cátodo, las moléculas de oxígeno reaccionan con los protones y electrones originados en el ánodo (Sección 2.7.2.2) y se obtiene agua, como se indica en la ecuación 2.3.



Por lo tanto, el funcionamiento de la celda se puede resumir en la suma de estas dos semirreacciones, de manera que a partir de hidrógeno y oxígeno se obtiene agua, calor y la energía eléctrica, como se muestra en la ecuación 2.4.

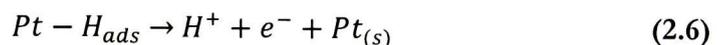
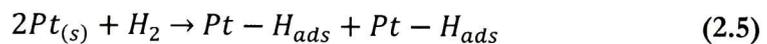


Es importante que a los dos subproductos, agua y calor, se les maneje adecuadamente para evitar daños en la celda, evitar un sobrecalentamiento, inundación de la celda o bien que ésta se seque.

2.7.2.1. REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE HIDRÓGENO

La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) tiene una cinética muy rápida al utilizar platino como catalizador y a pesar de que presenta problemas de envenenamiento en los sitios activos si el hidrógeno contiene impurezas de CO, es hasta ahora el catalizador más utilizado en celdas de combustible.

Esta reacción electroquímica involucra una serie de pasos, que comienzan con la adsorción del gas en la superficie del catalizador, seguida por una serie de mecanismos que concluyen con la desorción de las especies protónicas y la liberación de los electrones [12,14], como se puede ver en las siguientes ecuaciones:



Donde $Pt_{(s)}$ es un sitio libre y $Pt-H_{ads}$ es un átomo de hidrógeno adsorbido en un sitio activo del platino.

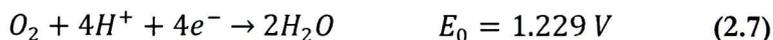
2.7.2.2. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

La reacción de reducción de oxígeno (RRO), a diferencia de la ROH, ocurre más lentamente, su lenta cinética ocasiona una de las mayores pérdidas de voltaje, limitando así la eficiencia de conversión de energía y por tanto el desempeño de la celda; es por esto que esta reacción se ha vuelto un centro de atención en la investigación de las celdas de combustible tipo PEM.

La cinética y los mecanismos de reacción para la reacción de reducción de oxígeno dependen de diversos factores experimentales, que incluyen el tipo de catalizador (electrodo) y electrolito utilizados. La RRO en electrolitos acuosos puede ocurrir a través de dos direcciones diferentes: una vía directa de 4 electrones y una vía indirecta de 2 electrones; la primera es preferible dado que la eficiencia faradaica es mayor y no involucra la formación de peróxido (H_2O_2), el cual en una celda PEM es indeseable ya que se difunde en el electrolito y resulta en la degradación oxidativa radical de la membrana [15].

a) Vía directa de 4 electrones

○ Soluciones Ácidas:



b) Vía indirecta de 2 electrones

○ Soluciones Ácidas:



Seguida por la reducción del peróxido



o la descomposición del peróxido



La primera ruta, es decir, la de 4 electrones (Ecuación 2.7), reduce el oxígeno a iones hidroxilo (OH-) o agua (en medio ácido), dependiendo del catalizador utilizado; existirán pasos intermedios con especies adsorbidas, como peróxido por ejemplo, pero estas especies no llegan a la fase en solución, mientras que en la vía indirecta (Ecuaciones 2.8, 2.9) dicha especie sí queda presente en la solución; si el peróxido se descompone (Ecuación 2.10) resulta en O₂ que vuelve a reaccionar mediante alguno de los posibles mecanismos.

El tipo de catalizador utilizado como cátodo puede determinar el tipo de mecanismo con el cual se llevará a cabo la reducción del oxígeno; los catalizadores de metales nobles como el platino, el paladio y la plata por lo general conducen por la vía de 4 electrones, otros materiales que siguen este camino son los óxidos metálicos y algunos macrociclos de metales de transición; mientras que la ruta alternativa de 2 electrones la realizan materiales como grafito, oro, mercurio, algunos óxidos de metales de transición, etc. [12,16].

2.8. MATERIALES ELECTROCATALIZADORES

Las reacciones que ocurren en una celda de combustible, especialmente la de reducción de oxígeno, que es muy lenta, necesitan ser efectuadas por medio de

catalizadores, que aceleran las reacciones; éstos necesitan poseer grandes áreas superficiales y deben ser porosos para lograr una interfaz electrodo/electrolito/gas más amplia y por tanto más efectiva; pero además, como ya se mencionó anteriormente, es necesario que sean conductores electrónicos aceptables, que tengan una buena estabilidad química en el ambiente del electrolito, que su método de fabricación y obtención no sea muy complicado ni muy costoso, que tengan una alta selectividad por el producto deseado y baja en aquellos no deseados o productos intermedios y finalmente que sean resistentes al envenenamiento ocasionado por impurezas que se pueden presentar en los gases reactivos.

Es importante destacar que la reacción de reducción de oxígeno se produce a densidades de corriente prácticas con polarización alta en las celdas que operan a bajas temperaturas, mientras que la reacción anódica de oxidación de hidrógeno ocurre con poca polarización (en ausencia de CO) [16], por lo que un objetivo importante de los esfuerzos para aumentar la eficiencia de las celdas de combustible se dirige a mejorar el rendimiento del electrodo catódico, desarrollando mejores catalizadores.

2.8.1. PLATINO Y MATERIALES BASADOS EN PLATINO

Las primeras celdas de combustible tipo PEM comenzaron utilizando paladio como catalizador, pero se presentaban problemas de corrosión a temperaturas aproximadas de 85°C, por lo que el platino, aunque resultaba más caro, sustituyó al paladio y resultó ser un electrodo más estable y un mejor catalizador [16].

El platino es actualmente utilizado en las celdas PEM tanto en el ánodo como en el cátodo; es generalmente utilizado como nanopartículas y es soportado en algún material poroso de carbono (Vulcan®).

La razón de que el platino siga siendo el electrocatalizador más utilizado se debe a varias cualidades que presenta, como su actividad y estabilidad, sin embargo, también existen algunas desventajas que son las que han llevado a la búsqueda de otros materiales que efectúen dichas reacciones, en especial la reacción de reducción de oxígeno.

La actividad de un catalizador está relacionada con la facilidad con que éste permite la adsorción de las especies, lo que a su vez implica el rompimiento de los enlaces (de los gases reactivos) y la desorción de las nuevas especies (productos y subproductos), siendo un catalizador ideal el que presenta un equilibrio entre ambos fenómenos. Las gráficas (y superficies) de volcán de Balandin permiten establecer una comparación de la actividad de un material (Figura 2.8). En estas comparaciones y para las diferentes especies adsorbidas en las reacciones de las celdas de combustible, el platino al ubicarse cerca de la punta de la gráfica muestra ser un buen catalizador tanto para la ROH, como para la RRO.

La selectividad del platino en la reacción de reducción del oxígeno impide la formación del H_2O_2 , ya que no se adsorbe el oxígeno molecular, sino que el enlace $O=O$ se rompe antes y así cada oxígeno es adsorbido por separado, otorgando a este metal otra ventaja como electrocatalizador; en cuanto a la estabilidad, las gráficas de Pourbaix (gráfica de potencial contra pH) permiten identificar si un metal es estable en las condiciones en que la celda de combustible opera; el platino, el oro y el iridio resultan ser buenos materiales en estas condiciones [15].

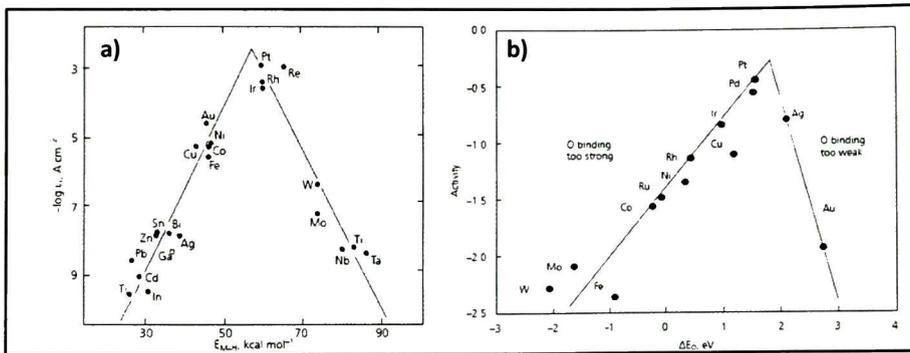


Figura 2.8. Gráficas de volcán de Balandín a) energía de adsorción M-H b) tendencia en actividad de la reducción de oxígeno, en función de la energía de enlace del oxígeno [16].

El platino, como se ha mencionado, se presenta como un óptimo material catalizador para las celdas de combustible, sin embargo su alto costo representa aproximadamente el 30% del costo total de la celda de combustible (asumiendo un costo del platino de 35 usd/g) [17] y por otro lado la reserva de este material es baja, por lo tanto una de las investigaciones más exhaustivas en cuanto a catalizadores y celdas de combustible ha sido la búsqueda de métodos y formas de elaboración de electrodos en los que la carga de platino pueda ser reducida; uno de los objetivos de dichos esfuerzos es lograr reducir la carga de platino por debajo de $150 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ [17]; hasta ahora una forma para lograr esto ha sido la elaboración de mejores soportes y medios de dispersión, los cuales deben tener grandes áreas superficiales, por ejemplo con el uso de nanotubos de carbono.

Otra alternativa a la reducción del uso de platino es el uso de aleaciones de este metal con otros metales nobles u otros metales de transición; al respecto existen varios trabajos que se comentan más adelante.

El otro aspecto relevante en cuanto a la utilización de platino es que presenta fácil envenenamiento con algunas de las impurezas presentes en los gases reactivos, esto significa que dichas impurezas compiten por los sitios activos del catalizador, impidiendo así que las reacciones deseadas puedan realizarse eficazmente.

El envenenamiento se presenta principalmente en la corriente de hidrógeno, ya que la mayoría de éste proviene de procesos de reformado, por lo que este combustible viene acompañado de otras sustancias como CO_2 , CO , H_2S , etc.; debido a esto la mayoría de las investigaciones sobre contaminación en celdas de combustible se centran en la parte anódica. Por otro lado, en el cátodo también es posible encontrarse con diferentes impurezas si el gas utilizado es aire, ya que éste contiene diferentes gases provenientes de la contaminación, como óxidos de azufre y nitrógeno, además de algunos compuestos orgánicos volátiles. Otra forma de contaminación catódica se origina cuando la celda utiliza como combustible metanol y cierta cantidad de éste logra atravesar la membrana polimérica, originando así la presencia de metanol, el cual compite con la reacción de reducción de oxígeno, disminuyendo la eficiencia de la celda en el cátodo.

Las especies más problemáticas en el ánodo son el CO (principalmente) y las especies azufradas (H_2S); el platino (como catalizador anódico) resulta vulnerable a niveles de 50 ppm y 20 ppb, respectivamente [12], es por esto que es de gran importancia la búsqueda de materiales alternativos que no sean susceptibles al envenenamiento por estas especies, ya que como se mencionó anteriormente, debido a los procesos de obtención del hidrógeno el CO puede estar presente en concentraciones de hasta 2% [12].

Las aleaciones de platino pueden ser una posible solución a los problemas que enfrenta el platino como catalizador, ya que la combinación de éste con otros

metales en aleaciones binarias, ternarias o cuaternarias pueden además de reducir el costo mejorar la actividad catalítica.

El objetivo de una aleación con platino es modificar sus propiedades; se espera que cambien su estructura electrónica y los efectos geométricos de la red estructural; la primera se ve afectada por las vacancias en la banda d que pueden ser incrementadas con la aleación produciendo una interacción metal- O_2 más fuerte y debilitando el enlace O-O; el segundo cambio se debe a que la aleación causa una contracción en la red, conduciendo a una distancia Pt-Pt más favorable para la adsorción disociativa del O_2 [12,15,18]. Hasta ahora se han obtenido buenos resultados experimentales, se han reportado varios trabajos sobre aleaciones de platino, algunos de ellos enfocados a la reacción de reducción de oxígeno, otros más enfocados al envenenamiento con CO y por tanto a la reacción de oxidación de hidrógeno [15,17].

Los trabajos de aleaciones de platino son numerosos, algunos de ellos se centran en aleaciones con metales nobles como el paladio o el rutenio [19]. El paladio por ejemplo, se introdujo debido a su mayor abundancia (en comparación con el platino), a su menor costo y a su estabilidad en soluciones ácidas, además de que una pequeña cantidad de este metal puede ayudar a reconfigurar la interacción Pt-C (presente entre el catalizador y el soporte utilizado), lo que resulta en un incremento de la actividad para la RRO [20].

La mayoría de las alternativas para la reducción de la cantidad de platino utilizado en los electrodos de las celdas de combustible se centran en las aleaciones con metales de transición no nobles, es decir metales como: el níquel, hierro, cobre, cromo, cobalto, etc. Existen diferentes aleaciones binarias del tipo Pt-M con diferentes proporciones del metal de transición (M), en diferentes soportes y con diversas técnicas de preparación [12, 18, 21]; los resultados

muestran que se logra un incremento en la actividad de 2 a 3 veces mayor en comparación con el platino puro; incluso se han estudiado algunas aleaciones ternarias y cuaternarias, tales como: PtFeNi y PtFeCo y presentan una actividad catalítica mejorada para llevar a cabo la RRO [12, 18]. El problema o mayor preocupación con respecto a este tipo de aleaciones de platino (binarias o ternarias) es la estabilidad a largo plazo de dichas aleaciones; en algunos casos suele ocurrir una segregación de la fase del platino, pero el problema más común es la lixiviación de metales no nobles en el ambiente de operación de la celda, lo cual genera problemas mayores como la disminución de la actividad catalítica, decremento en la conductividad de la membrana protónica (por la contaminación iónica metálica) y finalmente un incremento en la resistencia de la capa de catalizador en el electrodo, todo esto afectando directamente la eficiencia de la celda.

2.8.2. MATERIALES CATALIZADORES ALTERNATIVOS AL PLATINO

Una atractiva propuesta para el funcionamiento de las celdas de combustible es que éstas funcionen con catalizadores libres de platino, ante esta posibilidad existen diferentes investigaciones donde una de las alternativas es utilizar metales nobles o aleaciones de éstos, metales que se encuentren en mayor abundancia o estén disponibles a un costo menor que el platino. Algunos trabajos reportados en este rubro son catalizadores a base de rutenio y paladio. El rutenio por ejemplo, se ha utilizado soportado en carbono, pero los mejores resultados obtenidos con este metal para llevar a cabo la RRO, se han dado al combinarlo con selenio; otros catalizadores a base de este metal se han sintetizado y estudiado: quelatos Ru-N,

compuestos nanoestructurados y calcogenuros semejantes a la fase Chevrel²; en general estos parecen presentar buena actividad catalítica y buena estabilidad en condiciones ácidas, sin embargo, una de las características más atractivas de todos estos compuestos de rutenio es que mejoran su actividad en presencia de metanol, en comparación con el platino, el cual presenta un alto grado de envenenamiento [22-26]. Las aleaciones de paladio con diferentes metales de transición también han sido estudiadas y al igual que las aleaciones de platino, presentan mejores propiedades que el paladio puro [27].

El reciente interés en el desarrollo de las celdas de combustible, como se mencionó anteriormente, ha proyectado nuevas expectativas para el desarrollo de catalizadores libres de platino (principalmente para llevar a cabo la RRO); sin embargo, también se ha buscado que estos materiales no solo estén libres de platino, sino que en general no contengan metales nobles, por lo que se ha intentado aprovechar la actividad catalítica que presentan algunos metales de transición y representativos (níquel, hierro, cobalto, cromo, cobre, tungsteno, selenio, estaño, molibdeno, etc.), realizando un exhaustivo estudio sobre materiales tales como: calcogenuros, carburos y nitruros de metales no nobles, compuestos organometálicos y más recientemente catalizadores de carbono dopados con nitrógeno. Aunque la actividad y estabilidad de esta clase de compuestos aún se encuentra lejos de los requerimientos para aplicaciones prácticas en las celdas de combustible, se presentan como materiales prometedores por los progresos significativos que se han logrado.

² Las fases Chevrel son una serie de compuestos calcogenuros con molibdeno con fórmula general $Mo_{6-x}M_xX_8$ (donde M=metal, X= calcógeno) utilizados entre otras cosas como catalizadores [22].

Los macrociclos de diferentes metales no nobles han sido estudiados y los que contienen cobalto y cobre parecen ser los más estables, mientras que aquellos con hierro y cobalto presentan la mejor combinación entre estabilidad y actividad. La actividad de estos compuestos está definida por diferentes efectos que van desde el átomo central del complejo y los ligantes, hasta el método de síntesis y el tratamiento térmico al cual se haya sometido el compuesto (viéndose favorecida la actividad de aquellos que sí recibieron tratamiento) [12,17,28].

Respecto a los calcogenuros, se puede decir que son compuestos que tienen una estructura de cúmulo con una red cristalina que contiene la repetición de un grupo de iones de metal en el centro, rodeado por varios iones no metálicos; existe una amplia variedad de estos compuestos, pero han destacado aquellos en los que se introduce cobalto y selenio; este tipo de compuestos juegan con las proporciones de sus elementos en combinaciones binarias, ternarias y cuaternarias para lograr una proporción donde se logre una mejoría en la actividad catalítica y en la estabilidad; para las combinaciones ternarias uno de los compuestos que mejores resultados ha dado es el molibdeno; existen también compuestos cuaternarios que han presentado buenos resultados, pero estos retoman el uso de metales nobles, principalmente el rutenio, la clara ventaja es que las cantidades usadas de este metal son pequeñas. En general pueden resultar una buena alternativa como catalizadores, sin embargo, varios de estos compuestos llevan a cabo la RRO por la vía de 2 electrones, lo que significa la producción de ciertas cantidades de peróxido de hidrógeno, el cual, como se explicó anteriormente, afecta el rendimiento de la celda de combustible [12,28].

Existen otros tipos de compuestos a base de metales no nobles de los cuales también se tienen referencia sobre su actividad catalítica: carburos, oxinitruros,

polímeros electroconductivos, carbonitruros y nitruros; estos últimos se han investigado más recientemente; algunos de los que sobresalen y que se estudiaron inicialmente son los nitruros de níquel y cobalto, sin embargo, en las condiciones de pH ácido de las celdas de combustible tipo PEM destacan aquellos de molibdeno y tungsteno; al parecer estos compuestos siguen una vía de 4 electrones para la RRO, razón por la que ha sido interesante su estudio y por lo que se continúa la búsqueda en mejorar la densidad de corriente que se obtiene al utilizarlos.

2.8.3. ELECTROCATALIZADORES CON CÚMULOS CARBONÍLICOS

Es evidente que el estudio sobre los metales de transición puede y debe continuarse ampliando, ya que como se ha mencionado, se pueden sintetizar una variedad de compuestos a base de metales de transición que pueden ser utilizados como catalizadores de diferentes reacciones. Una característica importante de los metales de transición del grupo *d* es su capacidad para formar complejos con una variedad de moléculas como el monóxido de carbono, isocianatos, fosfinas, arsinas, sulfuros, etc. [29] y para el desarrollo de este trabajo son de especial interés aquellos formados con moléculas de CO como ligantes.

Estos complejos de metales de transición y carbonilos suelen ser conocidos como “*clusters*” o cúmulos carbonílicos metálicos; un *cluster* se define como: una molécula que contiene tres o más átomos metálicos conectados por enlaces directos metal-metal [30]. Este tipo de compuestos ha mostrado poseer propiedades estructurales y funcionales interesantes, ya que estas propiedades resultan diferentes de aquellas al correspondiente compuesto en volumen [31,32];

esto supone que presenten una reactividad diferente (a un complejo mononuclear) originada por diferentes razones, entre las que destacan: el enlace multicéntrico del ligante y la habilidad del ligante y el sustrato entrante para aproximarse desde diferentes sitios de coordinación [30].

La reactividad de los cúmulos metálicos carbonílicos ha permitido que sean utilizados en diferentes reacciones como catalizadores, a pesar de que en algunos casos los mecanismos no son muy claros, se utilizan compuestos homo y heteronucleares en reacciones por ejemplo de hidrogenación e hidroformilación [30].

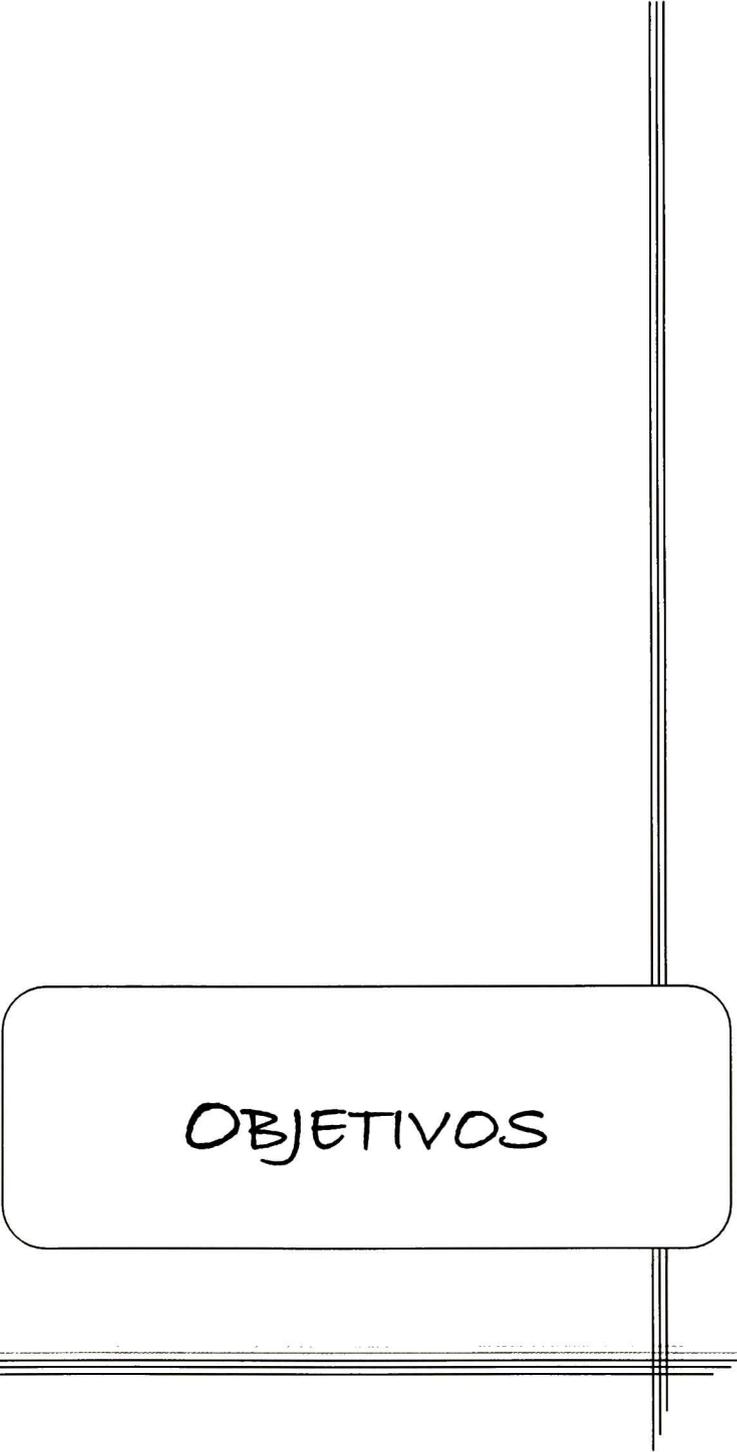
Recientemente se ha probado utilizar estos materiales como electrocatalizadores para las celdas de combustible; se han desarrollado materiales catalíticos a partir de diferentes cúmulos carbonílicos de metales de transición como el iridio, rodio, rutenio y osmio sintetizados a través de diferentes procesos térmicos como pirólisis y termólisis [33-35]; debido a la naturaleza de estos compuestos, los materiales obtenidos y por ende su actividad catalítica también se ven afectados por las variaciones en las condiciones de síntesis; se han sintetizado, por ejemplo, materiales de osmio por el método de termólisis en dos medios diferentes: uno en un solvente orgánico y el otro en una atmósfera inerte de nitrógeno; algunos pudieron llevar a cabo las dos reacciones de una celda de combustible, sin embargo, el material obtenido en el solvente orgánico obtuvo mejores resultados al introducir impurezas como el CO en el estudio de la ROH [34].

Este último aspecto, sobre la resistencia a contaminantes, permite considerar una razón de particular interés en estos materiales, esto es: que la estructura de los ligantes parece ‘proteger’ de cierta forma el núcleo metálico, desfavoreciendo el envenenamiento de los sitios activos del catalizador ante la

presencia de contaminantes como CO y metanol, en el ánodo y cátodo respectivamente, lo cual puede presentarse como una gran ventaja en celdas de combustible en comparación con catalizadores como el platino.

Las propiedades químicas y estructurales de estos compuestos y la versatilidad en los procesos de síntesis permiten realizar modificaciones y nuevos compuestos donde se introduzcan dos o incluso tres metales de transición diferentes; algunos ejemplos de estos compuestos son los cúmulos carbonílicos sintetizados a base de rutenio-iridio, rutenio-rodio y rodio-iridio que fueron utilizados para llevar a cabo las reacciones de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno en presencia de contaminantes; dichos materiales presentaron una buena actividad catalítica para ambas reacciones y fueron tolerantes a los contaminantes de las celdas de combustible, por lo tanto se presentan como potenciales catalizadores para estos dispositivos [36].

Con base en lo anterior es posible suponer que la síntesis de cúmulos carbonílicos de metales nobles en combinación con metales no nobles podría resultar en compuestos con una buena actividad catalítica, teniendo como precedentes la actividad de cada uno de ellos descrita en las secciones anteriores; además también se esperaría obtener compuestos más baratos en comparación con aquellos catalizadores de metales nobles puros; es por ello que nuestro grupo de trabajo se ha centrado en trabajos sobre este tipo de compuestos.



OBJETIVOS

OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

+ Sintetizar y caracterizar nuevos electrocatalizadores heteronuclueares para la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido, para su posible aplicación en celdas de combustible de electrolito polimérico.

3.2. OBJETIVOS PARTICULARES

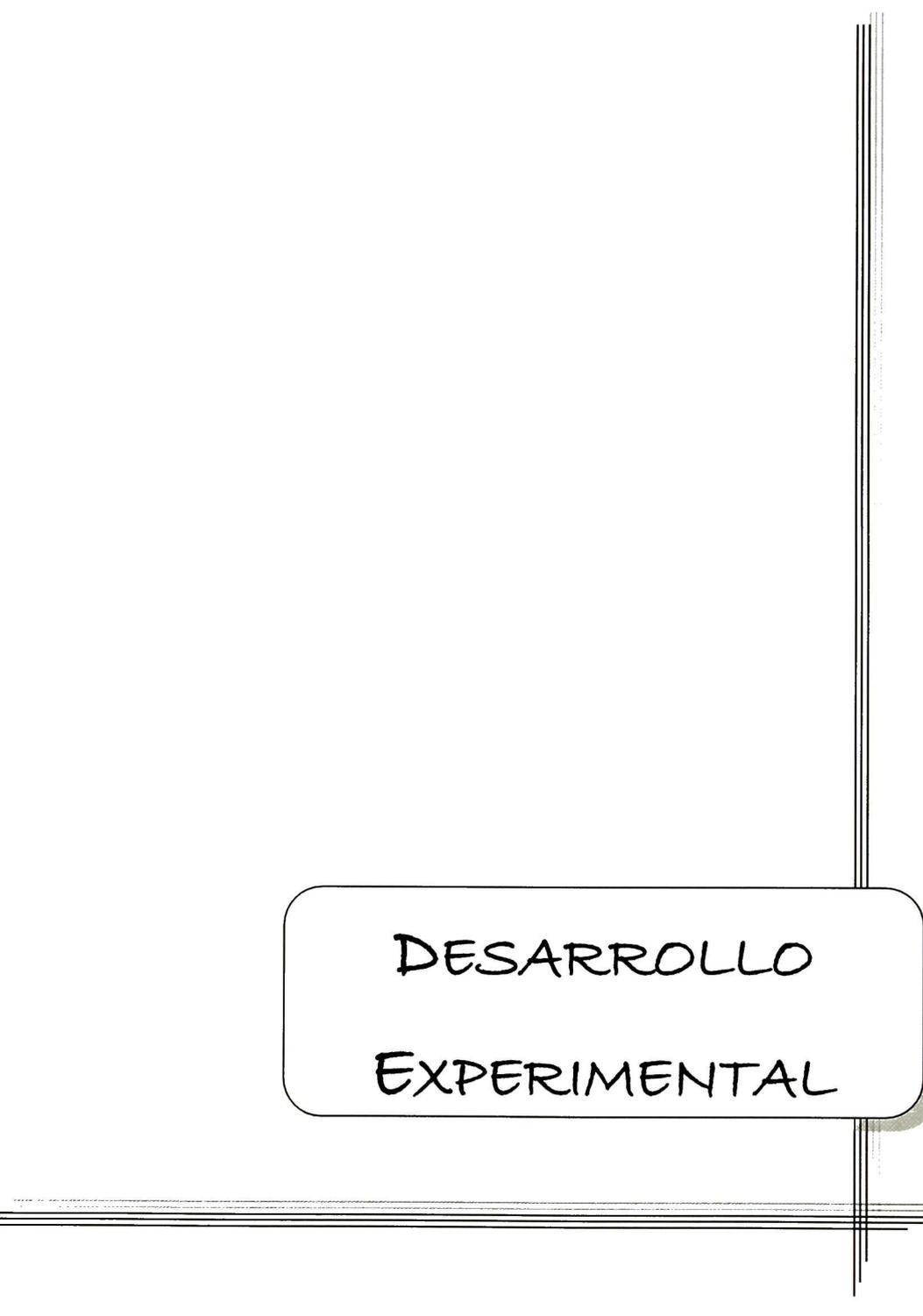
⊗ Sintetizar nuevos materiales electrocatalíticos a base del cúmulo carbonílico de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y sales de metales de transición MCl_2 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Co}$), mediante reacciones de termólisis en 1,2-diclorobenceno.

⊗ Caracterizar estructural y morfológicamente los materiales obtenidos mediante las técnicas de FTIR, Raman, DRX, SEM, EDS y TGA.

© Evaluar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno en presencia y ausencia de metanol mediante la técnica de electrodo de disco rotatorio, a partir de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal.

© Analizar y comparar las características estructurales y las propiedades electroquímicas al variar el tiempo de reacción en el proceso de síntesis de los materiales.

© Seleccionar los mejores materiales con potencial para probarse en una celda de combustible de electrólito polimérico.



DESARROLLO
EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESIS DE MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS HETERONUCLEARES

Los materiales heteronucleares sintetizados se obtuvieron a partir de un proceso de termólisis utilizando como precursores: dodecacarbonilo de tetrairidio [$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$; Sigma-Aldrich 99%] y una sal de un metal de transición [$\text{MCl}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$] (Tabla 4.1); esta reacción fue llevada a cabo en 1,2-diclorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, Sigma Aldrich 99% anhidro). Todos los reactivos fueron utilizados de la forma en que fueron recibidos por el proveedor, es decir no recibieron ningún tratamiento previo.

Las condiciones en que se llevaron a cabo los procesos de síntesis se dividen en tres etapas, las cuales se describen enseguida:

Etapas 1. Se mezclaron y molieron en un mortero de ágata 30 mg de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y lo correspondiente en una relación equimolar de la sal del metal de transición; se colocaron en un matraz bola de 100 ml y se añadieron 5 ml de *o*-diclorobenceno.

La mezcla fue mantenida en agitación y calentada hasta el punto de ebullición del solvente (180°C) y se mantuvo en condiciones de reflujo durante 5 horas. Transcurrido este tiempo, la solución oscura que se obtuvo se enfrió y centrifugó a 5000 rpm por 10 minutos para recuperar el producto, el cual en todos los casos, resultó un polvo oscuro; este polvo fue lavado 3 veces con éter anhidro (J.T. Baker, 99.99%) y posteriormente secado a temperatura ambiente.

En esta etapa se sintetizaron cinco materiales diferentes, uno con cada uno de los metales de transición de la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Sales de metales de transición utilizadas en la síntesis de materiales heteronucleares electrocatalíticos

	Nombre	Fórmula Química	Pureza	Marca
1	Cloruro de Manganeso (II) Tetrahidratado	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	98%	Sigma Aldrich
2	Cloruro de Níquel (II) Hexahidratado	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	98%	J.T. Baker
3	Cloruro de Hierro (II) tetrahidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	99%	Sigma Aldrich
4	Cloruro de Cobre (II) Dihidratado	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	99%	J.T. Baker
5	Cloruro de Cobalto (II) Hexahidratado	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	98%	Sigma Aldrich

Etapa 2. Con el objetivo de analizar el efecto del tiempo de reacción en la actividad catalítica de los materiales y con base en los resultados de caracterización correspondientes para los materiales de la etapa 1, se sintetizaron diferentes productos a partir de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, siguiendo las mismas condiciones de la etapa 1 de temperatura y agitación, pero manteniendo la reacción en reflujo por tiempos de 3, 1.5 y 1 h.

Se obtuvo una solución menos oscura que la correspondiente en la etapa 1, y el producto fue separado evaporando el solvente a una temperatura de 70-75°C; posteriormente se procedió al mismo proceso de lavado que en la etapa anterior, es decir 3 lavados con éter anhidro y secado a temperatura ambiente. El resultado final fue una mezcla de polvo oscuro con polvo verde oscuro.

Etapa 3. Partiendo de los resultados obtenidos en las dos etapas anteriores, se procedió a sintetizar una nueva serie con los cinco metales de transición de la Tabla 4.1 en condiciones similares a las anteriores pero a reflujo durante 1.5 h. El proceso de recuperación del producto y el lavado fue el mismo que para los materiales de la etapa 2 y los productos obtenidos fueron polvos oscuros mezclados con polvo de color verde oscuro, en menor cantidad.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas analíticas: espectroscopia infrarroja, difracción de rayos x, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de dispersión de energía, y análisis termogravimétrico. Éstas complementaron los resultados de la

caracterización electroquímica, para lograr obtener un mejor análisis del comportamiento y actividad de los materiales sintetizados.

4.2.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

En esta técnica se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer modelo Spectrum GX; los espectros fueron obtenidos por la técnica de reflectancia difusa y las muestras fueron disueltas en KBr grado FTIR (Aldrich).

4.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los patrones de difracción de los materiales sintetizados y del precursor de iridio fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku D/max-2100, con radiación $\text{Cu } \alpha_1$ (1.5406 Å), en un intervalo de 5° a 100° en 2θ , con un tiempo de paso de 0.02 s y un tiempo de integración de 0.4 min.

4.2.3. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

El análisis de composición química a través de esta técnica fue llevado a cabo en un microscopio de barrido Philips XL30 ESEM. Las muestras se colocaron en forma de pastillas, las cuales fueron elaboradas con ayuda de una prensa hidráulica; estas pastillas fueron colocadas sobre aluminio que a su vez se colocó sobre cinta de carbono, y la cuantificación fue llevada a cabo con estándares de metales puros de los elementos a identificar. El análisis se llevó a cabo mediante el programa EDS Bruker y utilizando 20kV en alto vacío.

4.2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La preparación de la muestras para realizar este análisis consistió en colocar una pequeña cantidad del material sintetizado en éter anhidro (99%) y mantener en baño ultrasónico durante 20 min; se tomó una alícuota y se depositó sobre silicio, el cual fue tratado primeramente para su limpieza.

La limpieza del silicio se realizó de la siguientes manera: se colocaron las piezas (obleas) dentro de una mezcla 1:1:1 de metanol, acetona y xileno, y se sometieron a un baño ultrasónico durante 5 min; enseguida se cambió el solvente a xileno y se mantuvo otros 5 min el baño ultrasónico; se repitió este último procedimiento con metanol y posteriormente con acetona. Una vez terminados los lavados en baño ultrasónico, se secaron las piezas a temperatura ambiente y posteriormente fueron secados con nitrógeno.

Las muestras fueron analizadas mediante una microsonda electrónica para microanálisis (EPMA) JXA - 8530F JEOL.

4.2.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Este análisis se realizó en un microespectrómetro Raman Dilor Labram II, con una línea de excitación de 488 nm con láser de argón; las mediciones fueron efectuadas con una potencia de 7 mW, un tiempo de integración de 20 s y de 120 s (para las muestras sintetizadas durante 5 h); se usó un filtro D 0.6 .

4.2.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

EL análisis termogravimétrico fue realizado en un intervalo de 35°C a 500°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en una atmósfera de argón; estas mediciones se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851e MT.

4.3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Esta etapa permitió estudiar la actividad que presentan los materiales sintetizados para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido; fue probada también en presencia de metanol a diferentes concentraciones. Las técnicas utilizadas fueron voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal, utilizando un electrodo de disco rotatorio (EDR).

4.3.1. ELECTRODO DE TRABAJO

El electrodo de trabajo se conforma por el material sintetizado depositado sobre un electrodo de carbón vítreo. La preparación de este electrodo de trabajo se realizó obteniendo una tinta catalítica que permitiera formar una capa delgada sobre el carbón vítreo; este proceso se describe brevemente a continuación:

Preparación de la tinta catalítica. Se elaboró de la misma forma para todos los materiales sintetizados; se mezclaron y trituraron 1 mg del material

electrocatalítico y 1 mg de carbón nanoparticulado³ (Vulcan® XC72R), a este polvo se le adicionaron 30 µL de Nafion® líquido (Sigma Aldrich) y la mezcla se colocó en baño ultrasónico por aproximadamente 7 min (la mezcla debe ser completamente homogénea y no muy seca).

Depósito de la tinta catalítica. Se tomó una alícuota de 3 µL de la tinta catalítica, la cual se colocó sobre el carbón vítreo en la superficie del electrodo de disco rotatorio girando a una velocidad de 300 rpm y se dejó evaporar el solvente, obteniéndose finalmente un electrodo de trabajo conformado por el material electrocatalítico, el soporte de carbón nanoparticulado y el Nafion® sólido.

4.3.2. CELDA ELECTROQUÍMICA

Todas las mediciones de la caracterización electroquímica fueron realizadas utilizando ácido sulfúrico 0.5 M (H₂SO₄, Sigma Aldrich 98%) como electrolito en una celda de tres electrodos:

- ⊕ Electrodo de trabajo. Electrodo de disco rotatorio con una superficie de carbón vítreo donde fue depositado el material electrocatalítico sintetizado (Sección 4.3.1)
- ⊕ Electrodo de referencia. Se utilizó un electrodo de mercurio/sulfato de mercurio (Hg|HgSO₄|H₂SO₄ 0.5M| |; E=0.68 V/ENH).
- ⊕ Electrodo auxiliar o contraelectrodo. Se empleó tela de carbón.

³ Para el material Ir_xMn_y(CO)₁₂ las pruebas se realizaron también en proporción 1:5 de catalizador/Vulcan® con el fin de obtener curvas de polarización adecuadas.

Este sistema fue conectado, como se observa en la Figura 4.1, a un controlador de velocidad de rotación, a un potencióstato-galvanostato Princeton Applied Research modelo 263 A y a un multímetro Steren MUL-268, y se utilizó el software Echem 2.0 para procesar las respuestas.

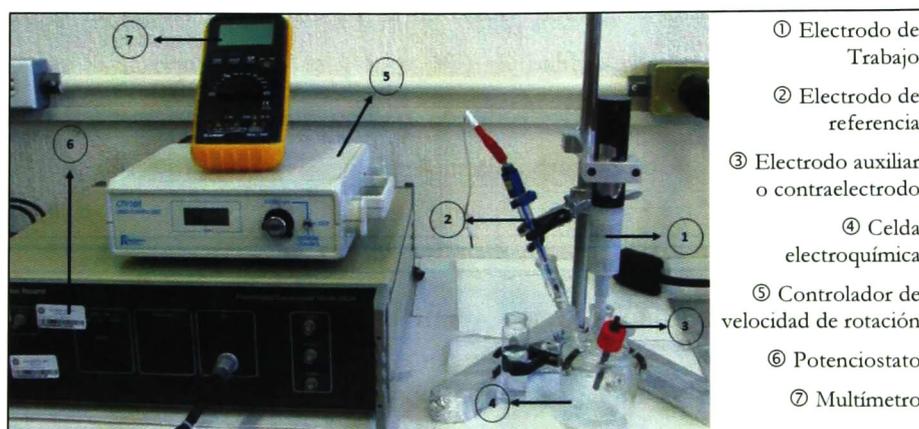


Figura 4.1. Esquema del ensamble de la celda electroquímica para caracterización electroquímica

4.3.3. REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Esta reacción se estudió en ausencia y presencia de metanol en dos diferentes concentraciones: 1M y 2M; para realizar dicho estudio se utilizaron dos técnicas voltamperométricas: voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal.

4.3.3.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

El sistema descrito en la sección anterior fue utilizado para esta etapa, primeramente se burbujeo nitrógeno de ultra alta pureza (Infra, 99.9999%) durante aproximadamente 15 min; esto con el fin de desplazar el oxígeno presente en la solución de ácido sulfúrico y no tener presente a la especie activa.

Este tipo de voltamperometría se utilizó para limpiar, activar y caracterizar el electrodo de trabajo, donde se encuentra depositado el material sintetizado.

Las condiciones en las que se llevó a cabo esta técnica son las siguientes:

- ⊕ Tiempo de purga y equilibrio: 15 s
- ⊕ Velocidad de barrido: 20 mV/s
- ⊕ Intervalo de potencial: -680mV a 350mV (Hg/HgSO₄)

El procedimiento completo consistió en realizar 26 ciclos divididos en conjuntos de 3, 20 y 3 para el caso de la solución sin contaminación; para los casos con metanol 1M y 2M sólo se realizaron 3 ciclos en cada caso.

4.3.3.2. VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL

Primeramente se estableció un valor de potencial de circuito abierto (E_{ca}), el cual muestra la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo; para obtener este valor se burbujeó durante 15 min oxígeno de ultra alta pureza (Infra 99.999%), con este valor se trazó un voltamperograma lineal sin rotación utilizando los siguientes parámetros:

- + Tiempo de purga y equilibrio: 5s
- + Velocidad de barrido: 5mV/s
- + Potencial inicial: potencial a circuito abierto registrado por cada material (mV)
- + Potencial final: -680 mV (Hg/HgSO₄)

Para obtener las curvas de polarización correspondientes a cada material se procedió a rotar el electrodo de trabajo a velocidades de: 100, 200, 400, 600 y 900 rpm; para cada curva se burbujeó oxígeno hasta alcanzar el valor de potencial a circuito abierto que se alcanzó sin rotación (E_{ca}) y con los parámetros mencionados anteriormente se obtuvieron cada uno de los voltamperogramas de barrido lineal.

Al terminar esta serie de curvas se procedió a contaminar con metanol, se agregó la cantidad necesaria para tener una concentración de 1M, se realizaron 3 voltamperogramas cíclicos con las condiciones descritas en la sección anterior y posteriormente se repitió el procedimiento señalado en esta sección para conocer el nuevo potencial a circuito abierto y para obtener las curvas de polarización; de igual manera, todo lo anterior se repitió una vez agregada la cantidad necesaria de metanol para tener una concentración igual a 2M.



RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este trabajo de investigación se centró en el desarrollo de materiales catalizadores que puedan llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno para su aplicación en celdas de combustible.

Los materiales sintetizados fueron obtenidos por procesos de termólisis a partir de cúmulos carbonílicos de iridio y sales de metales de transición de la primera serie; esperando obtener nuevos cúmulos metálicos heterogéneos, con una actividad catalítica mejorada.

La síntesis de estos materiales fue llevada a cabo en *o*-diclorobenceno, que se eligió por su alto punto de ebullición y su carácter electrónico. Se tienen además precedentes positivos de nuestro grupo de trabajo sobre síntesis realizadas en este medio.

A partir de los materiales sintetizados se busca analizar el papel que pueden jugar en la actividad catalítica los diferentes metales de transición al reaccionar con el precursor de iridio, así como analizar el efecto del tiempo de reacción, buscando principalmente obtener buenas propiedades catalíticas a bajos tiempos de reacción. Las síntesis se realizaron a 5 h, y 1.5 h para los cinco metales de transición no nobles elegidos (manganeso, níquel, hierro, cobre y cobalto) y además con base en las caracterizaciones realizadas y resultados obtenidos se sintetizaron dos materiales de manganeso uno a 3 y otro a 1 h.

Los productos obtenidos de las síntesis de 5 h presentaron una apariencia muy similar; se obtuvo en los cinco casos una solución oscura que fue centrifugada y a partir de la cual se obtuvo un polvo negro. Con respecto a los materiales sintetizados a 3, 1.5 y 1 h el resultado en todos fue una solución café-rojiza oscura y después de evaporar se obtuvo una mezcla de polvo negro y polvo verde, en el material de 1 h había una mayor cantidad de este último.

Se realizó un análisis sobre estos materiales a partir de su caracterización estructural, morfológica y electroquímica, los resultados obtenidos se presentan a continuación. Para la descripción de esta caracterización se utilizó una nomenclatura que indica la presencia de un posible cúmulo carbonílico heterogéneo; las cantidades de los metales, es decir de iridio y del metal de la primera serie de elementos de transición están representadas por los subíndices x y y , respectivamente, mientras que el subíndice n se utilizó para la cantidad de carbonilos presentes en el catalizador; esta fórmula está seguida de un guion y un número, que indica las horas durante las que fue llevado a cabo el proceso de termólisis, es decir, el tiempo que se mantuvo en reflujo la reacción; por ejemplo, el catalizador obtenido a partir de dodecacarbonilo de tetrairidio con cloruro de manganeso dihidratado sintetizado durante 5 h se etiqueta como: $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -5.

5.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

5.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Todos los materiales sintetizados se analizaron mediante esta técnica; a continuación se muestran los espectros de los precursores y solvente utilizado (Figura 5.1) así como los espectros de los materiales sintetizados (Figura 5.2).

En los espectros anteriores se puede observar que todos los compuestos sintetizados presentan bandas correspondientes al estiramiento de carbonilos terminales alrededor de 2100 cm^{-1} [29,37]; en este caso la intensidad de esta banda puede estar relacionada con el número de carbonilos presentes en el nuevo cúmulo sintetizado, ya que se puede observar que los materiales sintetizados a 5 h presentan una intensidad mucho menor en comparación con aquellos sintetizados durante menor tiempo (3, 1.5 y 1 h); el precursor puede considerarse como punto de referencia y de comparación para demostrar que existe una descarbonilación durante el proceso de síntesis y que este grado de descarbonilación se ve afectado por el tiempo de reacción (Figura 5.2 e-h).

En la región entre 400 y 600 cm^{-1} , se observa una banda que se atribuye a vibraciones de estiramiento de los enlaces M-C y/o deformación de los grupos CO [38].

En los materiales sintetizados a 5 h se observa una banda no muy intensa en la región de 1400 cm^{-1} la cual podría corresponder con la vibración característica

de estrechamiento en anillos aromáticos [39]; en el espectro del *o*-diclorobenceno se puede observar que dicha banda se encuentra ubicada en la región de 1430-1450 cm^{-1} ; sin embargo, en los materiales sintetizados se observa que esta banda es más ancha y que esta desplazada, estos cambios podrían reflejar una posible coordinación entre el solvente y el material.

Se observan también bandas correspondientes a las vibraciones de OH generadas posiblemente por la presencia de agua en las sales de metales utilizadas durante el proceso de síntesis, estas bandas se encuentran en las regiones de 1600 y de 3000-3300 cm^{-1} [40].

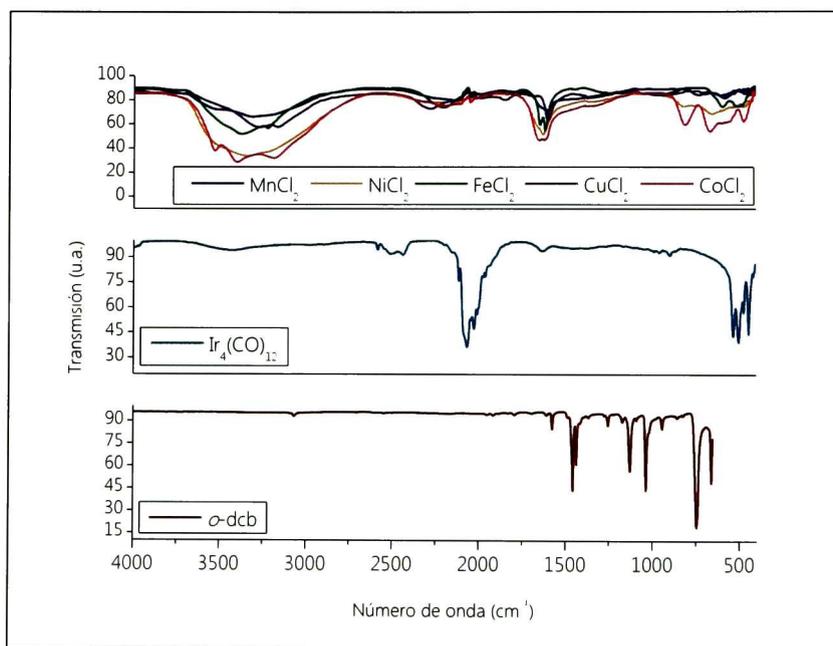


Figura 5.1. Espectros de infrarrojo de los materiales precursores y solvente utilizados en la síntesis de nuevos materiales heteronucleares.

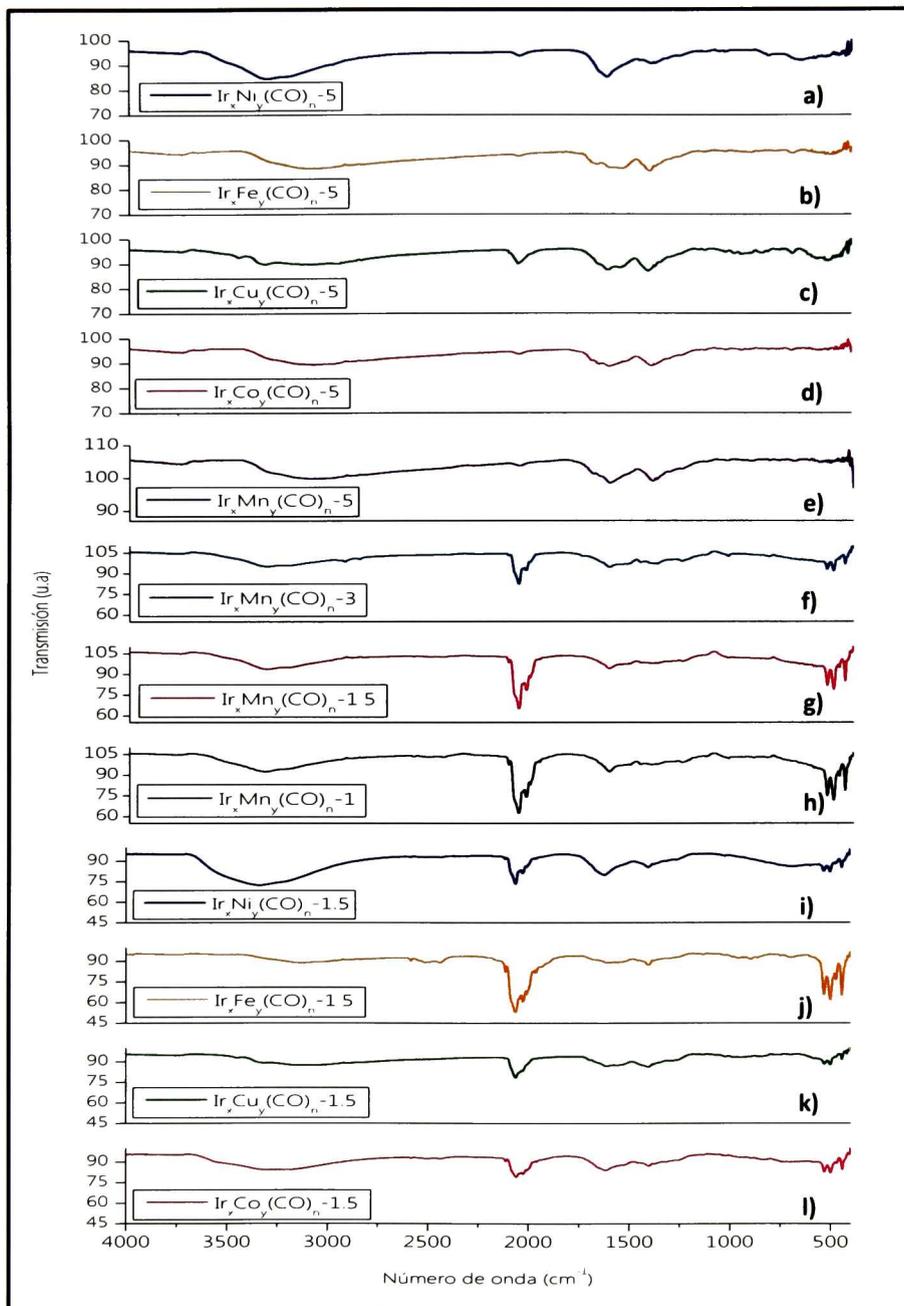


Figura 5.2. Espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados a 5, 3, 1.5 y 1 h

5.1.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Esta técnica permitió complementar el análisis de FTIR y aspectos referentes a la presencia de grupos carbonilo en los compuestos sintetizados. En la Figura 5.3 se muestran los espectros obtenidos de los materiales. Es importante aclarar que los compuestos sintetizados a 5 h no presentaron modos vibracionales activos, por lo que únicamente se presenta el material de 5 h que contiene manganeso (Figura 5.3-a, parte superior), a efectos de comparación con los otros materiales.

Se pueden observar las bandas en la región de $2000\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ asociadas a los carbonilos terminales [29]; el comportamiento observado en los espectros Raman es similar al que se observa en los espectros de infrarrojo (Figura 5.2), es decir, se puede ver que al disminuir el tiempo de reacción, la intensidad de esta señal incrementa, lo que permite inferir que existe una mayor presencia de grupos carbonilo en los cúmulos metálicos obtenidos. Esto puede deberse a que los materiales sintetizados a mayor tiempo sufren un mayor grado de descarbonilación; además de la posibilidad de la formación de cúmulos carbonílicos con mayor número de átomos metálicos y una proporción diferente de grupos carbonilo. [29].

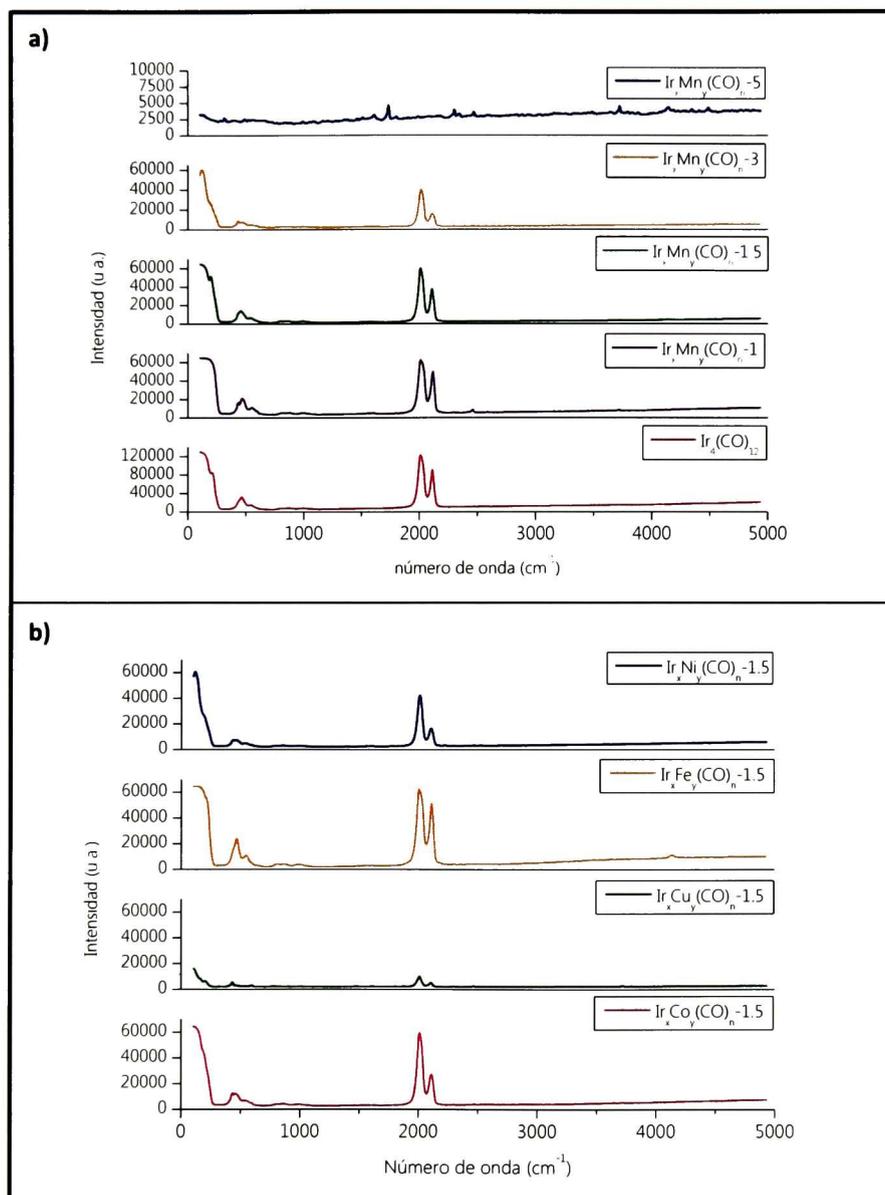


Figura 5.3. Espectros Raman representativos a) de los materiales con Mn y el precursor de iridio, b) materiales sintetizados a 1.5 h.

En las Figuras 5.2 y 5.3 se observa que la intensidad de las señales características de los carbonilos para los materiales sintetizados durante 1.5 h varían dependiendo del metal no noble que se utilizó, sin embargo, entre ambos espectros se mantiene una relación similar para cada material, lo que permite inferir que los cúmulos formados con cada metal de transición pueden tener diferente nuclearidad.

5.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por esta técnica; sin embargo, varios de ellos presentaron difractogramas característicos de materiales amorfos, y/o tamaño de partícula nanométrico, es decir que no se logró identificar ningún pico, por lo que sólo se presentan los difractogramas más representativos. En la Figura 5.4 se muestran los difractogramas del precursor de iridio, así como de los cinco materiales sintetizados durante 1.5 h y todos los materiales de manganeso sintetizados a diferentes tiempos.

El difractograma del carbonilo precursor (Figura 5.4-a, parte inferior) presenta picos cristalográficos bien definidos, lo que permitió la identificación de su estructura con el programa *Materials Data Jade XRD pattern processing*, con el cual también fue posible indexar los picos principales, ubicados en las posiciones de 12, 13 y 18 ° (2θ), y se utilizó este programa para calcular el tamaño de cristallita (Tabla 5.1).

En los difractogramas de los materiales sintetizados se puede observar la presencia de dos picos en posición cercana a los observados en el difractograma

del $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, pero con intensidad menor; esto podría atribuirse a la existencia de una estructura cristalina similar a la del precursor y/o a la presencia de residuos del compuesto precursor; sin embargo, por tratarse de compuestos nuevos, no se tienen datos de identificación de las correspondientes fases cristalinas.

El material sintetizado a 5 h presenta un difractograma donde no se observan picos, se alcanzan a apreciar algunas señales muy anchas (40°), que se podrían atribuir a iridio metálico, con un tamaño de partícula probablemente muy pequeño; los demás picos del patrón de difracción del iridio no se observan por ser de menor intensidad.

La mayoría de los difractogramas de los materiales sintetizados a bajos tiempos de reacción (3, 1.5 y 1 h) presentan picos bien definidos, lo que permite que a partir de su ancho medio se estime el tamaño de cristalita utilizando el programa *Materials Data Jade XRD pattern processing*; los valores obtenidos se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.1.- Tamaño de cristalita del carbonilo precursor, y algunos materiales sintetizados a bajos tiempos de reacción.

Material	Tamaño (nm)
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	25.4 ± 0.4
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{12-3}$	26.4 ± 1.1
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	23.3 ± 2.3
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{12-1}$	24.5 ± 1.4
$\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	22.0 ± 0.4
$\text{Ir}_x\text{Co}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	24.8 ± 1.6

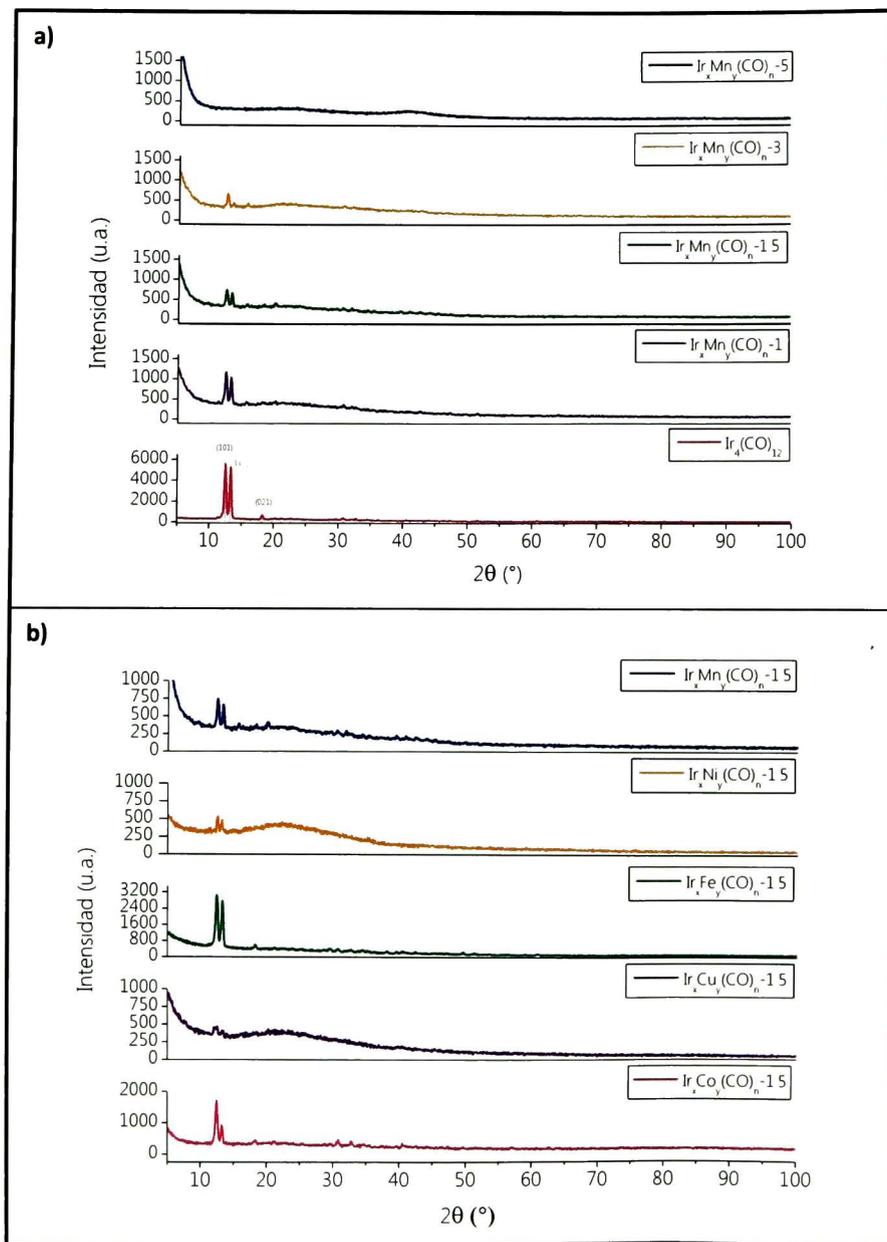


Figura 5.4. Difractogramas representativos de los diferentes materiales sintetizados a) materiales con Mn, b) materiales sintetizados a 1.5 h

5.1.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Los materiales fueron sometidos a un proceso de termogravimetría, para poder observar como ocurre la descarbonilación en los diferentes materiales. En la Figura 5.5 se muestran los termogramas obtenidos.

El análisis en las curvas de la Figura 5.5-a corresponden a los materiales de 1.5 h y permite ver que hay un cambio notable en la masa en el intervalo entre 200°C y 280°C; si se compara con el precursor de iridio, esta pérdida puede atribuirse a un proceso de descarbonilación. Se observa además que cada uno de los cúmulos carbonílicos obtenidos es diferente, ya que la relación de masa perdida es distinta. En la Tabla 5.2 se presenta una relación del porcentaje de masa perdido en cada material sintetizado a 1.5 h y del precursor, con lo cual se corrobora, como ya se mencionó, que el proceso de síntesis genera cúmulos carbonílicos con una composición diferente a la del carbonilo precursor.

Los materiales sintetizados durante 5 h han sufrido un proceso de descarbonilación mayor al ser sintetizados, razón por la que los termogramas mostrados en la Figura 5.5-b se observan muy distintos a los descritos en la Figura 5.5-a; en ellos no es posible definir con claridad una etapa de pérdida de masa, mostrando que el porcentaje de grupos carbonilos presentes en el núcleo metálico no es muy grande, lo cual fue observado también en los espectros de FTIR

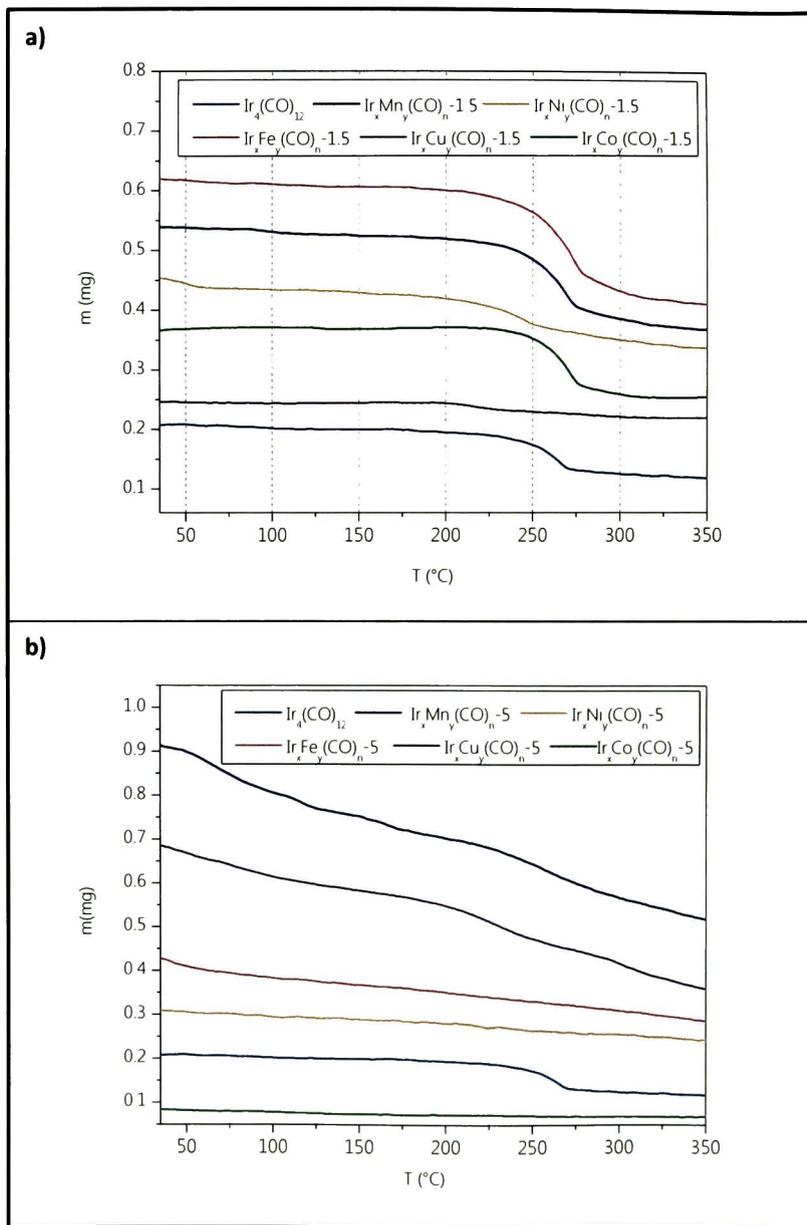


Figura 5.5. Termogramas de los materiales a) sintetizados durante 1.5 h b) sintetizados durante 5 h.

Tabla 5.2.- Porcentaje de pérdida de masa obtenidos por TGA del carbonilo precursor y los materiales sintetizados a 1.5 h

Material	% masa
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	27.62
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	29.61
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	23.29
$\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	31.59
$\text{Ir}_x\text{Co}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	32.24
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_{12-1.5}$	14.13

5.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En las Figuras 5.6-5.9 se muestran las micrografías obtenidas para cada uno de los materiales sintetizados. En cuanto a la morfología de las partículas se observa que todos los materiales presentan una estructura de conglomerado de partículas semiesféricas, excepto por las partículas del material $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-1}$ que presentan una estructura menos definida; además los materiales que fueron sintetizados durante 1.5 h presentan algunos agregados de mayor tamaño, lo que se puede atribuir a lo descrito anteriormente sobre que estos materiales se observan como una mezcla de polvo negro con polvo verde, y que podría este último corresponder al precursor de iridio [41].

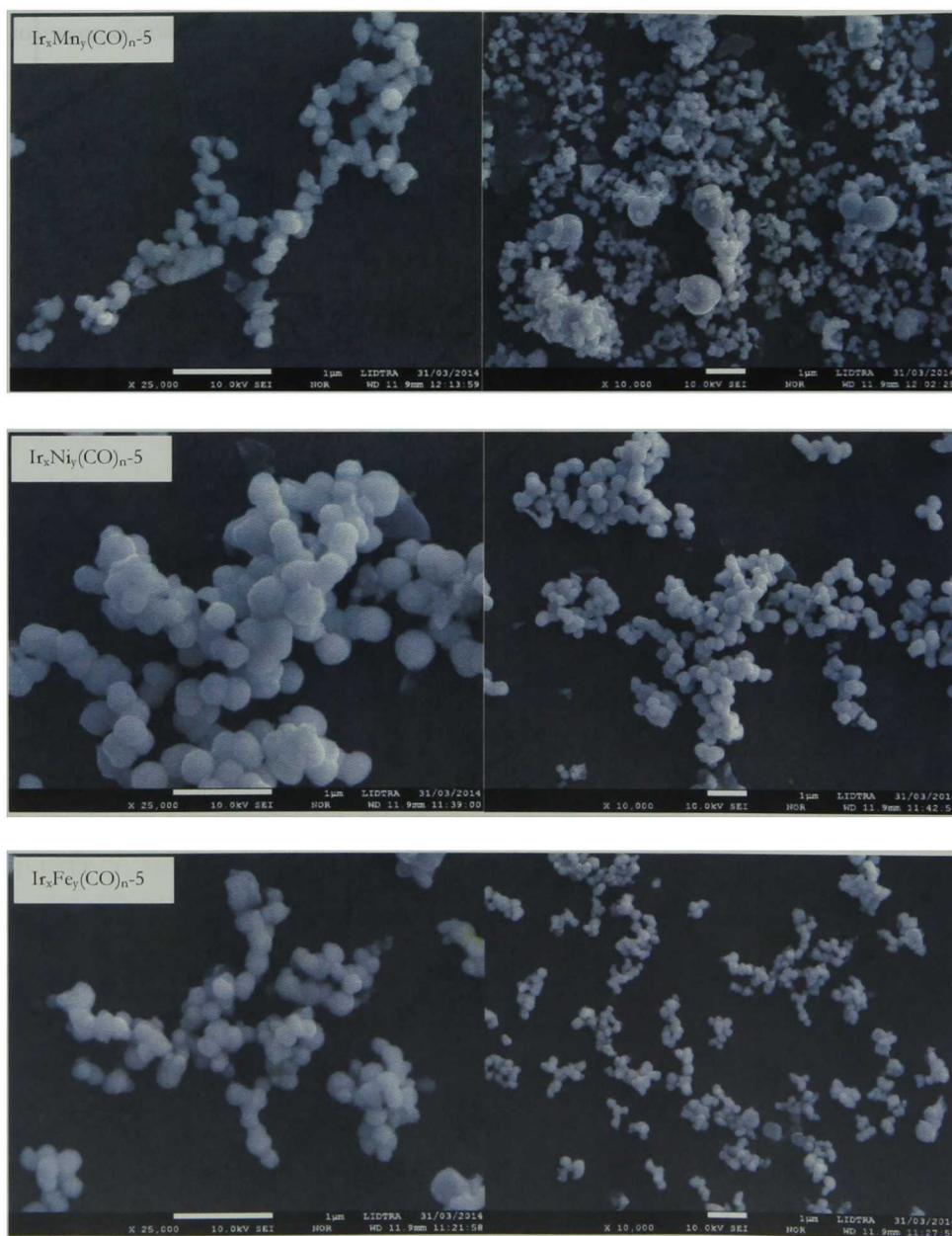


Figura 5.6. Micrografías de los materiales de Mn, Ni y Fe sintetizados durante 5 h.

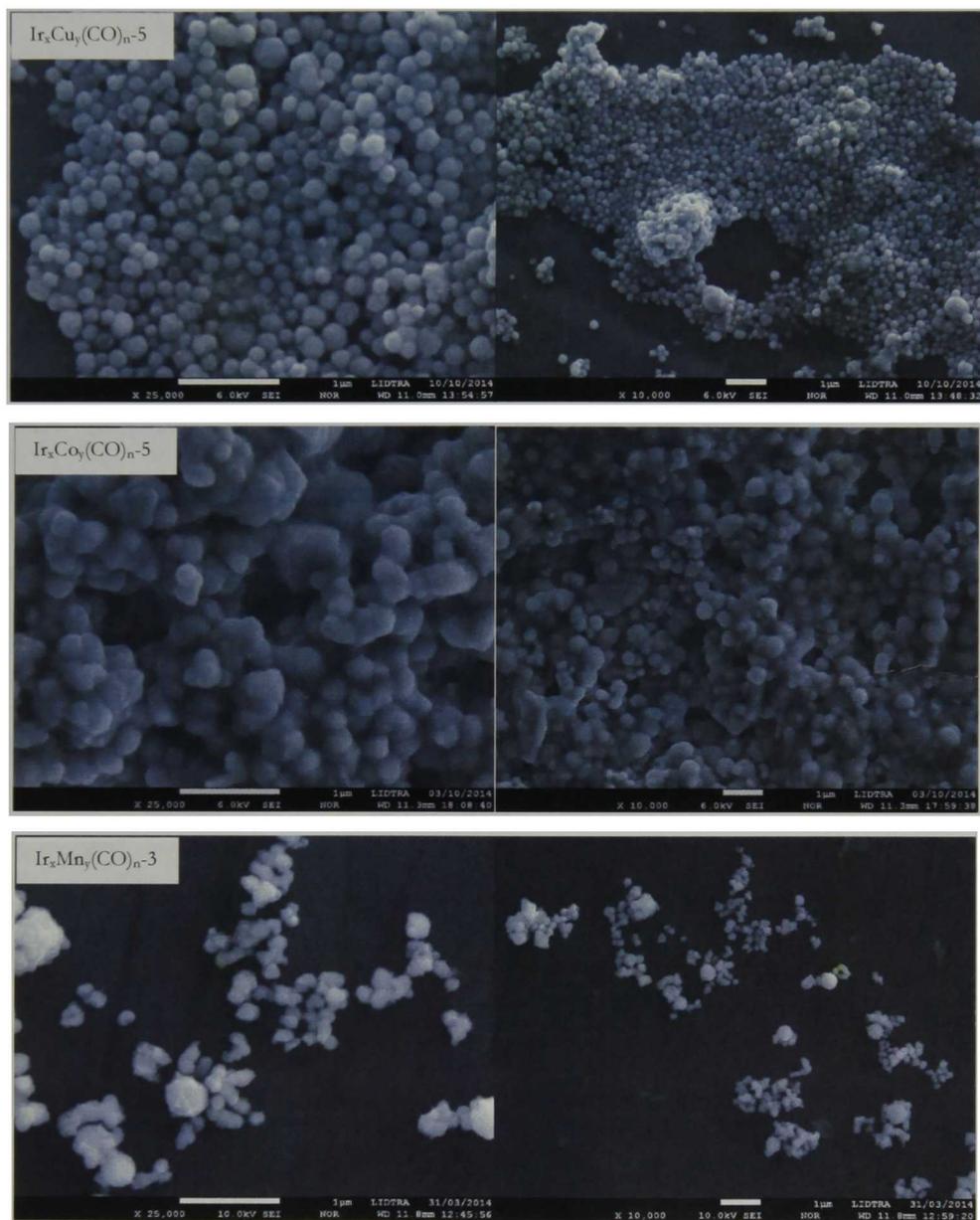


Figura 5.7. Micrografías de los materiales de Cu y Co sintetizados durante 5 h y de Mn sintetizado durante 3 h

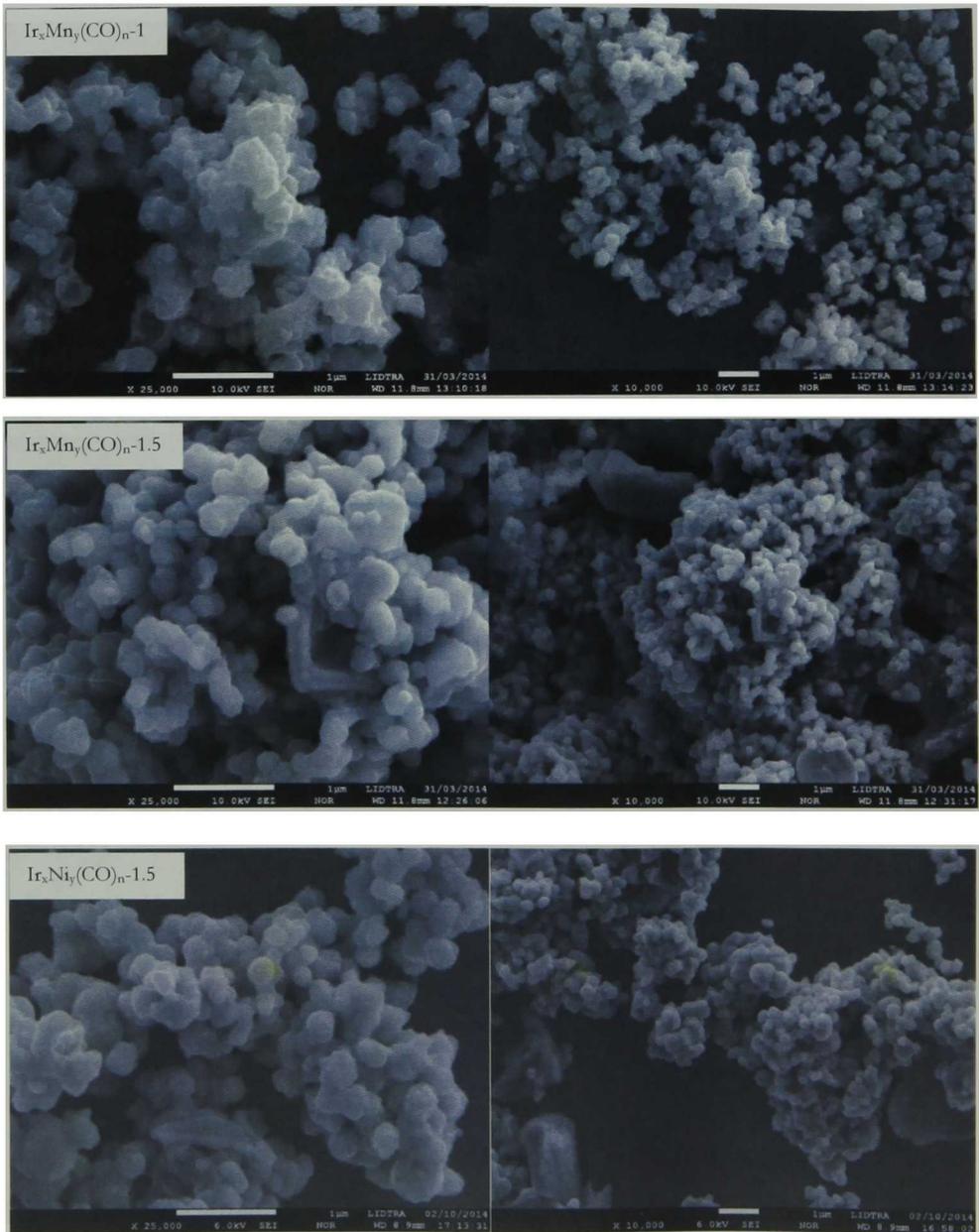


Figura 5.8. Micrografías de los materiales de Mn, Ni sintetizados durante 1.5 h. y de Mn sintetizado durante 1 h

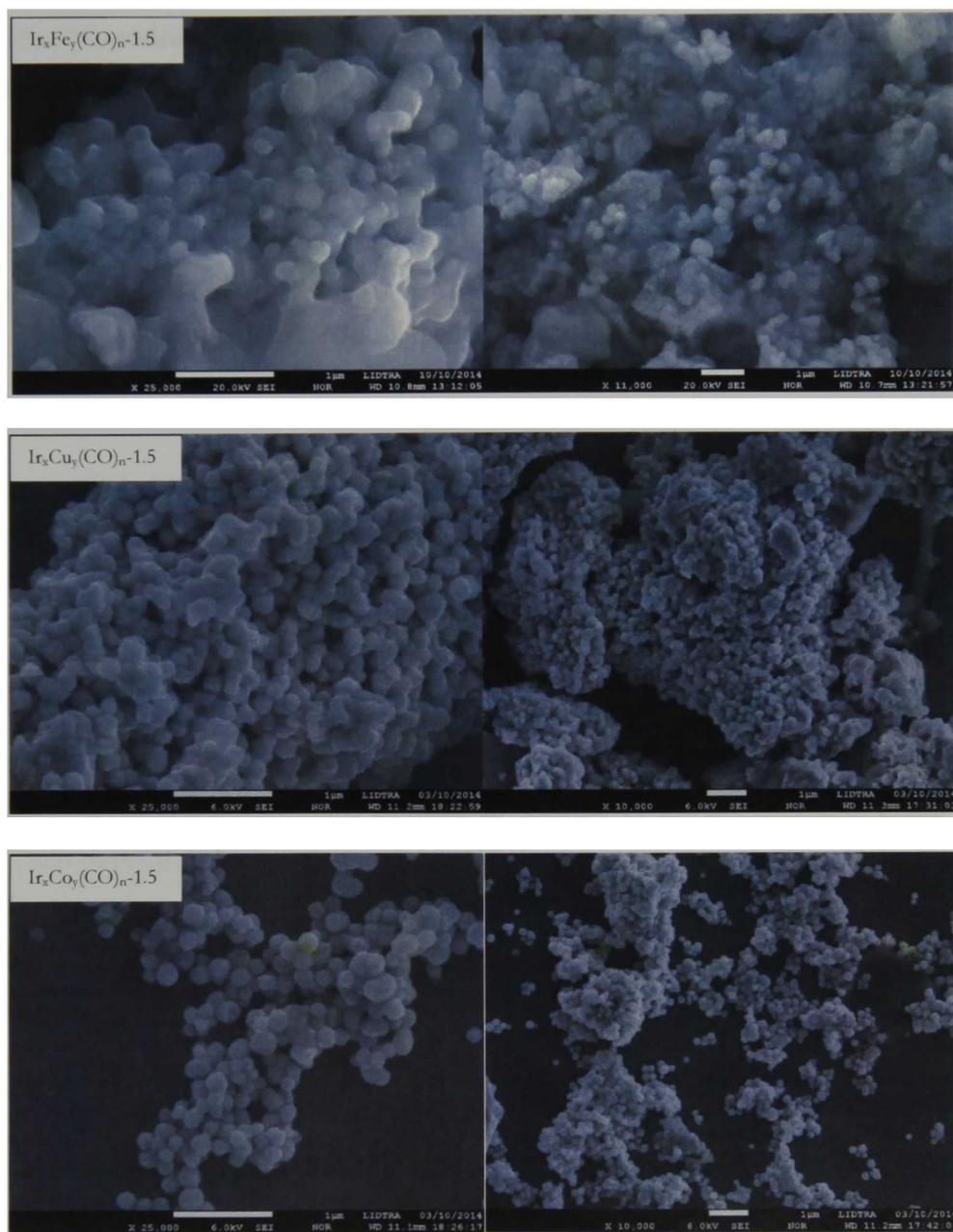


Figura 5.9. Micrografías de los materiales de Fe, Cu y Co sintetizados durante 1.5 h.

Las micrografías también permiten realizar una comparación del tamaño de las partículas, es posible ver que en algunos materiales como $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-5}$ y $\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_{n-5}$ existen algunas partículas esféricas de un tamaño varias veces mayor que el tamaño promedio, lo que puede indicar la presencia de cúmulos carbonílicos diferentes.

5.1.6. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA

Los materiales sintetizados fueron analizados mediante esta técnica para determinar el porcentaje en masa de los elementos presentes, el análisis obtenido se presenta en la Tabla 5.3.

Los resultados permiten identificar que la cantidad de iridio, carbono y oxígeno presentes en los materiales mantienen una relación con el tiempo de síntesis de cada material; aquellos materiales sintetizados durante un tiempo mayor presentan una mayor cantidad de iridio en comparación con los materiales sintetizados a tiempos menores; al mismo tiempo se puede observar que la cantidad de carbono y oxígeno presentes en los materiales varía de manera inversa, es decir, los materiales sintetizados durante 1.5 h presentan una mayor cantidad en comparación con los de 5 h; estos resultados coinciden con los obtenidos por espectroscopia Raman e infrarroja en el sentido de que hay un mayor número de grupos carbonilo en los materiales sintetizados a tiempos cortos.

El análisis también muestra la presencia de los metales de transición no nobles, indicando que sí se logró su introducción en el cúmulo carbonílico;

además de esto se observa que los nuevos materiales contienen cloro, este elemento puede haberse introducido en el compuesto de diversas formas, una de ellas es por la coordinación del solvente utilizado, lo cual coincide con lo mostrado en los espectros de FTIR (Sección 5.1.1); existen otras alternativas como que el cloro forme parte del núcleo metálico, sin embargo, esto no fue posible de definir por la técnicas de caracterización utilizadas y debido a la poca o nula solubilidad de los productos obtenidos su caracterización por otras técnicas complementarias no pudo ser llevada a cabo.

Tabla 5.3. Análisis de composición química de los materiales sintetizados mostrados en porcentaje en masa.

Material	C	O	Cl	M	Ir
				(Mn, Ni, Fe, Cu, Co)	
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n-5$	6.21	7.08	10.58	8.02	68.12
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n-3$	8.64	9.92	11.16	8.24	62.04
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n-1.5$	8.27	11.96	11.51	6.55	61.72
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n-1$	12.46	8.24	10.23	9.14	60.17
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n-5$	7.37	8.72	6.32	6.48	71.13
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n-1.5$	9.35	13.35	5.99	1.78	69.55
$\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_n-5$	6.72	6.43	9.12	1.61	76.12
$\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_n-1.5$	7.05	13.60	10.69	10.15	55.58
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n-5$	8.25	3.86	6.95	5.35	75.60
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n-1.5$	9.01	10.60	8.15	3.49	68.76
$\text{Ir}_x\text{Co}_y(\text{CO})_n-5$	5.85	7.54	6.30	8.08	72.24
$\text{Ir}_x\text{Co}_y(\text{CO})_n-1.5$	12.51	13.34	4.84	1.89	69.04

Todo lo anterior corrobora que el tiempo de reacción y el metal no noble utilizado en la síntesis afectan el grado de descarbonilación y la incorporación del cloro y por ende la estructura de los cúmulos carbonílicos sintetizados resulta diferente.

5.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

5.2.1. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

La voltamperometría cíclica permite caracterizar los materiales cualitativamente y así obtener información sobre los procesos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo. Esta técnica impone un barrido de potencial, lo que no sólo permite la caracterización sino también la activación del material. El barrido de potencial genera una respuesta en corriente, y la gráfica de corriente contra potencial que se genera es conocida como voltamperograma cíclico. Todos los materiales fueron activados y caracterizados mediante esta técnica en un medio de H_2SO_4 (0.5 M). En las Figuras 5.10-5.11 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos mediante esta técnica para cada uno de los materiales sintetizados; todos ellos muestran la comparación entre el catalizador en ausencia y presencia de metanol⁴, utilizando concentraciones de 1 y 2 M.

⁴ Las gráficas muestran densidad de corriente contra potencial; para los valores de densidad de corriente en presencia de metanol de los materiales que no fue posible realizar los cálculos (Sección 3.2.3) correspondientes, por lo tanto se tomó el área calculada en ausencia de metanol, esto solo con fines comparativos.

En los voltamperogramas se puede observar que en ausencia de metanol se distinguen en todos los materiales un pico correspondiente a la evolución de oxígeno que se encuentra ubicado entre 0.9 y 1.03 V(ENH) y en la mayoría de los compuestos se observa un pico de desorción y evolución de hidrógeno entre 0.0 y 0.1 V(ENH); específicamente para los materiales: $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_{n-5}$, $\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_{n-5}$, $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-3}$, $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-1.5}$, $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_{n-1.5}$ y $\text{Ir}_x\text{Fe}_y(\text{CO})_{n-1.5}$ este pico se divide, notándose que la evolución de hidrógeno se presenta entre 0.0 y 0.005 V(ENH) y la desorción de hidrógeno entre 0.005 y 0.1 V(ENH). Se observa también el pico anódico correspondiente a la adsorción de hidrógeno entre 0.01 y 0.24 V(ENH).

En los voltamperogramas cíclicos se puede observar que la mayoría de los materiales presentan actividad ante el metanol, esto se nota por la presencia de dos picos en la parte anódica (densidad de corriente positiva), uno con mayor corriente presente entre 0.4 y 0.85 V (ENH) y otro mucho menor entre 0.15 y 0.35 V (ENH), mientras que en la parte catódica (densidad de corriente negativa) se observa un pico entre 0.35 y 0.75 V (ENH); además del hecho de que la respuesta en corriente es menor que la respuesta en ausencia de metanol. Debe resaltarse que de todos los materiales analizados, el que contiene manganeso y que fue sintetizado por 1.5 h (Figura 5.10-b) no presenta muchos cambios en la zona catódica si se comparan los voltamperogramas en ausencia y presencia de metanol, sin embargo el pico situado en la zona anódica entre 0.4 y 0.85 V(ENH) continua observándose ante la presencia de metanol en ambas concentraciones.

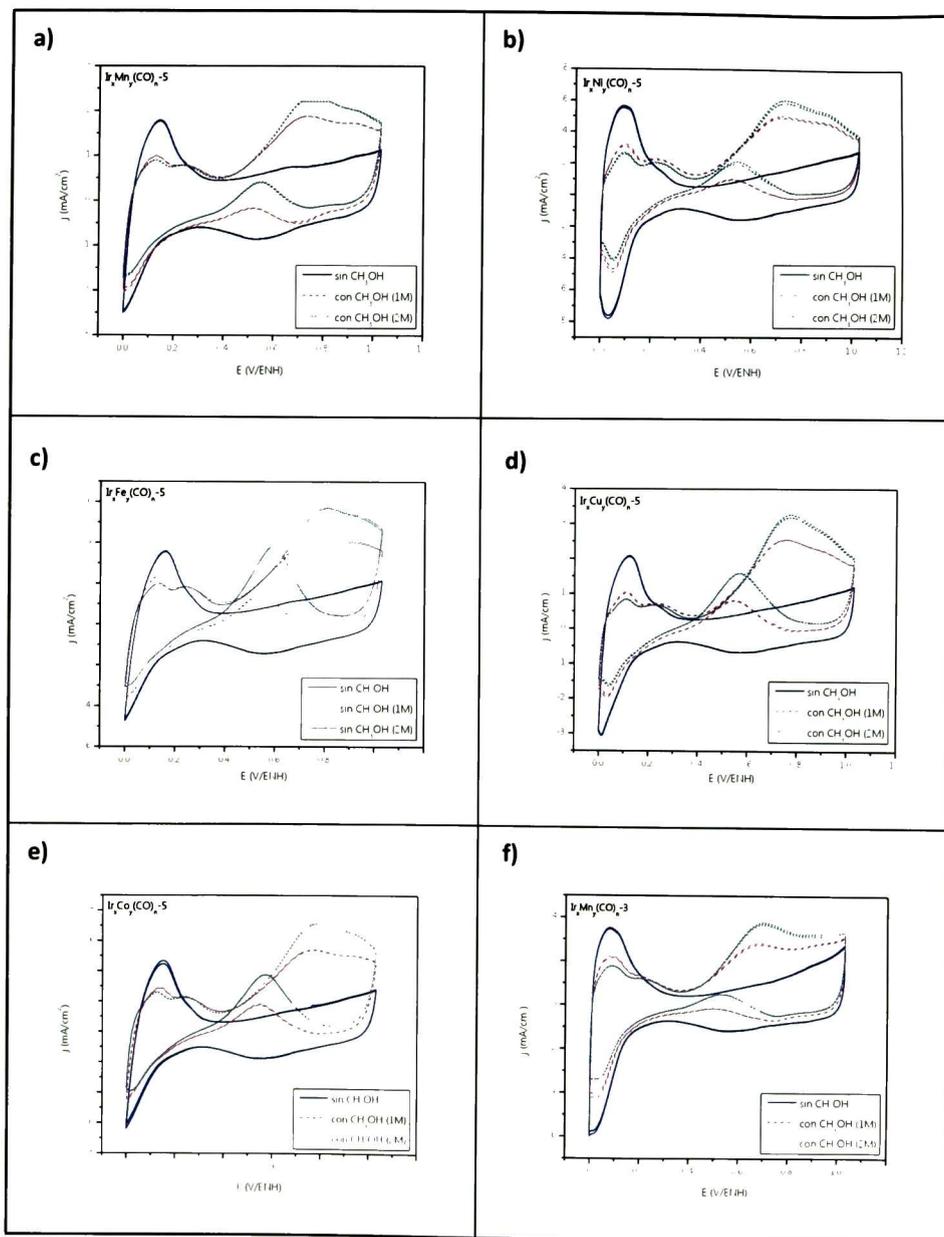


Figura 5.10 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados a 5 y 3 h en presencia y ausencia de metanol

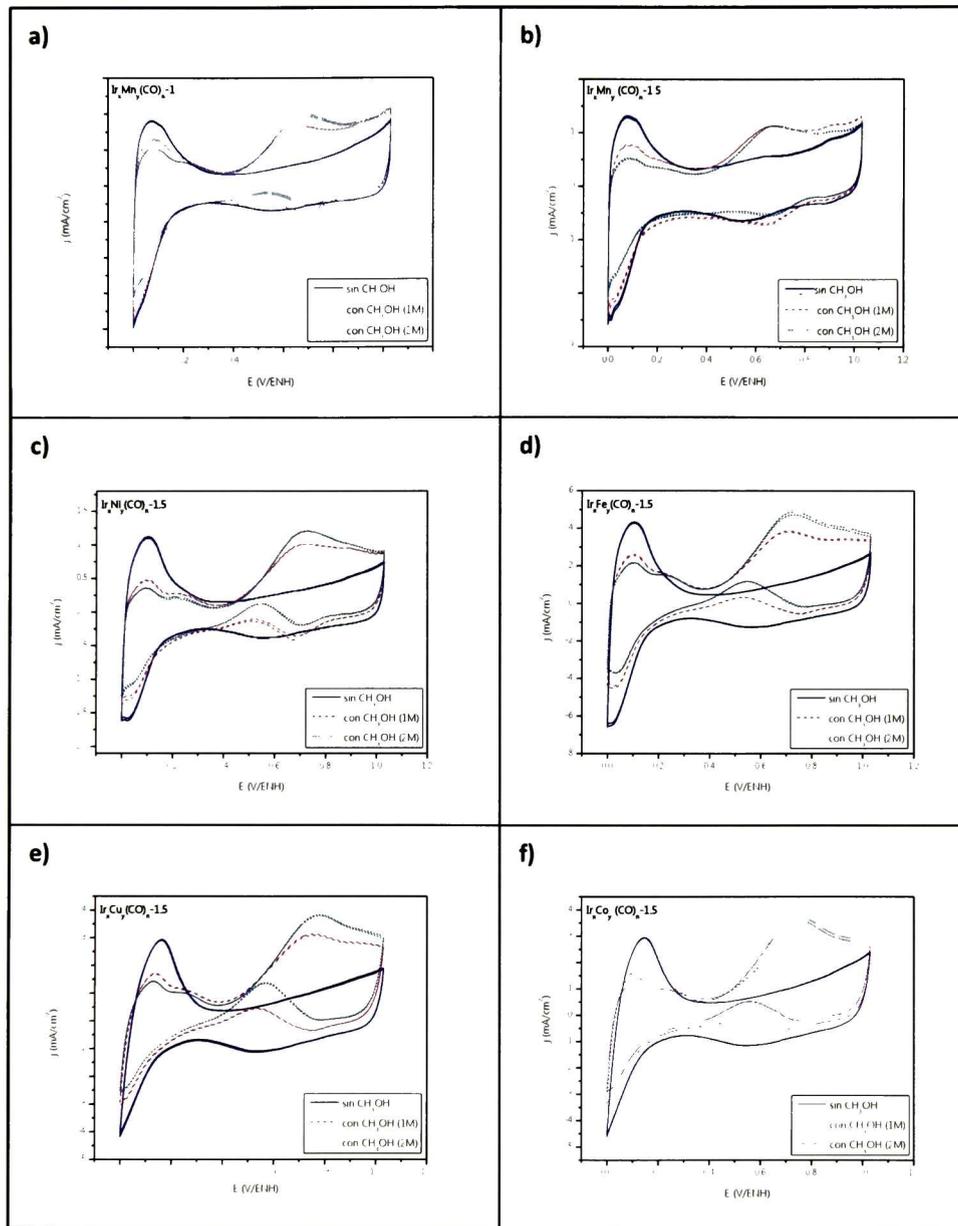


Figura 5.11 Voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h en presencia y ausencia de metanol

5.2.2. VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL

Esta técnica al imponer un barrido en un solo sentido permite el estudio específico de las reacciones de interés para las celdas de combustible, es decir la reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno. El resultado al aplicar esta técnica son las llamadas curvas de polarización; cuando el barrido se realiza en sentido catódico la respuesta en corriente tiene valores negativos, por el contrario para el barrido anódico la respuesta en corriente es positiva.

Este tipo de curvas permiten llevar a cabo un análisis sobre la actividad catalítica del material. Primeramente el barrido debe llevarse a cabo, en el caso de la RRO, desde el potencial de circuito abierto hasta un potencial de cero volts (con referencia al electrodo normal de hidrógeno); el potencial a circuito abierto permite tener una aproximación sobre qué tan favorecida será la reacción al utilizar este material como catalizador, por lo tanto, este valor debe ser lo más cercano al valor del potencial termodinámico, en este caso de 1.23 V (ENH) [16,42].

Para el correspondiente análisis cinético a partir de estas curvas es importante destacar que deben presentarse tres zonas:

- La zona de control cinético o zona de activación; la corriente cinética es independiente de la velocidad de rotación, es regida principalmente por la transferencia de carga.
- La zona de control mixto; como su nombre lo indica, el comportamiento se determina por cinética tanto como por procesos de difusión.

- La zona de control difusional; ésta se caracteriza por el transporte de masa, es decir, que la especie electroactiva es transportada del seno de la disolución a la superficie del electrodo. La corriente difusional es función de la velocidad de rotación del electrodo.

En las Figuras 5.12 y 5.13 se muestran las curvas de polarización para la RRO de cada material sintetizado. En ausencia de metanol estos materiales alcanzaron un buen potencial a circuito abierto, los valores para cada material se muestran en la Tabla 5.5; todos ellos alcanzaron un valor por arriba de 0.9 V (ENH), lo cual resulta apropiado para llevar a cabo la RRO (1.23 V/ENH) y son valores mejores que el presentado por el precursor de iridio (0.8 V/ENH); a partir de este valor de potencial de circuito abierto se observa que todos los materiales presentan curvas de polarización con las 3 regiones antes mencionadas bien definidas. La zona de activación se observa a potenciales entre 0.8 y 0.92 V(ENH), la zona de control mixto se presenta en la región entre 0.7 y 0.8 V(ENH) y finalmente la zona de control difusional se puede ver que abarca desde 0.13 V(ENH) aproximadamente hasta 0.7 V(ENH); esta última zona presenta en la mayoría de los materiales una buena meseta, lo que permite realizar los cálculos electrocinéticos con una mejor exactitud (Sección 5.3).

Los materiales que contienen cobalto y hierro sintetizados durante 5 h presentan una meseta menos lineal, esta característica evita tener cálculos cinéticos completamente confiables, ya que estos aplican para una meseta con pendiente cercana a cero. Los materiales que presentan las mejores curvas de polarización, en ausencia de metanol, por su buena definición de las tres zonas características y una buena meseta difusional que permite realizar los cálculos electrocinéticos más apropiadamente, son los dos materiales de níquel, el de manganeso a 1.5 h y el de

cobre a 5 h; es importante mencionar que todos los materiales fueron y se logró determinar los parámetros cinéticos que se muestran más adelante.

Ante la presencia de metanol, como se puede observar en las gráficas (Figuras 5.12 y 5.13) los materiales no presentan las 3 zonas características, esto indica que en presencia de metanol el material obtenido no lleva a cabo la RRO y evidentemente no es posible obtener los parámetros cinéticos correspondientes. Es importante resaltar que para cuestiones de comparación cualitativa, la densidad de corriente de los materiales probados en presencia de metanol se obtuvo dividiendo la corriente medida entre el área efectiva que se obtuvo del análisis electrocinético del mismo material en ausencia de metanol.

En las gráficas a) y b) de la Figura 5.13 se puede observar que las curvas de polarización en presencia de metanol están mejor definidas en comparación con los otros materiales, lo que permitió una estimación de los parámetros cinéticos; sin embargo, la zona de activación no está muy bien definida, principalmente para la concentración 2M; se observa además que el material de 1 h presenta un pico antes de la meseta difusional, y que las curvas son más resistivas en comparación con las curvas en ausencia de metanol, es decir, que la respuesta en corriente no es buena; aun así, al analizar esto y con los parámetros cinéticos mostrados más adelante se puede inferir que el material de manganeso sintetizado a 1.5 h presenta una ligera tolerancia al metanol mientras se lleva a cabo la RRO.

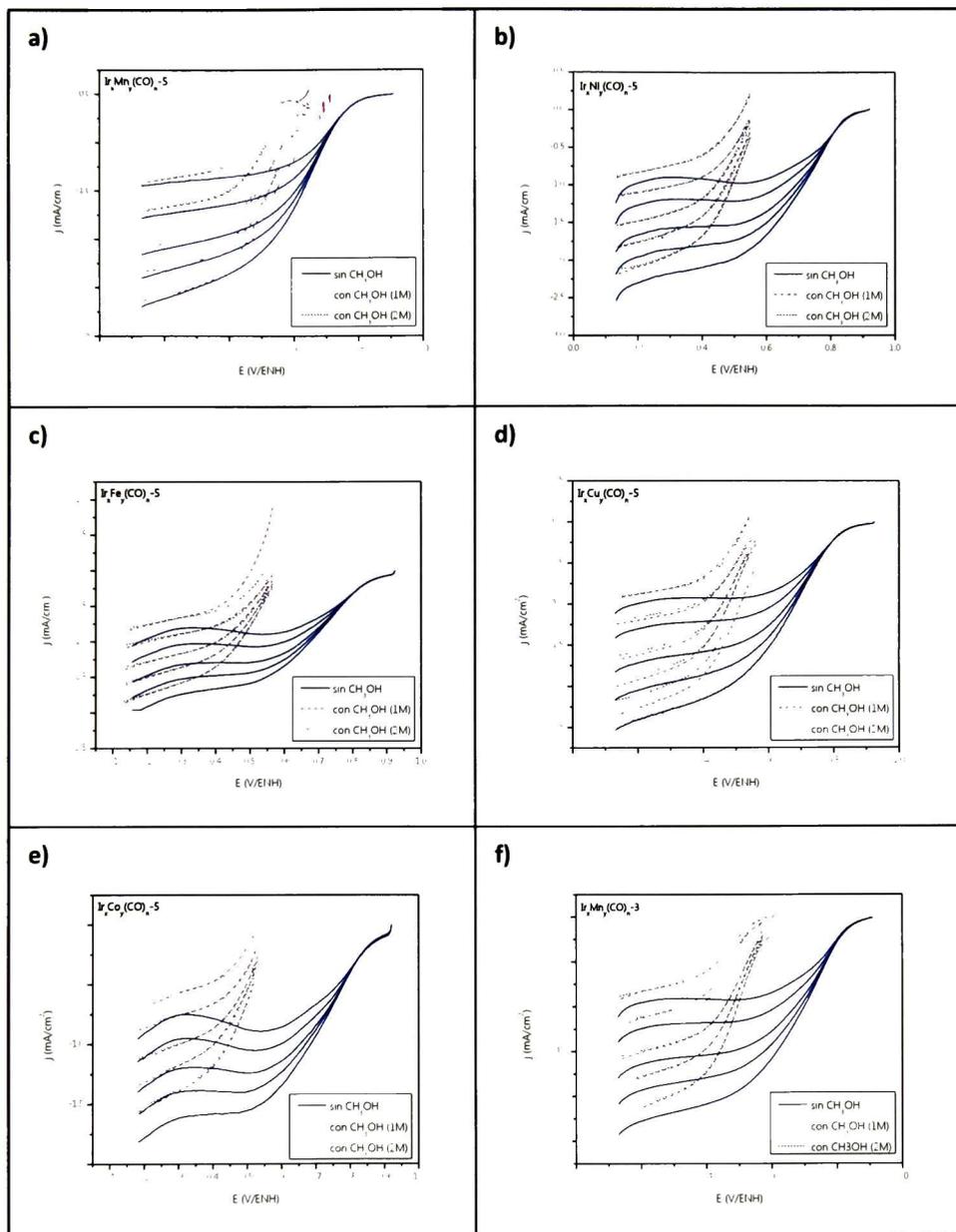


Figura 5.12. Curvas de polarización de los materiales sintetizados a 5 y 3 h en presencia y ausencia de metanol

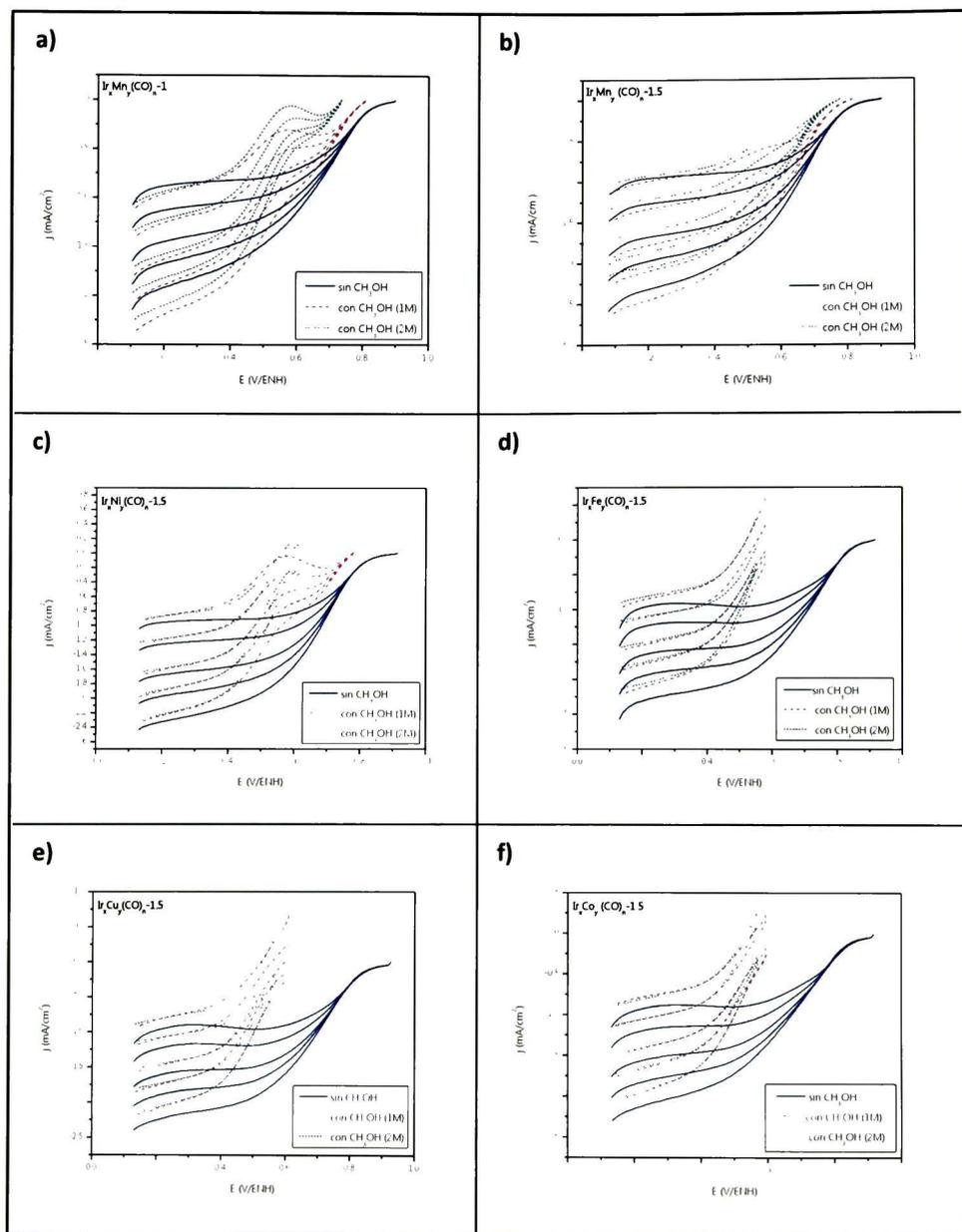


Figura 5.13. Curvas de polarización de los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h en presencia y ausencia de metanol

5.3. ANÁLISIS ELECTROKINÉTICO

El análisis electrocinético se realiza con las curvas de polarización presentadas en la Sección 5.2.2; como se mencionó: la corriente se ve afectada por procesos de transferencia de carga y procesos de transporte de masa; esto se evidencia en las diferentes zonas características de las que se habló anteriormente. Ambos fenómenos contribuyen de formas diferentes en la concentración de la especie electroactiva en la superficie del electrodo; a sobrepotenciales suficientemente altos, la corriente se ve mayormente limitada por la velocidad de difusión, a este valor se le conoce como corriente límite y en las gráficas es la zona que se observa como meseta.

Las dos contribuciones para la corriente se relacionan con la ecuación de Koutecky-Levich, la cual expresa que el inverso de la corriente es proporcional a la suma de los recíprocos de la corriente límite y la corriente cinética (Ecuación 5.1).

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_L} + \frac{1}{i_C} \quad (5.1)$$

Donde i es la corriente, i_L , la corriente límite dada por el transporte de masa e i_C es la corriente cinética debida a la transferencia de carga.

El valor de la corriente límite, está definido por la corriente difusional, por lo tanto, este valor depende de la velocidad de rotación del electrodo y se puede determinar con la ecuación de Levich (Ecuación 5.2).

$$j_L = \frac{i_L}{A} = \frac{nFDC^0}{\delta_N} = 0.2nFC^0D^{1/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (5.2)$$

Dónde: j_L es la densidad de corriente límite difusional, i_L es la corriente límite difusional (mA), A es el área del electrodo (cm^2), n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (Cmol^{-1}), C^0 es la concentración de la especie activa en el seno de la disolución (molcm^{-3}), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (cm^2s^{-1}), ν es la viscosidad cinemática (cm^2s^{-1}) y ω es la velocidad de rotación (rpm).

Los parámetros de la ecuación de Levich son conocidos y suelen establecerse como valores constantes [42,43], por lo que la Ecuación (5.2) se puede expresar en función de la velocidad de rotación de la siguiente forma:

$$i_L = B\omega^{1/2} \quad (5.3)$$

Por lo tanto al sustituir esta forma de la ecuación de Levich en la ecuación de Koutecky-Levich, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{i_c} \quad (5.4)$$

Si se realiza una gráfica del inverso de la corriente contra el inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación se obtiene una línea recta, estas gráficas son conocidas como curvas de Koutecky-Levich. Del análisis de esta recta se obtiene que la ordenada al origen está relacionada con el inverso de la corriente cinética, mientras que la pendiente de la recta es conocida como la pendiente de Koutecky-Levich (m_{K-L}) y toma el valor de $\frac{1}{B}$ de la Ecuación (5.4); por lo tanto a partir de este valor es posible estimar el valor de la corriente límite o difusional en función de la velocidad de rotación.

Es posible hacer una aproximación cualitativa del mecanismo de reacción por el que ocurre la reacción de reducción de oxígeno a partir de las curvas de Koutecky-Levich, es decir, si ocurre vía 2 electrones o vía 4 electrones. Esto se logra al comparar con 2 rectas de diferentes pendiente, las cuales se obtienen sustituyendo $n=2$ y $n=4$ en la ecuación de Koutecky-Levich.

La ecuación de Levich (Ecuación 5.2) también permite conocer el valor del área efectiva del electrodo a partir de la pendiente de Koutecky-Levich y el número de electrones transferidos, de acuerdo a la siguiente ecuación y los siguientes valores de las constantes para el oxígeno disuelto en H_2SO_4 [43,44]:

$$A_{efec} = \frac{1}{(200nFD^{2/3}v^{-1/6})m_{K-L}} = \frac{37.6441}{nm_{K-L}} \quad (5.5)$$

$$C=1.1 \times 10^{-6} \text{ molcm}^{-3} \quad D= 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$v=0.01 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} \quad F= 96485.34 \text{ Cmol}^{-1}$$

Uno de los objetivos principales al realizar el análisis electrocinético es calcular los parámetros cinéticos, los cuales establecen un punto de comparación de la actividad catalítica de un material, estos parámetros son: la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la densidad de corriente de intercambio (j_0). La obtención de dichos valores implica un ajuste en la corriente cinética, debido principalmente al efecto que tiene el transporte de masa.

El ajuste de la corriente cinética se obtiene mediante un reacomodo en la ecuación de Koutecky-Levich, como se observa en la Ecuación (5.6) y el cálculo de la corriente difusional que se obtiene para cada valor de rotación mediante la pendiente de Koutecky-Levich y la Ecuación (5.3).

$$i_c = \frac{i^* i_L}{i_L - i} \quad (5.6)$$

La corriente cinética se relaciona con el potencial mediante la ecuación de Tafel (Ecuación 5.7), donde: η es el sobrepotencial, $a = \left\{ \frac{2.303RT}{\alpha F} \right\} \log_{10} j_0$ y b , conocida como la pendiente de Tafel toma el valor de $\left\{ \frac{2.303RT}{\alpha F} \right\}$.

$$\eta = a - b \log_{10} |j| \quad (5.7)$$

Al graficar el logaritmo de la corriente, o densidad de corriente, contra el potencial se obtienen las llamadas gráficas de Tafel, a partir de las cuales es posible obtener los parámetros cinéticos. En la parte lineal de la curva (potenciales altos) es posible realizar una extrapolación y obtener j_0 directamente de la intersección con el eje, es decir a un sobrepotencial de cero, y α se obtiene a partir de la pendiente de Tafel (b).

5.3.1. CURVAS DE KOUTECKY-LEVICH

Las Figuras 5.14 y 5.15 muestran las curvas de Koutecky-Levich para cada material; las líneas rectas continuas representan las curvas teóricas obtenidas para los dos procesos posibles de llevar a cabo la RRO, es decir para $n=2$ y $n=4$ (un área teórica del electrodo de 0.072 cm^2 , usando la ecuación de Levich) que corresponden a los mecanismos vía 2 electrones y vía 4 electrones respectivamente.

Las curvas de cada material están graficadas con puntos, obtenidos a diferentes valores de potencial dentro de una región de la meseta difusional. Se

puede observar que todas ellas presentan una pendiente similar a la marcada para $n=4$ en la ecuación de Levich, esto quiere decir que los materiales sintetizados posiblemente llevan a cabo la RRO a través de un mecanismo vía 4 electrones.

Se puede observar que las gráficas a) y b) de la Figura 5.15 muestran las gráficas de Koutecky-Levich en ausencia y presencia de metanol y todas ellas tienen un pendiente similar a la curva con $n=4$, ya que como se mencionó al describir las curvas de polarización estos materiales en presencia de metanol realizan en cierto grado la RRO.

La pendiente de la recta obtenida, como se mencionó en el apartado anterior, permite determinar el valor de la corriente difusional (o límite) en función de la velocidad de rotación (Ecuación 5.3) así como el área efectiva del electrocatalizador (Ecuación 5.5). A partir del análisis adecuado de estas gráficas se obtuvo la pendiente de Koutecky-Levich (m_{K-L}) y el área efectiva (A_{ef}) para cada material, ambos valores se reportan en la Tabla 5.4.

La corriente generada está relacionada con la concentración de la especie en la superficie del electrodo y en el resto de la celda electroquímica, por lo que al graficar el logaritmo de la corriente (i) contra la relación logarítmica de $1 - \frac{i}{i_d}$, siendo i_d la corriente difusional, se obtiene a partir de la pendiente de la recta obtenida el valor del orden de reacción para el oxígeno disuelto. En las Figuras 5.16 y 5.17 se muestran las gráficas que permiten obtener el orden de reacción para cada material sintetizado, y en la Tabla 5.4 se muestra el orden de reacción calculado junto con los valores de pendiente de Koutecky-Levich y área efectiva.

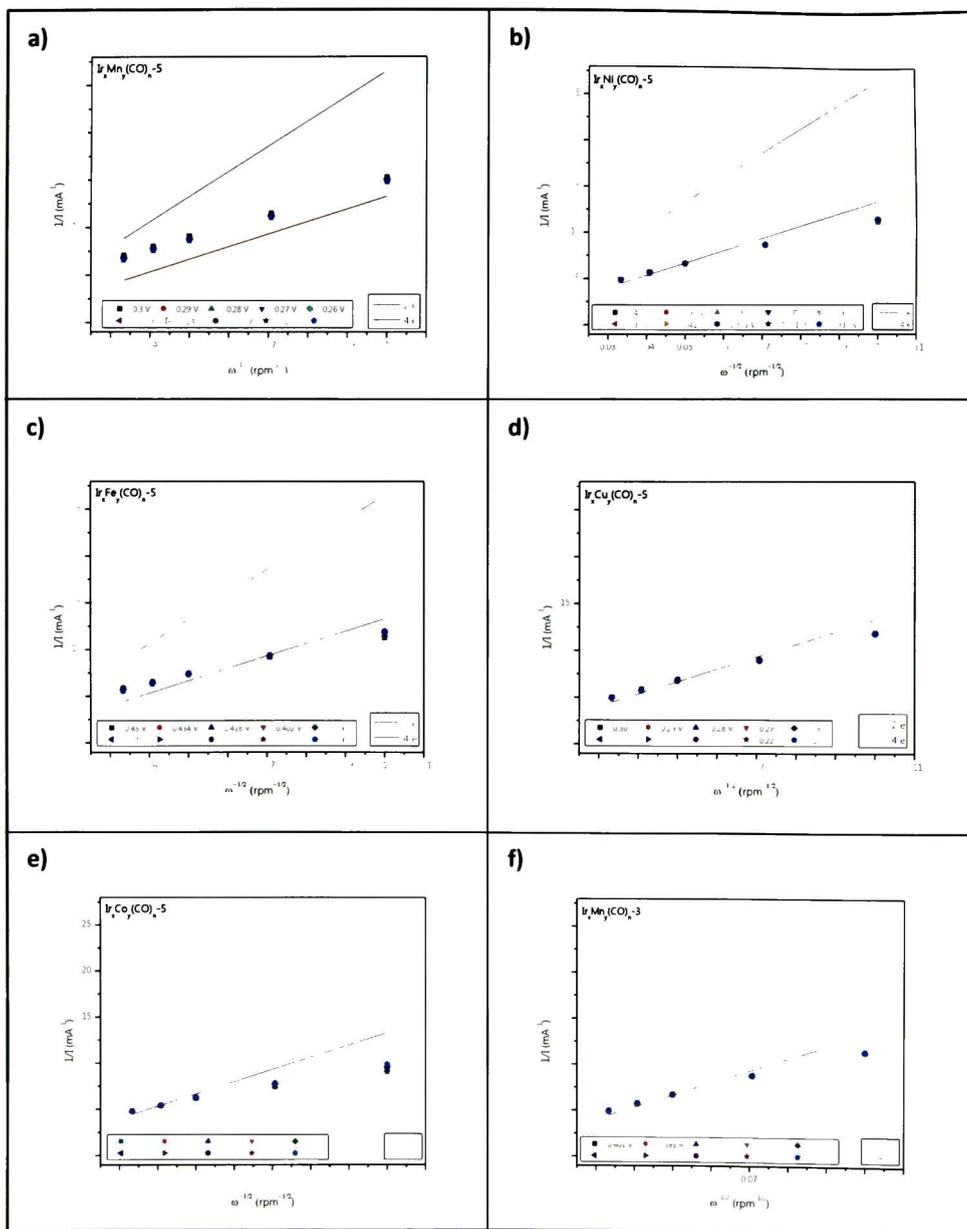


Figura 5.14. Curvas de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados a 5 y 3 h

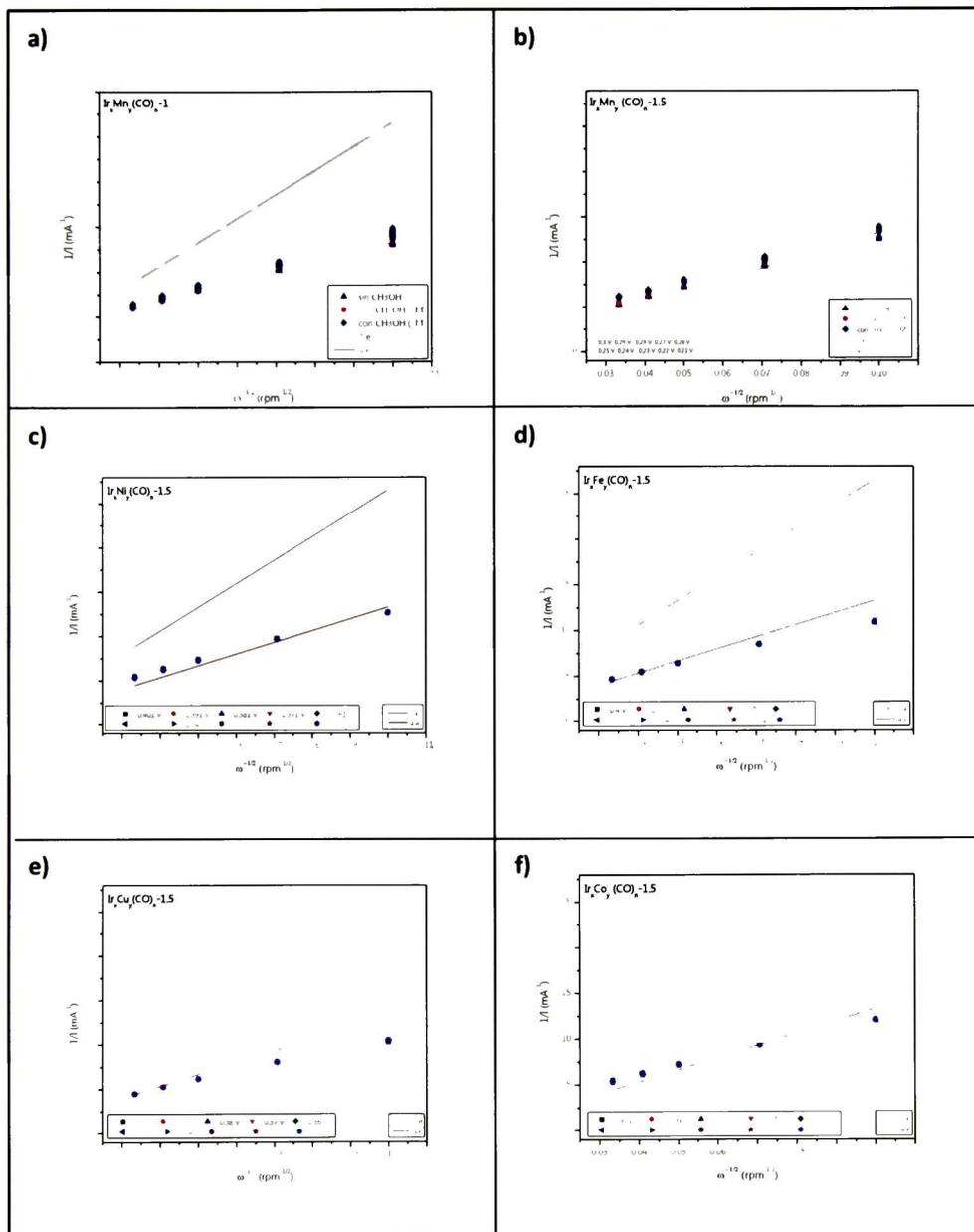


Figura 5.15. Curvas de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados a 1 y 1.5 h

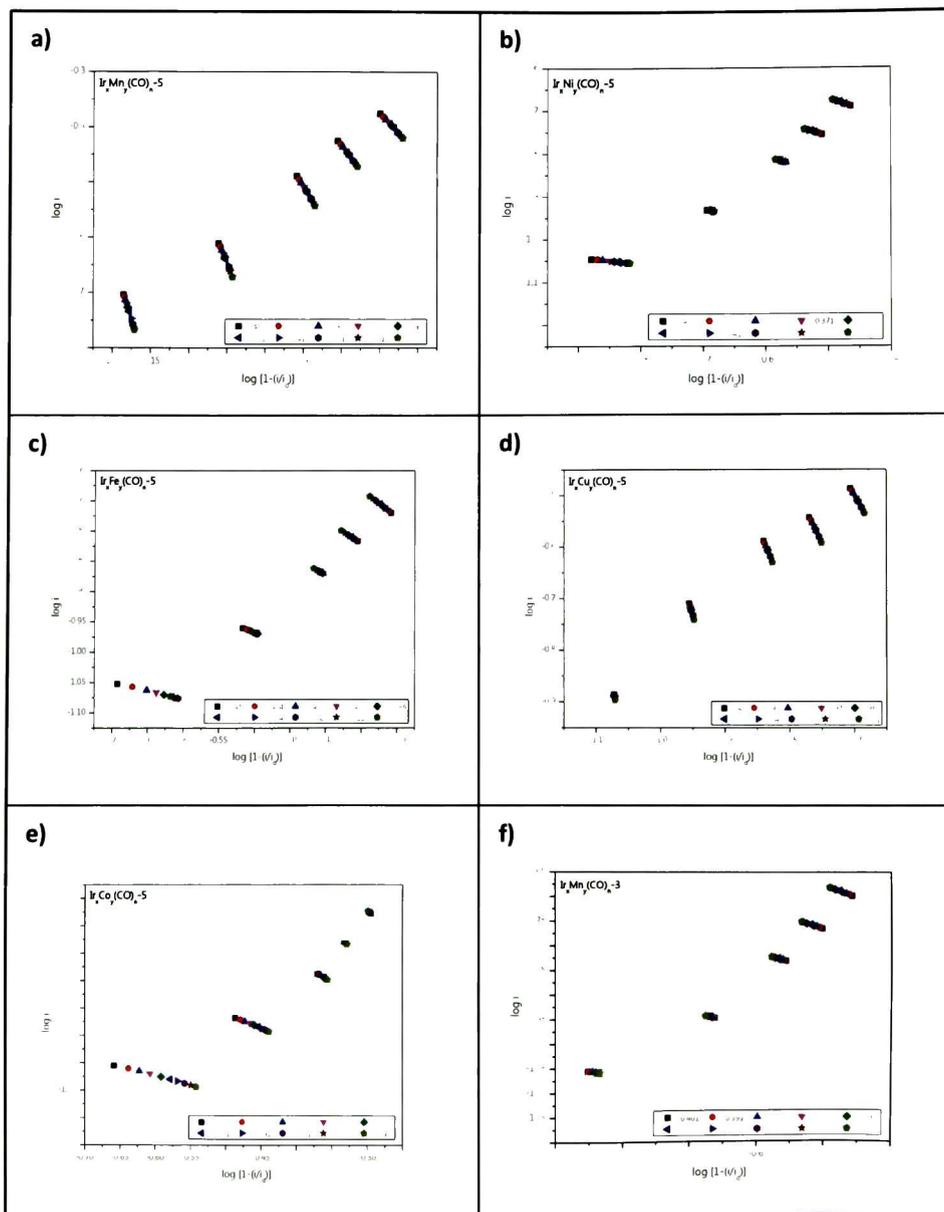


Figura 5.16. Curvas para la determinación del orden de reacción con respecto al oxígeno disuelto en los materiales sintetizados a 5 y 3 h.

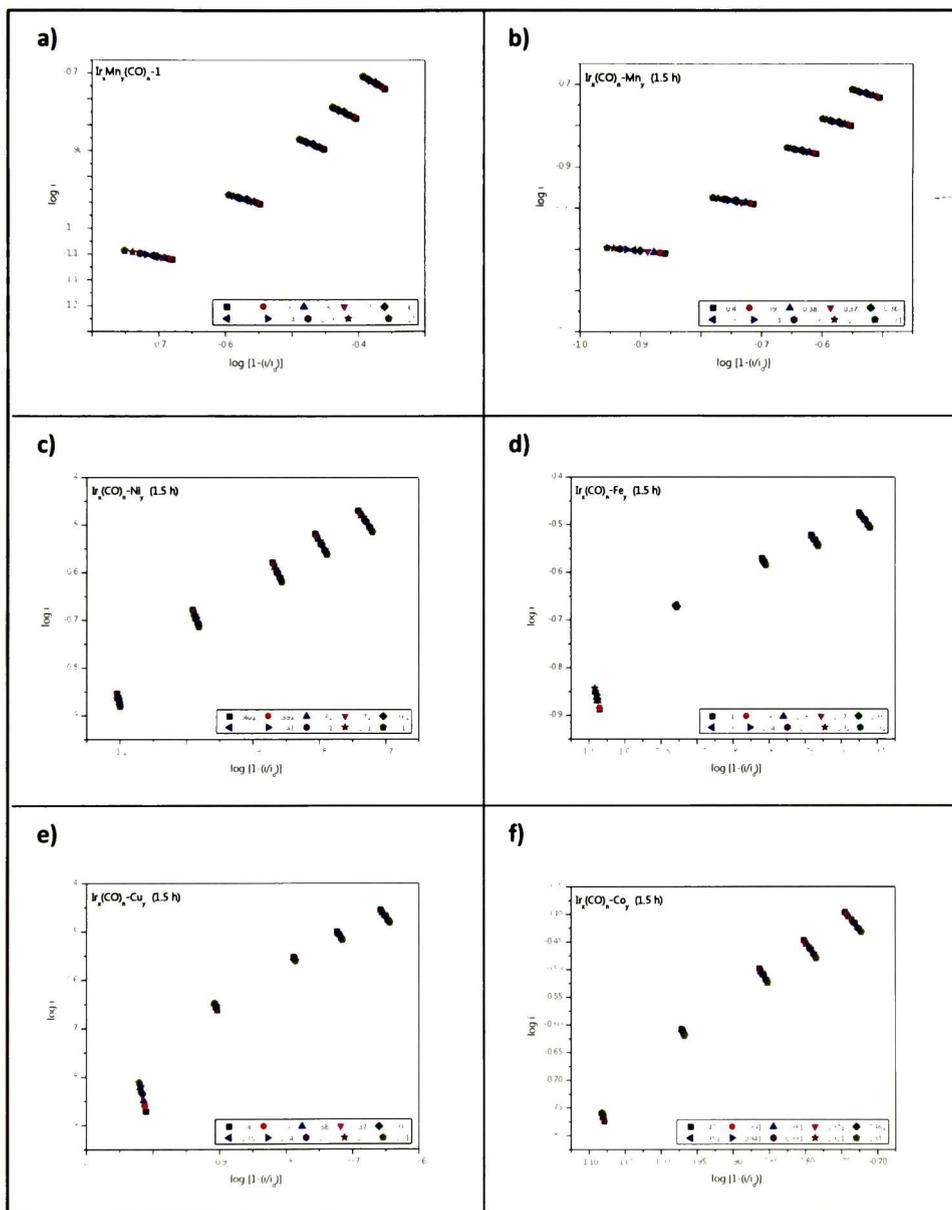


Figura 5.17. Curvas para la determinación del orden de reacción con respecto al oxígeno disuelto en los materiales sintetizados a 1 y 1.5 h.

Tabla 5.4. Valores de la pendiente de Kouteky –Levich (M_{K-L}), área efectiva (A_{ef}) y orden de reacción para el oxígeno para cada uno de los materiales sintetizados.

MATERIAL	M_{K-L}	A_{ef} (cm^2)	ORDEN DE REACCIÓN
$Ir_xMn_y(CO)_{n-5}$	114.6428	0.0821	1.002
$Ir_xNi_y(CO)_{n-5}$	100.1503	0.0936	1.005
$Ir_xFe_y(CO)_{n-5}$	81.8331	0.1155	1.015
$Ir_xCu_y(CO)_{n-5}$	98.3991	0.0953	0.989
$Ir_xCo_y(CO)_{n-5}$	71.0368	0.1318	0.991
$Ir_xMn_y(CO)_{n-3}$	101.3889	0.0925	1.002
$Ir_xMn_y(CO)_{n-1}$	101.1071	0.0923	1.002
$Ir_xMn_y(CO)_{n-1.5}$	114.2256	0.0809	0.997
$Ir_xNi_y(CO)_{n-1.5}$	117.8961	0.0798	0.981
$Ir_xFe_y(CO)_{n-1.5}$	109.5181	0.0871	0.976
$Ir_xCu_y(CO)_{n-1.5}$	93.5631	0.1003	0.972
$Ir_xCo_y(CO)_{n-1.5}$	99.6720	0.0939	0.978

5.3.2. CURVAS DE TAFEL

Las curvas de Tafel se definen por la reacción electroquímica que ocurre y el mecanismo por el cual se lleva a cabo; de manera general pueden presentar tres zonas; la primera se ubica muy cercana al potencial de circuito abierto, y suele presentarse como una abrupta caída en la corriente, esto se debe a que las

reacciones reversibles ya no pueden ser despreciadas, reflejándose esto como una desviación del comportamiento lineal que presenta la curva a potenciales ligeramente menores; la segunda zona comprende precisamente donde la curva mantiene un comportamiento lineal, es decir donde la corriente se rige por la transferencia de carga (corriente cinética), en esta zona es donde se lleva a cabo el correspondiente análisis electrocinético que permite determinar los parámetros cinéticos del catalizador; finalmente, la tercera zona se debe a las limitaciones que comienza a imponer la transferencia de masa [45].

En las Figuras 5.18 y 5.19 se presentan las gráficas de Tafel obtenidas para cada material. Se puede observar que todas ellas presentan las zonas descritas anteriormente y la zona que considerada para el análisis electrocinético se encuentra ubicada entre 0.78 y 0.89 V (ENH).

Los materiales sintetizados a 1.5 h presentan curvas con un comportamiento similar, lo que puede indicar que el mecanismo de reacción es similar para estos materiales; sin embargo, se observa que la respuesta en corriente varía un poco, lo que se analizará más claramente en la siguiente sección una vez que se presentan los parámetros cinéticos para cada material. Los materiales sintetizados a 5 h presentan también un comportamiento similar pero la diferencia que marca el metal de transición no noble es ligeramente más notoria

En lo referente a los dos materiales que se mencionó en secciones anteriores que presentaban una ligera tolerancia al metanol, aquí se puede observar que ésta en realidad es mínima, se observa que las tres curvas no presentan la misma forma, sino que aquellas en las que se tiene la presencia de metanol existe un

desplazamiento hacia potenciales menores con respecto a la curva de la reacción sin metanol; esto se debe principalmente a que el potencial a circuito abierto alcanzado disminuyó; también se puede observar que las curvas con metanol no presentan una zona completamente lineal, lo que dificulta tener con exactitud los parámetros cinéticos de estos materiales en las condiciones ya mencionadas. Aun así, es posible decir que ante estas dos opciones, el material $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-1.5}$ es el que presenta un mejor comportamiento ante la presencia de metanol.

5.3.3. PARÁMETROS CINÉTICOS

El desempeño catalítico de los materiales se evalúa principalmente a través de tres parámetros cinéticos: la pendiente de Tafel (b), que está relacionada con el mecanismo de reacción; el coeficiente de transferencia de carga (α), relacionado con la energía libre y la simetría de la barrera de energía [45], y la densidad de corriente de intercambio (j_0), siendo este último el de mayor interés, ya que está relacionado con la velocidad de transferencia electrónica, es decir, qué tan rápido se lleva a cabo la reacción [42]. En la Tabla 5.5 se presentan estos tres parámetros para cada uno de los materiales sintetizados.

Los parámetros cinéticos y las curvas de polarización muestran que todos los materiales sintetizados pueden llevar a cabo la RRO; además se observa que los valores de densidad de corriente de intercambio han sido mejorados, si se comparan con el valor que presenta el platino (1.41×10^{-6} [33]).

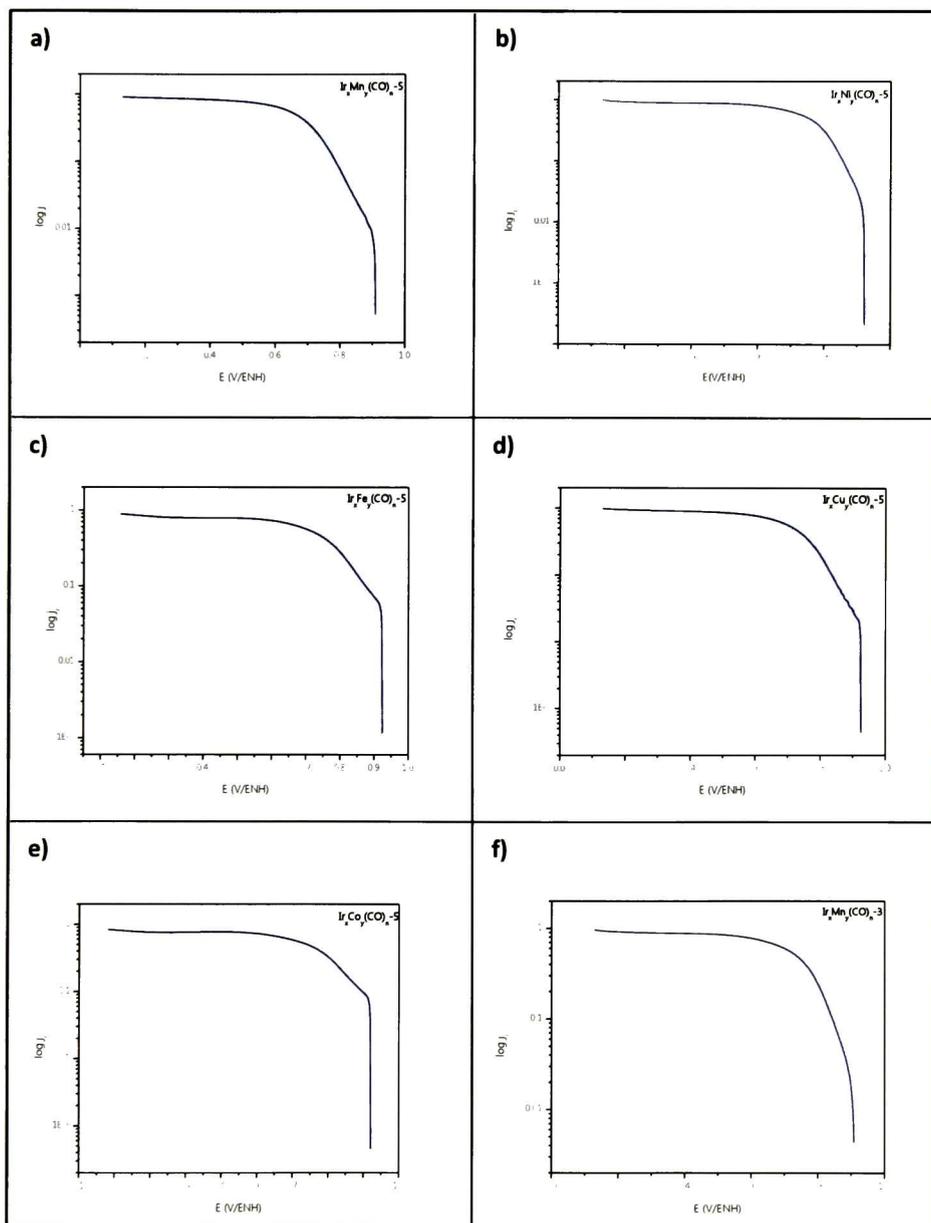


Figura 5.18. Curvas de Tafel para los materiales sintetizados a 5 y 3 h.

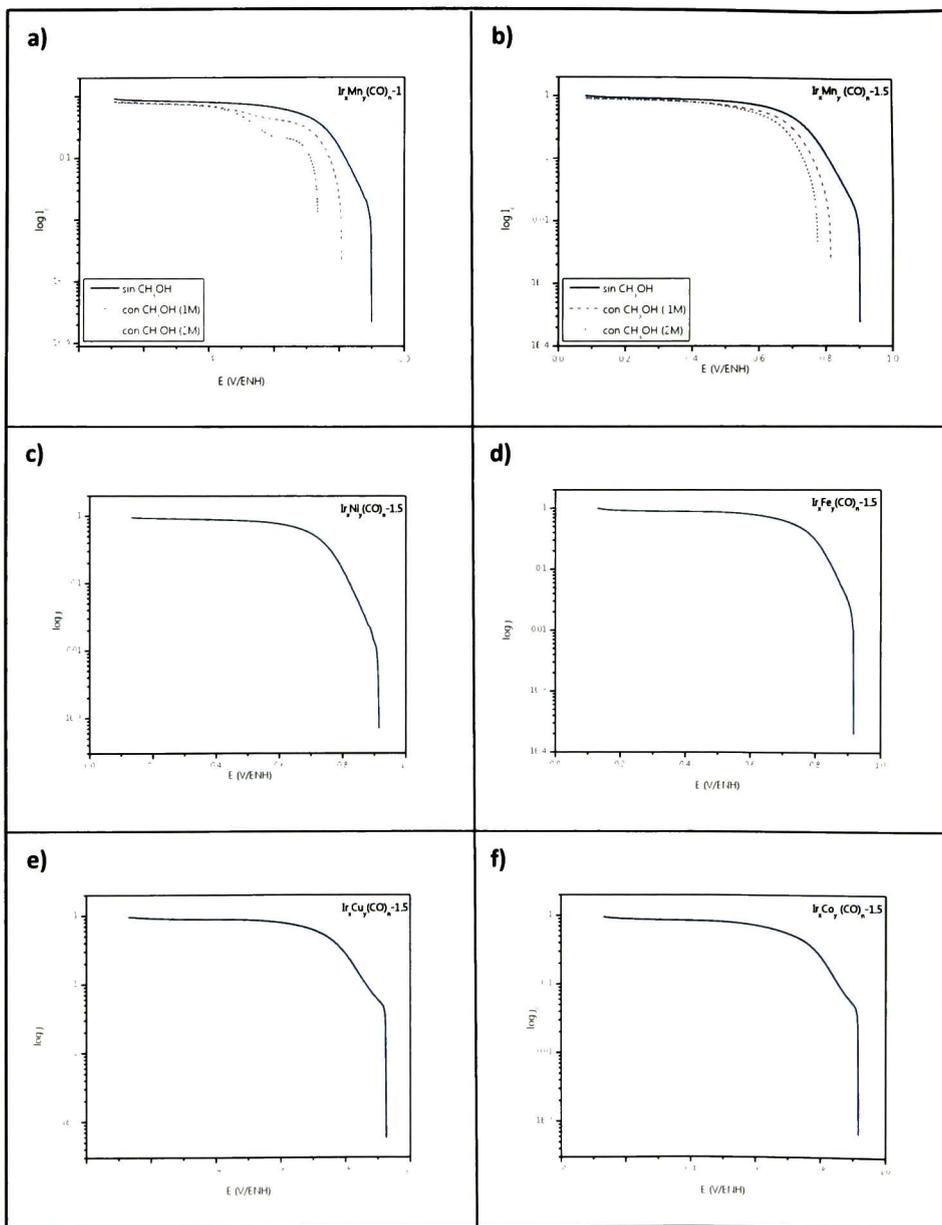


Figura 5.19. Curvas de Tafel para los materiales sintetizados a 1.5 y 1 h.

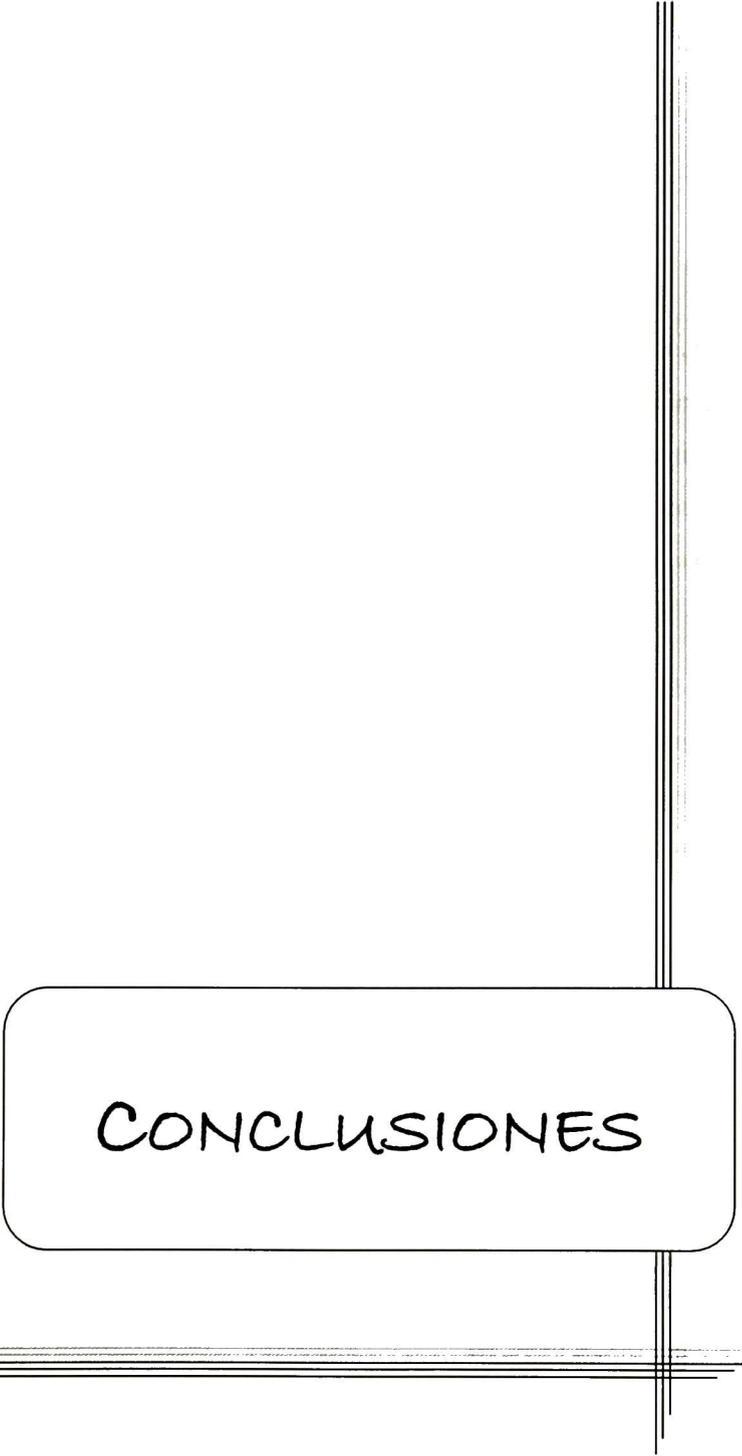
Tabla 5.5. Parámetros cinéticos de los materiales sintetizados, del carbonilo precursor y del platino

Material	Metanol (molL ⁻¹)	E _{CA} (V/ENH)	b (mVdec ⁻¹)	j ₀ (mAcm ⁻²)	α
Ir _x Mn _y (CO) _{n-5}	0	0.912	108.5318	1.04E-05	0.5531
Ir _x Ni _y (CO) _{n-5}	0	0.924	94.0703	8.02E-06	0.6379
Ir _x Fe _y (CO) _{n-5}	0	0.924	178.6690	1.17E-03	0.3370
Ir _x Cu _y (CO) _{n-5}	0	0.917	114.7596	3.42E-05	0.5231
Ir _x Co _y (CO) _{n-5}	0	0.919	178.8106	1.47E-03	0.3357
Ir _x Mn _y (CO) _{n-3}	0	0.911	95.4175	9.05E-06	0.6290
Ir _x Mn _y (CO) _{n-1}	0	0.900	107.5205	1.66E-05	0.5595
	1	0.803	69.3822	4.11E-08	0.8722
	0	0.910	105.4007	9.81E-06	0.5693
Ir _x Mn _y (CO) _{n-1.5}	1	0.813	78.5876	1.00E-07	0.7653
	2	0.779	75.0690	2.35E-08	0.8003
Ir _x Ni _y (CO) _{n-1.5}	0	0.918	97.8590	7.21E-06	0.6133
Ir _x Fe _y (CO) _{n-1.5}	0	0.918	88.0965	4.96E-06	0.6815
Ir _x Cu _y (CO) _{n-1.5}	0	0.923	149.9947	4.51E-04	0.4015
Ir _x Co _y (CO) _{n-1.5}	0	0.919	130.8359	1.41E-04	0.4591
Ir ₄ (CO) ₁₂	0	0.800	118	1.89E-5	0.5
Pt/Vulcan (30%)	0	0.974	118	1.41E-06	0.5084

Los materiales que presentan un mejor comportamiento electroquímico (curvas de polarización, Koutecky-Levich y Tafel) y cuyos parámetros cinéticos resultan mejores son los siguientes: Ir_xMn_y(CO)_{n-5}, Ir_xMn_y(CO)_{n-1.5},

$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_{n-5}$; estos electrocatalizadores presentan densidades de corriente que indican que llevarían a cabo la RRO cerca de 10 veces más rápido que el platino.

Finalmente se encontró además que a tiempos bajos de síntesis se obtuvieron materiales con buena actividad catalítica para llevar a cabo la RRO, por lo que en general se puede observar que de los cinco materiales de la primera serie de elementos de transición elegidos, el manganeso parece ser el que confiere mejores propiedades a los cúmulos carbonílicos de iridio; ya que aunque el material que contiene cobre sintetizado a 5 h presenta buenos resultados, los dos materiales de manganeso obtuvieron valores comparables, resaltando además que el material de manganeso sintetizado durante un tiempo menor (1.5 h) presenta valores cercanos a los ya mencionados al material de 5 h, generando un ahorro de energía en su síntesis y además podría considerarse que tiene una ligera tolerancia a bajas concentraciones de metanol. Aun así todos los materiales sintetizados podrían ser probados en celdas de combustible tipo PEM.



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

Se sintetizaron nuevos materiales electrocatalíticos que llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno, la cual, por su cinética ha recibido especial atención en el desarrollo de celdas de combustible. Estos materiales fueron obtenidos mediante reacciones de termólisis en solución usando *o*-diclorobenceno como solvente y como precursores el cúmulo carbonílico de iridio $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y sales hidratadas de metales de transición de la primera serie.

Uno de los aspectos relevantes del estudio fue comparar cómo afecta el uso de diferentes metales de transición y analizar el efecto en las propiedades y características de estos materiales heteronucleares al variar el tiempo de reacción, lográndose obtener materiales con buena actividad catalítica a bajos tiempos de reacción.

La caracterización estructural y morfológica permitió identificar a los materiales sintetizados como nuevos cúmulos carbonílicos metálicos con la presencia de ambos metales: iridio y el correspondiente metal de la sal utilizada (Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Se identificó además la presencia de cloro en los compuestos; a partir de las técnicas de caracterización utilizadas es posible inferir que este elemento procede de la coordinación del solvente utilizado; sin embargo, existe la alternativa de que el cloro esté actuando como ligante entre los átomos metálicos del cúmulo obtenido.

El tiempo de reacción fue un factor determinante en la presencia de los grupos carbonilo presentes en los materiales; la caracterización realizada muestra que a mayor tiempo de reacción la presencia de estos ligantes es menor; esto se puede deber a dos causas principales: la descarbonilación del material precursor y/o la formación de nuevos cúmulos metálicos con un grado diferente de carbonilación, ya que se puede observar que dependiendo del metal utilizado la relación de carbonilos presentes en el material también se ve afectada. Se determinó además que los carbonilos presentes en los materiales sintetizados son únicamente carbonilos terminales.

El tamaño de cristalita de varios de los materiales sintetizados fue estimado alrededor de los 25 nm; en conjunto con los resultados estructurales, morfológicos y electroquímicos se infiere que además del tamaño nanométrico de las partículas, los materiales obtenidos presentan una estructura porosa; estas características conducen a tener mayores áreas superficiales, lo cual se ve reflejado en una buena actividad catalítica como la presentada por los materiales sintetizados.

Todos los materiales sintetizados son capaces de realizar la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido, en ausencia de metanol. El análisis electrocinético realizado propone que los materiales llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno mediante el mecanismo de 4 electrones, lo que es un punto favorable para su uso en celdas de combustible tipo PEM, ya que de esta forma no se produce H_2O_2 y se lleva a cabo la reacción en un solo paso. Se observó además que la reacción es aproximadamente de orden uno con respecto al oxígeno.

Los materiales fueron probados electroquímicamente en presencia de metanol a diferentes concentraciones; en todos los casos resultaron activos, lo que indica que podrían realizarse pruebas para su uso en celdas de combustible de alcohol. Se logró, sin embargo, obtener un material con una muy ligera tolerancia al metanol, el cual fue el de manganeso sintetizado a 1.5 h.

El estudio electroquímico muestra que una de las características más notables de estos materiales es el potencial a circuito abierto que presentan, el cual es superior a 0.9 V (ENH) en todos los materiales sintetizados, este valor se acerca más al potencial de electrodo para la reacción de reducción de oxígeno (1.23 V), que el alcanzado por el precursor de iridio (0.8 V), indicando que la reacción se ve favorecida con el uso de estos materiales como catalizadores. Otro aspecto relevante en lo concerniente a la actividad catalítica de los materiales sintetizados es que el valor de densidad de corriente de intercambio alcanzado es superior (o del mismo orden) al que presenta el platino, lo que permite perfilarlos como una posible alternativa a éste último para su uso como catalizadores catódicos en celdas de combustible.

Se ha concluido que todos los materiales llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno, presentan un alto potencial a circuito abierto y muestran adecuados valores de densidad de corriente de intercambio y del coeficiente de transferencia de carga; además de esto, se observó que cada material posee características propias debido al uso de los diferentes metales de transición. Estructuralmente la diferencia se ve reflejada en la cantidad de carbonilos presentes, así como en la relación del metal no noble y del cloro; electroquímicamente el resultado es comparable mediante los parámetros cinéticos, las curvas de polarización, de Koutecky-Levich y de Tafel. Al considerar los diferentes aspectos del análisis electrocinético se determinó que los materiales

que contienen manganeso son los que tienen mejor actividad; respectivamente se destacan el material sintetizado a 5 horas, que presenta una mejor densidad de corriente (en ausencia de metanol), y el material sintetizado a 1.5 h, que presenta un comportamiento y parámetros cinéticos similares al de 5 h (ligeramente menor densidad de corriente de intercambio), pero resaltando claramente que el gasto energético para su obtención es menor, además de considerar el hecho de que este último presenta una ligera tolerancia al metanol a concentraciones bajas. Por lo que ambos materiales resultan buenas opciones para ser probados en celdas de combustible tipo PEM; sin embargo, otros candidatos potenciales para este fin son los materiales con níquel y cobre sintetizados a 5h y el de níquel sintetizado a 1.5 h. ya que muestran parámetros cinéticos muy favorables para su aplicación como catalizadores catódicos.

Es importante resaltar que al desarrollar estos materiales no sólo está en juego la eficiencia y actividad catalítica de los mismos, ya que al estudiar el uso de metales no nobles en conjunto con cúmulos carbonílicos en lugar de metales puros, se presenta una posible reducción de los costos y esto aunado a los bajos tiempos de reacción para su síntesis, favorece en los aspectos que se consideran para el diseño y fabricación de las celdas de combustible: costos, impacto ambiental, y posteriormente producción accesible.



REFERENCIAS

REFERENCIAS

[01] Asif, M., Muneer, T. (2007). Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(7), 1388–1413.

[02] Dincer, I. (2000). Environmental impacts of energy 27, 845-854.

[03] OECD. (2005). Prospects for energy fuel cells. Paris: International Energy Agency (IEA).

[04] Jefferson, M. (2008). Accelerating the transition to sustainable energy systems. *Energy Policy* 36 (11), 4116–4125.

[05] Elliott, D. (2000). Renewable energy and sustainable futures. *Futures* 32 (3-4), 261–274.

[06] Fuel Cells 2000. Recuperado en junio de 2014, de http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=hydrogen_basics

[07] Asencio, P. Energías Renovables para todos. Recuperado en Junio de 2014, de Energy Management Agency. Intelligent Energy. Europe: <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/cuadernos-energias-renovables-para-todos-hidrogeno-y-pila-de-combustible.pdf>

- [08] Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* 27(3), 235–264.
- [09] Li, X. (2006). *Principles of fuel cells*. Nueva York: Taylor & Francis.
- [10] Barbir, F. (2005). *PEM Fuel Cells. Theory and Practice*. San Diego: Elsevier Academic Press.
- [11] O’Hayre, R.; Cha S-W.; Colella, W.; Prinz, F.B. (2009), *Fuel Cells Fundamentals*, Wiley and Sons, Inc.
- [12] Zhang, J. (2008). *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers*. Vancouver: Springer.
- [13] Andújar, J. M., Segura, F. (2009). Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (9), 2309–2322.
- [14] Carrette, L., Friedrich, K. A., Stimming, U. (2001). *Fuel Cells Fundamentals and Applications*. *Fuel Cells* 1(1), 5–39.
- [15] Holton, O. T., & Stevenson, J. W. (2013). The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Materials Review* 57(4), 259-271.
- [16] Kinoshita, K. (1992). *Electrochemical Oxygen Technology*. Pennington: John Wiley & Sons, Inc.
- [17] Brouzgou, A., Song, S. Q., Tsiakaras, P. (2012). Low and non-platinum electrocatalysts for PEMFCs: Current status, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental* 127, 371-388.

- [18] Rabis, A., Rodriguez, P., & Schmidt, T. J. (2012). Electrocatalysis for Polymer Electrolyte Fuel Cells: Recent Achievements and Future Challenges. *ACS Catalysis*, 2, 864-890.
- [19] Urian, R. C., Gullá, A. F., Mukerjee, S. (2003). Electrocatalysis of reformato tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555, 307-324.
- [20] Limpattayanate, S., Hunsom, M. (2014). Electrocatalytic activity of Pt-Pd electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane. *Renewable Energy* 63, 205-211.
- [21] Shao, Y., Yin, G., Gao, Y. (2007). Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171, 558-566.
- [22] Tributsch, H., Bron, M., Hilgendorff, H., Schulenburg, H., Dorbandt, I., Eyert, V., Bogdanoff, P., Fiechter, S. (2001). Methanol-resistant cathodic reduction catalysts for methanol fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, 739-748.
- [23] Lee, J.-W., Popov, B. N. (2007). Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction- a review. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11, 1355-1364.
- [24] Hilgendorff, M., Diesner, K., Schuleburg, H., Bogdanoff, P., Bron, M., & Fiechter, S. (2002). Preparation strategies towards selective Ru-based Oxygen reduction catalysts for direct methanol fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5, 71-81.

[25] Maheswari, S., Sridhar, P., Pitchumani, S. (2012). Pd-RuSe/C as ORR Specific Catalyst in Alkaline Solution Containing Methanol. *Fuel Cells* 12(6), 963-970.

[26] Bron, M., Bogdanoff, P., S.Fietcher, Dorbandt, I., Hilgendorff, M., Schulenburg, H., Tributsch, H.. (2001). Influence of selenium on the catalytic properties of ruthenium-based cluster catalyst for oxygen reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500, 510-517.

[27] Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K. I. (2004). New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications* 6(2), 105–109.

[28] Othman, R., Dicks, A. L., Zhu, Z. (2012). Non Precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy* 6, 357-372.

[29] Cotton F., A., Wilkinson, G. (1997). *Química Inorgánica Avanzada*. México D.F.: Limusa.

[30] Dyson, P. J., McIndoe, J. S. (2000). *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers.

[31] Uribe-Godínez, J., Jiménez-Sandoval, O. (2012). Study of the electrocatalytic properties of Ir₄(CO)₁₂ for the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions, in the absence and presence of fuel cell contaminants. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(12), 9477–9484.

[32] González-Cruz, R., Solorza-Feria, O. (2003). Oxygen reduction in acid media by a $\text{Ru}_x\text{Fe}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ cluster catalyst dispersed on a glassy carbon-supported Nafion film. *Journal of Solid State Electrochemistry* 7(5), 289–295.

[33] Uribe Godínez, J., García-Montalvo, V., Jiménez-Sandoval, O. (2013). Development of Ir-based and Rh-based catalyst electrodes for PEM fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, 7680-7683.

[34] Uribe-Godínez, J., Castellanos, R. H., Borja-Arco, E., Altamirano-Gutiérrez, A., Jiménez-Sandoval, O. (2008). Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. *Journal of Power Sources* 177(2), 286–295.

[35] Uribe-Godínez, J., Hernández-Castellanos, R., Jiménez-Sandoval, O. (2010). Hexadecacarbonylhexarhodium as a novel electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of fuel cell contaminants. *Journal of Power Sources* 195(21), 7243–7245.

[36] Hernández-Hernández, H. M., Olivares-Ramírez, J. M., Jiménez Sandoval, O. (2013). Performance of novel bimetallic carbonyl clusters as PEM fuel cell anodes, a comparative study. *Hydrogen Energy* 38, 7674-7679.

[37] Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*. Hoboken: Wiley & Sons Inc.

[38] Anson, C.E.; Jayasooriya, U.A., (1990) Vibrational spectroscopic investigation of metal cluster prototypes in the solid state: $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, where $\text{M}=\text{Os}$, Ru ; metal–ligand stretching and MCO deformation region, *Spectrochimica Acta* 46A, 861-869.

[39] Lin-Vien, D.; Colthup, N.B. Fateley, W.G. Graselli, J.G. (1991). *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego.: Academic Press.

[40] Eisenberg, D., Kauzmann, W. (1969). *The structure and properties of water*. London: Oxford University Press.

[41] Uribe Godinez, J. (2011). *Desarrollo de electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias en la Especialidad en Materiales. Cinvestav-Querétaro.

[42] Hamann, C.H., Hamnett, A., Vielstich, W. (2007). *Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.

[43] Husueh, K.L., Gonzales, E.R., Srinivasan, S. (1983). Electrolyte effects on oxygen reduction kinetics at platinum: a rotating ring-disc electrode analysis. *Electrochimica Acta* 28 (5), 691-697.

[44] Alonso-Vante, N., Triewtsch, H., Solorza-Feria, O. (1995). Kinetics Studies of oxygen reduction in acid medium on novel semiconducting transition metal chalcogenides. *Electrochimica Acta* 40 (5) 567-576.

[45] Bard, A., Faulkner, L.R. (2001). *Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*, Nueva York: John Wiley& Sons.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. IRMA LUCIA VERA ESTRADA TITULADA: “NUEVOS ELECTROCATALIZADORES HETERONUCLEARES PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ELECTROLITO POLIMÉRICO”, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTISIETE DÍAS DE FEBRERO DEL AÑO DOS MIL QUINCE.



DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. SERGIO JIMÉNEZ SANDOVAL



DRA. VERÓNICA GARCÍA MONTALVO



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012990