

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

UNIDAD QUERÉTARO

**“NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS Y ELECTROLÍTICOS
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA
INTERCAMBIADORA DE PROTONES”**

Tesis que presenta

M. en C. HUGO MANUEL HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis

DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL

Santiago de Querétaro, Qro.

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Septiembre, 2015

CLASIF.. CO 00262
ADQUIS.. CO-278-SSI
FECHA: 22-Abril-2016
PROCED. Don-2016
\$ _____

ID: 226403-SSI

900 712 1111
24 21 11 11 11 11
11 11 11 11 11 11

39 12 11 11 11 11

11 11 11 11 11 11

11 11 11 11 11 11

11 11 11 11 11 11

11 11 11 11 11 11

AGRADECIMIENTOS

Primero, quiero agradecer a **Dios**, porque es gracias a **Él** que los sueños se hacen realidad, gracias a **Él** existe la amistad, el amor y es gracias a **Él**, que yo tengo todo esto, tantos amigos y tanto amor. Gracias.

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Agradezco al **Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, CINVESTAV Unidad Querétaro**, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo de tesis doctoral y contribuir en mi formación profesional, permitiéndome el uso de todos los recursos con los que cuenta la institución, muchas gracias.

Dr. Omar Jiménez Sandoval, qué puedo decirle Doctor, la verdad es que estoy agradecido con Dios el que me haya permitido trabajar con usted, me llevo conocimientos valiosos, además, confirmo que el esforzarse y hacer un buen trabajo, trae buenas recompensas; sinceramente, lo considero un ejemplo a seguir. Y la verdad, más que mi director de tesis, lo considero un amigo, porque sé que puedo confiar en usted. Por todo el apoyo y los sabios consejos, muchísimas gracias Doc.

A los miembros de mi Comité de Tesis: **Dra. Rebeca Castanedo Pérez, Dr. Gerardo Torres Delgado y Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval**, por su apoyo incondicional, por mostrarme que hay que esforzarse para seguir creciendo, muchas gracias.

Al **Dr. Juan Manuel Olivares Ramírez**, por el apoyo y entusiasmo presentado en la realización de este proyecto.

Al **Dr. René Antaño López**, gracias por el apoyo brindado y los buenos consejos proporcionados. Sé que en algún momento podremos trabajar en colaboración.

A la **Dra. Verónica García Montalvo**, por ser parte importante en este proyecto de tesis, muchas gracias.

Al **Dr. Jorge Uribe Godínez**, por sus enseñanzas y buenos consejos durante la realización de este proyecto de tesis, además de la buena amistad que hemos cultivado durante muchos años; por tu apoyo, muchas gracias.

A la futura **Dra. María Lizbeth Barrios Reyna**, por tu apoyo incondicional y estar pendiente de nuestro trabajo, por tus preocupaciones y buenos consejos, muchísimas gracias.

A los miembros del grupo de investigación del Laboratorio 7 de Energías Alternas: **Lucy, Aura y David**, muchas gracias por el apoyo moral y por estar en el mejor grupo de investigación.

A los Auxiliares de Investigación: **Joaquín Márquez Marín, Reyna Araceli Mauricio Sánchez, Francisco Rodríguez Melgarejo, José Eleazar Urbina Álvarez, María del Carmen Delgado Cruz, Cyntia Ivette Zúñiga Romero, Martín Adelaido Hernández Landaverde y Alfredo Muñoz Salas**, les agradezco infinitamente el apoyo que me brindaron durante la realización de mi proyecto de tesis doctoral, sinceramente, muchas gracias.

A **Sergio López, Roberto Tapia, Roberto Martínez** y demás administrativos que en algún momento me apoyaron o que simplemente compartieron su tiempo conmigo, muchas gracias por todo.

Y a todas las personas con las que conviví en CINVESTAV, también les agradezco.

A mi **esposa, Eva Laura Díaz Zárraga**, por su paciencia y apoyo en la culminación de este proyecto de vida, demostrándome que a pesar de las adversidades, siempre hay que levantarse y continuar. Por todo tu apoyo Amor... muchísimas gracias, TE AMO.

A mi **madre, Rafaela Hernández Gerónimo**, porque gracias a ella he podido realizar este trabajo; agradezco su entusiasmo, su apoyo incondicional que siempre mostró durante el transcurso de esta etapa de mi vida y sobre todo, el cariño que siempre me ha dado. Por eso te doy mil gracias, Mami.

A mi **padre, Domingo Hernández García**, porque sin su apoyo no habría podido realizar este trabajo, sus sabios consejos, en ocasiones sus regaños, pero sé que lo hacía con la finalidad de ayudarme, su cariño incondicional, su confianza y sobre todo la amistad que siempre ha perdurado; por eso te doy mil gracias, Padre.

A mis **hermanos, Juan Carlos, Ana Laura y Raymundo David**, por estar siempre que los he necesitado; ese apoyo incondicional, por los buenos momentos que convivimos, por todo, mil gracias.

A mi nueva Familia, **Sra. Josefina, Sr. Raúl, Brenda, Adán, Claudia, Reyna y mis sobrinos**, muchas gracias por los buenos deseos y las palabras de aliento que me brindaron durante este proyecto... se los agradezco infinitamente.

A mi queridísima **Ale**, gracias por siempre estar ahí cuando lo necesité, por los consejos, por enseñarme que Dios tiene un plan para cada uno de nosotros, por tu actitud siempre positiva a pesar de las adversidades... muchas gracias, TQM.

A ti **pequeña**, gracias por compartir el entusiasmo de siempre superarse y que no todo en la vida es material, que hay otras riquezas más importantes. Por tus sabios consejos, por todo lo que aprendí y aprenderé de ti, por tener el comentario exacto en el momento exacto, muchas gracias peque, TQM.

A **Javier y Vicky**, gracias por todo su apoyo que me ofrecieron, tanto en buenos y malos momentos, pero sobre todo, muchas gracias por hacerme partícipe de una etapa nueva en sus vidas, considerándome el tío de su futuro hijo, se los agradezco infinitamente.

Al **Ing. José Miguel Padilla Siurob**, gracias por el apoyo incondicional y la confianza depositada en mí. Sé que podremos hacer crecer el Departamento de Tecnología Ambiental de la UTEQ.

A mis amigos profesores: **Ing. José Ramón Pérez, Ing. David Mora Villanueva, Ing. Julio César Díaz, Ing. Victor Bazail**, gracias por alentarme y apoyarme; por esos momentos agradables en la Universidad. Muchas gracias por todo.

Como olvidarme de la **Sra. Martha Ledezma**, quien me ayuda constantemente en la Universidad, muchísimas gracias por su apoyo. Sé que Dios tiene planeado cosas muy buenas para usted.

Al **Dr. Roberto Hernández Castellanos**, muchas gracias por su valioso apoyo durante la realización de este trabajo de tesis, se nos adelantó pero en algún momento nos volveremos a encontrar. QDEP

Y a todos los que en algún momento no mencioné, la verdad es que muchas gracias y que Dios los bendiga.

Dios, agradezco infinitamente la vida que me has dado...bendice a todos y que sus vidas se llenen de luz...Gracias

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| Índice de Figuras | V |
| Índice de Tablas..... | X |
| Resumen | XII |
| Abstract..... | XV |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| Capítulo 1.- ANTECEDENTES | 5 |
| 1.1.- Cambio climático y calentamiento global..... | 6 |
| 1.2.- Importancia de las energías alternas | 9 |
| 1.3.- Celdas de combustible..... | 11 |
| 1.3.1.- Antecedentes | 11 |
| 1.3.2.- Tipos de celdas..... | 13 |
| 1.4.- Celda de combustible tipo PEM | 15 |
| 1.4.1.- Funcionamiento..... | 15 |
| 1.4.2.- Reacciones básicas | 17 |
| 1.4.3.- Componentes principales..... | 17 |
| 1.4.3.1.- Membranas | 17 |
| 1.4.3.1.1.- Nafion® | 18 |
| 1.4.3.1.2.- Nuevas membranas..... | 20 |
| 1.4.3.2.- Electrodos..... | 22 |
| 1.4.3.2.1.- Materiales..... | 23 |
| 1.4.3.3.- Capa difusora de gases | 23 |
| 1.4.3.4.- Platos bipolares..... | 24 |
| 1.4.4.- Reacciones electroquímicas..... | 26 |
| 1.4.4.1.- Reacción de oxidación de hidrógeno..... | 27 |
| 1.4.4.1.1.- Mecanismos de reacción | 28 |
| 1.4.4.1.2.- ROH en presencia de CO | 30 |
| 1.4.4.2.- Reacción de reducción de oxígeno..... | 31 |
| 1.4.4.2.1.- Mecanismos de reacción | 31 |
| 1.4.4.3.- Técnicas electroquímicas de caracterización | 36 |
| 1.4.4.3.1.- Voltamperometría cíclica | 36 |

| | |
|--|----|
| 1.4.4.3.2.- Electrodo de disco rotatorio | 38 |
| 1.4.5.- Aspectos termodinámicos | 39 |
| 1.4.6.- Desempeño de la celda | 41 |
| 1.4.6.1.- Eficiencia..... | 42 |
| 1.5.- Cúmulos de metales de transición..... | 43 |
| 1.5.1.- Cúmulos metálicos carbonílicos | 45 |
| 1.5.1.1.- Enlace metal-carbonilo | 45 |
| 1.5.1.2.- Espectroscopia IR para carbonilos metálicos..... | 47 |
| 1.5.1.3.- Aplicaciones en celdas de combustible | 48 |
| OBJETIVOS | 49 |
| OBJETIVO GENERAL | 50 |
| OBJETIVOS PARTICULARES | 50 |
| Capítulo 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 53 |
| 2.1.- Etapa 1. Electrocatalizadores | 54 |
| 2.1.1.- Síntesis | 54 |
| 2.1.2.- Caracterización estructural y morfológica | 55 |
| 2.1.3.- Caracterización electroquímica..... | 56 |
| 2.1.3.1.- Celda electroquímica..... | 56 |
| 2.1.3.2.- Electrodo de trabajo..... | 57 |
| 2.1.3.2.1.- Limpieza y activación..... | 59 |
| 2.1.3.3.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO)..... | 59 |
| 2.1.3.3.1.- Curva de polarización, blanco | 59 |
| 2.1.3.3.2.- Estudio electroquímico en ausencia y presencia de metanol..... | 60 |
| 2.1.3.4.- Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) | 60 |
| 2.1.3.4.1.- Curva de polarización, blanco | 61 |
| 2.1.3.4.2.- Estudio electroquímico en ausencia y presencia de CO | 61 |
| 2.1.3.5.- Análisis electroquímico | 62 |
| 2.1.4.- Elaboración de ensambles membrana-electrodo (MEA) | 62 |
| 2.1.4.1.- Activación de las membranas | 63 |
| 2.1.4.2.- Preparación de los electrodos..... | 63 |
| 2.1.4.3.- Ensamble de difusores | 65 |

| | |
|--|-----|
| 2.1.5.- Pruebas en celda | 65 |
| 2.2.- Etapa 2. Membranas electrolíticas | 67 |
| 2.2.1.- Síntesis | 67 |
| 2.2.2.- Caracterización..... | 68 |
| 2.2.2.1.- Estructural | 68 |
| 2.2.2.2.- Conductividad protónica..... | 68 |
| 2.2.2.3.- Permeabilidad del metanol | 69 |
| <i>Capítulo 3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i> | 73 |
| 3.1.- Etapa 1.- Electrocatalizadores | 74 |
| 3.1.1.- Materiales sintetizados | 74 |
| 3.1.2.- Caracterización estructural y morfológica | 75 |
| 3.1.2.1.- Espectroscopia infrarroja (FT-IR) y micro-Raman..... | 75 |
| 3.1.2.2.- Difracción de rayos X..... | 77 |
| 3.1.2.3.- Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)..... | 78 |
| 3.1.2.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)..... | 79 |
| 3.1.3.- Caracterización electroquímica..... | 81 |
| 3.1.3.1.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO)..... | 81 |
| 3.1.3.1.1.- Voltamperometría cíclica | 81 |
| 3.1.3.1.2.- Curvas de polarización (j vs E)..... | 84 |
| 3.1.3.1.3.- Mecanismo de reacción | 87 |
| 3.1.3.1.4.- Gráficos de Tafel | 90 |
| 3.1.3.1.5.- Parámetros cinéticos | 92 |
| 3.1.3.2.- Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) | 94 |
| 3.1.3.2.1.- Voltamperometría cíclica | 94 |
| 3.1.3.2.2.- Curvas de polarización (j vs E)..... | 96 |
| 3.1.3.2.3.- Gráficos de Tafel | 98 |
| 3.1.3.2.4.- Parámetros cinéticos | 100 |
| 3.1.4.- Desempeño en la monocelda tipo PEM | 102 |
| 3.1.4.1.- Ensamblés membrana-electrodo desarrollados | 102 |
| 3.1.4.1.1.- Ensamble Pt – Pt (referencia) | 103 |
| 3.1.4.1.2.- Electrocatalizadores como ánodos..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| 3.1.4.1.2.1.- Ausencia de CO | 109 |
| 3.1.4.1.2.2.- Presencia de CO | 113 |
| 3.1.4.1.3.- Electrocatalizadores como cátodos | 118 |
| 3.1.4.1.4.- Electrocatalizadores como ánodos-cátodos | 123 |
| 3.1.4.1.4.1.- Ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n-Ru_xIr_y(CO)_n$ | 124 |
| 3.1.4.1.4.2.- Ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n-Ru_xRh_y(CO)_n$ | 127 |
| 3.1.4.1.4.3.- Ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n-Rh_xIr_y(CO)_n$ | 131 |
| 3.1.4.1.5.- Análisis comparativo..... | 134 |
| 3.2.- Etapa 2.- Membranas..... | 137 |
| 3.2.1.- Síntesis | 137 |
| 3.2.2.- Caracterización estructural..... | 143 |
| 3.2.3.- Conductividad protónica | 145 |
| 3.2.4.- Permeabilidad de metanol | 148 |
| 3.2.5.- Análisis de costos | 155 |
| CONCLUSIONES | 159 |
| BIBLIOGRAFÍA | 165 |

Índice de Figuras

| | |
|--|-----------|
| Figura 1.1.- Descripción del fenómeno de efecto invernadero..... | 7 |
| Figura 1.2.- Variación observada de: a) el promedio mundial de las temperaturas en superficie; b) el promedio mundial del nivel del mar a partir de datos mareométricos (azul) y satelitales (rojo); y c) la cubierta de nieve del Hemisferio Norte..... | 8 |
| Figura 1.3.- Primera celda de combustible desarrollada por Sir William Grove, "Batería de gas" ... | 12 |
| Figura 1.4.- Tipos de celdas de combustible; reacciones principales, temperatura de operación y eficiencias..... | 13 |
| Figura 1.5.- Diagrama de una celda de combustible tipo PEM..... | 16 |
| Figura 1.6.- Representación estructural de la membrana de Nafion®..... | 19 |
| Figura 1.7.- Estructura química de membranas poliméricas electrolíticas basadas en polímeros hidrocarbonados. [24]..... | 22 |
| Figura 1.8.- Tela de carbón utilizada para la distribución de gases dentro de la celda de combustible..... | 24 |
| Figura 1.9.- Configuración de una celda de combustible tipo stack o multicelda..... | 25 |
| Figura 1.10.- Diseño de geometrías de platos bipolares; a y b) tipo serpéntín, c) espiral, d) interdigital..... | 26 |
| Figura 1.11.- Variación en la configuración de la geometría de platos bipolares tipo paralelo..... | 26 |
| Figura 1.12.- Esquema de los diferentes modelos de interacción de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie de los electrodos. A) Griffiths, B) Pauling y C) Puente..... | 33 |
| Figura 1.13.- Esquema general de la RRO en medio ácido, incluyendo todas las etapas. (*) Significa intermedio activado, (a) significa intermedio débilmente adsorbido, (sa) intermedio fuertemente adsorbido y (b) especie en disolución..... | 34 |
| Figura 1.14.- Modelos simplificados de la RRO en electrolitos acuosos. A) Wrobowa y col. B) Damjanovic et al. C) Zurilla y col. D) Appleby y Savy E) Bagotskii y col. Los símbolos: a, * y b significan especies absorbidas, cerca del electrodo y en el seno de la solución respectivamente..... | 35 |
| Figura 1.15.- Representación típica de un voltamperograma cíclico..... | 36 |
| Figura 1.16.- Curva de polarización donde se representan las principales pérdidas..... | 41 |
| Figura 1.17.- Ejemplos de compuestos organometálicos con diversos números de coordinación (N.C.) y geometrías. a) N.C. = 1, b) N.C. = 3, c) y d) N.C. = 5, e) N.C. = 4 y f) N.C. = 8..... | 44 |
| Figura 1.18.- Estructura electrónica del CO y enlace M-CO. La parte sombreada representa orbitales ocupados. a) Formación del CO a partir de C y O, donde cada uno tiene dos orbitales p y sp híbridos. b) Orbitales π del CO. c) Diagrama del orbital molecular de un enlace π del CO. d) Representación del enlace de valencia del CO y del enlace M-CO. e) Enlace de retrodonación π del M-CO [54]..... | 46 |
| Figura 2.1.- Tratamiento térmico empleado, reflujo en baño de aceite para la síntesis de los materiales electrocatalíticos..... | 55 |
| Figura 2.2.- Celda electroquímica utilizada en los estudios de voltamperometría..... | 57 |
| Figura 2.3.- Depósito de tinta catalítica para caracterización electroquímica..... | 58 |
| Figura 2.4.- Membrana con los depósitos catalíticos en ambas caras, ánodo y cátodo, respectivamente..... | 64 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.5.- <i>Ensamble membrana–electrodo acoplado con la tela de carbón como medio difusor de gases.</i> | 65 |
| Figura 2.6.- <i>a) Platos colectores de aluminio con geometría interdigital para alimentación de los gases y ensamble membrana–electrodo. b) Ensamble de la monocelda y conexión para la adquisición de datos.</i> | 66 |
| Figura 2.7.- <i>Celda de dos compartimentos utilizada para determinar la permeabilidad del metanol a través de la membrana sintetizada</i> | 70 |
| Figura 3.1.- <i>Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores $Ir_4(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$ y el material sintetizado $Ru_xIr_y(CO)_n$.</i> | 75 |
| Figura 3.2.- <i>Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores $Ru_3(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ y el material sintetizado $Ru_xRh_y(CO)_n$.</i> | 76 |
| Figura 3.3.- <i>Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores de $Ir_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$ y del material sintetizado $Rh_xIr_y(CO)_n$.</i> | 76 |
| Figura 3.4.- <i>Difractogramas de los materiales bimetálicos sintetizados en 1,2-DCB. a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$.</i> | 78 |
| Figura 3.5.- <i>Micrografías SEM para el material $Ru_xIr_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB</i> | 79 |
| Figura 3.6.- <i>Micrografías SEM para el material $Ru_xRh_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB</i> | 80 |
| Figura 3.7.- <i>Micrografías SEM para el material $Rh_xIr_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB</i> | 80 |
| Figura 3.8.- <i>Voltamperograma cíclico de Pt 30% / Vulcan® en solución 0.5 molL⁻¹ de H₂SO₄, en atmósfera de nitrógeno a 25° C, tanto en ausencia como en presencia de metanol. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹.</i> | 82 |
| Figura 3.9.- <i>Voltamperogramas cíclicos de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, en atmósfera de nitrógeno a 25° C, tanto en ausencia como en presencia de metanol. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹.</i> | 83 |
| Figura 3.10.- <i>Curvas de polarización Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 RPM) en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, en atmósfera de oxígeno a 25° C. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.</i> | 85 |
| Figura 3.11.- <i>Curvas de polarización de los materiales: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900, 1600 RPM) en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, en atmósfera de oxígeno a 25° C. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.</i> | 86 |
| Figura 3.12.- <i>Gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales para los materiales sintetizados: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹.</i> | 89 |
| Figura 3.13.- <i>Gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹.</i> | 91 |
| Figura 3.14.- <i>Voltamperogramas cíclicos de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$, c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ y d) Pt 30%/Vulcan® en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, atmósfera de nitrógeno a 25° C, tanto en ausencia como en presencia de monóxido de carbono. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹.</i> | 95 |
| Figura 3.15.- <i>Curvas de polarización para Pt 30%/Vulcan®, en ausencia y presencia de CO (0.5 %) a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 RPM) en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.</i> | 97 |
| Figura 3.16.- <i>Curvas de polarización de los materiales: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de CO (100 ppm y 0.5%), a diferentes velocidades de rotación</i> | |

(100, 200, 400, 600, 900, 1600 RPM) en H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , en atmósfera de oxígeno a 25° C .
Velocidad de barrido 5 mVs^{-1} 98

Figura 3.17.- Gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%)..... 99

Figura 3.18.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan® (ánodo-cátodo). a) Sin tratamiento a los difusores, b) con tratamiento a los difusores..... 104

Figura 3.19.- a) Curvas de potencia y b) curvas de eficiencia a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan® - Pt 20%/Vulcan® (ánodo-cátodo), con tratamiento a los difusores..... 105

Figura 3.20.- Curvas de descarga a flujos de alimentación bajos (O_2/H_2 puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan®, con tratamiento a los difusores..... 106

Figura 3.21.- Curvas de descarga para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan®, utilizando un flujo constante de O_2 (20 SCCM) y flujos variables de a) H_2-CO 100 ppm y b) H_2-CO 0.5%..... 107

Figura 3.22.- Curvas de potencia y eficiencia para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan®, utilizando un flujo constante de O_2 (20 SCCM) y flujos variables de a) H_2-CO 100 ppm y b) H_2-CO 0.5%..... 108

Figura 3.23.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, flujos iguales de alimentación de gases (O_2/H_2)..... 110

Figura 3.24.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, variación de flujos de alimentación de gases (O_2/H_2)..... 111

Figura 3.25.- Curvas de potencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, con variación de los flujos de alimentación de los gases (O_2/H_2)..... 112

Figura 3.26.- Curvas de eficiencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, con variación de los flujos de alimentación de los gases (O_2/H_2)..... 113

Figura 3.27.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en presencia de mezclas de H_2-CO 100 ppm y H_2-CO 0.5%, a diferentes flujos de alimentación..... 115

Figura 3.28.- Curvas de potencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en presencia de mezclas de H_2-CO 100 ppm y H_2-CO 0.5%, a diferentes flujos de alimentación..... 116

Figura 3.29.- Curvas de eficiencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en presencia de mezclas de H_2-CO 100 ppm y H_2-CO 0.5%, a diferentes flujos de alimentación..... 117

Figura 3.30.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$, a flujos iguales de alimentación para ambos gases..... 119

Figura 3.31.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ 121

Figura 3.32.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ 122

Figura 3.33- Curvas de eficiencia a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®– a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ 123

Figura 3.34- Curvas de descarga para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n$ – $Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 124

Figura 3.35- Curvas de potencia para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n$ – $Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 126

Figura 3.36- Curvas de eficiencia para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n$ – $Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 127

Figura 3.37- Curvas de descarga para el ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n$ – $Ru_xRh_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 128

Figura 3.38- Curvas de potencia para el ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n$ – $Ru_xRh_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 129

Figura 3.39- Curvas de eficiencia para el ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n$ – $Ru_xRh_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 130

Figura 3.40- Curvas de descarga para el ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n$ – $Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 131

Figura 3.41- Curvas de potencia para el ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n$ – $Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% 133

Figura 3.42- Curvas de eficiencia para ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n$ – $Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2 – H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2 –CO 100ppm y d) Flujo H_2 –CO 0.5% ... 134

Figura 3.43- Gráfico comparativo de las curvas de descarga obtenidas con flujos de alimentación de O_2 y H_2 puros, para todos los materiales evaluados como electrodos (ánodo–cátodo) en una celda de combustible tipo PEM..... 135

Figura 3.44- Gráfico comparativo de las curvas de descarga obtenidas en presencia de mezclas de H_2 –CO 100ppm y H_2 –CO 0.5%, para los materiales sintetizados probados como ánodos en una celda de combustible..... 136

Figura 3.45- Espectros infrarrojos de las membranas sintetizadas en DMSO, a partir de PVA:PSSA, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción, a 180°C..... 144

Figura 3.46- Espectros infrarrojos para las membranas sintetizadas en agua, a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción, a 95°C. 144

Figura 3.47- Ensamble tipo sándwich utilizado para la medición de la conductividad protónica de las nuevas membranas sintetizadas, con electrodos de acero inoxidable. 146

Figura 3.48- Gráfico de Nyquist obtenido del barrido de frecuencias (1000 Hz a 100 kHz), para la medición de la conductividad protónica de las nuevas membranas sintetizadas. 147

Figura 3.49- Voltamperogramas cíclicos utilizados como curvas de calibración para cuantificar la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas a las diferentes condiciones..... 149

Figura 3.50- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de la membrana de Nafion®, después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba..... 150

Figura 3.51- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas en DMSO a partir de PVA:PSSA, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción a 180°C, después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba. 151

Figura 3.52- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas en Agua a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción, a 95°C, después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba..... 152

Índice de Tablas

| | |
|--|-----|
| <i>Tabla 1.1.- Propiedades de las membranas perfluorocarbonadas, tales como Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] y Dow[®].</i> | 21 |
| <i>Tabla 2.1.- Combinaciones de los materiales precursores para la obtención de nuevos electrocatalizadores bimetalicos.</i> | 54 |
| <i>Tabla 2.2.- Ensamblajes elaborados con los diferentes materiales sintetizados.</i> | 63 |
| <i>Tabla 3.1.- Materiales recuperados de las síntesis con diferentes materiales precursores, medio de reacción 1,2-Diclorobenceno, tiempo de reacción 24 horas y $T_{reacción}$ de 190 °C.</i> | 74 |
| <i>Tabla 3.2.- Análisis de composición de los materiales sintetizados en 1,2-Diclorobenceno, tiempo de reacción 24 horas y $T_{reacción}$ de 190 °C.</i> | 79 |
| <i>Tabla 3.3.- Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno.</i> | 92 |
| <i>Tabla 3.4.- Parámetros cinéticos para la ROH, en ausencia y presencia de monóxido de carbono, de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno.</i> | 100 |
| <i>Tabla 3.5.- Ensamblajes Membrana-Electrodo desarrollados a partir de los nuevos materiales sintetizados de precursores de cúmulos carbonílicos de rutenio, rodio e iridio en 1,2-DCB.</i> | 103 |
| <i>Tabla 3.6.- Pruebas de preparación de la mezcla de precursores en cada uno de los medios de reacción utilizados: éter etílico, metanol, etanol, etilenglicol, tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido.</i> | 138 |
| <i>Tabla 3.7.- Identificación de los medios de reacción que permiten homogeneizar la mezcla de los materiales precursores.</i> | 138 |
| <i>Tabla 3.8.- Membranas sintetizadas en Etilenglicol, a las diferentes condiciones experimentales.</i> | 139 |
| <i>Tabla 3.9.- Membranas sintetizadas en Dimetilsulfóxido, a las diferentes condiciones, con el precursor polivinil alcohol de peso molecular medio.</i> | 140 |
| <i>Tabla 3.10.- Membranas sintetizadas en Dimetilsulfóxido, a diferentes condiciones, utilizando el precursor polivinil alcohol de peso molecular alto.</i> | 141 |
| <i>Tabla 3.11.- Membranas sintetizadas utilizando agua como medio de reacción, a diferentes condiciones, con la sal PSSNa y el polivinil alcohol de peso molecular alto.</i> | 142 |
| <i>Tabla 3.12.- Análisis de composición de las membranas sintetizadas en agua a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, $PM_{PVA\text{alto}}$, 75 minutos de reacción, a 95°C.</i> | 145 |
| <i>Tabla 3.13.- Valores de conductividad obtenidos para las membranas sintetizadas en DMSO y en agua, a partir de relaciones de peso 83:17%, $PM_{PVA\text{alto}}$, y 75 minutos de reacción, a temperatura de ebullición del disolvente.</i> | 148 |
| <i>Tabla 3.14.- Valores de concentración de metanol (molL^{-1}) difundido a través de las membranas sintetizadas en DMSO y en agua, a partir de relaciones de peso 83:17%, $PM_{PVA\text{alto}}$, y 75 minutos de reacción, a temperatura de ebullición del disolvente.</i> | 153 |
| <i>Tabla 3.15.- Cuadro comparativo de los valores de conductividad y permeabilidad de metanol obtenidos para las membranas sintetizadas en las diferentes condiciones con relación a la membrana comercial, Nafion[®].</i> | 154 |
| <i>Tabla 3.16.- Costo de los reactivos empleados en las síntesis de las nuevas membranas, tanto en DMSO como en Agua, y de la membrana comercial, Nafion[®]. Datos tomados de la página electrónica de Sigma-Aldrich[®] (Agosto, 2015). Costo del kWh de energía eléctrica para Cinvestav, referencia CFE (Julio, 2015).</i> | 155 |

Tabla 3.17.- Costos de los materiales y consumo energético de los equipos utilizados para la síntesis de membranas electrolíticas poliméricas, a partir de PVA y PSSA, en DMSO 156

Tabla 3.18.- Costos de los materiales y consumo energético de los equipos utilizados para la síntesis de membranas electrolíticas poliméricas, a partir de PVA y PSSNa, en Agua 157

Tabla 3.19.- Costos de fabricación para las membranas sintetizadas en DMSO y Agua, comparadas con el valor de la membrana comercial, Nafion® 158

Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación del desempeño de nuevos materiales bimetálicos catalíticos, para ser empleados como ánodos y cátodos en celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (tipo PEM); también se presenta la síntesis y caracterización de nuevas membranas como candidatas potenciales para ser utilizadas como electrolito en este tipo de celdas.

Para la síntesis de los nuevos materiales bimetálicos, se emplearon compuestos precursores de cúmulos carbonílicos de metales de transición: dodecacarbonilo de trirutenio [$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$], dodecacarbonilo de tetrairidio [$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$] y hexadecacarbonilo de hexarodio [$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$], mediante un proceso de termólisis en 1,2-Diclorobenceno, a temperatura de reflujo, durante 24 horas. Los materiales sintetizados fueron: $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$, $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ y $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$; estos se caracterizaron estructural y morfológicamente usando diferentes técnicas, tales como: Espectroscopia infrarroja (FT-IR), Espectroscopía micro-Raman, Difracción de rayos de polvos (XRD), Espectroscopia de dispersión de energía y Microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de estas técnicas, se comprobó la presencia de grupos carbonilo y moléculas de disolvente en su estructura; en dos de los materiales bimetálicos sintetizados, además, se obtuvieron partículas metálicas. Todos los materiales mostraron una morfología altamente porosa, propiedad importante para su aplicación como electrocatalizadores para celdas de combustible.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales bimetálicos sintetizados, para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), tanto en ausencia como en presencia de metanol (1 y 2 molL^{-1}) y monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%), respectivamente. Para esta caracterización, se emplearon técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal, en H_2SO_4 0.5 molL^{-1} . Los resultados mostraron que todos los materiales bimetálicos llevan a cabo ambas reacciones,

RRO y ROH, es decir, presentan un comportamiento *dual*. Para la RRO, tanto en ausencia, como en presencia de metanol (1 y 2 molL⁻¹), se obtuvieron valores de densidad de corriente de intercambio (j_0) del mismo orden de magnitud o un orden arriba del valor obtenido para el platino en ausencia del contaminante, 1.64×10^{-6} mAcm⁻². Un comportamiento similar se observó al estudiar la ROH, en ausencia y presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%), obteniéndose valores de j_0 mayores (~0.7 a 1 mAcm⁻²) al alcanzado por el platino, 0.47 mAcm⁻². Estos resultados demuestran la alta actividad catalítica de los nuevos materiales para llevar a cabo la RRO y la ROH, así como su resistencia a la presencia de metanol y monóxido de carbono, respectivamente. Esta tolerancia hacia los contaminantes es una propiedad importante, en comparación con los catalizadores comerciales de platino, los cuales pierden su actividad catalítica fácilmente en presencia de bajas concentraciones de metanol (1 molL⁻¹) y monóxido de carbono (100 ppm).

Los nuevos materiales bimetálicos fueron probados en ensambles membrana-electrodo para celdas de combustible tipo PEM, individualmente como ánodos y cátodos, y en ambos electrodos, prescindiendo del platino como catalizador. Se utilizaron flujos de alimentación de hidrógeno puro y mezclas de H₂-CO 100 ppm y 0.5%; a flujos bajos de hidrógeno puro, los materiales utilizados como ánodos y cátodos, así como el ensamble ánodo-cátodo elaborado a partir de Ru_xIr_y(CO)_n, presentaron un comportamiento similar al platino, obteniéndose valores ligeramente menores de densidad de corriente en comparación con este catalizador comercial. Sin embargo, cuando se utilizó como combustible la mezcla H₂-CO 100 ppm, los materiales empleados como ánodos mantuvieron su capacidad catalítica para llevar a cabo la ROH; en presencia de CO 0.5%, su desempeño se afecta de manera significativa, pero se logra alcanzar valores de densidad de corriente de hasta 10 mAcm⁻²; este comportamiento contrasta con el del platino, el cual se ve afectado significativamente a la concentración más baja del contaminante (100 ppm), y a la concentración más alta (0.5%), pierde completamente su actividad catalítica. Estos resultados indican que los nuevos materiales bimetálicos pueden ser aplicados

directamente como electrodos en una celda de combustible tipo PEM, para la generación de energía.

Se sintetizaron nuevas membranas electrolíticas poliméricas, a partir de los siguientes precursores: alcohol polivinílico (PVA), ácido poliestiren sulfónico (PSSA) y la sal de sodio de este ácido (PSSNa), variando el medio y tiempo de reacción, relación de peso y temperatura de sinterizado, además de diferentes pesos moleculares del PVA. Solo con dimetilsulfóxido y agua como medio de reacción, a reflujo por 75 minutos, utilizando relaciones de peso PVA:PSSA/PSSNa de 83:17 y el precursor PVA de peso molecular alto, fue posible obtener membranas altamente funcionales; éstas fueron caracterizadas mediante FT-IR y EDS, para corroborar la presencia de los grupos funcionales de los precursores, responsables de las propiedades buscadas.

Se realizaron estudios de conductividad iónica y permeabilidad de metanol a las membranas obtenidas, en donde aquellas sintetizadas en DMSO (PVA-PSSA) presentaron propiedades similares o superiores a las del Nafion[®], la membrana comercial de referencia, es decir, valores de conductividad iónica de 17–25 mScm⁻¹ (Nafion[®], 27.5 mScm⁻¹) y una permeabilidad <0.4 molL⁻¹ (Nafion[®], ~0.55 molL⁻¹). Para las membranas preparadas a partir de la sal poliestiren sulfonada en agua, se obtuvieron valores de conductividad mayores (30–35 mScm⁻¹) que los de la membrana de Nafion[®], además de una menor permeabilidad al metanol (<0.3 molL⁻¹). El costo de fabricación de las nuevas membranas es, además, mucho menor (hasta ~99%) que el precio de la membrana comercial.

Estas propiedades de los electrolitos poliméricos obtenidos en este trabajo, los hacen candidatos potenciales para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM, en sustitución del Nafion[®] comercial.

Abstract

In this work, the synthesis, characterization and performance of new bimetallic catalytic materials is presented, in order to use them as anodes and cathodes in PEM fuel cells. The synthesis and characterization of novel polymer electrolyte membranes as potential candidates to be used in this type of fuel cells is presented as well.

The new bimetallic materials were synthesized from the metal carbonyl cluster compounds Triruthenium dodecacarbonyl [Ru₃(CO)₁₂], Tetrairidium dodecacarbonyl [Ir₄(CO)₁₂] and Hexarhodium hexadecacarbonyl [Rh₆(CO)₁₆], by a thermolysis procedure in 1,2-Dichlorobenzene, at reflux temperature, for 24 hours. The materials synthesized were: Ru_xIr_y(CO)_n, Ru_xRh_y(CO)_n and Rh_xIr_y(CO)_n; they were structurally and morphologically characterized by different techniques such as: FT-IR spectroscopy, micro-Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy analysis (EDS) and scanning electron microscopy (SEM). The presence of carbonyl groups and solvent molecules in the structure of the new materials was confirmed; in addition, two of them presented metallic particles. All the materials exhibit a highly porous morphology, an important property for their use as electrocatalysts in fuel cells.

The catalytic activity of the bimetallic materials to perform the oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen oxidation reaction (HOR) was assessed, both in the absence and presence of methanol (1 and 2 molL⁻¹) and carbon monoxide (100 ppm and 0.5%), respectively. For this characterization, electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry, in 0.5 molL⁻¹ H₂SO₄, were used. The results showed that all the bimetallic materials perform both reactions, oxygen reduction and hydrogen oxidation, that is, they exhibit a *dual* behavior. For the ORR, in the absence and presence of methanol (1 and 2 molL⁻¹), the bimetallic materials show exchange current density (j_0) values of the same order or an order of magnitude higher than the value obtained for platinum in the absence of contaminant, 1.64x10⁻⁶ mAcm⁻². A similar behavior was observed for the HOR in the

absence and presence of carbon monoxide (100 ppm and 0.5%), *i.e.* higher j_0 values were obtained for the new materials (~ 0.7 to 1 mAcm^{-2}), compared to platinum, 0.47 mAcm^{-2} . These results demonstrate the high catalytic activity of the new materials to perform the ORR and HOR and their resistance to the presence of methanol and carbon monoxide, respectively. This tolerance to contaminants is an important property of the bimetallic materials, in comparison with commercial platinum catalysts, which readily lose their catalytic activity in the presence of low concentrations of methanol (1 molL^{-1}) and carbon monoxide (100 ppm).

The new bimetallic materials were evaluated in membrane-electrode assemblies for PEM fuel cells, individually as anodes and cathodes, and as both electrodes in the absence of platinum. Flow feeds of pure hydrogen and $\text{H}_2\text{-CO}$ (100 ppm and 0.5%) mixtures were used; at low flow feeds of pure H_2 , the materials used as anodes and cathodes, as well as the $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ anode-cathode assembly, exhibit a similar behavior to that of platinum, with slightly lower current density values. However, when hydrogen with 100 ppm CO was used as fuel, the novel materials maintained their performance as fuel cell anodes. On the other hand, when the $\text{H}_2\text{-0.5\% CO}$ mixture was used, their performance was significantly affected, although current density values of up to 10 mAcm^{-2} could be obtained. Such a behavior is in contrast with that of platinum, whose performance is significantly diminished in the presence of 100 ppm CO, and is completely deactivated when $\text{H}_2\text{-0.5\% CO}$ is used. These results indicate that the novel bimetallic materials can be directly used as electrodes in PEM fuel cells for energy generation.

New polymer electrolyte membranes were synthesized from the following precursors: Polyvinyl alcohol (PVA), polystyrene sulfonic acid (PSSA) and its sodium salt (PSSNa). The reaction medium and time were varied, as well as the precursor weight ratio, the sintering temperature, and the PVA molecular weight. Highly functional membranes could be obtained only in dimethylsulfoxide and water as reaction medium, under reflux for 75 min, using a PVA:PSSA/PSSNa 83:17 weight ratio and high molecular weight PVA. These membranes were characterized by

FT-IR and EDS, in order to corroborate the presence of the functional groups of both precursors, which are responsible for the properties sought.

Ionic conductivity measurements and methanol permeability tests were performed to the membranes obtained. Those prepared in DMSO (PVA-PSSA based) show similar or superior properties than those of Nafion[®], the commercial membrane used as reference, *i.e.* conductivity values of 17-25 mScm⁻¹ (Nafion[®], 27.5 mScm⁻¹) and a methanol permeability <0.4 molL⁻¹ (Nafion[®], ~0.55 molL⁻¹). For the membranes obtained from the polystyrene sulfonic acid sodium salt in water, ionic conductivity values (30-35 mScm⁻¹) higher than those for Nafion[®] were obtained, as well as a lower methanol permeability (<0.3 molL⁻¹). In addition, the manufacture cost for the new membranes is much lower (up to ~99%) than the price of the commercial membrane. Such properties of the novel polymer electrolytes render them potential candidates for their use in PEM fuel cells, in substitution for commercial Nafion[®].

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se vislumbra una nueva era en la tecnología energética basada fundamentalmente en el uso de energías renovables, entre las que cabe destacar el uso de hidrógeno o combustibles ricos en éste. Actualmente la humanidad utiliza en gran medida los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural, etc.) como fuentes de energía a través de la generación de calor. Este calor se utiliza principalmente para producir vapor, con el cual se genera energía mecánica para hacer funcionar turbinas y generar electricidad. La esencia de este proceso es quemar combustible y usarlo como fuente de calor para conversiones energéticas, con el consecuente desperdicio de potencial energético, contaminación, emisión de gases de efecto invernadero y disminución de las reservas de combustibles fósiles.

En el futuro próximo, se establecen nuevas formas más eficientes de usar combustibles con alto contenido de hidrógeno, no para quemarlo mediante combustiones ordinarias de baja eficiencia, sino para alimentar celdas electroquímicas y producir energía eléctrica con alta eficiencia, sin etapas intermedias y sin necesidad de combustión directa con el oxígeno del aire. Estos procesos se llevan a cabo en los dispositivos denominados celdas de combustible.

Las celdas de combustible, hoy en día, han originado el desarrollo de investigación en varios campos, como son: electrocatalizadores, electrolitos, estructura y composición de electrodos, teorías de difusión de los combustibles a utilizar (gas o líquido) e ingeniería de celdas de combustible. De estos dispositivos, las que se consideran potencialmente más factibles para desarrollarse a gran escala son las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), así como las celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Hasta ahora, el electrocatalizador más utilizado para llevar a cabo dichas reacciones, es el platino y sus aleaciones, depositados sobre sistemas altamente dispersos, sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores presenta algunos problemas fundamentales, dados en función del tipo de combustible que se

suministre. En el caso de la PEMFC, el hidrógeno puro es el combustible ideal, sin embargo, la infraestructura para su producción, almacenamiento y purificación son hasta ahora problemas que no han sido resueltos. Por ello, se ha pensado en emplear hidrógeno proveniente de procesos de reformado de combustibles fósiles y otros compuestos orgánicos, por ejemplo, gas natural, alcoholes o hidrocarburos; sin embargo, se sabe que la actividad catalítica del platino se deteriora marcadamente en presencia de pequeñas cantidades de monóxido de carbono (CO), cantidades que coinciden con aquellas usualmente contenidas en el hidrógeno obtenido de dichos procesos. Una alternativa para solucionar este problema es la preparación de mezclas y aleaciones a base de platino con otros metales u óxidos metálicos, para así formar compuestos binarios o ternarios y emplearlos como catalizadores tolerantes a la contaminación por parte del monóxido de carbono; sin embargo, los materiales obtenidos no han resultado ser muy eficientes.^[1]

A partir de estudios basados en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores de metales de transición, como son: rutenio^[2], osmio^[3], rodio e iridio^[4], y de datos obtenidos a partir de pruebas electroquímicas de las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO), en presencia de monóxido de carbono y de metanol, respectivamente, se ha propuesto que ciertas combinaciones de estos metales, en forma de cúmulos carbonílicos, pueden conducir a la obtención de nuevos electrocatalizadores para estas reacciones, que presenten un alto grado de resistencia a los agentes contaminantes mencionados.

Por otra parte, la DMFC presenta otro problema denominado efecto "crossover", consistente en la caída de potencial y de corriente debido a que el metanol (CH₃OH) que actúa como combustible, atraviesa la membrana electrolítica polimérica del ánodo al cátodo, disminuyendo la eficiencia de la celda; este problema se ha tratado de resolver proponiendo dos alternativas, la primera, creando una membrana electrolítica polimérica impermeable a metanol y la segunda, desarrollando electrocatalizadores catódicos selectivos para la reducción de oxígeno.

Por su parte, las membranas electrolíticas poliméricas usadas actualmente de manera comercial, son costosas y su tiempo de vida útil es relativamente bajo, por ejemplo, el Nafion®. Además, estas membranas deben mantenerse hidratadas para permitir el libre tránsito de las cargas iónicas, lo cual, las hace imposible de trabajar por encima de 90 °C, para evitar su deshidratación; tienen una alta permeabilidad al metanol, lo que limita su aplicación en celdas de combustible de metanol directo. Estos problemas evidencian la necesidad de desarrollar membranas poliméricas alternativas que presenten mejores propiedades mecánicas, térmicas, de conductividad, permeabilidad al metanol y al mismo tiempo que conserven un costo-beneficio que las haga comercialmente disponibles.

En este trabajo, se presentan contribuciones en las dos áreas clave para el desarrollo y aplicación comercial de las celdas de combustible tipo PEM, es decir, la obtención de nuevos materiales electrocatalíticos, que sean eficientes y resistentes a la presencia de contaminantes, y de materiales electrolíticos con mejores propiedades que los utilizados actualmente de manera comercial.

Capítulo 1.- ANTECEDENTES

1.1.- Cambio climático y calentamiento global

Los científicos definen al cambio climático como "...todo cambio que ocurre en el clima a través del tiempo resultado de la variabilidad natural o de las actividades humanas." El calentamiento global por su parte, es la manifestación más evidente del cambio climático y se refiere al incremento promedio de las temperaturas terrestres y marinas globales.^[5] Es importante decir que a pesar de que el clima cambia naturalmente, los expertos señalan que existen claras evidencias de que el calentamiento del planeta registrado en los últimos 50 años puede ser atribuido a los efectos de las actividades humanas.

La vida actual en la Tierra depende, entre otros factores, de una delgada capa gaseosa: la atmósfera. Esta capa es una mezcla de gases en la que dominan principalmente el nitrógeno (78.1%) y el oxígeno (20.9%), así como pequeñas cantidades de argón (0.93%). El pequeñísimo porcentaje restante lo constituyen el vapor de agua, ozono, dióxido de carbono, hidrógeno, neón, helio y kriptón. Estos gases se encuentran dispersos en distintas cantidades, en las cinco capas que conforman la atmósfera. Entre las funciones más importantes de ésta, destaca su control como filtro de la radiación ultravioleta que llega a la superficie terrestre y como regulador de la temperatura, esto último por medio del llamado "efecto invernadero".

Existen diferentes gases que tienen impacto en la temperatura, son los llamados gases de efecto invernadero (GEI), que son principalmente el dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O), ozono (O₃) y el vapor de agua. Estos gases dejan pasar la luz solar, la cual alcanza la superficie terrestre y marina y se transforma en calor, es decir, en radiación infrarroja. Una parte de esa radiación se queda en los mares y los continentes y otra es reemitida nuevamente hacia la atmósfera. Es entonces cuando los gases de efecto invernadero detienen parte de esa radiación infrarroja, tal como se muestra en la Figura 1.1. Sin este fenómeno, la temperatura de la Tierra sería en promedio 33°C más fría, el agua del planeta

estaría congelada y muy probablemente la vida no se hubiese desarrollado o sería muy distinta de como la conocemos hoy día.^[6]

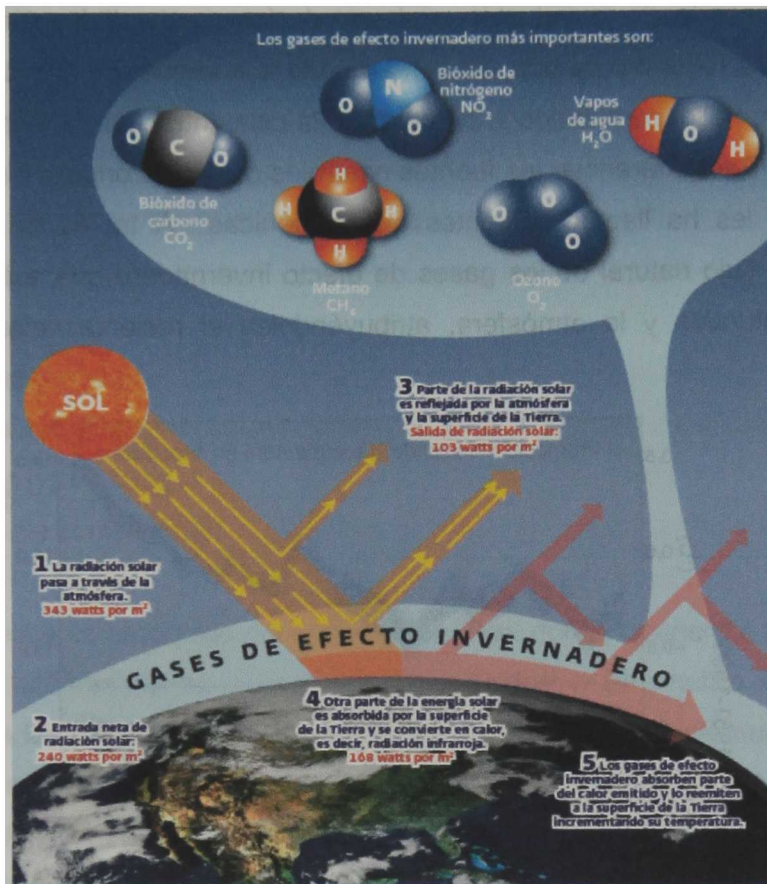


Figura 1.1- Descripción del fenómeno de efecto invernadero

El calentamiento del sistema climático es inequívoco, como evidencian ya los aumentos observados del promedio mundial de la temperatura del aire y océano, el deshielo generalizado de nieves y hielos y el aumento del promedio mundial del nivel del mar, Figura 1.2. ^[6] Dado que los gases de efecto invernadero son uno de los factores más importantes para controlar la temperatura de la atmósfera, es fácil entender por qué un incremento de su concentración puede alterar el flujo natural de energía. La teoría nos dice que a mayor cantidad de GEI, mayor será la cantidad de calor que se absorba y la superficie del planeta alcanzará una temperatura más

alta. Es decir, se reduce la eficiencia con la cual la Tierra reemite la energía recibida al espacio.

Desde la llegada de la industria y el uso de los combustibles fósiles, como el petróleo, gas natural o carbón, se han arrojado a la atmósfera grandes cantidades de GEI y con ello, contribuido a incrementar la concentración de estos gases en la atmósfera. Para diferenciar las fuentes naturales de las de origen humano, a estas últimas se les ha llamado "fuentes antropogénicas". A través de ellas, hemos alterado el flujo natural de los gases de efecto invernadero que existen entre las fuentes naturales y la atmósfera, atribuyéndoles el reciente calentamiento del planeta [5].

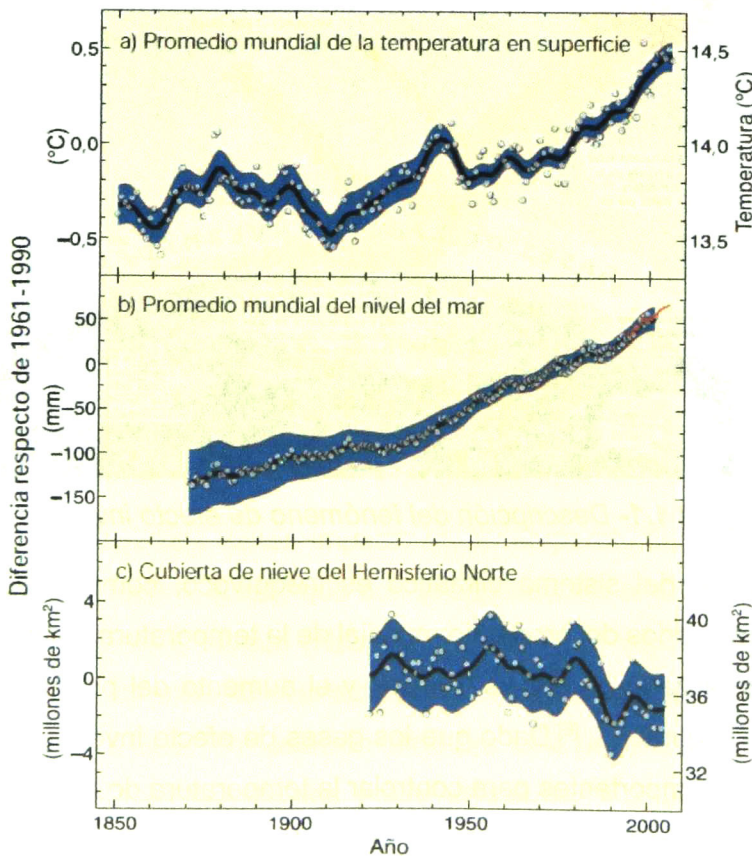


Figura 1.2.- Variación observada de: a) el promedio mundial de las temperaturas en superficie; b) el promedio mundial del nivel del mar a partir de datos mareométricos (azul) y satelitales (rojo); y c) la cubierta de nieve del Hemisferio Norte.

1.2.- Importancia de las energías alternas

Las fuentes alternas de energía son medios utilizados para generar energía eléctrica sin la necesidad de utilizar un combustible derivado del petróleo. Actualmente existen diferentes líneas de investigación enfocadas a la generación de energías alternas, teniendo en consideración la creación de tecnologías eficientes no contaminantes y económicamente viables para su comercialización.

Dentro de las diferentes fuentes alternas de energía tenemos:^[7]

- a) Energía eólica.
- b) Energía solar.
- c) Biomasa.
- d) Energía hidráulica.
- e) Energía geotérmica.
- f) Celdas de combustible.

La energía eólica es producida por medio del viento, donde la energía eléctrica es generada por turbinas que se mueven por dos métodos: *el de arrastre*, en donde el viento empuja las aspas, y *el de elevación*, en el que las aspas se mueven de un modo parecido a las alas de un avión a través de una corriente de aire. Las turbinas están acopladas a generadores eléctricos. Este tipo de fuente de energía depende de la velocidad del viento, su aplicación es en aparatos portátiles (celulares, computadoras, radios, etc.) y en vehículos no es muy factible.^[8]

La energía solar es obtenida directamente del sol. La radiación solar es aprovechada por medio de celdas fotovoltaicas. Los fotodiodos que contienen las celdas al recibir la radiación solar se excitan, provocando saltos electrónicos y una pequeña diferencia de potencial en sus extremos. Varios fotodiodos están conectados en serie para la obtención de voltajes mayores. La desventaja de las celdas fotovoltaicas es que dependen de la luz solar para estar generando energía, aunque también se utilizan baterías que son recargadas para almacenar energía y ser utilizadas durante la noche o día nublado.^[9]

La biomasa permite generar energía a partir de la transformación de la materia orgánica, esta energía se puede recuperar por combustión directa o transformando la materia en otros combustibles. Actualmente la biomasa es obtenida en los bosques mediante el aprovechamiento de los desechos de la corta y tala de árboles. Hay diferentes métodos para convertir la biomasa en energía, por ejemplo, los métodos termoquímicos se basan en la utilización del calor como fuente de transformación de la biomasa; los métodos biológicos se basan en la fermentación alcohólica y generación de metano (biogás) para después transformarlo en energía eléctrica.^[10]

La energía hidráulica se obtiene de la fuerza del agua que provoca el movimiento de ruedas hidráulicas o turbinas. La fuente hidroeléctrica es un recurso natural disponible en las zonas que presentan suficiente cantidad de agua, su desarrollo requiere construir presas, canales de derivación y la instalación de grandes turbinas y equipamiento para generar electricidad. Todo esto implica una inversión económica grande por lo que no resulta competitiva en regiones donde el carbón o el petróleo son baratos, aunque el costo ambiental y mantenimiento de una central termoeléctrica debido al combustible sea más caro que el de una hidroeléctrica.

La energía geotérmica permite el aprovechamiento del calor producido por la tierra para la generación de energía, por lo que es necesario encontrar yacimientos geotérmicos; estos son cámaras magmáticas con rocas a cientos de grados centígrados localizadas a varios kilómetros de profundidad. De ellas se extrae el fluido geotérmico que consiste en una combinación de vapor, agua y otros materiales. Este fluido pasa primero por un separador de donde sale el vapor, salmuera y líquidos de condensación y arrastre, el vapor continúa hacia las turbinas que con su rotación mueven un generador que produce energía eléctrica.^[11]

Existen diferentes tipos de celdas de combustible en función de la fuente de alimentación utilizada, aunque en general, las podemos describir como dispositivos electroquímicos que generan calor, energía y otros subproductos. Hablando de las

celdas que trabajan con hidrógeno, se han pensado como una gran opción para utilizarse desde sistemas de generación de energía eléctrica residencial y comercial, hasta aparatos portátiles y vehículos. Podemos decir que la principal desventaja de las fuentes alternas de energía, es que dependen de factores externos tales como: luz solar, velocidad del viento, cantidad de biomasa, flujo de agua, entre otros para generar energía eléctrica. Para el caso de las celdas de combustible que utilizan hidrógeno, éste se puede obtener a partir de la electrólisis del agua e inclusive hasta de la basura por diferentes procesos de transformación y puede dimensionarse a cualquier tamaño dependiendo del uso o la finalidad de la celda.

1.3.- Celdas de combustible

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico el cual convierte la energía de una reacción química en energía eléctrica (electricidad), generando como subproductos calor y vapor de agua. En ciertos tipos de celdas de combustible, los subproductos adicionales pueden ser dióxido de carbono y trazas del combustible utilizado.^[12] Una celda produce electricidad continuamente mientras el combustible y el oxidante sean suministrados.

1.3.1.- Antecedentes

En 1839, Sir William Grove desarrolló la primera celda de combustible. Ésta fue descubierta accidentalmente durante un experimento de electrólisis, cuando Grove conectó por equivocación dos electrodos de platino que estaban inmersos en ácido sulfúrico y colocados en tubos que contenían hidrógeno y oxígeno, observando un flujo de corriente y el consumo de estos gases; a este dispositivo lo llamó "Batería de gas", Figura 1.3. Para 1842, Grove conectó un número de baterías en serie para producir electricidad y utilizarla para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno, sin embargo, debido a problemas de corrosión en los electrodos y a la inestabilidad de los materiales, esta celda de combustible no tuvo mucha aplicación.^[13]

Trabajos significativos relacionados con las celdas de combustible, iniciaron a principios de 1930 por el ingeniero químico inglés Francis Bacon. Para 1950, Bacon produjo satisfactoriamente la primera celda de combustible, usando un electrolito alcalino (KOH) en vez de ácido sulfúrico diluido.

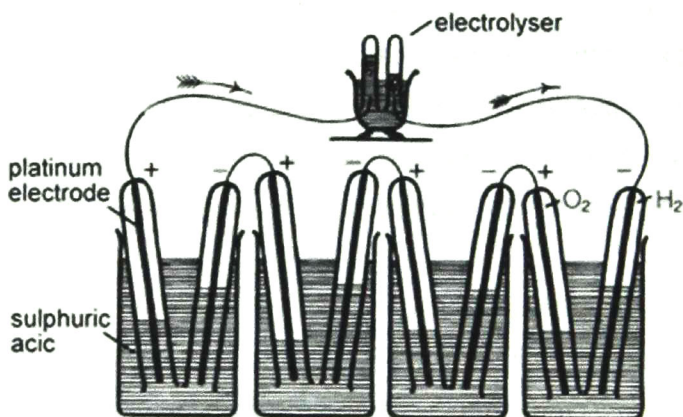


Figura 1.3.- Primera celda de combustible desarrollada por Sir William Grove, "Batería de gas"

Alrededor de 1960, se dio la primera aplicación práctica de las celdas de combustible en un programa espacial de los EE.UU. La primera celda de combustible de membrana polimérica se desarrolló por General Electric y fue usada en el Programa Gemini, después el Programa Espacial Apollo utilizó este tipo de celdas de combustible para generar electricidad como soporte de vida, orientación y comunicaciones.

En 1989, Perry Energy Systems presentó un submarino motorizado con celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEM). Años más tarde, Ballard Power Systems creó autobuses motorizados con celdas de combustible y Energy Partners presentó en el mismo año (1993), el primer coche de pasajeros dotado de celdas de combustible.

Las compañías automovilísticas apoyadas por el Departamento de Energía de EE.UU. continuaron en esa actividad y para finales del siglo XX casi todos los productores de coches habían fabricado y presentado un vehículo motorizado con

celdas de combustible. El número de patentes mundiales relacionadas con las celdas de combustible está sufriendo un rápido aumento, mostrando el interés continuo y la enorme implicación de la comunidad científica. [14]

1.3.2.- Tipos de celdas

Las celdas de combustible pueden ser diseñadas de distintas maneras (cámara simple, dual, etc.), incluir varias geometrías (serpentín, interdigital, radial, entre otras) y usar diferentes combustibles y electrolitos. La distinción principal de la clasificación de las celdas empieza con el tipo de electrolito usado, el transportador de carga y la temperatura de operación.[15] En la Figura 1.4, se muestra de manera gráfica los diferentes tipos de celdas de combustible, así como los combustibles, temperatura de operación y las eficiencias que presentan cada una de ellas.

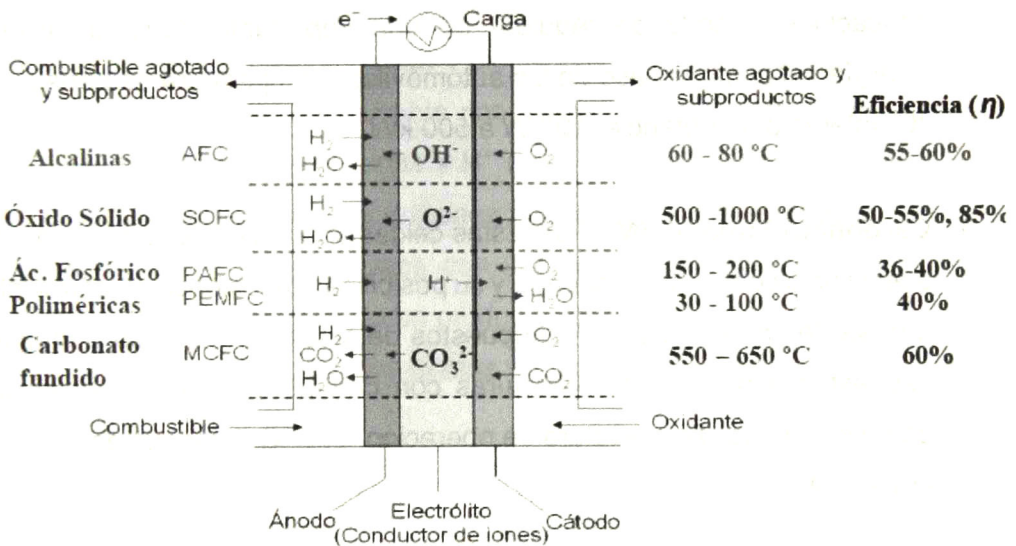


Figura 1.4.- Tipos de celdas de combustible; reacciones principales, temperatura de operación y eficiencias.

A continuación se presenta un resumen con las principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible utilizados en la actualidad:[15]

- 1) **Ácido Fosfórico (PAFC):** Este tipo, es tal vez la más desarrollada a nivel comercial y actualmente se encuentra en uso en diversas aplicaciones

estacionarias (clínicas, hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas eléctricas, etc.). Utilizan ácido fosfórico como electrolito y poseen eficiencias eléctricas mayores al 40% y cercanas al 85% en cogeneración. Estas celdas pueden incluso ser usadas en vehículos de grandes potencias como autobuses y locomotoras. Toleran una concentración de monóxido de carbono aproximadamente del 1.5%, lo cual incrementa la diversidad de combustibles que pueden utilizar. Temperatura de trabajo: 150-200 °C. Intervalo de potencia: 100 kW a 10 MW.

- 2) **Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC):** Son celdas con una alta densidad de potencia, trabajan con un electrolito de polímero sólido en forma de membrana permeable y utilizan hidrógeno de alta pureza como combustible. Trabajan a bajas temperaturas y son especialmente aptas para aplicaciones donde se requiere de una importante demanda inicial de energía, tal como el caso de los automóviles. Temperatura de trabajo: 60-80 °C. Intervalo de potencia: 100 W a 500 kW.

- 3) **Carbonato Fundido (MCFC):** Estas celdas son muy promisorias en cuanto a eficiencia combustible-energía y su posibilidad para consumir combustibles a base de carbón. Utilizan compuestos de sales (como sodio o magnesio) expuestos a altas de temperaturas con carbonatos (CO_3) que funcionan como electrolito. Temperatura de operación: 600 °C. Intervalo de potencia: 5 kW a 2 MW.

- 4) **Óxido Sólido (SOFC):** Es una tecnología prometedora que podría ser utilizada en aplicaciones de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala. Las celdas de óxido sólido usan un compuesto hecho a base de cerámica de metal (calcio o circonio) y óxidos como electrolito, lo cual permite altas temperaturas de funcionamiento. Su eficiencia de generación de potencia eléctrica puede alcanzar un 60 %. Temperatura de trabajo: 500-1000 °C. Intervalo de potencia: 10 kW a 100 kW.

5) **Alcalinas (AFC):** Inicialmente utilizadas por la NASA en la misión Apolo, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70 %. Las celdas alcalinas funcionan con hidrógeno comprimido y oxígeno, utilizando una solución de hidróxido de potasio y agua como electrolito. En general, es una tecnología considerada demasiado costosa para aplicaciones comerciales, aunque actualmente varias compañías están reduciendo sus costos y mejorando la flexibilidad en su operación. Temperatura de trabajo: 60-80 °C. Intervalo de potencia: 300 W a 5 kW.

1.4.- Celda de combustible tipo PEM

1.4.1.- Funcionamiento

Una celda de combustible, Figura 1.5, se compone esencialmente de dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito interpuesto (un polímero especial o cualquier material que permita el paso de iones y bloquee a los electrones generados). A la celda se le suministra un combustible rico en hidrógeno por la parte del ánodo, donde el hidrógeno libera electrones y H^+ (protones). Los electrones salen por el circuito externo mientras que los protones difunden a través del electrolito. En el cátodo, se combinan los electrones con los iones hidrógeno y con el oxígeno suministrado, para formar agua como producto. La reacción requiere ser acelerada mediante un catalizador, de los que el más utilizado es el platino^[16].

Las celdas de combustible y las baterías se asemejan por ser ambos dispositivos electroquímicos, pero a diferencia de éstas últimas, las celdas de combustible no almacenan energía eléctrica, sino que la generan mediante un proceso electroquímico a partir de hidrógeno o combustibles ricos en este elemento y oxígeno, mientras que en las pilas reaccionan los materiales almacenados en los electrodos.

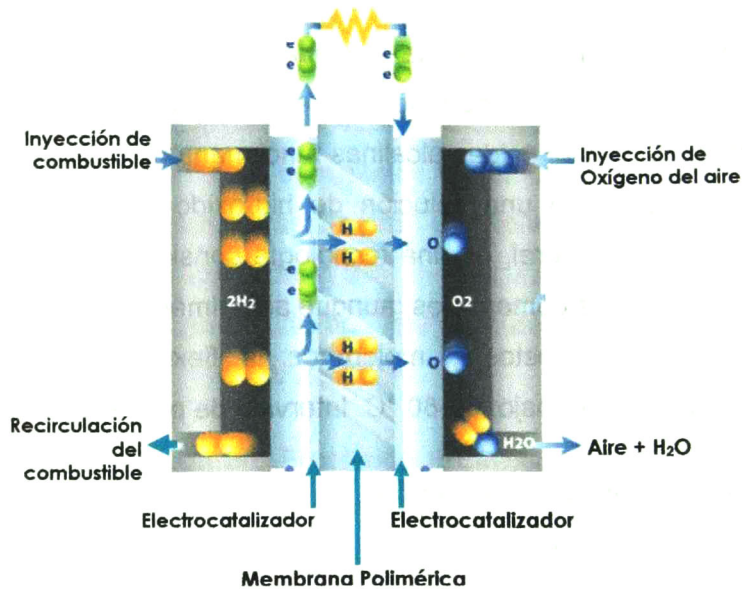


Figura 1.5.- Diagrama de una celda de combustible tipo PEM.

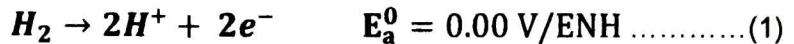
En principio, las celdas de combustible son tan cómodas de utilizar como las pilas o baterías, realizando una conversión silenciosa y limpia de la energía química de una sustancia en energía eléctrica. Sin embargo, su verdadera ventaja reside en la asombrosa capacidad que tienen de liberar energía eléctrica del átomo de hidrógeno.

Las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH), oxidación de metanol (ROM) y reducción de oxígeno (RRO), son reacciones electroquímicas de gran importancia científica, ya que se trata de reacciones electrocatalíticas modelo, primordiales para la generación de energía eléctrica en una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC). Dichas reacciones tienen que ser promovidas empleando electrocatalizadores debido a su lenta cinética química. Por otro lado, *la membrana de intercambio de protones* es un electrolito polimérico sólido, generalmente un ácido poli[perfluorosulfónico], Nafion[®], el cual permite el transporte de protones dentro de la celda de combustible. [16,17]

1.4.2.- Reacciones básicas

En la superficie de los dos electrodos se llevan a cabo dos reacciones electroquímicas de gran importancia dentro de las celdas de combustible. En el compartimiento anódico sobre el cual se inyecta hidrógeno puro o compuestos ricos en este elemento, la ROH, y en el catódico donde se suministra oxígeno o aire, la RRO. Las dos reacciones se muestran a continuación [13,16]:

Reacción en el ánodo.



Reacción en el cátodo.



Dando como reacción global de la celda de combustible:



Una descripción más detallada de las reacciones electroquímicas en cada uno de los electrodos se describe en secciones posteriores

1.4.3.- Componentes principales

1.4.3.1.- Membranas

La función de la membrana electrolítica o membrana de intercambio protónico, es la de transportar los iones H⁺ y separar el combustible del compartimiento donde se alimenta el gas oxidante (O₂ o aire). Estas membranas tienen un espesor entre 50 y 175 μm. Como su estructura molecular es a base de teflón, presentan una gran estabilidad química en medios reductores y oxidantes.

La funcionalidad de la membrana dentro de la celda de combustible, consiste en permitir el paso de los protones generados en el compartimiento anódico por la reacción de oxidación del combustible, para su posterior combinación con el oxígeno del compartimiento catódico; debido a lo anterior y de acuerdo con las

condiciones de operación de la celda, es necesario que las membranas que funcionan como intercambiadoras de protones presenten las siguientes características básicas: [18,19]

- ❖ Buena estabilidad química, mecánica y electroquímica a las condiciones de operación de la celda.
- ❖ Propiedades químicas de los componentes compatibles con los requerimientos de la celda de combustible.
- ❖ Extremadamente baja permeabilidad de las especies reactivas para maximizar la eficiencia coulombica.
- ❖ Alta conductividad de protones para soportar altas corrientes con pérdidas resistivas mínimas y cero conductividades electrónicas.
- ❖ Costos de producción compatibles con los costos de aplicación.

1.4.3.1.1.- Nafion®

El polímero más utilizado en el desarrollo de las celdas de combustible de membrana polimérica es el Nafion®, Figura 1.6, que fue sintetizado en 1996 por la compañía DuPont. Esta membrana está constituida por una matriz de politetrafluoroetileno, a la que le han añadido durante su proceso de síntesis grupos funcionales ácidos ($-\text{SO}_3\text{H}$). Este tipo de polímeros combinan la alta hidrofobicidad del esqueleto perfluorado ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) con la alta hidrofiliidad de los grupos ácidos sulfónicos.

Dentro de las propiedades de las membranas que más influyen en el adecuado funcionamiento de las celdas de combustible está la conductividad de protones que se encuentra determinada por el nivel de hidratación de los grupos sulfónicos. En presencia de agua, los grupos sulfónicos de la membrana pueden disociarse y los protones adquieren movilidad gracias a su esfera de hidratación a través de la estructura hidrofóbica, proporcionando a la membrana de la capacidad de transferir los protones [20,21].

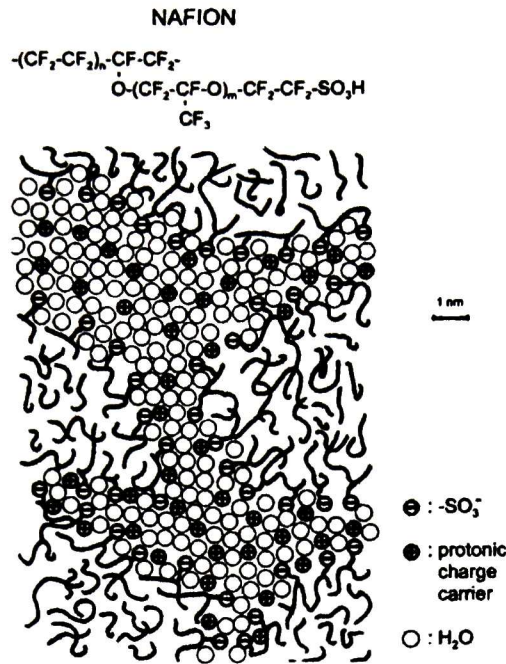


Figura 1.6.- Representación estructural de la membrana de Nafion®.

El problema que generalmente se presenta en las membranas intercambiadoras de protones más utilizadas, es un fenómeno denominado “*Efecto Crossover*”, el cual consiste en el cruce de moléculas del combustible del ánodo hacia el cátodo, debido a la permeación del mismo a través de la membrana. En el caso específico de las celdas de combustible que utilizan metanol, este fenómeno se presenta debido a la permeabilidad de este compuesto en las membranas perfluorosulfonadas que se utilizan comercialmente, como es el caso del Nafion®, Flemion®, Aciplex® y Dow®

Debido a este efecto, se presentan varias desventajas durante la operación de la celda, por ejemplo, la presencia de zonas muy resistivas, lo que provoca que haya una caída del potencial y por lo tanto la eficiencia de la celda se vea disminuida, generando así una baja corriente de salida. En relación a lo anterior, se están desarrollando nuevas membranas que minimicen el fenómeno de “*crossover*” para garantizar una buena funcionalidad y mayor eficiencia de la celda como fuente alterna de energía [18,19].

1.4.3.1.2.- Nuevas membranas

Las nuevas membranas deben ser selectivas a la conducción de protones en presencia de mezclas protón-agua-metanol; por lo tanto, se sugiere que la impermeabilidad al metanol sea proporcionada por un balance apropiado de estructuras conformacionales con propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas; este balance requerido se puede lograr con la combinación de dos tipos diferentes de polímeros, cada uno conteniendo una cadena hidrofóbica soporte y cadenas laterales hidrofílicas en diferentes relaciones [22].

Entre las nuevas membranas poliméricas electrolíticas que se están desarrollando, se encuentran los siguientes tipos:

a) Membranas ionoméricas perfluoradas

Los polímeros perfluorados debido al pequeño tamaño y alta electronegatividad del átomo de flúor, tiene enlaces fuertes C-F y una baja polarizabilidad. Gracias a su termoestabilidad, baja reactividad química y acidez del grupo sulfónico, estos polímeros han sido utilizados en diferentes procesos, uno de los cuales es en celdas de combustible tipo PEM. [24]

Estas membranas están conformadas principalmente de estructuras fluorocarbonadas y del ácido perfluorosulfónico. Además del Nafion[®], existen en el mercado otros fabricantes tales como:[18,23]

- ❖ Flemion[®] (Asahi Glass, JP).
- ❖ Membrana XUS13204[®] (Dow chemical, USA).
- ❖ Aciplex[®] (Asahi Chemical, JP).
- ❖ Neosepta-F[®] (Tokuyama)
- ❖ Gore-Select[®] (W.L. Gore and Associates)

Comparadas con el Nafion[®], las membranas de Dow y de Asahi presentan cadenas más cortas y con mayor presencia de grupos sulfónicos por grupo de fluorocarbono (CF₂).

En general, este tipo de membranas incluido el Nafion[®], tienen el problema de no funcionar adecuadamente a temperaturas mayores a 90°C, debido a que disminuye significativamente la conductividad conforme aumenta la deshidratación. En la Tabla 1.1 se describen las propiedades de estas membranas comerciales [18].

Tabla 1.1.- Propiedades de las membranas perfluorocarbonadas, tales como Nafion[®], Flemion[®], Aciplex[®] y Dow[®].

| Propiedad | Valor |
|------------------------------------|--|
| Rango equivalentes-peso | 800 - 1500 |
| Conductividad (Scm ⁻¹) | 0.20 – 0.05 |
| Conductancia (Scm ⁻²) | 2 - 20 |
| Tiempo de vida | >50,000 horas para Nafion [®] , Flemion [®] y Aciplex [®] ; >10,000 horas para Dow [®] |
| Espesor (µm) | 250 - 50 |

b) Membranas parcialmente perfluoradas

Constituidas preferentemente por copolímeros sulfonados a base de monómeros de α , β , β -trifluoroestireno y unidades monoméricas a base de etileno.

c) Membranas no perfluoradas hidrocarbonadas

Este tipo de materiales pueden ser polímeros alifáticos o aromáticos que forman la columna vertebral de la membrana, los cuales pueden estar dopados con algún grupo polar que confiere conductividad a las mismas. Estos se han organizado en tres grupos mayoritarios (membranas compuestas de tipo orgánica-inorgánica, ácido-base con modificación directa de la estructura del polímero y ácido-base con polimerización directa de unidades monoméricas) [23,24].

Las membranas hidrocarbonadas presentan mejores ventajas sobre las perfluoradas; son más económicas comercialmente, su estructura permite la

introducción de grupos polares, los cuales pueden tener una mayor absorción de agua sobre un amplio intervalo de temperaturas, son fácilmente reciclados por métodos convencionales, entre otras ventajas. En la Figura 1.7 se muestran algunos ejemplos de las estructuras químicas de este tipo de membranas.

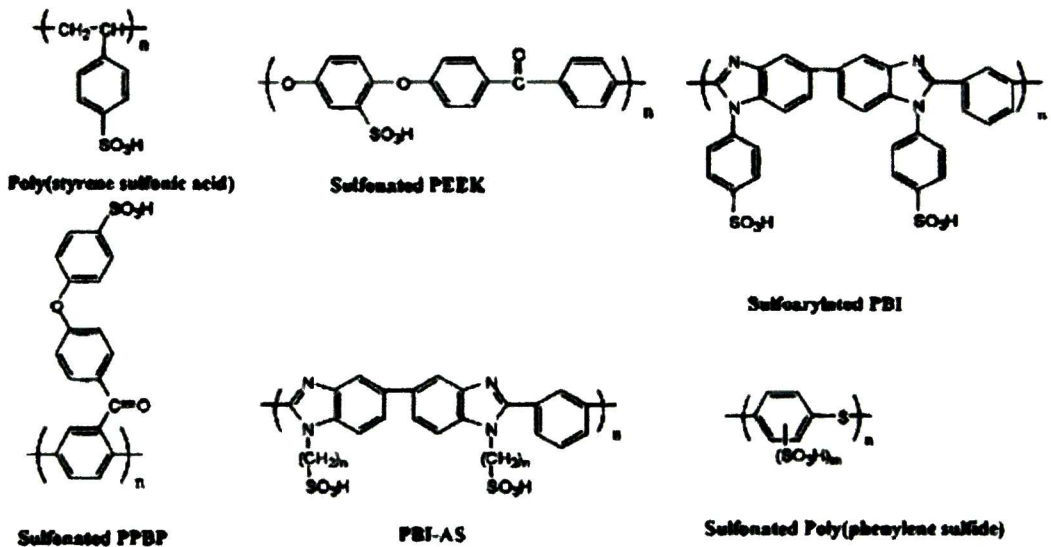


Figura 1.7.- Estructura química de membranas poliméricas electrolíticas basadas en polímeros hidrocarbonados. [24]

Como consecuencia de la morfología, estructura química, preparación de las membranas, grado de sulfonación y tipo de cargas dispersas en la matriz polimérica, se observan diferentes fenómenos tales como: la permselectividad a cationes o aniones, generación de fuerzas electromotrices cuando separan disoluciones de la misma naturaleza pero diferente concentración, conductividad iónica, difusión de electrolito, fenómenos osmóticos y electro-osmóticos que implican transporte de agua, entre otros.

1.4.3.2.- Electrodos

La búsqueda de materiales con alta actividad electrocatalítica es un desafío para la comunidad investigadora en celdas de combustible. El electrocatalizador más utilizado para lograr la reducción de oxígeno a agua y la oxidación de hidrógeno a iones hidronio en las celdas de combustible, es el platino nanoestructurado soportado sobre carbón [25,26, 27]. Sin embargo, este tipo de electrocatalizador tiene

la desventaja de un alto costo y pérdida gradual de actividad catalítica cuando la superficie de las partículas de platino disminuye, debido a procesos de incrustación, disolución, desprendimiento físico y/o absorción de impurezas.

1.4.3.2.1.- Materiales

Las investigaciones para encontrar nuevos electrocatalizadores que permitan llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno y la reacción de oxidación de hidrógeno, han enfocado su atención en el platino y/o materiales a base del mismo (aleaciones, óxidos, organometálicos, entre otros), así como el uso de otros elementos de transición. Estas investigaciones también se han orientado hacia la comprensión de los fundamentos del comportamiento interfacial electrodo-electrolito con el fin de optimizar las propiedades catalíticas de los nuevos materiales.^[28]

Dentro del desarrollo de los nuevos electrocatalizadores, se ha prestado mayor atención a complejos de metales de transición; compuestos tipo cúmulo ^[29,30,31], por ejemplo, a base de Rutenio, Rodio, Iridio, y Osmio. Una de las líneas de investigación en este tema establece que los cúmulos metálicos moleculares pueden ser modelos razonables de superficies metálicas en los procesos de quimisorción y catálisis. Esto se considera debido a que los cúmulos metálicos por definición, son agregados moleculares en donde existen enlaces metal-metal, generalmente rodeados de ligantes. Estos cúmulos moleculares presentan un número de átomos metálicos enlazados entre sí, simulando un núcleo metálico con características similares a las del metal ^[32].

1.4.3.3.- Capa difusora de gases

Son materiales de estructura porosa, cuya función principal es difundir los gases que se alimentan a la celda desde los canales de las placas bipolares a los catalizadores depositados que se encuentran sobre la membrana. Principalmente se construyen a partir de papel de carbón poroso o tela de carbón, con un espesor que varía en el intervalo de 100-300 μm , tal como se muestra en la Figura 1.8.

Las propiedades más importantes que se requieren de los materiales usados como difusores de gases son las siguientes [12,13]:

- Ser suficientemente porosas para permitir el flujo de ambos reactivos y el agua.
- Eléctricamente y térmicamente conductoras.
- Debido a que la capa catalítica está conformada por partículas pequeñas de un material, los poros de los difusores que dan hacia las capas catalíticas no pueden ser excesivamente grandes.



Figura 1.8.- Tela de carbón utilizada para la distribución de gases dentro de la celda de combustible

1.4.3.4.- Platos bipolares

La función de los platos bipolares es esencial para configuraciones tipo “multicelda” o “stack”, tal como se ilustra en la Figura 1.9, y consiste en mantener la estructura mecánica de la celda de combustible, separar y distribuir adecuadamente los gases en el interior de cada una de las monoceldas, además de conducir la corriente eléctrica entre ellas.

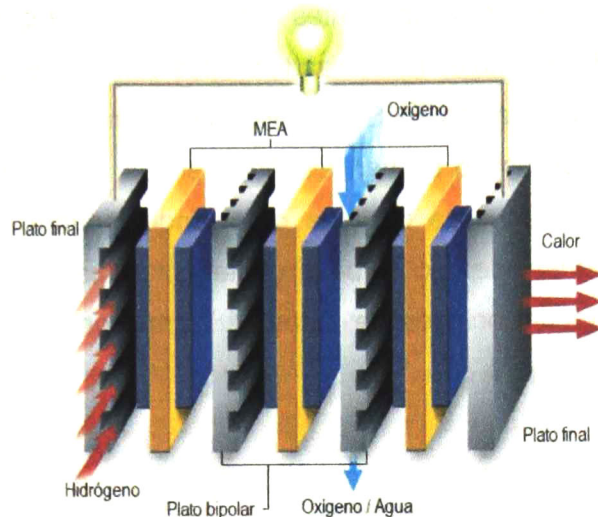


Figura 1.9.- Configuración de una celda de combustible tipo stack o multicelda.

Para una configuración tipo "monocelda", como se observa en la Figura 1.5, no son necesarios los platos bipolares. Los dos platos utilizados en cada lado de la MEA son considerados como "mitades" de un plato bipolar (platos finales), esto es, la geometría de distribución de los gases o líneas de flujo sólo se maquinan en un lado del plato [13].

Los platos bipolares deben poseer las siguientes características [33,34]:

- ✓ Alta conductividad eléctrica ($>100 \text{ Scm}^{-1}$).
- ✓ Alta conductividad térmica ($> 20 \text{ Wcm}^{-1}$).
- ✓ Alta resistencia a la corrosión (0.1 V y purga de $\text{H}_2 < 16 \text{ mAcm}^{-2}$).
- ✓ Alta resistencia a la corrosión (0.6 V y purga de aire $< 16 \text{ mAcm}^{-2}$).
- ✓ Baja permeabilidad del hidrógeno ($< 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).
- ✓ Estabilidad mecánica a esfuerzos de compresión ($< 200 \text{ Nm}^{-2}$).
- ✓ Bajo peso y volumen.
- ✓ Bajo costo del material para procesamiento de producción en masa, de fácil manejo para el maquinado de las líneas de flujo.
- ✓ Materiales que se puedan reciclar.

Actualmente es uno de los componentes más costosos, ya que habitualmente se construye de grafito o metales mecanizados, tales como: acero inoxidable, titanio, níquel y depósitos sobre estos [33]. Su diseño debe permitir la adecuada distribución de los gases, por tal motivo se han diseñado platos con diferentes geometrías, ofreciendo cada una de ellas distintas propiedades; dentro de las geometrías desarrolladas se tienen: de tipo serpentín, interdigital, paralelos, espiral, tipo pin, combinaciones o modificaciones de éstas [34,35], tal como se ejemplifica en las Figuras 1.10. y 1.11

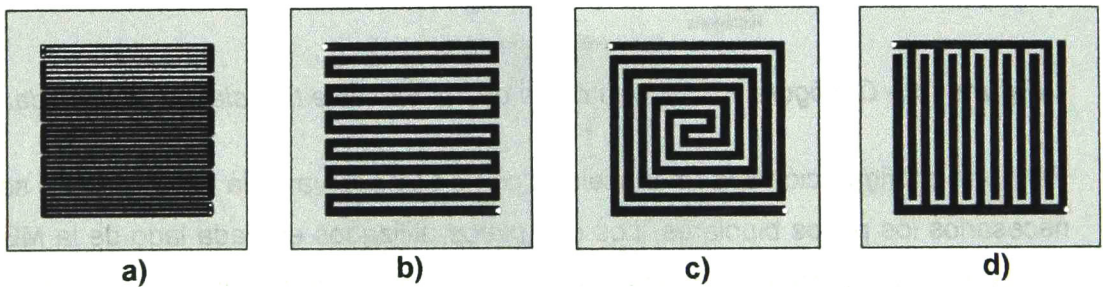


Figura 1.10.- Diseño de geometrías de platos bipolares; a y b) tipo serpentín, c) espiral, d) interdigital.

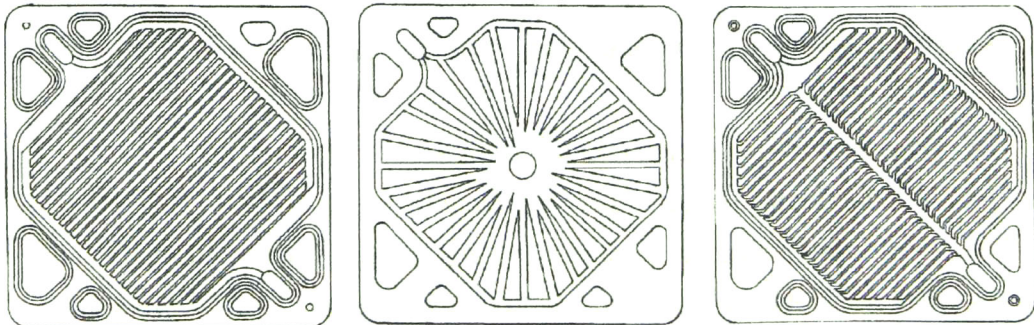


Figura 1.11.- Variación en la configuración de la geometría de platos bipolares tipo paralelo.

1.4.4.- Reacciones electroquímicas

Estas reacciones son de gran importancia para la generación de la energía eléctrica dentro de las celdas de combustible: reacción de oxidación de hidrógeno y reacción de reducción de oxígeno; por ello es conveniente analizar las características

primordiales de cada una de éstas, ya que se necesita de un catalizador para que se lleven a cabo debido a su lenta cinética química. Por ahora, el material catalítico más utilizado para llevar a cabo estas reacciones es el platino.

Por otro lado, el gran impacto que tuvieron las celdas de combustible tipo H_2/O_2 y la importancia que adquirió su desarrollo, fueron los factores que hicieron que la reacción de oxidación de hidrógeno se empezara a analizar en mayor detalle. Sin embargo, la mayoría de los trabajos se han focalizado en el estudio de la reacción catódica de reducción de oxígeno, debido a que su cinética lenta produce elevados sobrepotenciales y mayor pérdida de eficiencia.

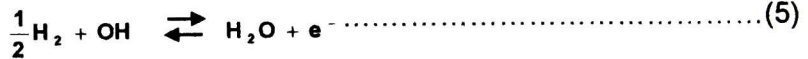
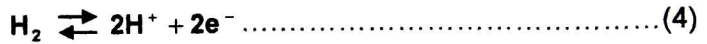
1.4.4.1.- Reacción de oxidación de hidrógeno

La ROH es una reacción muy importante que ocurre en algunos tipos de sensores electroquímicos y en celdas de combustible tipo PEM ^[13]. Esta reacción se ha estudiado más en medio ácido que en medio alcalino, utilizando como catalizador partículas de platino soportado sobre carbón nanoparticulado ^[36,37,38].

Algunos grupos de investigación estudian la ROH utilizando la celda de combustible, es decir, desarrollando ensambles membrana-electrodo (MEA) para determinar los parámetros cinéticos de la reacción en estudio a partir de los datos experimentales; esto ocasiona que se tengan que considerar parámetros geométricos y propiedades de los materiales del sistema, lo que implicaría modelos complejos para obtener buenos resultados ^[69]. Por lo tanto, para conocer la actividad electrocatalítica de materiales que lleven a cabo esta reacción, se deben realizar estos estudios donde las condiciones de operación puedan ser controladas, es decir, en condiciones experimentales más sencillas y mejor definidas, por ejemplo, utilizando soluciones electrolíticas líquidas, un diseño de celda que minimice caídas óhmicas, condiciones de difusión controlada, entre otras.

1.4.4.1.1.- Mecanismos de reacción

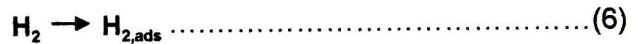
Las reacciones generales de la oxidación anódica de hidrógeno en medios ácidos y alcalinos pueden expresarse mediante las ecuaciones 4 y 5, respectivamente [13].



Donde la ROH puede ocurrir en tres etapas secuenciales: [13,36,37,38]

a) Etapa de adsorción

La molécula de hidrógeno difunde desde el electrolito hacia el electrodo, posteriormente se adsorbe en la superficie del mismo (ecuación 6).



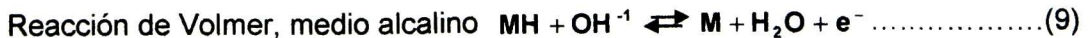
b) Etapa de hidratación/ionización

El hidrógeno adsorbido forma átomos de hidrógenos adsorbidos a través de los siguientes mecanismos (ecuación 7):

Mecanismo Tafel –Volmer



Seguida por la descarga de átomos de hidrógeno adsorbidos, según el medio de reacción, ecuaciones 8 y 9:



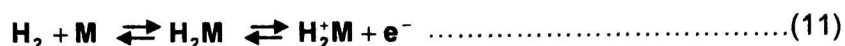
Mecanismo Heyrovsky - Volmer

Se tiene la adsorción electroquímica del hidrógeno en la superficie del electrodo, ecuación 10.



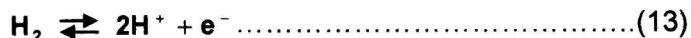
Seguida por la descarga de átomos de hidrógeno adsorbidos, según el medio de reacción, ecuación 8 y 9.

Otro mecanismo donde se consideró la adsorción no disociativa del hidrógeno para formar un ion intermedio de la molécula de hidrógeno, fue propuesto por Horiuti, como el paso determinante de la velocidad para algunos sustratos. Este mecanismo está conformado por las reacciones 11 y 12 [38]:



Hay un número de posibles variaciones de los pasos en el mecanismo de Horiuti, todos ellos tienen la misma característica: que la molécula de la etapa de adsorción de hidrógeno no está acompañada de la disociación de mismo y requiere sólo un sitio aislado para la reacción.

Si se considera que las velocidades de reacción son muy cercanas una de otra, se plantea otro mecanismo menos probable, mediante una descarga directa, la cual es clasificada como irreversible si las constantes de velocidad son de valores pequeños o reversibles si son de valores altos, ecuación 13.



Para la reacción de oxidación de hidrógeno sobre un electrodo de platino, el mecanismo dominante es el establecido por las reacciones de **Tafel/Volmer**, con la reacción de Tafel como el paso determinante de la velocidad de reacción en medio ácido y alcalino [37,38].

Se puede notar que los mecanismos propuestos requieren la formación y disociación de un enlace metal-hidrógeno (M-H); en consecuencia, la energía de enlace entre el metal y los átomos de hidrógeno adsorbidos, desempeña un papel muy importante y determina la capacidad catalítica de los materiales para efectuar

la reacción de oxidación de hidrógeno. Por esta razón, es que las superficies catalíticas de los materiales deben permitir una libre interacción entre el hidrógeno y el sitio metálico para que esta etapa pueda efectuarse de manera adecuada.

Por otra parte, la cinética intrínseca de esta reacción, denominada densidad de corriente de intercambio (i_0), la cual es definida como la velocidad a la que ocurre la reacción en el potencial de equilibrio (corriente cero), es un parámetro que nos permite definir la potencialidad de un material para ser considerado como un electrocatalizador eficiente para llevar a cabo la ROH. El valor de i_0 para la oxidación de hidrógeno varía de cinco a seis órdenes de magnitud dependiendo del material del electrocatalizador en el cual se lleve a cabo.

1.4.4.1.2.- ROH en presencia de CO

La adsorción del monóxido de carbono sobre metales es un proceso que se estudia desde hace mucho tiempo, en procesos de catálisis heterogénea el CO presente inhibe sitios activos del material con la consecuente disminución de la actividad catalítica. Cuando el hidrógeno contiene trazas de monóxido de carbono (H_2/CO), la cinética de la ROH se ve afectada debido al envenenamiento de la superficie del platino por CO y en consecuencia disminuye la actividad catalítica de este metal [39, 40].

Este envenenamiento se debe a la alta afinidad química del platino por la molécula de CO, lo cual puede ser descrito por un esquema que comprende la teoría del orbital molecular convencional: el enlace M_T-CO (Metal de transición-Monóxido de carbono) es resultado de la donación sigma (σ) del átomo de carbono al metal, además de una retrodonación de los orbitales metálicos d a los orbitales π^* del ligante CO. La retrodonación resulta ser muy eficiente, de modo que la polaridad del CO coordinado al metal es muy pequeña y la basicidad del oxígeno es muy débil. El aumento en la basicidad resulta a partir del paso de un enlace doble terminal a un enlace triple, como cuando aumenta la naturaleza cetónica entre el carbono y el oxígeno. Esto se entiende como una consecuencia del aumento de la retrodonación

del metal dentro de los orbitales π^* del ligante [41]. Por esta razón, la superficie del platino queda cubierta por monóxido de carbono, impidiendo la interacción de estos sitios con el hidrógeno, que aun cuando posee orbitales σ , no puede competir con la interacción del carbono; este proceso evita que se lleve a cabo la adsorción de hidrógeno y en consecuencia la reacción de oxidación de esta especie.

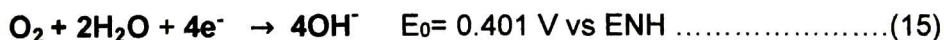
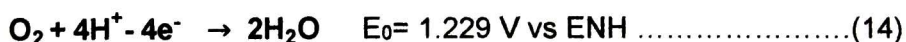
1.4.4.2.- Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno, es una reacción electroquímica considerada como una de las más importantes, ya que se lleva a cabo en muchos dispositivos, tales como baterías secundarias y en celdas de combustible, entre otras. Esta reacción es extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electrónicas, además su mecanismo de reacción es muy complejo y controversial.

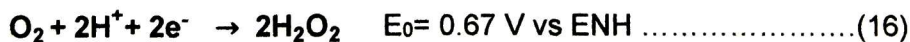
1.4.4.2.1.- Mecanismos de reacción

Esta reacción ha sido estudiada sobre varios sustratos como carbón, macrociclos metálicos, óxidos metálicos, metales de transición, entre otros materiales. La reducción de oxígeno (RRO) es una reacción multielectrónica cuyos mecanismos implican varios procesos fundamentales. En disolución acuosa, la RRO puede llevarse mediante dos mecanismos diferentes: una reducción directa de cuatro electrones y una vía indirecta en el que interviene el peróxido de hidrógeno como intermediario de la reacción [42].

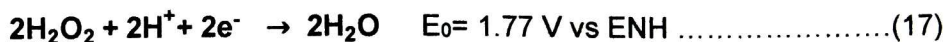
La reacción directa de cuatro electrones en medio ácido y alcalino, está representada por la ecuación 14 y 15 respectivamente.



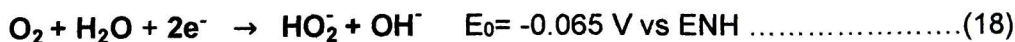
Ahora, en medio ácido con la formación de peróxido de hidrógeno, se tiene la ecuación 16.



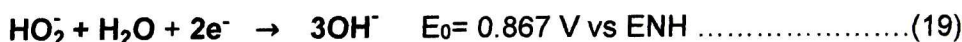
El peróxido generado puede sufrir posterior reducción a agua, ecuación 17.



Para medio básico, la reacción de formación de peróxido se muestra en la ecuación 18.



Y la reacción posterior de la reducción del peróxido se presenta en la ecuación 19.



La estabilidad del enlace oxígeno-oxígeno es considerable, ya que la energía de disociación es 494 kJ/mol. Esta estabilidad es la causa principal de que la reducción directa de 4 electrones sólo tenga lugar sobre unos pocos metales. La energía de la disociación del peróxido es de 146kJ/mol, lo que explicaría su fácil reducción sobre muchas superficies [43].

Una característica importante de la RRO, es la fuerte interacción de la molécula de oxígeno con la superficie del electrocatalizador, sin embargo, no se dispone de información fiable sobre los sitios y configuración de la molécula adsorbida sobre la superficie de los electrodos. Yeager consideró tres modelos posibles para el oxígeno adsorbido sobre superficies metálicas: [43,44]

- a) **Modelo de Griffiths.** Se basa, por una parte en la interacción de los orbitales p de la molécula de oxígeno con los niveles vacíos dz^2 del metal de transición y por otra, en la interacción de los niveles d_{xy} y d_{yz} del metal de transición parcialmente llenos con el orbital antienlazante p^* de la molécula de oxígeno. Estas interacciones contribuyen a incrementar la longitud del enlace O–O y, por lo tanto, a disminuir la energía de enlace.

- b) **Modelo de Pauling.** Implica una interacción de los orbitales sp de la molécula de oxígeno con los niveles dz^2 del metal de transición; con esto se

impone un carácter bipolar a la especie adsorbida y en su condición energética influyen en grado notable los ligantes que se encuentran en la disolución, los que, en ciertas condiciones, pueden favorecer la acumulación de oxígeno en la superficie del electrocatalizador.

- c) **Modelo de puente.** Se logra directamente una apertura de la doble ligadura de la molécula de oxígeno. La formación de la estructura puente depende del espaciado entre los átomos del metal en la red superficial. En este caso, la interacción se produce entre los orbitales sp de cada átomo de oxígeno con los orbitales d_{xz} y d_{yz} , parcialmente ocupados, del metal de transición.

Los tres modelos que explican la posible absorción de la molécula de oxígeno se representan en la Figura 1.12.

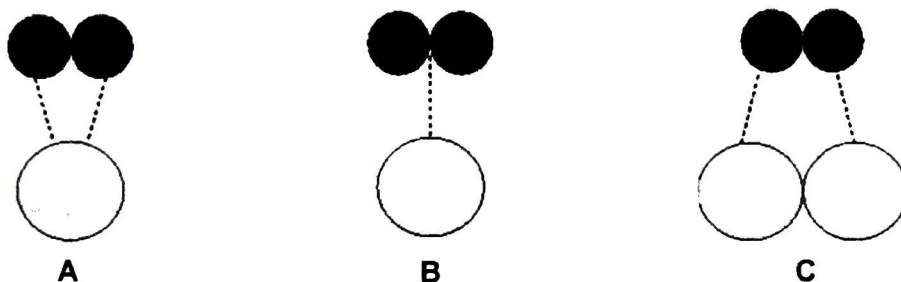


Figura 1.12.- Esquema de los diferentes modelos de interacción de la molécula de oxígeno adsorbida sobre la superficie de los electrodos. A) Griffiths, B) Pauling y C) Puente.

El mecanismo global de la RRO es un mecanismo complejo, debido a que se tienen contempladas las especies fuerte y débilmente adsorbidas y en disolución. En la Figura 1.13 se muestra el esquema de reacción global, que no es más que una generalización de todos los mecanismos propuestos hasta el momento y que consiste en dos rutas principales dando lugar a los productos de reacción antes mencionados (peróxido de hidrógeno y agua) ^[45].

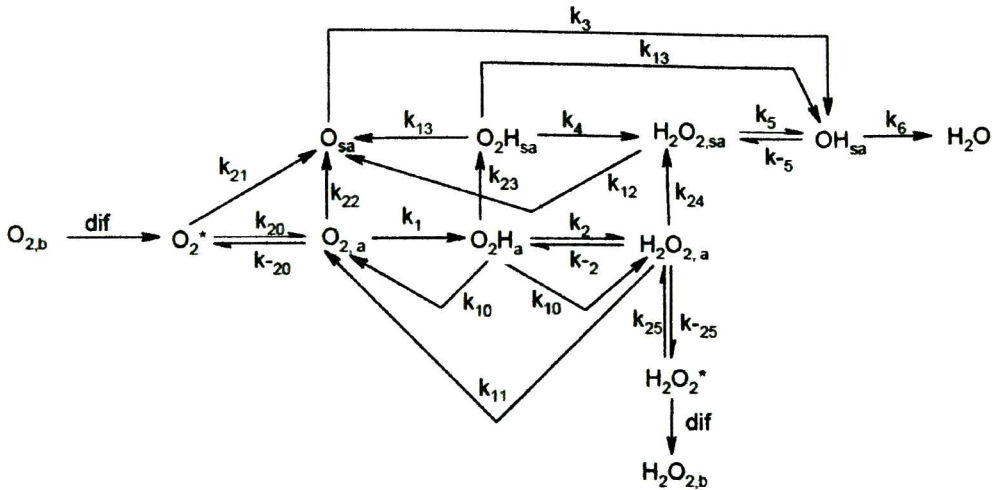


Figura 1.13.- Esquema general de la RRO en medio ácido, incluyendo todas las etapas. (*) Significa intermedio activado, (a) significa intermedio débilmente adsorbido, (sa) intermedio fuertemente adsorbido y (b) especie en disolución.

Sin embargo, el modelo anterior puede convenientemente ser representado mediante modelos más sencillos tal como se muestra en la Figura 1.14 [46].

Para que la reacción transcurra vía cuatro electrones, es necesario emplear un catalizador, y el más utilizado a la fecha es el platino, con un valor de densidad de corriente de intercambio $i_0 = 3 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$; este valor, sin embargo, es mucho menor que el correspondiente a la reacción de oxidación de hidrógeno ($\sim 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$), lo que significa que aún con el “mejor” catalizador, la reducción de oxígeno es una reacción lenta, lo cual justifica la búsqueda de materiales con menor costo que el platino y capaces de realizar sus funciones catalíticas de manera más eficaz.

La RRO sobre platino es en gran medida independiente del plano cristalográfico del metal, pero depende en grado apreciable de la composición del electrolito. La densidad de corriente de intercambio depende de la naturaleza del electrocatalizador [43].

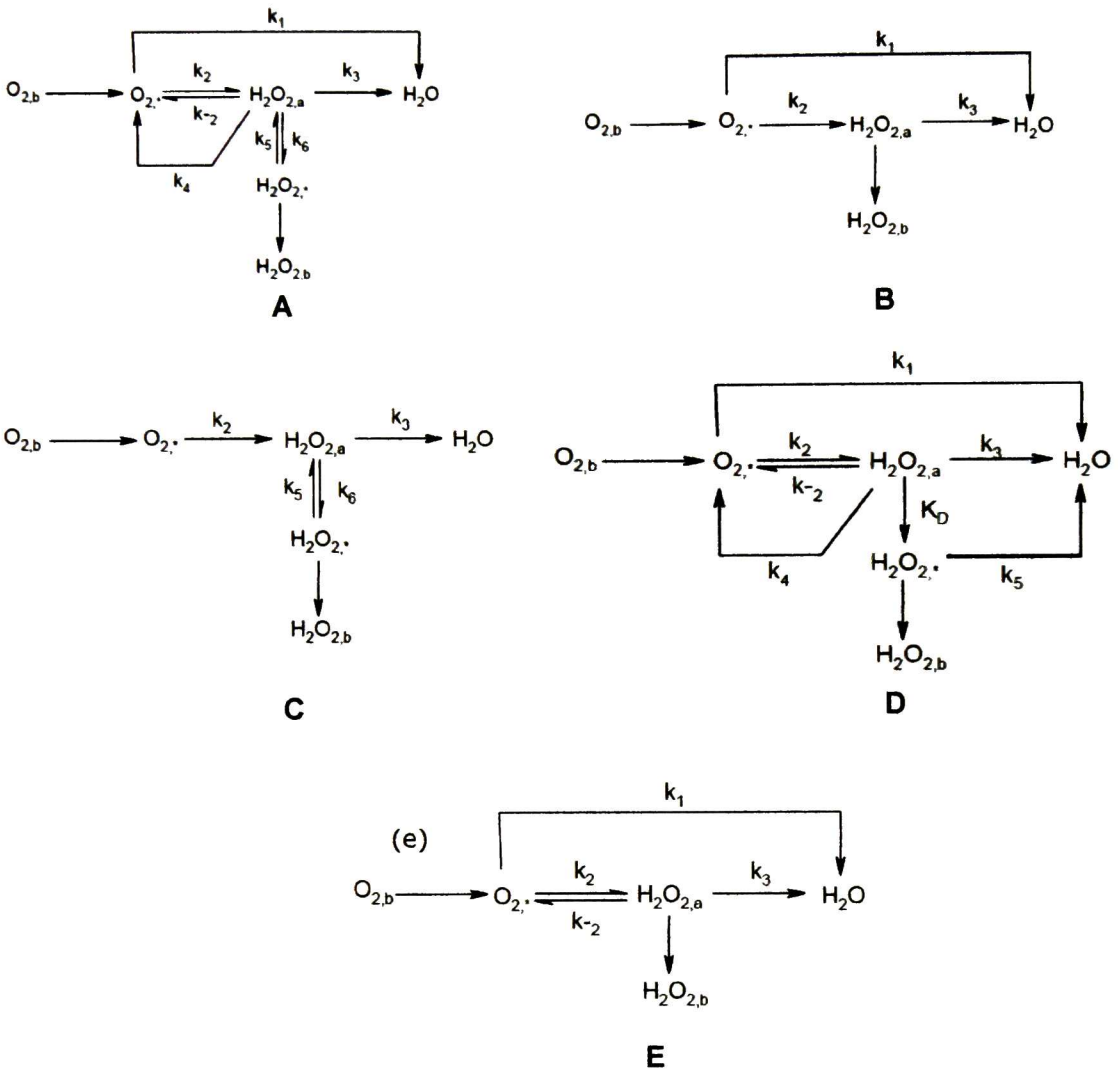


Figura 1.14.- Modelos simplificados de la RRO en electrolitos acuosos. A) Wrobowa y col. B) Damjanovic et al. C) Zurilla y col. D) Appleby y Savy E) Bagotskii y col. Los símbolos: a, * y b significan especies adsorbidas, cerca del electrodo y en el seno de la solución respectivamente.

De igual manera que para las otras reacciones catalíticas, el proceso de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el catalizador es una etapa determinante para que la reacción pueda efectuarse. Por lo tanto, al ocurrir un proceso de oxidación de metanol en el cátodo de manera simultánea con la reducción de oxígeno, como

ocurre en una celda de combustible tipo DMFC, el catalizador se ve seriamente afectado por la adsorción de metanol, con la consecuente pérdida de sus propiedades catalíticas.

1.4.4.3.- Técnicas electroquímicas de caracterización

1.4.4.3.1.- Voltamperometría cíclica

Esta técnica permite evaluar, asociar y establecer un mecanismo electroquímico y al mismo tiempo caracterizar superficies *in situ*, lo que la convierte en una técnica recurrente para caracterizar materiales.

La técnica de voltamperometría cíclica consiste en aplicar al electrodo de trabajo un potencial que varía linealmente con el tiempo, registrando simultáneamente la respuesta de corriente que circula por el sistema, la cual ocasiona cambios de energía en la superficie del electrodo de trabajo. Los datos registrados corresponden a un espectro electroquímico de superficie, tal como se muestra en la Figura 1.15. Las mediciones de estos cambios producen picos anódicos y catódicos respectivamente (i_{pa} , i_{pc}) que se interpretan ya sea como reacciones de óxido-reducción o de adsorción-desorción [47,48].

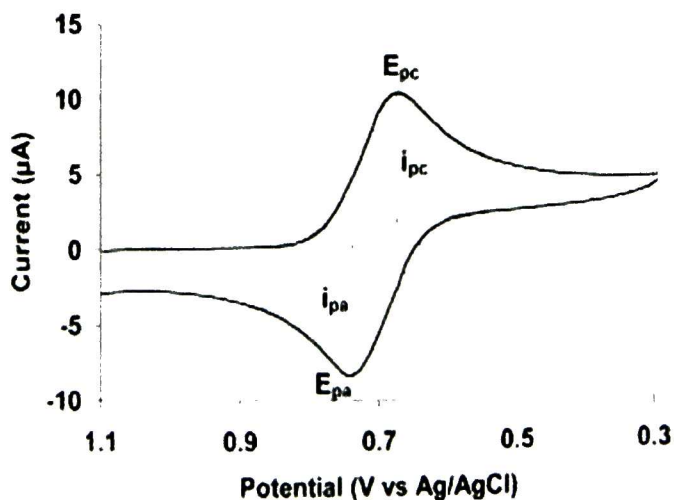


Figura 1.15.- Representación típica de un voltamperograma cíclico.

El barrido de potencial se puede realizar a distintas velocidades, cubriendo diferentes intervalos de potencial. La elección de estas variables depende de la respuesta cinética del sistema electroquímico. A medida que aumenta la velocidad de barrido disminuye la influencia de los procesos de transporte de materia que condicionan la respuesta estacionaria del sistema, y se ponen de manifiesto los procesos de transferencia de carga. En consecuencia, este método es útil para estudiar los procesos de oxidación, reducción, electroadsorción y electrodesorción que ocurren en la interfaz.

La información que podemos obtener de esta técnica, se basa en el análisis de tres características principales de los datos registrados: ^[48]

a) La altura de la curva

La aparición de una meseta indica que el sistema está gobernado por mecanismos relacionados con la transferencia de masa y es de utilidad para determinar la concentración de las especies electroquímicamente activas en la superficie del electrodo, el coeficiente de difusión, el área del electrodo, entre otros parámetros.

b) La forma de la curva

Es útil para obtener propiedades termodinámicas debido a la dependencia que existe entre la energía libre y la extensión de la reacción en el equilibrio termodinámico bajo las condiciones de trabajo dadas, entre estas propiedades podemos mencionar el potencial estándar, la dependencia de la energía de la reacción del electrodo y las constantes de equilibrio.

c) La posición de la curva

Es esencial para verificar la existencia de reversibilidad en un sistema dado. El parámetro cuantitativo a evaluar es el valor del potencial de semireacción ($E_{1/2}$) definido por la ecuación de Nernst. También existen algunas características cualitativas que están asociadas a la reversibilidad y a fenómenos difusivos.

1.4.4.3.2.- Electrodo de disco rotatorio

Es una de las técnicas electroquímicas más útiles, especialmente para el estudio de la cinética y mecanismo de las reacciones. Su construcción consta de un disco (material del electrodo) incrustado en una varilla de un material aislante (teflón®, resina epóxica, entre otros). Debido a su geometría, permite un control hidrodinámico preciso del flujo del fluido, al rotar el disco se establece un flujo convectivo en la disolución (convección forzada) que es laminar hasta velocidades angulares de rotación relativamente altas; la disolución en la zona cercana al electrodo, adquiere un momento en la dirección tangencial y es proyectada en dirección paralela al plano del disco, esta operación mantiene un flujo constante del electrolito hacia el electrodo, resultando de esto una capa de difusión constante.

Es posible obtener la capa de difusión de Nernst (δ), ya que su valor depende de la velocidad angular de rotación. En el interior de la capa de Nernst no hay movimiento de la disolución, por lo que sólo tienen lugar los fenómenos de difusión. Entonces, para cada velocidad angular el sistema alcanza el estado estacionario. Mediante la ecuación 20, es posible calcular δ :

$$\delta = 1.61D^{1/3}\nu^{1/6}\omega^{-1/2} \dots\dots\dots(20)$$

Donde, ν es la viscosidad cinemática de la disolución (cm^2s^{-1}), ω la velocidad angular de rotación del electrodo (s^{-1}) y D el coeficiente de difusión (cm^2s^{-1}). En condiciones donde la concentración de la especie reactante "O" en la superficie del electrodo (C_0^s) es cero, obtenemos una corriente máxima del sistema, la cual se denomina *densidad de corriente límite difusiva* (i_d). Posteriormente, es posible obtener las ecuaciones 21 y 22 [48].

$$i = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_0^0 - C_0^s)\dots\dots\dots(21)$$

$$i_d = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}(C_0^0) \dots\dots\dots(22)$$

De estas expresiones, F es la constante de Faraday y C_0^0 la concentración de la especie reactiva en el seno de la disolución. La ecuación 22 se conoce como ecuación de *Levich*, que expresa la existencia de una meseta o corriente límite, para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa. Si existieran varios procesos consecutivos, se presentarían varias mesetas correspondientes a las reacciones llevadas a cabo en el electrodo.

Es posible utilizar la técnica de disco rotatorio con fines analíticos, por ejemplo para la determinación de la concentración del reactivo, si su valor de coeficiente de difusión es conocido. Para un proceso enteramente controlado por el transporte de masa, la corriente estará dada por la ecuación de *Levich*. Por el contrario, para un proceso controlado sólo por activación, la corriente es independiente de la velocidad de rotación. Luego si el proceso es mixto, la corriente va a estar dada por la ecuación 21^[48].

Está técnica de EDR nos permite calcular parámetros cinéticos como: corriente de intercambio (i_0), pendiente de Tafel (b), orden de reacción y coeficiente de transferencia de carga (α).

1.4.5.- Aspectos termodinámicos

La entalpía de la reacción de combustión o poder calorífico del hidrógeno, representa la cantidad de calor que puede ser generada en la combustión completa de un mol de hidrógeno. Este calor se utiliza como una medida de la energía que entra en la celda, que a su vez, es la máxima cantidad de energía posible que se puede obtener a partir de este gas. La energía eléctrica máxima disponible para realizar trabajo está dada por el cambio de la energía libre de Gibbs en la reacción (Ecuación 23) ^[13,15].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(23)$$

Donde ΔG (cambio en la energía libre de Gibbs), ΔH (cambio en la entalpía de la reacción), ΔS (cambio en la entropía de la reacción) y T (temperatura de la reacción)^[13].

Además, la energía libre de Gibbs varía con la presión y la temperatura mediante la ecuación 24.

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right] \dots \dots \dots (24)$$

Donde ΔG^0 es el cambio en la energía libre de Gibbs en estado estándar, p (presión parcial de los gases) y R la constante universal de los gases.

Por otro lado, el voltaje de la celda se puede relacionar directamente con el cambio de la energía libre de Gibbs mediante la ecuación 25, es decir, el trabajo eléctrico que desarrolla este dispositivo.

$$\Delta G = -nFE \dots \dots \dots (25)$$

Siendo F la constante de Faraday (96,485 coulombs), E , el voltaje de la celda o potencial reversible de la celda y n , el número de electrones por molécula de hidrógeno ($n=2$). Despejando el voltaje de celda de la ecuación 25, se encuentra que su valor a condiciones estándares de operación es, ecuación 26.

$$E = -\frac{\Delta G^0}{2F} = \frac{237,200 \text{ J/mol}}{2 \times 96,485 \text{ As/mol}} = 1.229 \text{ V} \dots \dots \dots (26)$$

Por lo tanto, el potencial teórico reversible de una celda de combustible es de 1.229 V a condiciones estándares de operación. Ahora, combinando las ecuaciones 23, 24 y 25, se pueden obtener expresiones que permiten calcular el potencial de celda a diferentes condiciones de temperatura y presión, ecuación 27 ^[13,15].

$$E = 1.229 - 0.85 \times 10^{-3} (T - 298.15) + 4.3085 \times 10^{-5} T [\ln p_{H_2} - \ln p_{O_2}] \dots \dots \dots (27)$$

1.4.6.- Desempeño de la celda

Cuando una celda de combustible entra en operación, se observa que el potencial es dependiente de la corriente demandada, tal como se observa en la Figura 1.16. Este potencial que se obtiene difiere del valor teórico a causa de diferentes pérdidas, siendo un valor menor comparado con el establecido en la ecuación 26.

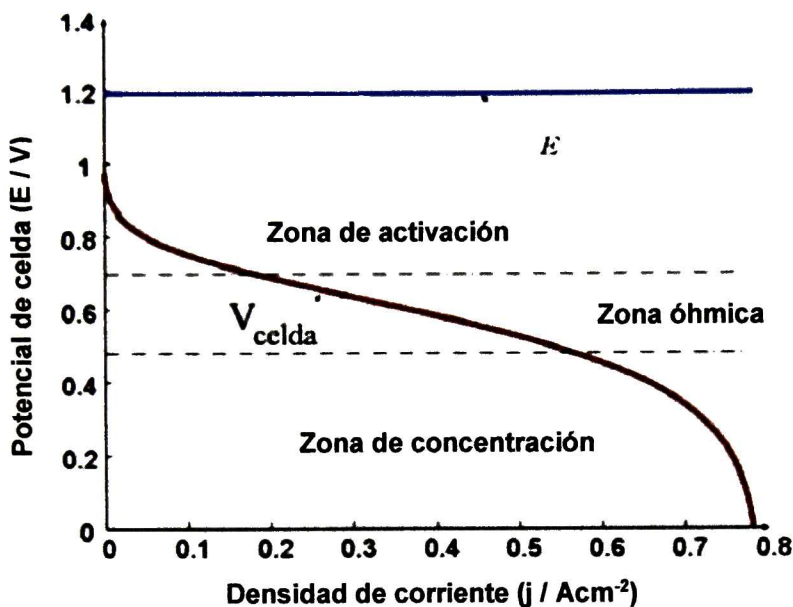


Figura 1.16.- Curva de polarización donde se representan las principales pérdidas.

Las causas que originan que el potencial en la celda sea menor son las siguientes:^[13,14,26]

a) Pérdidas por activación

Son causadas por la lentitud de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie de los electrodos; la reacción del cátodo por ser la más lenta es la predominante. Esta pérdida está dada por el hecho de que la transferencia de carga en cualquier proceso o material tiene una velocidad limitada, se pierde una porción de energía generada en la reacción química cuando se transfieren los electrones desde o hacia el electrodo, por lo tanto, dependen en gran parte del material electrocatalítico empleado. En las celdas de combustible tipo PEM, por operar a

bajas temperaturas ($\approx 20-80^{\circ}\text{C}$) se presenta de forma importante esta irreversibilidad.

b) Pérdidas óhmicas

Las pérdidas de potencial óhmico no tienen relación directa con algún proceso químico, se deben a las caídas de voltaje producidas por los componentes resistivos de la celda, específicamente en el electrolito (iónicas), en los electrodos (electrónicas y iónicas) y en las conexiones y terminales (electrónicas). En la mayoría de las celdas, la resistencia se debe principalmente al electrolito, la cual sigue en esencia a la ley de Ohm, como lo hacen los elementos eléctricos, pero basada en características de movilidad de iones.

c) Pérdidas por concentración

Estas pérdidas representan la diferencia de potencial causada por los procesos de difusión en los electrodos. En la reacción electroquímica, la caída de la concentración de los gases y el crecimiento de los productos tienen relación directa con estas pérdidas. Otras causas están relacionadas con la migración de los reactivos hacia los sitios catalíticos del electrodo, la acumulación de productos en la superficie o envenenamiento del electrodo por la fuerte absorción de algunos compuestos presentes en la corriente del combustible, como es el monóxido de carbono o algunos compuestos intermediarios de la reacción de oxidación del combustible.

1.4.6.1.- Eficiencia

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como el cociente entre la energía útil producida y la energía alimentada. En el caso de las celdas de combustible, la energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la de entrada es la entalpía del hidrógeno, es decir, el poder calorífico de este gas. Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs pueda ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible (teórica o ideal) de una celda de combustible a 25°C se describe mediante la ecuación 28 ^[13]:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{237.1 \frac{kJ}{mol}}{286 \frac{kJ}{mol}} = 0.83 = 83\% \dots\dots\dots(28)$$

Si ΔG y ΔH se dividen por nF , la eficiencia de la celda de combustible puede expresarse como una relación de dos potenciales, tal como se muestra en la ecuación 29.

$$\eta = \frac{\frac{\Delta G^0}{nF}}{\frac{\Delta H^0}{nF}} = \frac{1.23V}{1.48V} = 0.83 = 83\% (25^\circ C \text{ y } 1 \text{ atm}) \dots\dots\dots(29)$$

Donde 1.23V es el potencial teórico de la celda y 1.48V es el potencial termoneutral o potencial correspondiente a el calor más alto del hidrógeno (HHV, $\Delta H=286$ kJ/mol), lo cual significa la combustión completa de 1 mol de hidrógeno con $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno y enfriado a 25°C.

Por otro lado, la eficiencia real de una celda de combustible, se define como el potencial real de la celda dividido por el potencial termoneutral, ecuación 30, basado en HHV.

$$\eta = \frac{E_{cell}}{1.48V} \times 100 \dots\dots\dots(30)$$

Si se considera el valor más bajo del hidrógeno (LHV, $\Delta H=241$ kJ/mol) la eficiencia real se describe mediante la ecuación 33 [13].

$$\eta = \frac{E_{cell}}{1.23V} \times 100 \dots\dots\dots(31)$$

1.5.- Cúmulos de metales de transición

El entendimiento de las propiedades de los cúmulos metálicos de elementos de transición, se basa en una rama de la química de coordinación denominada Organometálica, cuyo estudio involucra compuestos que tienen enlaces metal-carbono de tipo σ o π , compuestos que contienen carbonilos metálicos, hidruros, entre otros [49].

Los metales de transición se utilizan ampliamente en la química organometálica, debido a que poseen orbitales "d" que podrían traslaparse, por ejemplo con orbitales π de moléculas orgánicas insaturadas. Los orbitales del metal pueden hibridizarse originando un intervalo amplio de geometrías y números de coordinación (siendo los más comunes de 4 y 6), por lo que los metales pueden interactuar con los orbitales π y π^* de moléculas orgánicas insaturadas donando o aceptando densidad electrónica, facilitando cambios en los patrones de reactividad y transformaciones inaccesibles con métodos convencionales [50]. En la Figura 1.17 se muestran algunos ejemplos de compuestos organometálicos con diferente número de coordinación y geometría.

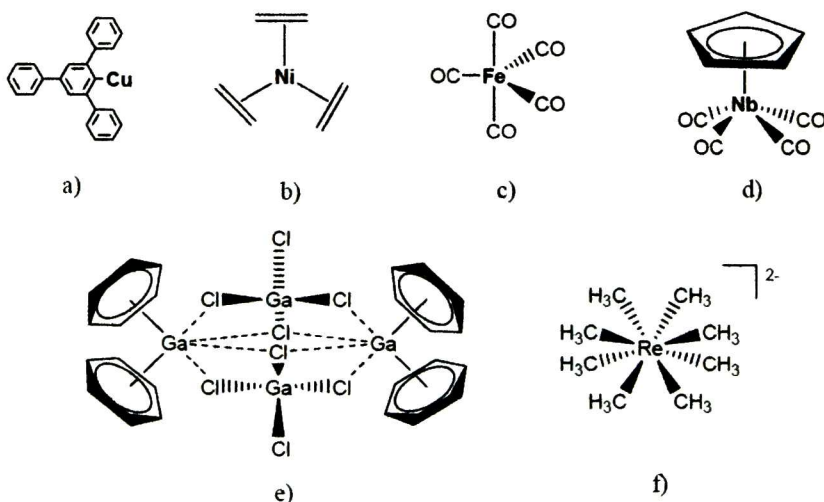


Figura 1.17.- Ejemplos de compuestos organometálicos con diversos números de coordinación (N.C.) y geometrías. a) N.C. = 1, b) N.C. = 3, c) y d) N.C. = 5, e) N.C. = 4 y f) N.C. = 8.

Se llama **cúmulo** a la unión de tres o más átomos metálicos de transición, formando un compuesto polinuclear, con propiedades y características diferentes a los mononucleares. Este término fue introducido por Cotton en 1964 para nombrar a "aquellos compuestos con un grupo infinito de átomos metálicos que se encuentran unidos entre ellos por enlaces directos metal-metal, aunque algunos pueden ser átomos no metálicos que están íntimamente asociados con el cúmulo" [51].

Debido a sus características electrónicas y estructurales, los cúmulos ofrecen muchas ventajas, por ejemplo, con solo variar el número de átomos metálicos en su estructura, es posible que existan varios sitios o formas en los que la molécula pueda enlazarse al cúmulo. Esta característica es importante para aquellos procesos en los que la especie metálica facilita o favorece una reacción; compuestos que actúan de esta forma se les conoce como catalizadores y a las reacciones como procesos catalíticos.

A la fecha se ha estudiado la actividad catalítica de varios cúmulos, y en algunos casos se ha observado que los compuestos son capaces de catalizar algunas reacciones, como las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno [2,3,30,55]

1.5.1.- Cúmulos metálicos carbonílicos

El monóxido de carbono (CO) es el ligante más común en química organometálica. Por ello, una de las grandes clases de cúmulos metálicos son aquellos en donde los átomos metálicos se encuentran rodeados por ligantes carbonilo coordinados; este tipo de ligantes se les conoce como ligantes aceptores π , porque tienen orbitales π^* o d vacíos con los cuales se puede formar un enlace de retrodonación π con el metal [52].

1.5.1.1.- Enlace metal-carbonilo

Los metales de transición en estados de oxidación bajos poseen orbitales d llenos o parcialmente llenos; cuando el CO actúa como ligante, el orbital σ funciona como un donador muy débil hacia un orbital p vacío o un orbital híbrido, formando un enlace σ . El ligante CO, cede su par de electrones al átomo metálico y forma un enlace σ mediante la combinación del HOMO del grupo carbonilo y un orbital atómico d vacante del metal. Otro componente del enlace M–CO es el llamado enlace de retrodonación; un orbital d lleno del metal dona su densidad electrónica hacia un orbital de antienlace vacío del CO, π^* (LUMO). Este enlace de retrodonación π se da de forma paralela al enlace σ , donde la retrodonación

compensa parcialmente el enlace σ y hace que parte del exceso de densidad electrónica que soporta el metal regrese hacia los ligantes, Figura 1.18. En consecuencia, permite que los metales en bajo estado de oxidación o en estado de oxidación cero formen complejos [52,53].

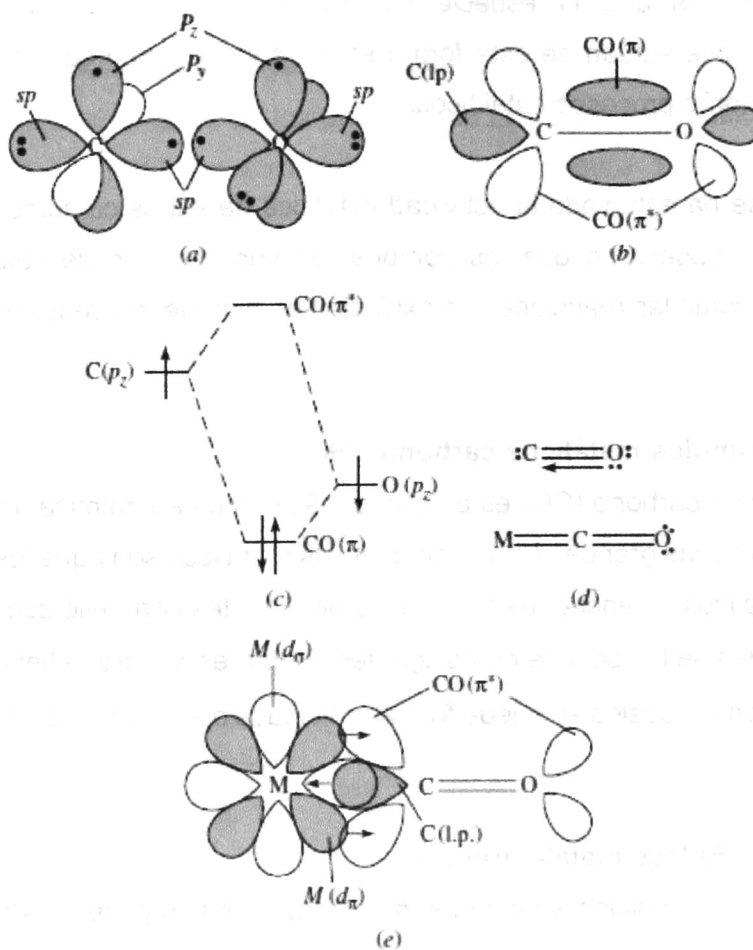


Figura 1.18.- Estructura electrónica del CO y enlace M-CO. La parte sombreada representa orbitales ocupados. a) Formación del CO a partir de C y O, donde cada uno tiene dos orbitales p y sp híbridos. b) Orbitales π del CO. c) Diagrama del orbital molecular de un enlace π del CO. d) Representación del enlace de valencia del CO y del enlace M-CO. e) Enlace de retrodonación π del M-CO [54].

1.5.1.2.- Espectroscopia IR para carbonilos metálicos

El CO es un ligante que no solo puede unirse como ligante terminal en un átomo metálico, sino que es capaz de formar puentes entre dos o más metales. Debido a que el enlace de retrodonación depende crucialmente de la densidad electrónica sobre el metal, no solo fortalece el enlace M–CO sino que proporciona una prueba muy sensible de las características electrónicas del metal.

Las vibraciones de estiramiento del enlace C–O están acompañadas de cambios significativos en el momento dipolar y dan lugar a bandas intensas en el espectro infrarrojo. Se ha visto que una retrodonación importante en un complejo rico en electrones disminuye el orden de enlace C–O y por lo tanto la frecuencia de estiramiento del CO. Esto se debe a que cuanto más importante es la retrodonación π de metal, mayor transferencia de densidad electrónica existe hacia el orbital π^* antienlazante del carbonilo reforzando el enlace M–C y debilitando el enlace C–O, haciéndolo más largo [52,54].

El cambio en la frecuencia de vibración C–O (ν_{CO}) es característico y se ha observado que el C–O libre se encuentra a frecuencias mayores que cualquier ligante CO coordinado (2143 cm^{-1}). En la Figura 1.19 se muestran las frecuencias de vibración de los diferentes ligantes coordinados, carbonilo terminal y puente.

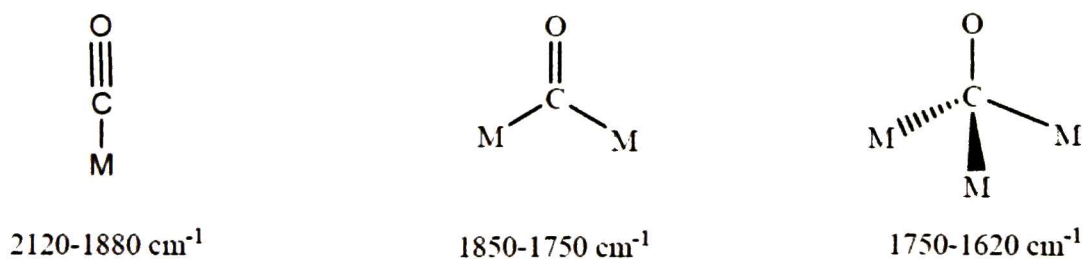


Figura 1.19.- Principales modos vibracionales del enlace M-CO.

1.5.1.3.- Aplicaciones en celdas de combustible

Debido a las características de estos cúmulos carbonílicos de metales de transición, se ha encontrado que su aplicación como catalizadores para celdas de combustible es factible, tanto para llevar a cabo la RRO como la ROH. Dentro de los principales cúmulos carbonílicos utilizados se encuentran los que contienen metales de transición como Ru, Rh, Os, Fe, Ir, W, Mo, Co.

Se tienen reportadas diferentes síntesis de algunos electrocatalizadores a base de reactivos precursores de osmio, rutenio, iridio y rodio [$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$] por diferente rutas de reacción –síntesis vía seca, empleando atmósferas parcialmente oxidantes, neutras y parcialmente reductoras; y vía húmeda, empleando disolventes orgánicos coordinantes y no coordinantes. Estos materiales llevan a cabo la RRO y ROH de manera eficiente tanto en presencia como ausencia de contaminantes como el metanol y el monóxido de carbono respectivamente [2-4,55,56].

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Síntesis, caracterización y evaluación de nuevos materiales electrocatalíticos bimetálicos para llevar a cabo la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) y la Reacción de Oxidación de Hidrógeno (ROH), que sean resistentes a metanol y monóxido de carbono, respectivamente, así como desarrollar nuevas membranas electrolíticas poliméricas que presenten un bajo grado de permeabilidad al metanol, para su aplicación en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (tipo PEM).

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Desarrollar nuevos materiales electrocatalíticos para la RRO y ROH, a partir de cúmulos carbonílicos de Rodio, Rutenio e Iridio.
2. Caracterizar estructural y morfológicamente los nuevos materiales, empleando diferentes técnicas, como son: Espectroscopía Infrarroja (FT-IR), Espectroscopía micro-Raman, Difracción de rayos-X de polvos (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), etc.
3. Determinar la actividad electrocatalítica de estos nuevos materiales para llevar a cabo la reacción de oxidación de hidrógeno en presencia de monóxido de carbono, así como la reacción de reducción de oxígeno en presencia de metanol, mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal.
4. Preparar ensambles membrana-electrodo (MEA) a partir de los electrocatalizadores sintetizados, para ser evaluados en celdas de combustible tipo PEM.
5. Evaluar el desempeño de los nuevos materiales catalíticos, utilizando un banco de pruebas de celdas de combustible (Fuel Cell Test Station).

6. Desarrollar nuevas membranas electrolíticas, basadas en copolímeros de alcohol polivinílico (PVA), ácido poliestiren sulfónico (PSSA) y una sal de sodio poliestiren sulfonada (PSSNa) que presenten una alta conductividad iónica y una baja permeabilidad al metanol.

7. Caracterizar estructuralmente las nuevas membranas y evaluar su conductividad iónica y grado de permeabilidad al metanol, mediante técnicas de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica, respectivamente.

Capítulo 2.
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo de este proyecto de investigación consistió de dos etapas:

1. Etapa 1.- Electrocatalizadores.
2. Etapa 2.- Membranas.

2.1.- Etapa 1. Electrocatalizadores

Para la obtención de nuevos materiales catalíticos bimetálicos que permitan su aplicación en celdas de combustible, éstos se sintetizaron a partir de precursores de compuestos carbonílicos de rutenio ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; 99%, Aldrich), iridio ($\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$; 98%, Aldrich) y rodio ($\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$; 98%, Aldrich), respectivamente. Para ello, se establecieron las combinaciones mostradas en la Tabla 2.1 para la obtención de los nuevos materiales.

Tabla 2.1.- Combinaciones de los materiales precursores para la obtención de nuevos electrocatalizadores bimetálicos.

| Combinación | Materiales precursores | | Producto esperado |
|-------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ | $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ |
| 2 | $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ | $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ |
| 3 | $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ | $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ | $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ |

2.1.1.- Síntesis

La síntesis de los *materiales carbonílicos bimetálicos* involucró el uso de cantidades equimolares de cada precursor; para el caso de la combinación 1 y 2 mostradas en la Tabla 2.1, fue de 3.12×10^{-5} mol y 1.88×10^{-5} mol en la combinación 3. Se pesaron y mezclaron en un mortero de ágata para luego depositarse en un matraz bola de 100 mL, a esta mezcla se añadieron 50 mL de 1,2-diclorobenceno (p.e. ~ 180 °C, 99% Aldrich). Se calentó la mezcla de reacción hasta la temperatura de reflujo del disolvente, con el uso de un baño de aceite con agitación para mantener un control uniforme de la temperatura, tal como lo muestra la Figura 2.1. Para este proceso de termólisis, se utilizó una parrilla con agitación, un termómetro de -10 a 400 °C y un recirculador para controlar la temperatura en el refrigerante.

El tratamiento térmico se mantuvo por un lapso de 20 horas; al finalizar el tiempo de síntesis se observaron dos tipos de productos: uno soluble en el medio de reacción y otro en forma insoluble (depositado sobre las paredes del matraz). El primero se trató de recuperar por evaporación del disolvente, pero se obtuvo en una cantidad mínima, por lo que no se continuó trabajando con él. El producto insoluble fue recuperado de las paredes del matraz y lavado y centrifugado con 1,2-Diclorobenceno y éter etílico. Posteriormente, se secó a temperatura ambiente, para su caracterización.



Figura 2.1.- Tratamiento térmico empleado, reflujo en baño de aceite para la síntesis de los materiales electrocatalíticos.

2.1.2.- Caracterización estructural y morfológica

Las técnicas empleadas para la caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados fueron:

- a) Espectroscopía infrarroja (FT-IR) de reflectancia difusa. Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer-GX3 y como soporte para análisis de las muestras una copa simple de acero inoxidable de 4.6 mm de diámetro y 1.6 mm de espesor, marca Pike Technologies. Se usó KBr grado FT-IR (Aldrich) como matriz soporte.

- b) Espectroscopía micro-Raman. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Dilor Labram, equipado con un microscopio focal y utilizando un láser de He-Ne (632.8 nm), con un objetivo de 50x equivalente a un diámetro de la muestra igual a 2 μ m.
- c) Difracción de rayos X de polvos (XRD). Los patrones de difracción de los materiales sintetizados fueron obtenidos en un difractorímetro Rigaku D/max-2100, con radiación $\text{CoK}_{\alpha 1}$ (1.5406 Å), en un intervalo de 10° a 80° en 2 θ .
- d) Espectroscopía de dispersión de energía (EDS). Para realizar estas mediciones, el material sintetizado se preparó en forma de pastilla con una prensa hidráulica y el equipo utilizado fue un microscopio marca Philips XL30 acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.
- e) Microscopía electrónica de barrido (SEM). Para realizar esta técnica, se utilizó una cantidad aproximada de 3 mg de cada uno de los materiales sintetizados y se depositaron en una cinta de grafito sobre el porta-muestra del equipo, el mismo que se usó para realizar EDS.

2.1.3.- Caracterización electroquímica

Se realizaron pruebas electroquímicas a los materiales sintetizados con la finalidad de estudiar si éstos llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno en ausencia y en presencia de metanol, así como la reacción de oxidación de hidrógeno puro y en mezclas de hidrógeno con monóxido de carbono, para ambos contaminantes a diferentes concentraciones. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica y de barrido lineal, empleando un electrodo de disco rotatorio (EDR).

2.1.3.1.- Celda electroquímica

Los estudios se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, Figura 2.2. Como electrodo de trabajo se utilizó el equipo de disco rotatorio con el catalizador o material sintetizado a estudiar, depositado sobre el mismo. Se usó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (E= 0.68 V vs ENH) como electrodo de referencia y como auxiliar tela de carbón sobre una barra de grafito.

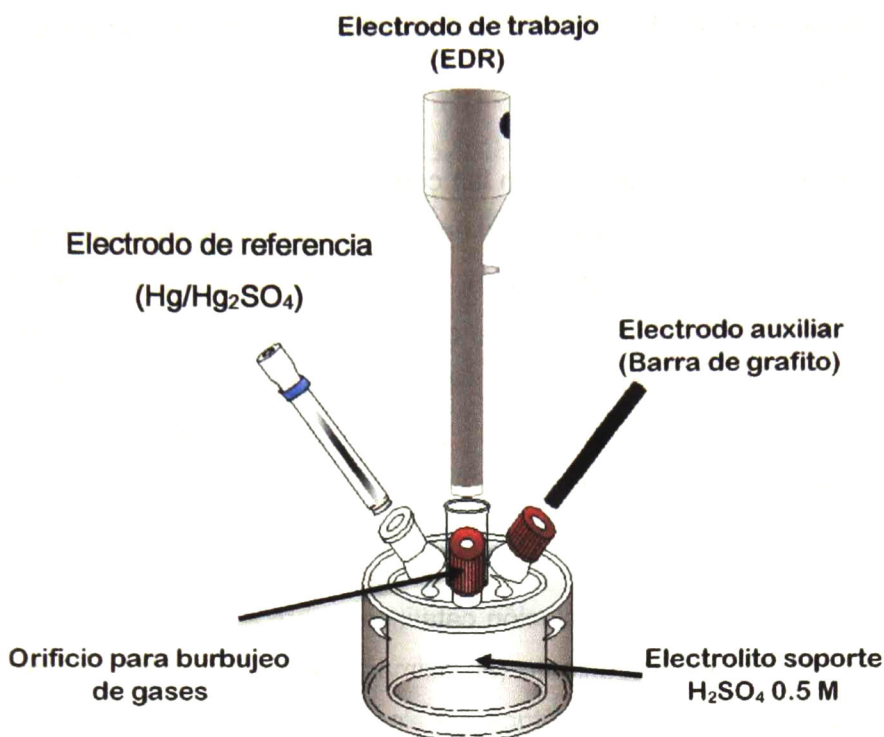


Figura 2.2.- Celda electroquímica utilizada en los estudios de voltamperometría.

Se ensambló la celda y se adicionaron 80 mL de H_2SO_4 (98% Aldrich) 0.5 mol L^{-1} como electrolito soporte, se montó el electrodo de trabajo y se conectó al controlador de velocidad de rotación (Radiometer Analytical, modelo CTV101); después el electrodo de disco rotatorio se conectó a un potencióstato/galvanostato (Princeton Applied Research, modelo 263A) y finalmente todo este sistema se acopló a una tarjeta de adquisición de datos para la transferencia de información mediante la computadora.

2.1.3.2.- Electrodo de trabajo

La preparación del electrodo de trabajo se realizó mediante el siguiente procedimiento:

Los materiales sintetizados se mezclaron con un medio de soporte, empleándose en este caso carbón nanoparticulado (Vulcan® XC72R; Cabot), la relación utilizada del catalizador con el soporte fue de 1:1, 1:3, 1:5, 1:10 y 1:15 en peso, es decir, 1

mg de catalizador con 1 mg de Vulcan[®], 1 mg de catalizador con 3 mg de Vulcan[®] y así sucesivamente.

Una vez pesados los materiales en las correspondientes relaciones, se mezclaron en un mortero de ágata mediante molienda y la mezcla resultante se depositó en un vial de vidrio debidamente etiquetado. Para la tinta catalítica, se tomó 1 mg de la mezcla y se colocó en un tubo para centrifuga, a ésta se adicionaron 20 μL de disolución de Nafion[®] en alcoholes al 5% (Electrochem, Inc.); para mezclarla se llevó a baño ultrasónico hasta que tomara una consistencia homogénea, aproximadamente por 5 minutos.

Una vez homogeneizada la solución catalítica, sobre el electrodo de carbón vítreo del disco rotatorio en movimiento (aproximadamente 300 RPM), se depositó una alícuota de 3 μL ; el área geométrica del electrodo fue de 0.07 cm^2 . Finalmente se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente. El depósito de la tinta catalítica sobre el electrodo se muestra en la Figura 2.3.



Figura 2.3.- Depósito de tinta catalítica para caracterización electroquímica.

2.1.3.2.1.- Limpieza y activación

Depositado el catalizador en el electrodo de disco rotatorio, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para llevar a cabo la limpieza y activación del mismo. Este procedimiento consistió en burbujear nitrógeno por un lapso de 15 minutos, manteniendo una atmósfera inerte con la finalidad de no tener presente la especie electroactiva de estudio, para este caso el oxígeno. Se realizaron en total 36 voltamperogramas cíclicos, inicialmente 3, después 30 y finalmente 3 ciclos. Se establecieron los siguientes parámetros dentro del software Echem 2.0 utilizado:

- 1) Velocidad de barrido = 20 mVs^{-1}
- 2) Intervalo de potencial, barrido catódico = 0 a -680 mV vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$
- 3) Intervalo de potencial, barrido anódico = 350 a 0 mV vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$
- 4) Escala de corriente = 1 mA

2.1.3.3.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

Antes de realizar las pruebas electroquímicas, fue necesario limpiar y activar el electrodo de trabajo (esto se realizó para todos los materiales de estudio), para lo cual se siguió el procedimiento establecido en la Sección 2.1.3.2.1.

2.1.3.3.1.- Curva de polarización, blanco

Terminada la limpieza, activación y manteniendo la atmósfera inerte, se midió la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia con la ayuda de un multímetro (Fluke 179 RMS Multimeter), el valor obtenido se conoce como potencial a circuito abierto, E_{CA} , con éste se trazó un voltamperograma de barrido lineal (curva de polarización) en sentido catódico y sin rotación, para tener una referencia de la ausencia del oxígeno. La configuración del programa quedó de la siguiente manera:

- 1) Velocidad de barrido = 5 mVs^{-1}
- 2) Potencial inicial = Valor medido por el multímetro vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$
- 3) Potencial final = -680 mV vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$
- 4) Escala de corriente = 1 mA

2.1.3.3.2.- Estudio electroquímico en ausencia y presencia de metanol

Una vez obtenido el blanco, se retiró el flujo de nitrógeno y se inyectó oxígeno por un lapso de 15 minutos, al mismo tiempo que se midió el potencial a circuito abierto. El potencial medido se usó como el potencial inicial para obtener las curvas de polarización en el sentido catódico, manteniendo la atmósfera de oxígeno. Las pruebas se llevaron a cabo sin y con rotación (0, 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 RPM).

Terminadas las pruebas de RRO, se desoxigenó la solución inyectando nitrógeno por 15 minutos. Posteriormente se obtuvieron 3 voltamperogramas cíclicos para activar nuevamente el electrodo en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar, se adicionó metanol hasta alcanzar una concentración de 1 molL^{-1} y se corrieron 3 voltamperogramas cíclicos para identificar picos asociados a la presencia de metanol; una vez terminado esto, se inyectó oxígeno durante 15 minutos y se midió nuevamente el potencial, a partir de ese valor se obtuvieron las curvas de polarización a las diferentes condiciones de rotación. Este procedimiento se repitió para la concentración de 2 molL^{-1} de metanol.

La configuración del programa para el estudio de la RRO en ausencia y presencia de metanol, quedó de la siguiente manera.

- 1) Velocidad de barrido = 5 mVs^{-1}
- 2) Potencial inicial = Valor medido por el multímetro vs $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$
- 3) Potencial final = -680 mV vs $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$
- 4) Escala de corriente = $100 \mu\text{A}$ o 1 mA

2.1.3.4.- Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

De igual manera que para la RRO, fue necesario limpiar y activar cada electrodo de trabajo, siguiendo para ello lo establecido en el apartado 2.1.3.3.1, considerando como especie electroactiva en este caso, el hidrógeno.

2.1.3.4.1.- Curva de polarización, blanco

Similar al procedimiento descrito en la Sección 2.1.3.3.2., con el valor medido del E_{CA} , se obtuvo la curva de polarización en sentido anódico y sin rotación, para tener una referencia de la ausencia del hidrógeno. La configuración del programa quedó de la siguiente manera:

- 1) Velocidad de barrido = 5 mVs^{-1}
- 2) Potencial inicial = 0 vs Hg/Hg₂SO₄
- 3) Potencial final = Valor medido por el multímetro vs Hg/Hg₂SO₄
- 4) Escala de corriente = 100 μ A o 1mA

2.1.3.4.2.- Estudio electroquímico en ausencia y presencia de CO

Obtenido el blanco, se retiró el flujo de nitrógeno y se inyectó hidrógeno por un lapso de 15 minutos o hasta alcanzar el potencial a circuito abierto de -680 mV vs Hg/Hg₂SO₄. El potencial medido se usó para obtener las curvas de polarización en el sentido anódico, manteniendo la atmósfera de hidrógeno. Las pruebas se llevaron a cabo sin y con rotación (0, 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 RPM).

Terminadas las pruebas de ROH, se deshidrogenó la solución inyectando nitrógeno por 15 minutos. Posteriormente se obtuvieron 3 voltamperogramas cíclicos para activar nuevamente el electrodo en atmósfera de nitrógeno. Al finalizar, se burbujeó la mezcla de H₂-CO a una concentración de 100 ppm de CO durante 15 minutos o hasta alcanzar el potencial a circuito abierto de -680 mV vs Hg/Hg₂SO₄; a partir de este valor se obtuvieron las curvas de polarización a las diferentes condiciones de rotación, finalizando con 3 voltamperogramas cíclicos para identificar picos asociados a la presencia de CO. Este procedimiento se repitió para la concentración de 0.5% de CO en la mezcla H₂-CO.

La configuración del programa para el estudio de la ROH en ausencia y presencia de CO, quedó de la siguiente manera:

- 1) Velocidad de barrido = 5 mVs^{-1}
- 2) Potencial inicial = Valor medido por el multímetro o $-680 \text{ mV vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$
- 3) Potencial final = $-200 \text{ vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$
- 4) Escala de corriente = $100\mu\text{A}$ o 1 mA

2.1.3.5.- Análisis electroquímico

Obtenidas las curvas de polarización para cada una de las reacciones, RRO y ROH respectivamente, se trabajó con la parte difusional de las curvas para obtener los parámetros cinéticos tales como: pendiente de Tafel (b), densidad de corriente de intercambio (j_0), coeficiente de transferencia de carga (α) y orden de reacción (m), que permitieron seleccionar los catalizadores que presentaron un mejor desempeño y alto potencial para ser empleados directamente en celdas de combustible tipo PEM. Este análisis se realizó con el software Origin versión 8.0.

2.1.4.- Elaboración de ensambles membrana-electrodo (MEA)

Una vez realizado el análisis electroquímico a los catalizadores sintetizados, se utilizaron como ánodos y cátodos en la elaboración de los ensambles membrana-electrodo, formándose las combinaciones mostradas en la Tabla 2.2.

Para tener una referencia de comparación sobre la funcionalidad de los materiales sintetizados, se elaboró un ensamble a partir de platino comercial soportado en Vulcan® al 20%.

Para la elaboración de los diferentes ensambles establecidos en la Tabla 2.2, se desarrolló el siguiente procedimiento, considerando un área catalítica de 17.64 cm^2 .

Tabla 2.2.- Ensamblados elaborados con los diferentes materiales sintetizados

| No | ÁNODO | CÁTODO |
|----|------------------|------------------|
| 1 | Pt 20% / Vulcan® | Pt 20% / Vulcan® |
| 2 | $Ru_xIr_y(CO)_n$ | Pt 20% / Vulcan® |
| 3 | $Ru_xRh_y(CO)_n$ | Pt 20% / Vulcan® |
| 4 | $Rh_xIr_y(CO)_n$ | Pt 20% / Vulcan® |
| 5 | Pt 20% / Vulcan® | $Ru_xIr_y(CO)_n$ |
| 6 | Pt 20% / Vulcan® | $Ru_xRh_y(CO)_n$ |
| 7 | Pt 20% / Vulcan® | $Rh_xIr_y(CO)_n$ |
| 8 | $Ru_xIr_y(CO)_n$ | $Ru_xIr_y(CO)_n$ |
| 9 | $Ru_xRh_y(CO)_n$ | $Ru_xRh_y(CO)_n$ |
| 10 | $Rh_xIr_y(CO)_n$ | $Rh_xIr_y(CO)_n$ |

2.1.4.1.- Activación de las membranas

La membrana empleada para la elaboración de los ensambles fue Nafion® 117 (Aldrich) con un grosor de 175 μm ; se utilizaron membranas de un tamaño de 5x5 cm, en función de las dimensiones de la celda de combustible. Antes de ser utilizadas, se activaron mediante tratamientos térmicos con disoluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, tal como se reporta en la literatura. [17,57]

2.1.4.2.- Preparación de los electrodos

Los materiales sintetizados se depositaron en ambas caras de la membrana, utilizando las siguientes cargas catalíticas:

1. Para el ánodo: 0.5 mg de catalizador / cm^2 .
2. Para el cátodo: 1 mg de catalizador / cm^2 .

En función del área, se calcularon las cantidades de los componentes de la tinta catalítica. Para los cátodos, se mezclaron en un baño ultrasónico 17.64 mg del catalizador, 17.64 mg de carbón nanoparticulado (Vulcan®) y 176.4 μL de solución de Nafion® en alcoholes al 5%. Como la relación de la carga catalítica del cátodo respecto al ánodo es del doble, se utilizó la mitad de la cantidad de los materiales para elaborar la tinta para los ánodos, es decir, 8.82 mg de del catalizador, 8.82 mg de Vulcan® y 88.2 μL de solución de Nafion®, mezclándose de igual manera en un baño ultrasónico. En ambos casos, la tinta se homogeneizó en 2 mL de 2-Propanol.

Dentro de la literatura, existen diferentes técnicas para depositar el material catalítico sobre la superficie de las caras de la membrana [13,61,62]. En este trabajo, la tinta catalítica se depositó por la técnica de spray y se realizó sobre una pieza de papel filtro humectada, colocada sobre una parrilla de calentamiento; para evitar que la membrana se deshidratara, se humectó constantemente con agua desionizada y finalizado el depósito se dejó enfriar a temperatura ambiente. En la Figura 2.4, se muestra la membrana final con los depósitos catalíticos en ambas caras.

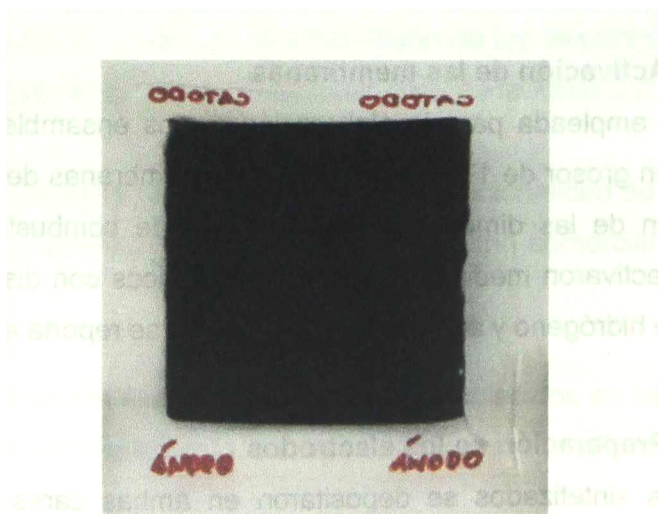


Figura 2.4.- Membrana con los depósitos catalíticos en ambas caras, ánodo y cátodo, respectivamente.

2.1.4.3.- Ensamble de difusores

Una vez realizados los depósitos en las membranas, como medio de difusión y homogeneización de la alimentación de los gases, se utilizó tela de carbón (Fuel Cell Store). Se cortaron piezas a las dimensiones de las membranas y se les dio un tratamiento previo con Vulcan® suspendido en 2-Propanol, posteriormente se colocaron en ambas caras de las membranas y se llevó a prensado a temperatura de 70°C y 100 kgf cm⁻² de presión. En la Figura 2.5, se muestra cómo queda un ensamble membrana–electrodo.

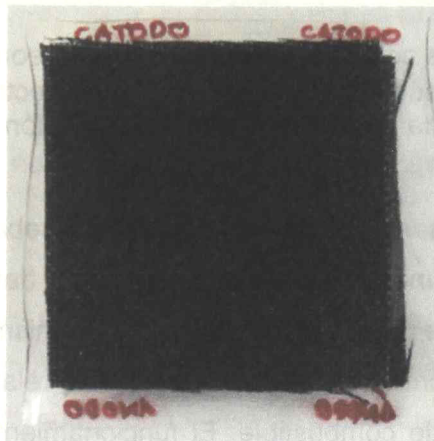


Figura 2.5.- Ensamble membrana–electrodo acoplado con la tela de carbón como medio difusor de gases.

2.1.5.- Pruebas en celda

Para la prueba de los ensambles membrana-electrodo, se utilizó una monocelda de aluminio con geometría interdigital para los canales de alimentación de los gases, tal como se muestra en la Figura 2.6.a; las dos partes de esta celda funcionan como platos colectores de corriente, esto es, a través de ellos circulan los electrones generados durante la oxidación del combustible. Se acopla la celda con el ensamble membrana-electrodo interpuesto entre los platos colectores y se ajusta el conjunto con tornillos colocados en la periferia; posteriormente se conectan los cables para la adquisición de datos, tal como se observa en la Figura 2.6.b.

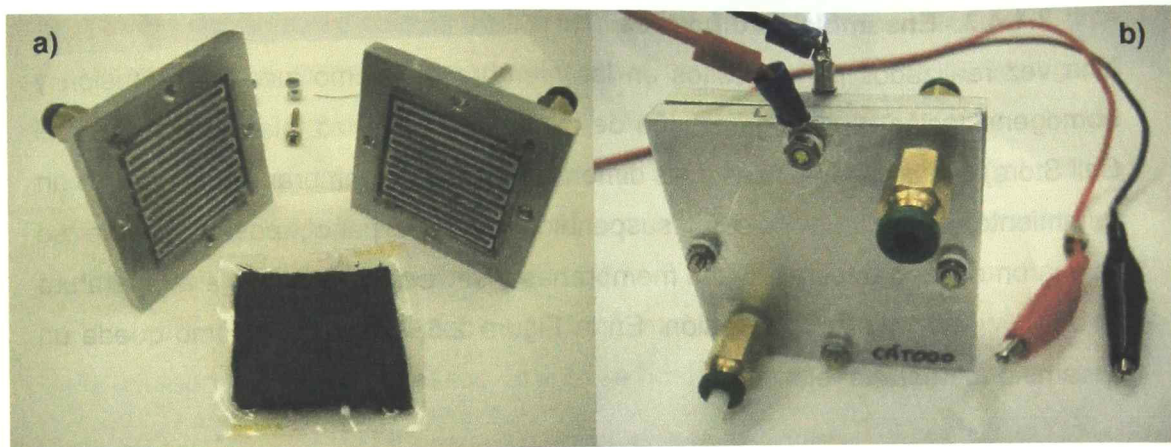


Figura 2.6.- a) Platos colectores de aluminio con geometría interdigital para alimentación de los gases y ensamble membrana–electrodo. b) Ensamble de la monocelda y conexión para la adquisición de datos.

Los experimentos se desarrollaron en un banco de pruebas construido en nuestros laboratorios (utilizando una tarjeta de adquisición de datos de la marca National Instruments y un software para la manipulación de los mismos, Labview versión 8.5); este equipo facilitó el control del flujo y la humedad relativa de los gases que se alimentaron a la celda de combustible. El funcionamiento del banco de pruebas consiste en variar el valor de una resistencia interna, en relación a las lecturas de corriente-potencial obtenidas de la monocelda.

Las pruebas realizadas permitieron determinar el potencial (E), la corriente generada (I), la densidad de corriente (j), la densidad de potencia (W) y la eficiencia (η) de los materiales sintetizados utilizados como electrodos dentro de una celda de combustible. Con los valores encontrados se obtuvieron las correspondientes curvas de polarización (E vs j), potencia (W vs j) y eficiencia (W vs η).

2.2.- Etapa 2. Membranas electrolíticas

Para la obtención de los nuevos materiales electrolíticos, se utilizaron diferentes materiales precursores como son: polivinil alcohol (PVA, 99 %, Aldrich) con tres pesos moleculares diferentes (alto, medio y bajo), ácido poliestiren sulfónico (PSSA, 18%, Aldrich) y la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico (PSSNa, 30%, Aldrich). Como medios de reacción se probaron: etilenglicol (p.e. ~ 197.6 °C, J. T. Baker), dimetilsulfóxido (p.e. ~ 189 °C, Aldrich), agua desionizada (p.e. ~ 96 °C), etanol (p.e. ~ 78 °C, J. T. Baker), tetrahidrofurano (p.e. ~ 66 °C, Mallinckrodt), metanol (p.e. ~ 64.5 °C, J. T. Baker), éter (p.e. ~ 35 °C, J. T. Baker) y etanol (p.e. ~ 78.3 °C, J. T. Baker)

2.2.1.- Síntesis

Para la síntesis de los nuevos *materiales electrolíticos* se definió el siguiente procedimiento:

- 1.- Se establecieron las relaciones de los materiales precursores a utilizar, esto es, la proporción en peso del polivinil alcohol en relación al ácido poliestiren sulfónico o su sal de sodio, quedando las siguientes relaciones:
 - a) 83 % PVA : 17 % PSSA o PSSNa
 - b) 50 % PVA : 50 % PSSA o PSSNa
 - c) 17 % PVA : 83 % PSSA o PSSNa
- 2.- Se trabajó con tres diferentes pesos moleculares del PVA (alto: 124,000-186,000 gmol^{-1} ; medio: 85,000-124,000 gmol^{-1} ; bajo: 30,000-50,000 gmol^{-1}).
- 3.- Se tomó como punto de partida para la síntesis, las combinaciones PVA-PSSA y PVA-PSSNa, considerando el precursor PVA de peso molecular medio y la relación 83%:17%.
- 4.- Con los parámetros establecidos en el punto 3, se utilizaron los diferentes medios de reacción para identificar cuál de ellos optimiza la formación homogénea de la mezcla, mediante un proceso de termólisis durante 24 horas a temperatura de ebullición del disolvente y 75 minutos a temperatura de ebullición del disolvente

- 5.- Una vez Identificado el(los) mejor(es) medio(s) de reacción, se estableció una secuencia de las pruebas, empleando las 3 relaciones de peso de los precursores y los 3 diferentes pesos moleculares del PVA. Se mantuvieron los tiempos de reacción de 24 horas y 75 minutos.
- 6.- Terminadas las reacciones de termólisis, se depositó la mezcla en cajas Petri, de manera que se tuvieran 4 muestras, de las cuales una se usó como blanco y a las tres restantes se les dieron diferentes tratamientos térmicos.
- 7.- Todas las muestras se trataron térmicamente para evaporar el disolvente (siendo una de ellas el blanco), cada una de las demás se trabajó a diferentes temperaturas de sinterizado, 100, 120 y 140 °C, respectivamente, por una hora.

2.2.2.- Caracterización

2.2.2.1.- Estructural

Las membranas sintetizadas se caracterizaron mediante la técnica de Espectroscopía infrarroja (FT-IR). Para ello se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer-GX3 para pruebas de reflectancia totalmente atenuada, con punta de diamante marca Pike Technologies, de 24 barridos y con resolución de 4 cm⁻¹.

Las membranas sintetizadas a partir de la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico, fueron también caracterizadas por la técnica de Espectroscopía de dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio marca Philips XL30, acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X.

2.2.2.2.- Conductividad protónica

La medición de la conductividad se realizó para todas la membranas sintetizadas que presentaron mejores características mecánicas, se seccionaron a las dimensiones de la celda de medición (2x2cm) y se trabajaron completamente humectadas, para ello se dejaron sumergidas en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹ por un tiempo de 24 horas. El sistema para la medición de la conductividad fue un ensamble de dos electrodos tipo sándwich; entre los electrodos se colocaron las membranas a

caracterizar y se fijaron mediante tornillos; una vez armado el sistema, éste se conectó a un potencióstato marca Biologic, modelo VMP3.

Posteriormente se fijaron las condiciones de operación: barridos de frecuencias de 1000 Hz hasta 100 kHz, para obtener los gráficos de Nyquist correspondientes. Este procedimiento se aplicó para la membrana de Nafion® y para todas las membranas seleccionadas.

El sistema de medición permitió cuantificar el valor de la resistencia de la membrana y se asoció con la conductividad de la misma mediante la ecuación 2.3 [58,59].

$$\sigma = \frac{l}{RA} \dots\dots\dots(2.1)$$

Donde σ es la conductividad protónica (mScm^{-1}), l es el espesor (cm), R es la resistencia (mOhm) y A es el área de sección transversal de la membrana (cm^2).

2.2.2.3.- Permeabilidad del metanol

Los estudios se realizaron en una celda de dos compartimentos, Figura 2.7, donde la membrana sintetizada se colocó entre ellos, sujetándose mediante un sistema de pinzas. En el compartimiento 1 se adicionó metanol (J.T. Baker) y en el compartimiento 2 una solución de H_2SO_4 (98% Aldrich) 0.5 molL^{-1} . La permeabilidad del metanol del compartimiento 1 hacia el 2 a través de la membrana, se midió usando la técnica de voltamperometría cíclica, donde el electrodo de trabajo empleado fue PtRu soportado en Vulcan® (30%, Echem), como referencia un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ($E = 0.68 \text{ V vs ENH}$) y una barra de grafito como electrodo auxiliar.

La preparación, limpieza y activación del electrodo de trabajo, se desarrolló de la misma forma como se describió en la sección 2.1.3.2. Previo al ensamble mostrado en la Figura 2.7, se trazaron curvas j vs E para diferentes concentraciones de metanol, que fueron desde 0.1 hasta 1.5 molL^{-1} , en incrementos de 0.1 molL^{-1} ; estas curvas sirvieron para monitorear la concentración de metanol que permeaba por la membrana. Su elaboración consistió en ensamblar una celda electroquímica de 3

electrodos, tal como se explica en la sección 2.1.3.1., y hacer el depósito del electrodo de trabajo de PtRu al 30% soportado en Vulcan® (sección 3.1.3.2); se trazó un voltamperograma cíclico en ausencia de metanol, el cual sirvió como blanco, posteriormente se obtuvieron los voltamperogramas a las diferentes concentraciones de metanol.

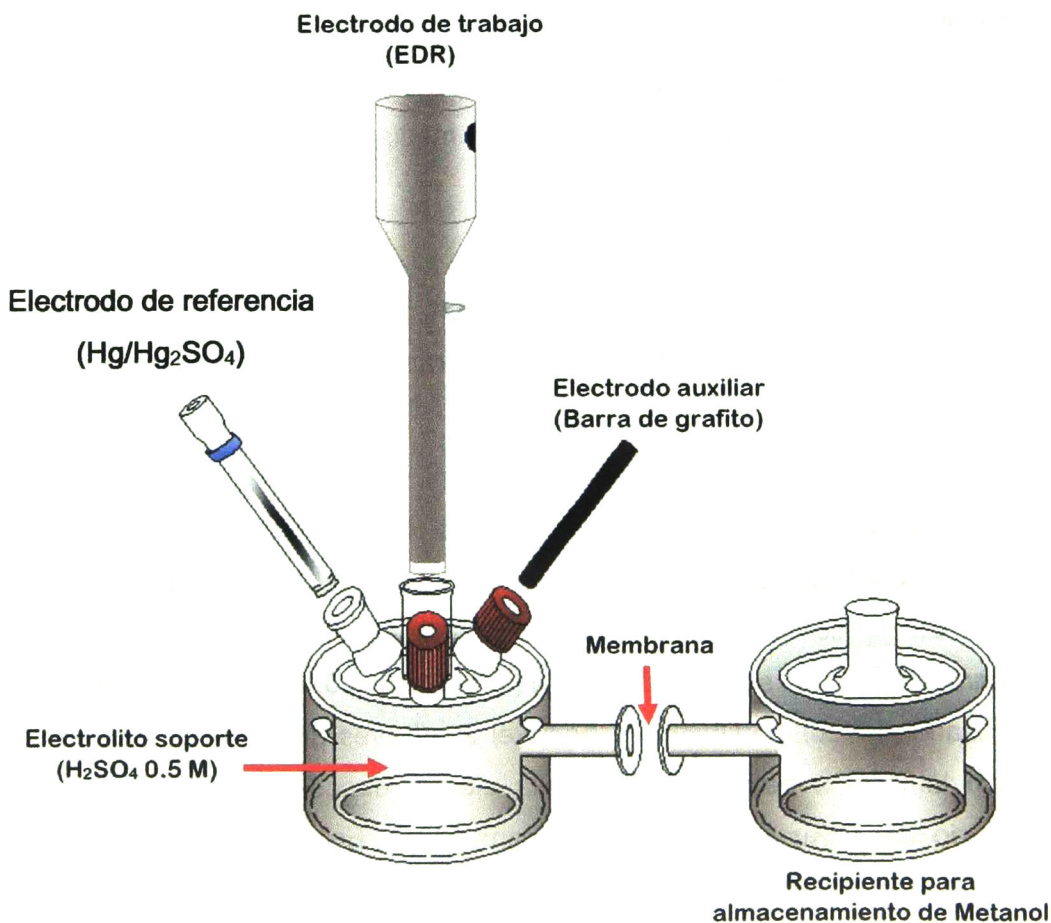


Figura 2.7.- Celda de dos compartimentos utilizada para determinar la permeabilidad del metanol a través de la membrana sintetizada

Una vez conectado el sistema, tal como se observa en la Figura 2.7, se realizó una corrida de 3 ciclos que representó el blanco, a partir del cual se hicieron corridas de 3 ciclos cada 10 minutos, por un lapso de 1.5 horas; se guardaron los datos para su posterior análisis. La cantidad de metanol permeado a través de la membrana, fue

calculada a partir de los picos de oxidación del metanol observados en los voltamperogramas, comparados con las curvas de calibración para metanol a diferentes concentraciones [60].

**Capítulo 3.-
RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

3.1.- Etapa 1.- Electrocatalizadores

Se tienen antecedentes del uso de cúmulos carbonílicos de metales de transición como materiales catalíticos para llevar a cabo las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno, encontrándose que estos materiales como compuestos monometálicos presentan buena actividad catalítica para llevar a cabo estas reacciones, por lo que en este proyecto de investigación se consideró la formación de nuevos materiales bimetálicos a partir de dos precursores monometálicos.

3.1.1.- Materiales sintetizados

Las síntesis de los nuevos materiales bimetálicos se realizaron en 1,2-Diclorobenceno como medio de reacción, esto a condiciones de reflujo. La importancia que tiene el disolvente en esta reacción, se debe a que el grupo funcional que contiene puede o no formar algún enlace con los materiales precursores, además, la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción permitirá obtener características estructurales y electroquímicas particulares comparados con algún otro disolvente, mismas que se describirán más adelante. De las síntesis realizadas, se obtuvieron principalmente productos insolubles recuperados de las paredes de los matraces para los tres casos, tal como se resume en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1.- Materiales recuperados de las síntesis con diferentes materiales precursores, medio de reacción 1,2-Diclorobenceno, tiempo de reacción 24 horas y $T_{\text{reacción}}$ de 190 °C.

| Materiales Precursores | | Producto obtenido |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ | $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ |
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ | $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ | $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ |
| $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ | $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ | $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ |

Los materiales sintetizados presentaron características físicas similares: polvos de color negro. En general, la síntesis en este medio de reacción (1,2-DCB) generó buenos resultados, debido a que todos los materiales sintetizados presentaron buena actividad catalítica hacia ambas reacciones: RRO y ROH.

3.1.2.- Caracterización estructural y morfológica

3.1.2.1.- Espectroscopía infrarroja (FT-IR) y micro-Raman

Se caracterizó en primera instancia el material sintetizado a partir de cúmulos carbonílicos de rutenio e iridio; en la Figura 3.1 se muestran los espectros infrarrojos y micro-Raman obtenidos para los materiales precursores, así como el nuevo material sintetizado. Como se puede observar, para los precursores, en el intervalo de 2120 a 1880 cm^{-1} se presentan bandas de absorción para los grupos carbonilo que corresponden a la región de carbonilos terminales^[52,54], sin embargo, para el material sintetizado se tienen las mismas bandas de absorción pero con una intensidad más baja, esto indicaría que hay una descarbonilación parcial en este compuesto, como resultado del proceso de termólisis. Por otro lado, se observan señales de diferente intensidad atribuidas a vibraciones de estiramiento de los enlaces M-C, en la zona de 650 a 400 cm^{-1} .

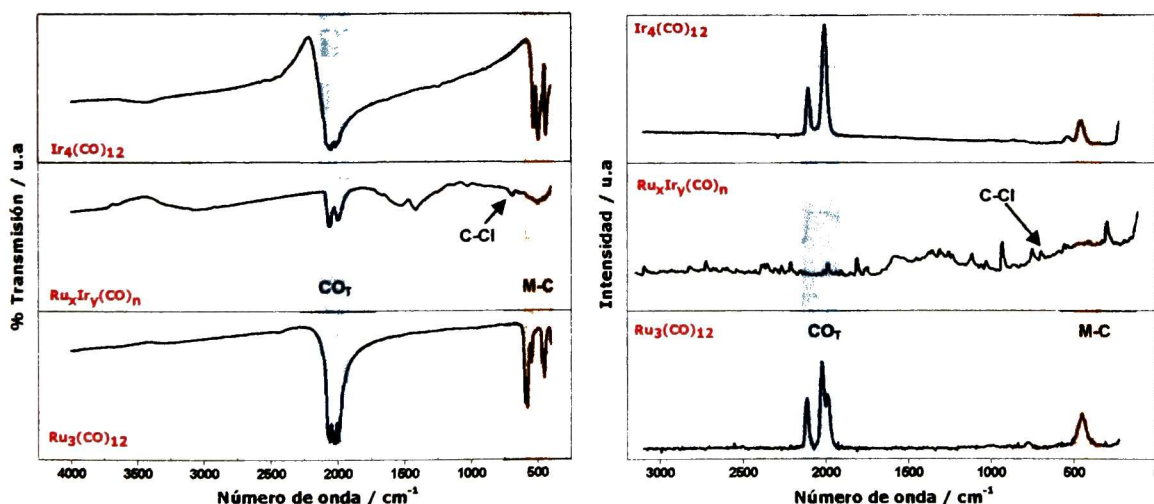


Figura 3.1.- Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y el material sintetizado $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$.

En la región de 730 a 660 cm^{-1} se presentan bandas muy pequeñas asignadas a las vibraciones de estiramiento C-Cl, lo que podría indicar la presencia del disolvente en la estructura del material sintetizado. Se presentan bandas de muy baja intensidad relacionados con modos vibracionales de estiramiento de C-H en la región de 3094 a 2998 cm^{-1} y en 1450 cm^{-1} modos vibracionales referentes a C-C de bencenos sustituidos [63].

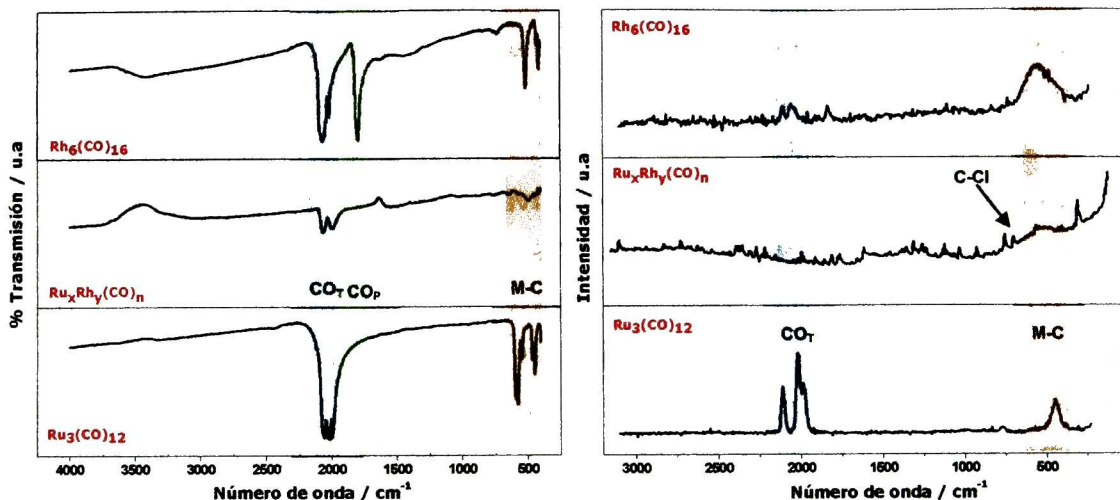


Figura 3.2.- Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ y el material sintetizado $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$.

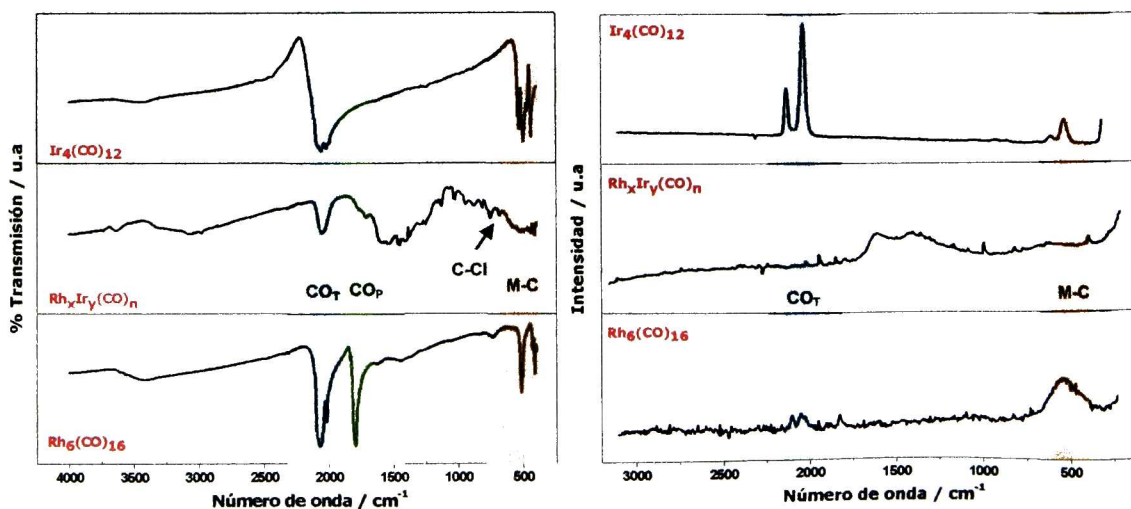


Figura 3.3.- Espectros infrarrojo y micro-Raman de los materiales precursores de $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ y del material sintetizado $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se muestran los espectros infrarrojos y micro-Raman de los otros materiales sintetizados, así como de sus precursores. De la misma manera, en el intervalo de 2120 a 1880 cm^{-1} se presentan bandas de absorción que corresponden a la región de carbonilos terminales para los compuestos precursores. Para el caso del carbonilo de rodio, se presenta una señal adicional alrededor de 1795 cm^{-1} , debida a la presencia de carbonilos puente en su estructura. Los dos materiales sintetizados también presentaron bandas de carbonilos terminales, pero de menor intensidad, lo cual indica una descarbonilación parcial por el proceso termolítico. En estos materiales, también se tiene la presencia de modos vibraciones de C-Cl y M-C en las regiones de 730–660 y 650–400 cm^{-1} , respectivamente

3.1.2.2.- Difracción de rayos X

La técnica de difracción de Rayos X, permitió identificar los materiales obtenidos de las diferentes síntesis con los materiales precursores, debido a que en algunos casos se generaron partículas metálicas combinadas con los compuestos carbonílicos. En la Figura 3.4 se muestran los difractogramas de los materiales bimetalicos sintetizados. Para el caso del compuesto preparado a partir de cúmulos de rutenio e iridio, Figura 3.4a, no se observaron patrones de difracción característicos de rutenio e iridio metálico, solo se aprecian señales anchas que pudieran indicar un tamaño de partícula muy pequeño y/o un bajo grado de cristalinidad.

En el difractograma del material sintetizado a partir de cúmulos de rutenio y rodio, Figura 3.4b, se pueden observar picos de difracción correspondientes al rodio metálico, lo que indica la presencia de este tipo de partículas en el compuesto; adicionalmente, con el estudio de FT-IR se comprobó la existencia de grupos carbonilos terminales, obteniéndose entonces una mezcla de partículas metálicas de rodio y el carbonilo de rutenio y rodio. La Figura 3.4c, corresponde al difractograma del material sintetizado a partir de cúmulos de rodio e iridio; se observa el patrón de difracción correspondiente al rodio metálico, sin embargo, esos

mismos picos tienen proximidad con las señales para el iridio metálico, lo que indicaría la presencia de estos dos tipos de partículas metálicas, combinadas con el carbonilo de rodio e iridio identificado anteriormente por FT-IR.

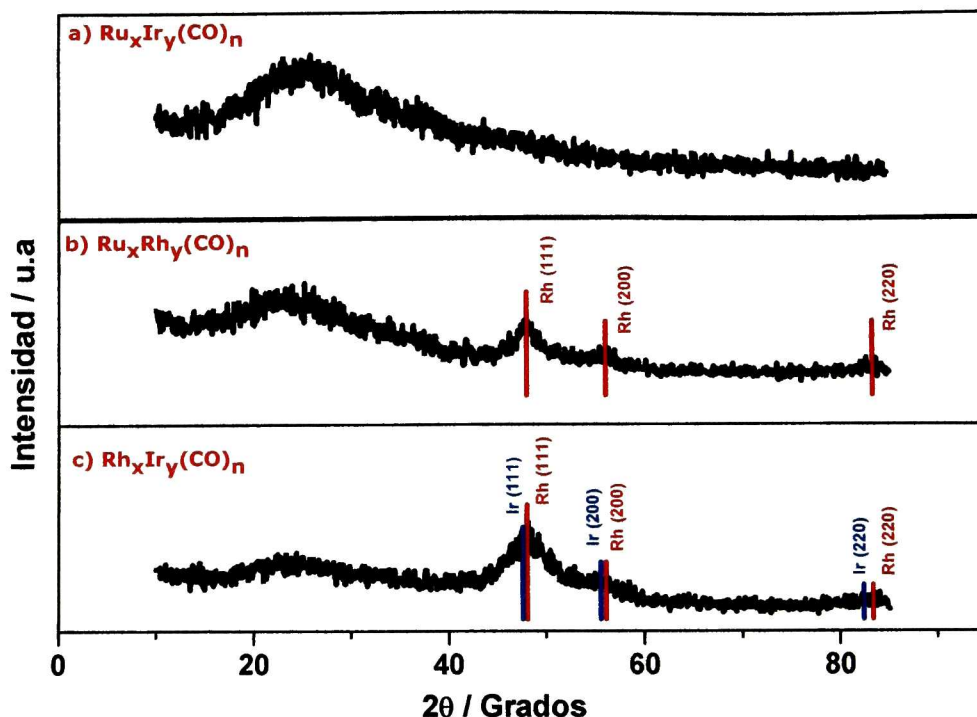


Figura 3.4.- Difractogramas de los materiales bimetálicos sintetizados en 1,2-DCB. a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$.

3.1.2.3.- Espectroscopía de dispersión de energía (EDS)

En la Tabla 3.2 se muestran los porcentajes en peso obtenidos por EDS de los materiales sintetizados. Como se puede observar, todos los compuestos obtenidos están constituidos por carbono, oxígeno y los dos metales de transición, en relaciones porcentuales de peso diferentes; esto confirma la presencia de grupos carbonilo en su estructura química; para el caso del relativamente alto porcentaje de carbono, éste puede atribuirse a la presencia de moléculas del disolvente.

Adicionalmente, en todos los materiales aparece cloro en su composición, confirmando los resultados obtenidos en los estudios de FT-IR y micro-Raman, que sugieren la coordinación de las moléculas del disolvente a la estructura de cada uno

de los materiales. Posiblemente esta coordinación esté más asociada a la presencia de los átomos metálicos que muestran mayor porcentaje en peso, tal es el caso de iridio para el material $Ru_xIr_y(CO)_n$ -1,2-DCB y rodio para $Ru_xRh_y(CO)_n$ -1,2-DCB y $Rh_xIr_y(CO)_n$ -1,2-DCB.

Tabla 3.2.- Análisis de composición de los materiales sintetizados en 1,2-Diclorobenceno, tiempo de reacción 24 horas y $T_{reacción}$ de 190 °C.

| $Ru_xIr_y(CO)_n$ | | $Ru_xRh_y(CO)_n$ | | $Rh_xIr_y(CO)_n$ | |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| Elemento | % peso | Elemento | % peso | Elemento | % peso |
| C | 17.0 | C | 20.9 | C | 17.0 |
| O | 9.5 | O | 15.3 | O | 7.5 |
| Ru | 14.3 | Ru | 11.9 | Rh | 37.8 |
| Ir | 53.1 | Rh | 44.2 | Ir | 30.8 |
| Cl | 6.0 | Cl | 7.6 | Cl | 6.9 |

3.1.2.4.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se utilizó SEM para conocer la morfología superficial de los materiales sintetizados en 1,2-DCB. Los tres materiales obtenidos presentaron actividad catalítica hacia las reacciones de ROH y RRO. En la Figura 3.5 se muestran las micrografías para el nuevo material sintetizado a base de precursores de rutenio e iridio.

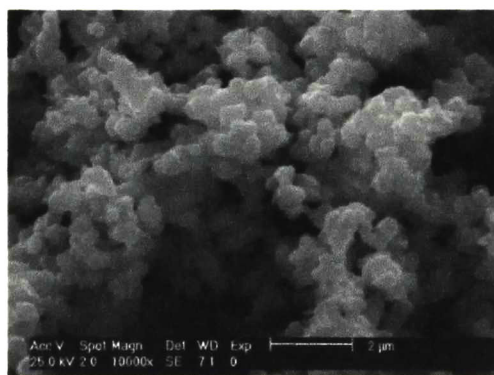
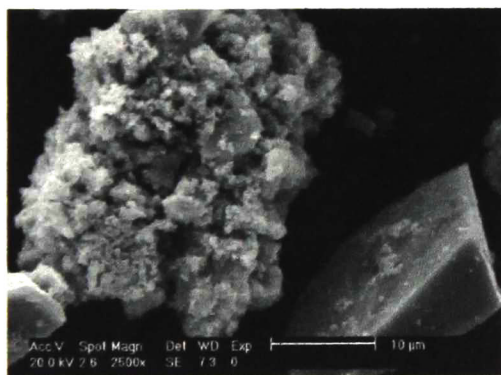


Figura 3.5.- Micrografías SEM para el material $Ru_xIr_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB.

Como se puede observar, Figura 3.5, el material presenta una estructura irregular altamente porosa, esta característica es una propiedad importante en la aplicación

de nuevos materiales como catalizadores en celdas de combustible tipo PEM, debido a que se incrementa el área catalítica superficial, reduciendo con ello la carga de catalizador utilizado por unidad de área, disminuyendo de esta manera los costos de fabricación.

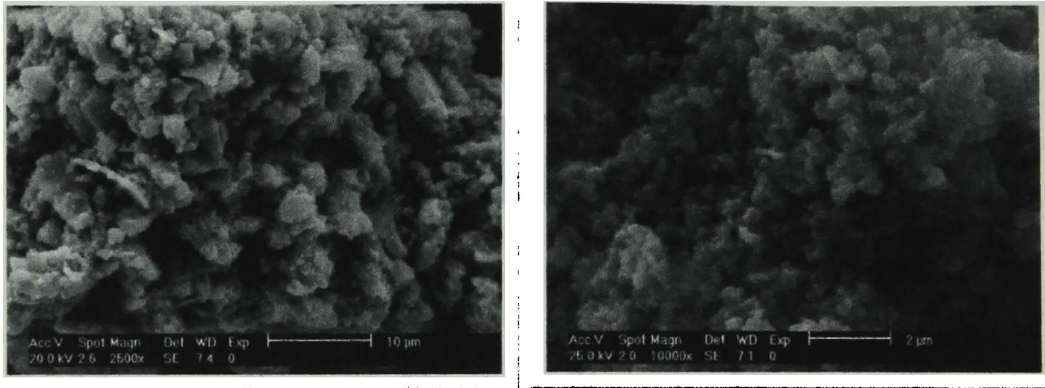


Figura 3.6.- Micrografías SEM para el material $Ru_xRh_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB.

En las Figuras 3.6 y 3.7, se muestran las micrografías de los materiales sintetizados a partir de cúmulos de rutenio y rodio ($Ru_xRh_y(CO)_n$) y rodio e iridio ($Rh_xIr_y(CO)_n$). Como se puede apreciar, ambas morfologías presentan una estructura porosa, lo que es favorable para su aplicación como catalizadores en celdas de combustible, sin embargo, para el material $Ru_xRh_y(CO)_n$ se observan tamaños de partícula variados, a diferencia del material $Rh_xIr_y(CO)_n$ donde se tienen aglomerados de partículas de tamaños similares.

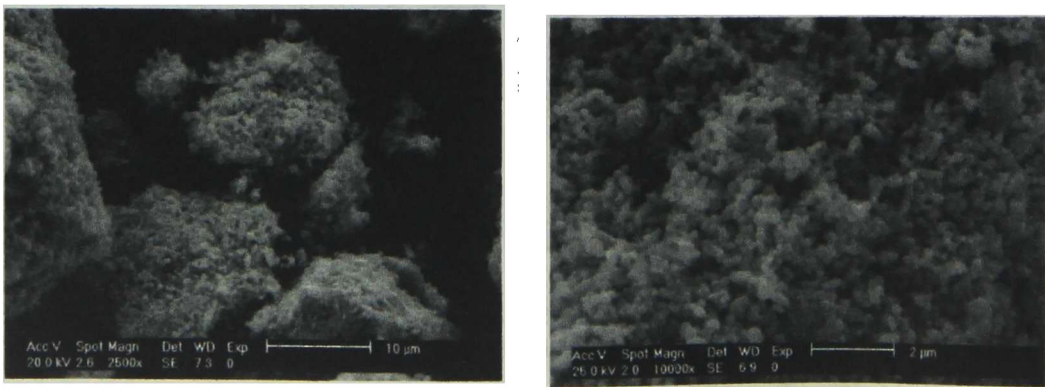


Figura 3.7.- Micrografías SEM para el material $Rh_xIr_y(CO)_n$, sintetizado en 1,2-DCB.

3.1.3.- Caracterización electroquímica

Los materiales sintetizados se caracterizaron y analizaron mediante el uso de la técnica analítica de electrodo de disco rotatorio (EDR), empleando para ello métodos analíticos como voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (VBL)

La técnica de voltamperometría cíclica nos permite caracterizar de manera general los materiales escogidos como electrodos, ya que permite observar mediante la imposición de un barrido de potencial, si los materiales se descomponen o presentan actividad catalítica para llevar a cabo ciertas reacciones electroquímicas, tales como: oxidación de hidrógeno, reducción de oxígeno, oxidación de monóxido de carbono, oxidación de alcoholes alifáticos, entre otras.

La aplicación de la voltamperometría cíclica en la caracterización de electrocatalizadores con aplicación en celdas de combustible, es la de ayudar a activar los sitios activos de la superficie catalítica de los materiales seleccionados como electrodos, mediante la imposición de un barrido de potencial por un lapso aproximado de una hora, estos sitios quedan disponibles para recibir las especies electroactivas que se van a estudiar.

De lo reportado en la literatura para celdas de combustible tipo PEM, el platino nanoparticulado es el elemento que mejor desempeño presenta tanto para la reacción de reducción de oxígeno como la reacción de oxidación de hidrógeno en este tipo de dispositivos electroquímicos, por lo cual, se caracterizó este material para tenerlo como referencia en este estudio electroquímico.

3.1.3.1.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

3.1.3.1.1.- Voltamperometría cíclica

En la Figura 3.8 se muestran los voltamperogramas cíclicos de platino al 30% soportado en Vulcan®, tanto en ausencia como en presencia de metanol. Como se puede observar, en presencia de metanol se presentan dos picos correspondientes

a la oxidación del mismo (0.68 y 0.96 V/ENH), lo que indica que el platino es sensible a la presencia de este contaminante.

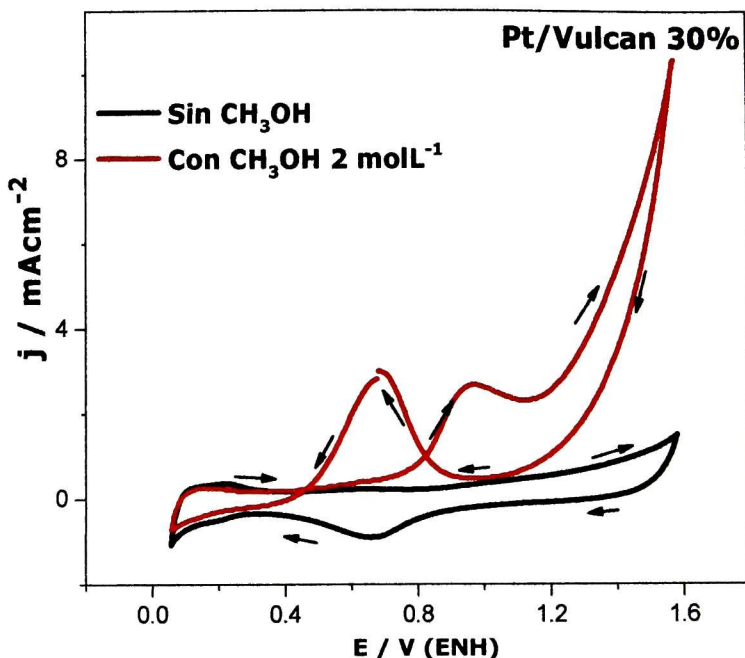


Figura 3.8.- Voltamperograma cíclico de Pt 30% / Vulcan® en solución 0.5 molL⁻¹ de H₂SO₄, en atmósfera de nitrógeno a 25° C, tanto en ausencia como en presencia de metanol. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹.

En la Figura 3.9 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de metanol de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno. Para el material obtenido a partir de los cúmulos de rutenio e iridio (Ru_xIr_y(CO)_n); Figura 3.9a, existe una ligera disminución en la intensidad de los picos de la zona de adsorción-desorción de hidrógeno (0 a 0.15 V/ENH), esto debido al incremento de la concentración del metanol, sin embargo, se puede decir que la presencia de este alcohol no afecta significativamente la forma del voltamperograma cíclico y por lo tanto, da un primer indicio de la resistencia hacia dicha especie contaminante.

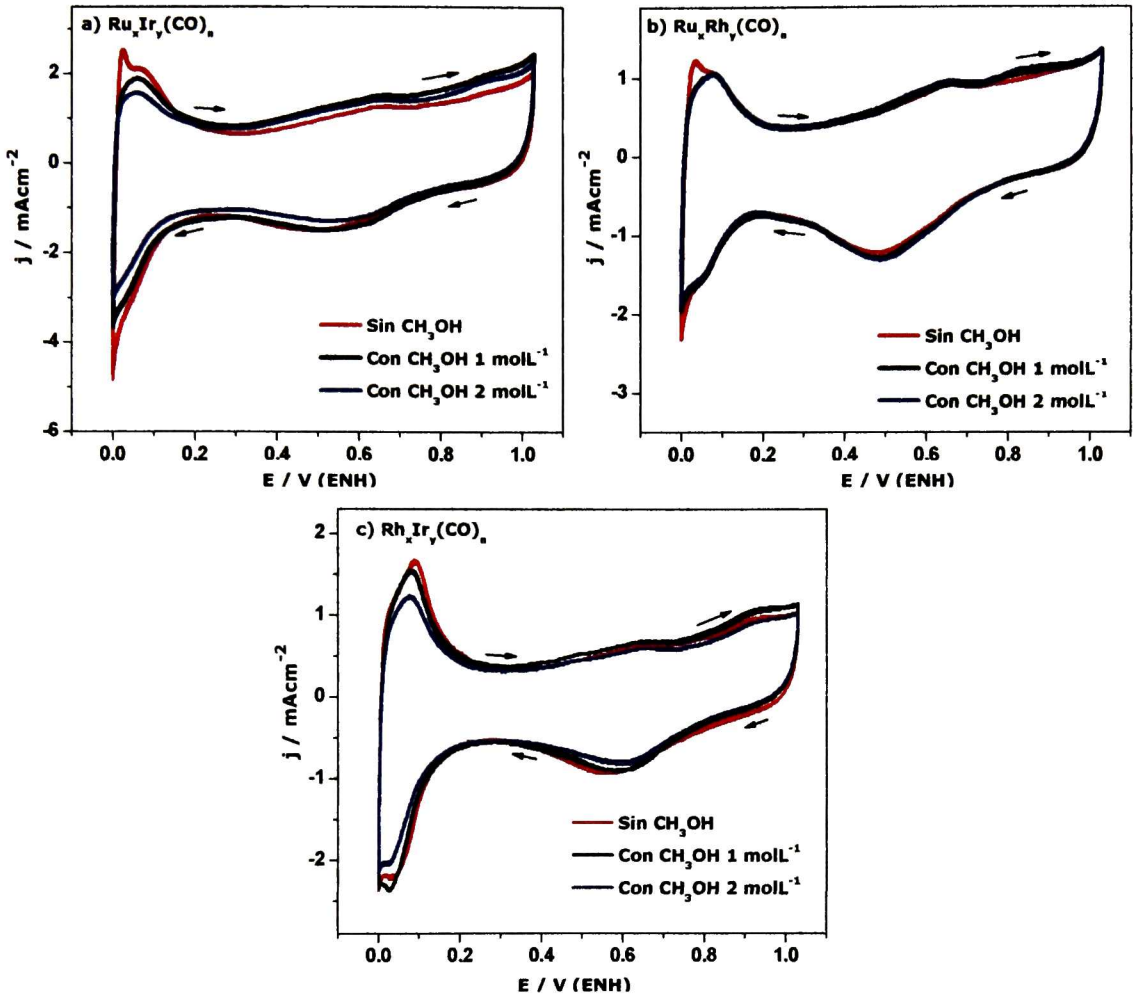


Figura 3.9.- Voltamperogramas cíclicos de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en $H_2SO_4 0.5 \text{ molL}^{-1}$, en atmósfera de nitrógeno a 25°C , tanto en ausencia como en presencia de metanol. Velocidad de barrido 20 mVs^{-1} .

Para los materiales sintetizados de cúmulos de rutenio y rodio, Figura 3.9b, y de rodio e iridio, Figura 3.9c, se observa que también presentan tolerancia a la presencia del metanol, es decir, conforme aumenta la concentración del alcohol, los voltamperogramas cíclicos no se ven afectados significativamente, sólo se presenta una disminución en la intensidad de los picos de adsorción-desorción y evolución de hidrógeno, sin embargo, se considera que este comportamiento no afecta a los procesos catalíticos de los materiales.

En todos los casos se observan dos picos, uno en sentido anódico y el otro en el sentido catódico, alrededor de 0.6 V/ENH, atribuido a la presencia del par redox quinona/hidroquinona en el carbón particulado (Vulcan®).

Para el caso de los materiales bimetalicos que contienen iridio, se tiene reportado que este elemento es un catalizador que permite llevar a cabo la reacción de oxidación de alcoholes alifáticos (metanol, etanol) [64,65,56], sin embargo, la presencia del otro elemento de transición, hace un efecto de protección, evitando que se lleve a cabo la reacción de oxidación de metanol. En el voltamperograma cíclico, Figura 3.9 a y c, para el intervalo de 0.4 a 0.9 V/ENH se observan dos picos, uno en sentido anódico y el otro en el sentido catódico, posiblemente debidos a la presencia del par redox Ir (III)/Ir (IV). [66, 67]

Para los materiales bimetalicos que contienen rodio, su precursor monometálico es resistente a la presencia de metanol [56]; en este caso, a pesar de combinarse con iridio o rutenio, el nuevo compuesto bimetalico mantiene su tolerancia al metanol. En general, se observa que los voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetalicos sintetizados prácticamente no cambian aun en presencia de metanol (hasta una concentración de 2 molL⁻¹), es decir, no se presentan los picos correspondientes al proceso de oxidación de metanol como en el caso del Pt 30%/Vulcan®. Este estudio electroquímico inicial, constituye un primer indicio sobre la tolerancia de los materiales sintetizados hacia la presencia de metanol.

3.1.3.1.2.- Curvas de polarización (*j* vs *E*)

En la Figura 3.10, se muestran las curvas de polarización de la RRO para el Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600 y 900 RPM respectivamente) en ausencia y presencia de metanol. En ausencia de metanol, se pueden observar las tres zonas características de este tipo de procesos electroquímicos:

- I. Zona de activación; independiente de la velocidad de rotación (0.95-1 V/ENH).

- II. Zona de control mixto: activación y transporte de masa (0.78-0.95 V/ENH).
- III. Zona de transporte de masa o control difusional (0.1-0.78 V/ENH).

Se puede apreciar en la Figura 3.10, que al realizar la pruebas de voltamperometría de barrido lineal, utilizando Pt 30%/Vulcan® en ausencia de metanol se obtiene un potencial a circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$) de aproximadamente 1 V/ENH, sin embargo, conforme se incrementa la concentración del alcohol (1 y 2 molL⁻¹), dicho potencial se desplaza hacia potenciales más catódicos, es decir, disminuye aproximadamente un 50%, alcanzando un valor de ≈0.5 V/ENH y al mismo tiempo la densidad de corriente desciende. Se observa asimismo, que la forma de las curvas de polarización, con las tres zonas características de la RRO, se pierde totalmente en presencia de metanol, aún a su más baja concentración (1 molL⁻¹)

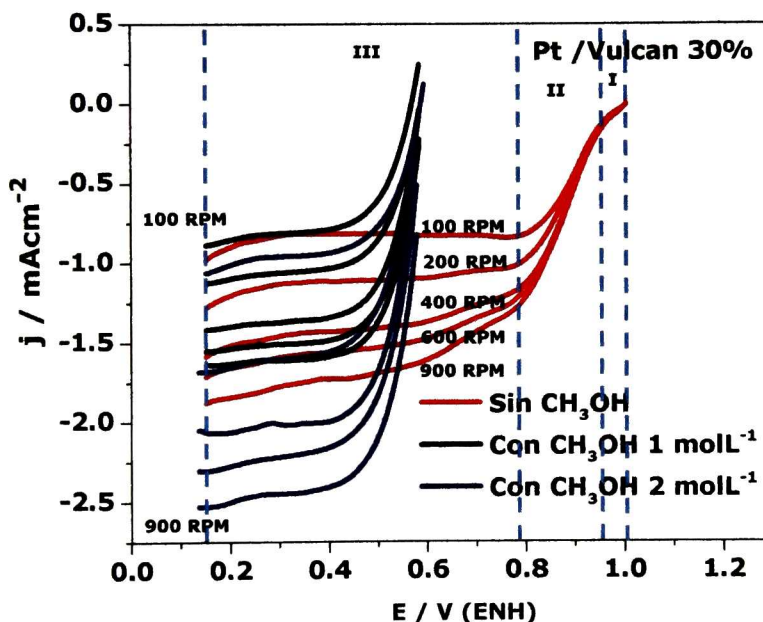


Figura 3.10.- Curvas de polarización Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 RPM) en H_2SO_4 0.5 molL⁻¹, en atmósfera de oxígeno a 25° C. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.

Estos hechos demuestran que el Pt 30%/Vulcan® efectúa de manera simultánea la reacción de reducción de oxígeno y la reacción de oxidación de metanol, por lo tanto, si se utiliza platino en una celda de combustible tipo PEM y existiera la

presencia de metanol en el sistema, ocurrirán reacciones de competencia para llevar a cabo ambas reacciones, ocasionando una disminución en la eficiencia de la celda; por esta razón, es importante desarrollar materiales alternos que lleven a cabo la RRO y que resistan la presencia de metanol o algún otro alcohol alifático.

En la Figura 3.11 se muestran las curvas de polarización de los materiales bimetalicos sintetizados, en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹.

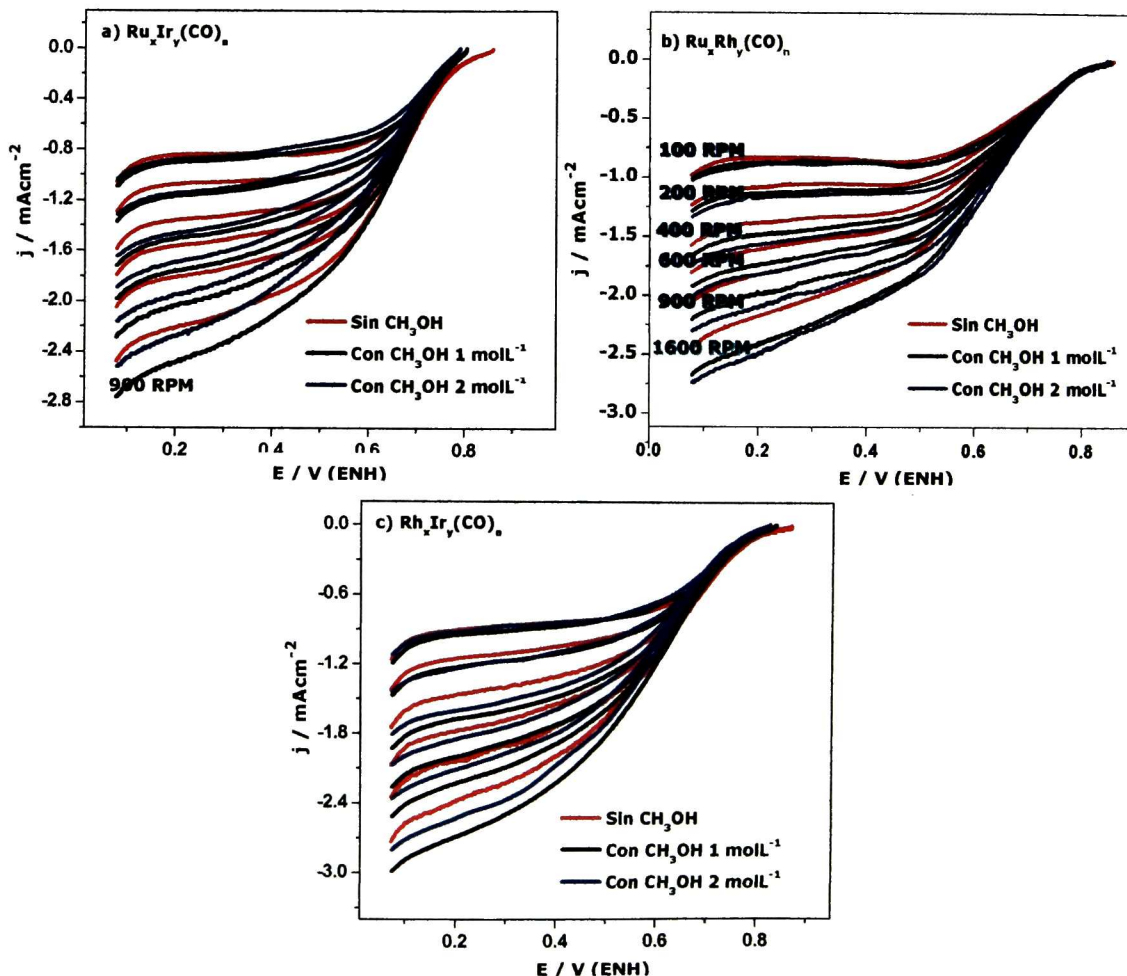


Figura 3.11.- Curvas de polarización de los materiales: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900, 1600 RPM) en H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, en atmósfera de oxígeno a 25° C. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.

Todas las curvas obtenidas presentan las tres zonas características del proceso de la RRO (activación, control mixto y transporte de masa), aun en presencia de metanol; esto contrasta con el comportamiento del platino, cuyas curvas de polarización se ven totalmente modificadas en presencia del contaminante. Para el material $Ru_xIr_y(CO)_n$ se tienen potenciales a circuito abierto de 0.86, 0.81, 0.79 V/ENH, para el material $Ru_xRh_y(CO)_n$ 0.86, 0.85, 0.84 V/ENH y finalmente para $Rh_xIr_y(CO)_n$ 0.87, 0.83, 0.82 V/ENH (Sin metanol, con metanol 1 y 2 molL⁻¹ respectivamente). La densidad de corriente para los tres casos no se ve afectada significativamente por la presencia del contaminante.

Los valores de potencial a circuito abierto obtenidos para cada uno de los materiales sintetizados, supera los 0.79 V/ENH, aun en presencia de metanol, lo que sugiere que estos nuevos materiales son buenos candidatos para ser evaluados como electrocatalizadores en celdas de combustible tipo PEM.

3.1.3.1.3.- Mecanismo de reacción

Para estimar el mecanismo de la RRO, es importante relacionar la velocidad de rotación a la que se somete la prueba, con la corriente límite que se obtiene del material, para ello se utiliza la ecuación de Levich [3,13].

$$i_L = 200nAFCD^{2/3}v^{-1/6} \omega^{1/2} \dots\dots\dots(3.1)$$

Donde el término $200nAFCD^{2/3}v^{-1/6}$ es conocido como pendiente de Levich ($B[=]mA \text{ rpm}^{1/2}$); reacomodando la ecuación 3.1 tenemos:

$$i_L = B\omega^{1/2} \dots\dots\dots(3.2)$$

Koutecky y Levich desarrollaron una ecuación que permite calcular la corriente total, debida a la contribución de la corriente cinética (i_k) y la corriente límite difusional (i_L), ecuación 3.3.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \dots\dots\dots(3.3)$$

Si se grafica i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ se obtiene el gráfico de Koutecky-Levich, el cual permite estimar el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico; este gráfico debe tener la forma de una línea recta con ordenada al origen igual al inverso de la corriente cinética y la pendiente de la recta se conoce como pendiente de Koutecky-Levich (m_{k-L}), que es igual al inverso de la pendiente de Levich (B^{-1}), ecuación 3.4:

$$m_{k-L} = \frac{1}{200nAFCD^{2/3}\nu^{-1/6}} \dots\dots\dots(3.4)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.4 los valores correspondientes de C (1.1×10^{-6} mol cm^{-3}), D (1.4×10^{-5} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) y ν ($0.01 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$) para el O_2 en 0.5 molL^{-1} de H_2SO_4 ,^[33] y despejando "n", nos queda:

$$n = \frac{37.6364}{m_{k-L}A} \dots\dots\dots(3.5)$$

La ecuación 3.5 permite estimar el número de electrones involucrados en el proceso de la reacción de reducción de oxígeno.

En la Figura 3.12 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich para diferentes potenciales en el régimen de control de transferencia de masa, para un proceso vía 2 y 4 electrones (cálculos teóricos) y de los datos experimentales obtenidos para cada uno de los materiales bimetálicos sintetizados. Como se puede observar, la pendiente calculada de los datos experimentales tiene similitud con el proceso vía 4 electrones, en ausencia y presencia de metanol, es decir, los materiales bimetálicos sintetizados llevan a cabo de manera preferencial la RRO hacia la formación directa de H_2O . Además, todos los materiales presentaron una linealidad en los gráficos, este comportamiento corresponde a una cinética de reacción de primer orden con respecto a la difusión de oxígeno^[4,68], la cual no se ve afectada aún en presencia de metanol.

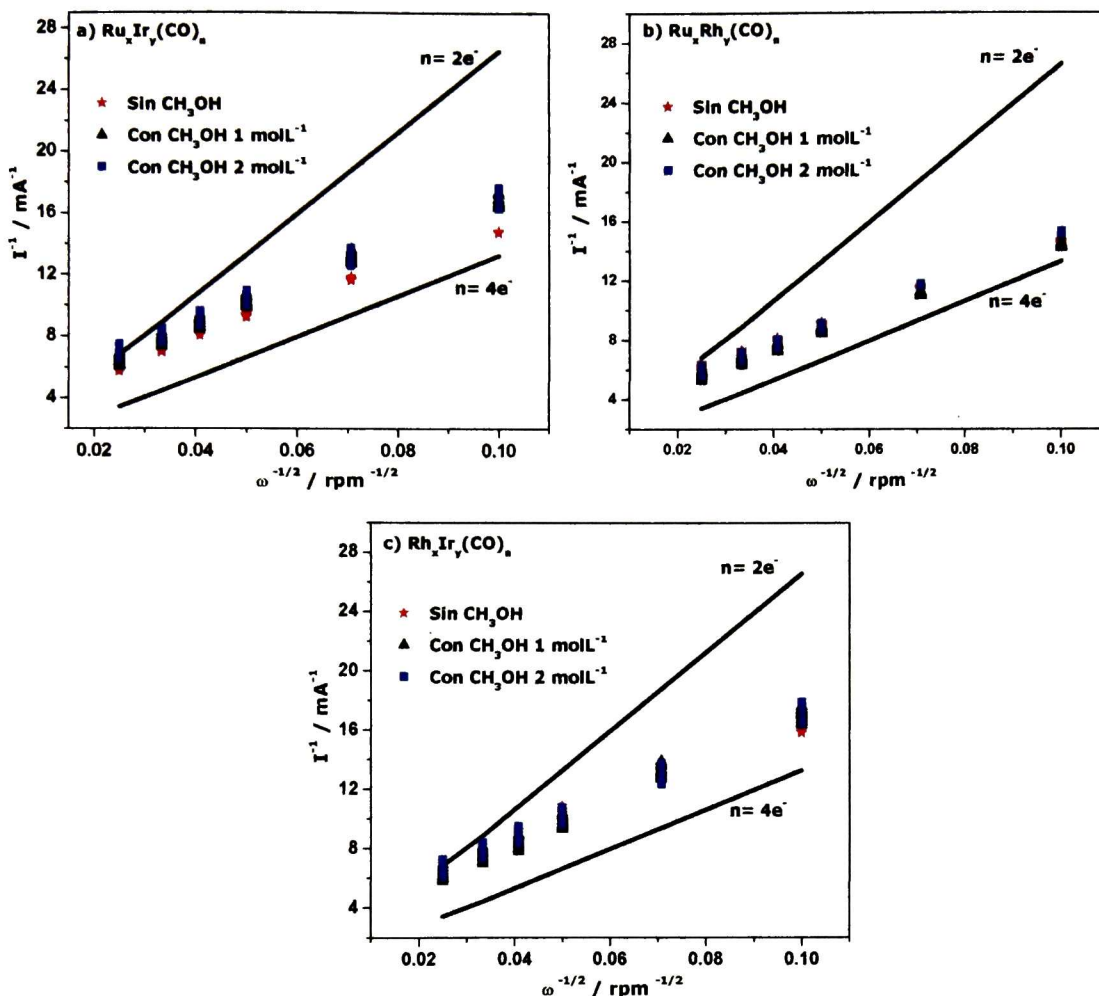


Figura 3.12.- Gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales para los materiales sintetizados: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL⁻¹.

Se observa que las rectas experimentales son paralelas unas con otras, lo que indica que las pendientes son independientes del potencial, es decir, que el número de electrones transferidos en la RRO prácticamente no varía en el intervalo de potencial considerado.

De los gráficos de la Figura 3.12, se aprecian ligeras desviaciones entre los datos teóricos y experimentales para la vía de 4 electrones, es decir, no se sobreponen las rectas, esto se atribuye a que se utilizó un valor de área geométrica teórica de

0.072 cm², la cual se debe ajustar, ya que de manera experimental se tiene un área electrocatalítica real que no siempre coincide con el área geométrica. Utilizando la ecuación 3.5 se calcula dicha área para $n = 4$. Con esta acción, se obtiene el área real que permite reajustar los voltamperogramas cíclicos, curvas de polarización y gráficos de Tafel [4,68].

3.1.3.1.4.- Gráficos de Tafel

Se obtuvieron los parámetros cinéticos, pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0) para los materiales bimetálicos sintetizados. Los diferentes parámetros cinéticos se calcularon realizando las correcciones a la corriente total por la contribución de la transferencia de masa, dado los problemas difusionales que presenta el oxígeno en el electrolito [48, 69].

De la ecuación 3.3 se observa que:

$$\frac{1}{i_L} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} = \frac{m_{k-L}}{\omega^{1/2}} \dots\dots\dots(3.6)$$

Despejando i_L de la ecuación 3.6, es posible calcular la corriente límite a partir de la pendiente experimental de Koutecky-Levich para cada velocidad de rotación empleada, ecuación 3.7.

$$i_L = \frac{\omega^{1/2}}{m_{k-L}} \dots\dots\dots(3.7)$$

Si se despeja i_k de la ecuación 3.3, obtenemos una expresión (ecuación 3.8) que puede usarse para corregir el transporte de masa mediante la sustitución de corrientes i_L y así determinar una corriente cinética (i_k) promedio para construir los correspondientes gráficos de Tafel y obtener los parámetros cinéticos correspondientes para cada uno de los materiales bimetálicos sintetizados.

$$i_k = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \dots\dots\dots(3.7)$$

En la Figura 3.13 se muestran los gráficos de Tafel ($\log i$ vs E) para los materiales bimetalicos sintetizados, en ausencia y presencia de metanol.

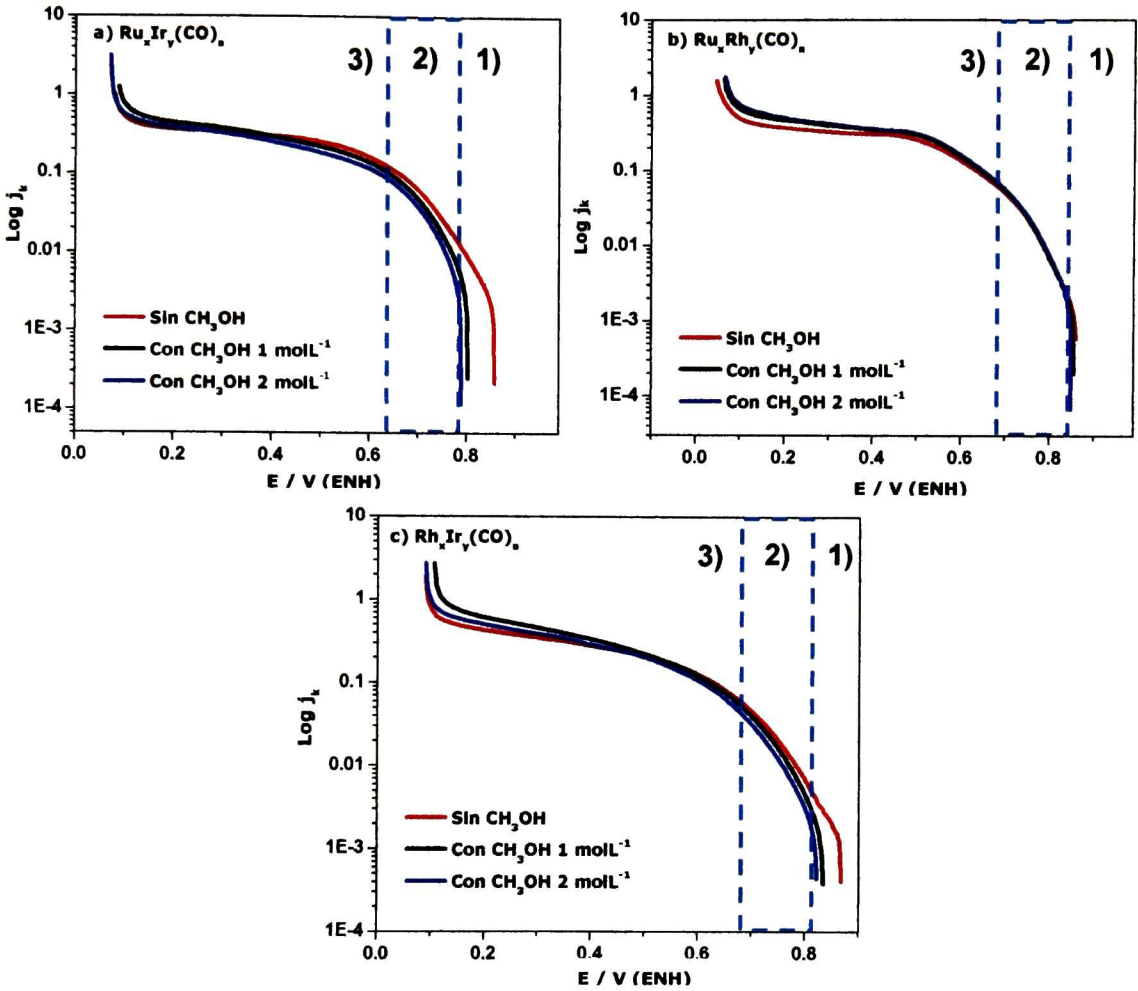


Figura 3.13.- Gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa de: a) $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$, b) $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ y c) $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ en ausencia y presencia de metanol 1 y 2 molL^{-1}

Los gráficos de Tafel obtenidos para el proceso de reducción de oxígeno presentan tres regiones características:

- 1) Bajos sobrepotenciales o valores cercanos al potencial de circuito abierto (0.78-0.87 V/ENH).

- 2) Altos sobrepotenciales o valores menores al potencial del circuito abierto (0.63-0.78 V/ENH).
- 3) Proceso de control difusional (<0.63 V/ENH).

Las zonas de altos y bajos sobrepotenciales de la forma de los gráficos de Tafel, Figura 3.13, varían en función del potencial a circuito abierto para cada material estudiado. Para la obtención de los parámetros cinéticos se utilizó la zona 2 de altos sobrepotenciales. Debido a la tolerancia a la presencia de metanol de los materiales bimetalicos sintetizados, los gráficos de Tafel no se ven afectados significativamente.

3.1.3.1.5.- Parámetros cinéticos

En la Tabla 3.3, se muestran los valores de los parámetros cinéticos y de potencial a circuito abierto para los materiales bimetalicos sintetizados, a las diferentes concentraciones de metanol utilizadas para su caracterización electroquímica, además se incluyen los valores de Pt 30%/Vulcan®, a manera de comparación.

Tabla 3.3.- Parámetros cinéticos para la RRO en ausencia y presencia de metanol de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno.

| Material | Metanol | E_{CA} | b | α | j_0 |
|---|---------------------|----------|----------------------|----------|---------------------|
| | mol L ⁻¹ | V/ENH | mV Dec ⁻¹ | | mA cm ⁻² |
| Ru _x Ir _y (CO) _n | 0 | 0.859 | 120.39 | 0.50 | 3.44E-05 |
| | 1 | 0.803 | 110.99 | 0.54 | 1.26E-05 |
| | 2 | 0.790 | 108.33 | 0.55 | 7.28E-06 |
| Ru _x Rh _y (CO) _n | 0 | 0.863 | 117.68 | 0.51 | 2.36E-05 |
| | 1 | 0.856 | 107.42 | 0.56 | 1.04E-05 |
| | 2 | 0.850 | 101.99 | 0.59 | 6.78E-06 |
| Rh _x Ir _y (CO) _n | 0 | 0.868 | 119.64 | 0.50 | 2.81E-05 |
| | 1 | 0.836 | 108.79 | 0.55 | 9.63E-06 |
| | 2 | 0.824 | 105.02 | 0.57 | 4.89E-06 |
| Pt / V (30%) | 0 | 0.974 | 118.00 | 0.50 | 1.64E-06 |

Una característica que se requiere de los catalizadores que lleven a cabo la RRO, es que su potencial a circuito abierto sea lo más cercano a 1.23 V/ENH, que es el potencial termodinámico estándar. Como se observa en la Tabla 3.3, el valor del potencial a circuito abierto de los materiales sintetizados en ausencia de metanol supera los 0.85 V/ENH, el cual es menor comparado con el valor mostrado para el platino. Sin embargo, en presencia de metanol el platino disminuye su valor de manera significativa comparado con los materiales bimetálicos que son tolerantes a la presencia de este contaminante.

El parámetro “b”, pendiente de Tafel, se relaciona con el mecanismo de reacción para la RRO, por ejemplo, para el platino con un valor de pendiente de Tafel de 120 mV Dec⁻¹, se asocia con la transferencia de un electrón como paso determinante en la reacción [13]. Para el caso de los materiales sintetizados, se tienen pendientes de Tafel muy cercanas al valor del platino, lo que pudiera indicar que la RRO se lleva a cabo bajo el mismo mecanismo propuesto.

El coeficiente de transferencia de carga (α) está relacionado con la energía libre de activación para el proceso de reducción, cuanto más grande sea su valor, mayor será la disminución en la energía libre de activación. También se sabe que α se encuentra relacionado con la pendiente de Tafel o mecanismo de reacción. Para los materiales bimetálicos se tiene un valor entre 0.5 y 0.59 V/ENH en ausencia y presencia de metanol, muy cercano al valor obtenido para el platino.

Dentro de los parámetros cinéticos, la densidad de corriente de intercambio (j_0) es uno de los más importantes, éste se encuentra relacionado directamente con la constante de la velocidad del proceso electroquímico, entre mayor sea su valor, el proceso de transferencia de carga será más rápido. Se obtuvieron valores de j_0 del orden de 10⁻⁵ mAcm⁻² para los materiales sintetizados en ausencia de metanol, un orden de magnitud superior al obtenido por el platino.

En presencia de metanol, los valores de j_0 obtenidos para los nuevos materiales se encuentran en el orden de 10^{-5} y 10^{-6} mAcm⁻², superando el valor obtenido para el platino en ausencia del contaminante.

Con los resultados obtenidos del estudio cinético, se demuestra que los nuevos materiales sintetizados tienen una alta actividad catalítica para la RRO, presentando valores de densidad de corriente de intercambio superiores al platino y a otros compuestos desarrollados para llevar a cabo esta reacción, tales como aleaciones con platino^[27,71,73], óxidos metálicos^[70] y metales de transición coordinados con calcogenuros^[28,72]; en comparación con algunos materiales obtenidos a partir de cúmulos carbonílicos de metales de transición, tales como: Ru, Ir, Os, Rh, Fe, entre otros, en este trabajo se obtuvieron valores mayores o similares a los reportados en estos estudios^[2-4,68,74,75]. Este comportamiento, aunado a la alta resistencia que los catalizadores presentan hacia el metanol, demuestra que estos son buenos candidatos a ser evaluados como cátodos en celdas de combustible tipo PEM.

3.1.3.2.- Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

3.1.3.2.1.- Voltamperometría cíclica

En la Figura 3.14 se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de monóxido de carbono de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno. Para el material obtenido a partir de los cúmulos de rutenio e iridio ($Ru_xIr_y(CO)_n$), Figura 3.14a, no se aprecia algún pico que esté asociado a la oxidación del CO, aunque existe una ligera disminución en la intensidad de los picos de la zona de adsorción-desorción y evolución de hidrógeno (0 a 0.15 V/ENH), esto debido al incremento de la concentración de CO; sin embargo, podemos decir que la presencia de CO no afecta significativamente la forma del voltamperograma cíclico y por lo tanto, nos da un primer indicio de la resistencia hacia dicha especie contaminante.

Para los materiales sintetizados a partir de cúmulos de rutenio y rodio, Figura 3.14b, y de rodio e iridio, Figura 3.14c, se observa que también muestran tolerancia a la

presencia de CO, es decir, conforme aumenta la concentración de CO, los voltamperogramas cíclicos no se ven afectados significativamente, sólo se presenta una disminución en la intensidad de los picos de adsorción-desorción y evolución de hidrógeno (0 a 0.15 V/ENH). En la Figura 3.14d se anexa como gráfico comparativo, el voltamperograma cíclico del platino, el cual presenta un pico característico (0.85 V/ENH) de la oxidación del CO. En todos los casos se observan dos picos, uno en sentido anódico y el otro en el sentido catódico, alrededor de 0.6 V/ENH, atribuido a la presencia del par redox quinona/hidroquinona en el carbón particulado utilizado como soporte (Vulcan®).

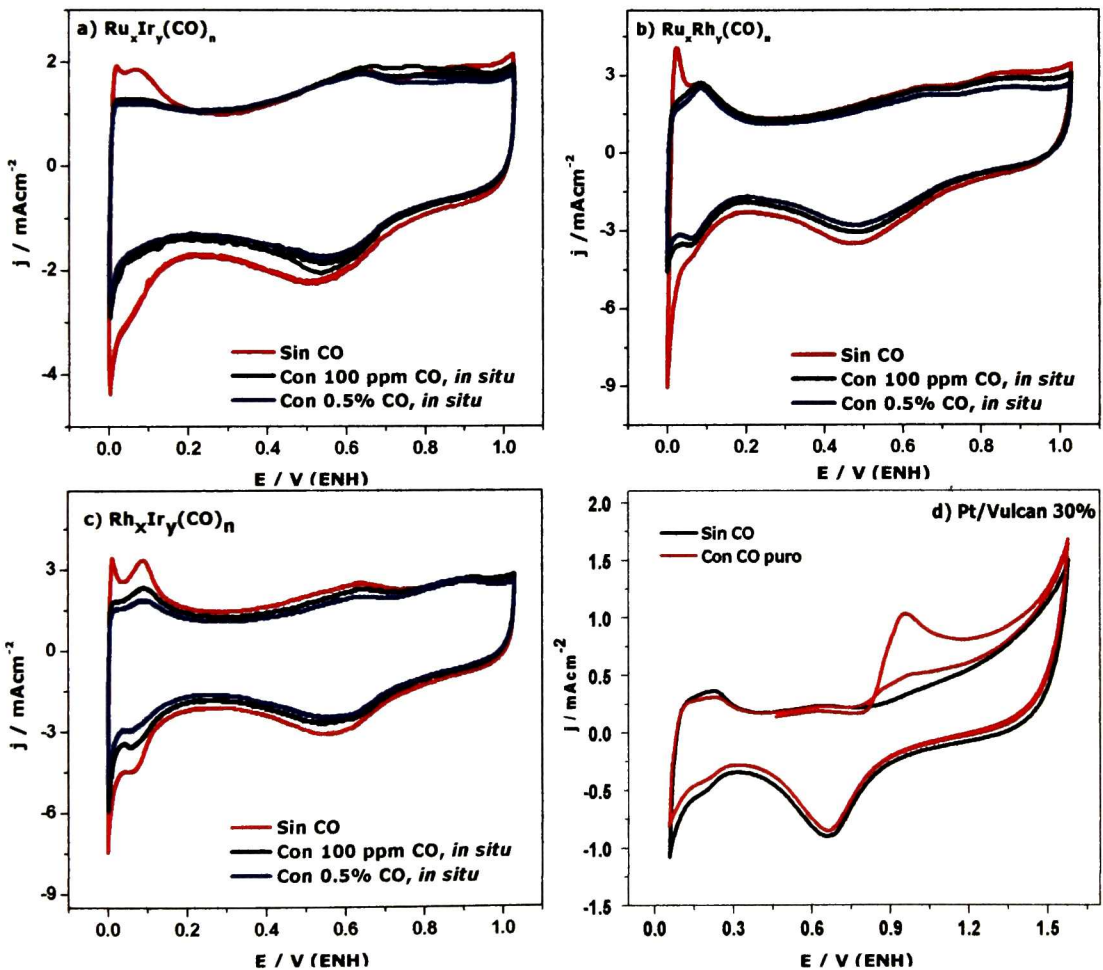


Figura 3.14.- Voltamperogramas cíclicos de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$, c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ y d) Pt 30%/Vulcan® en H_2SO_4 0.5 molL⁻¹, atmósfera de nitrógeno a 25° C, tanto en ausencia como en presencia de monóxido de carbono. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹.

En general, se observa que los voltamperogramas cíclicos de los materiales bimetalicos sintetizados prácticamente no cambian aun en presencia de CO (hasta una concentración de 0.5% de CO), es decir, no se presentan los picos correspondientes al proceso de oxidación de CO, como en el caso del Pt 30/Vulcan®. Este estudio electroquímico constituye una primera evidencia sobre la tolerancia de los materiales sintetizados hacia la presencia de CO.

3.1.3.2.2.- Curvas de polarización (j vs E)

En la Figura 3.15, se muestran las curvas de polarización de la ROH para el Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600 y 900 RPM), en ausencia y presencia de monóxido de carbono. De igual manera que para la RRO, en las curvas de polarización en ausencia de CO se pueden observar dos de las tres zonas características de este tipo de procesos electroquímicos, solo que ahora en la región de corrientes positivas. Estas zonas son:

- I. Zona de control mixto: activación y transporte de masa (0-0.35 V/ENH)
- II. Zona de transporte de masa o control difusional (0.35-0.68 V/ENH)

La zona de control cinético no se presenta debido a que la reacción es muy rápida. En presencia del contaminante, el potencial a circuito abierto se corre hasta valores de ~ 0.6 V/ENH y la corriente disminuye notablemente; esto demuestra que en presencia de CO, la actividad de este catalizador prácticamente se vuelve nula, es decir, debido a la gran afinidad química del CO con la superficie del platino, se bloquean sitios activos que impiden que las moléculas de hidrógeno ocupen dichos sitios y se lleve a cabo el proceso de oxidación.

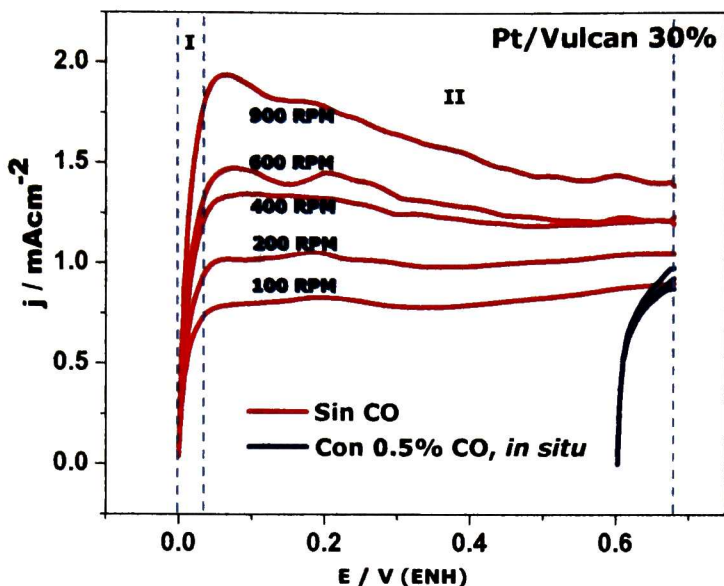


Figura 3.15.- Curvas de polarización para Pt 30%/Vulcan®, en ausencia y presencia de CO (0.5 %) a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 RPM) en H_2SO_4 0.5 molL⁻¹. Velocidad de barrido 5 mVs⁻¹.

Todas las curvas obtenidas para los materiales sintetizados, Figura 3.16, presentan las dos zonas características del proceso de la ROH (control mixto y transporte de masa). En la Figura 3.16 se muestran las curvas de polarización en ausencia y presencia de CO para los materiales bimetalicos sintetizados; como se observa, las curvas de polarización prácticamente no cambian aún en presencia del contaminante a las diferentes concentraciones utilizadas, a diferencia de las curvas obtenidas para el platino (Figura 3.15).

Este estudio sugiere que estos nuevos materiales bimetalicos son buenos candidatos a ser evaluados como electrocatalizadores en celdas de combustible tipo PEM, para reemplazar al platino comercial.

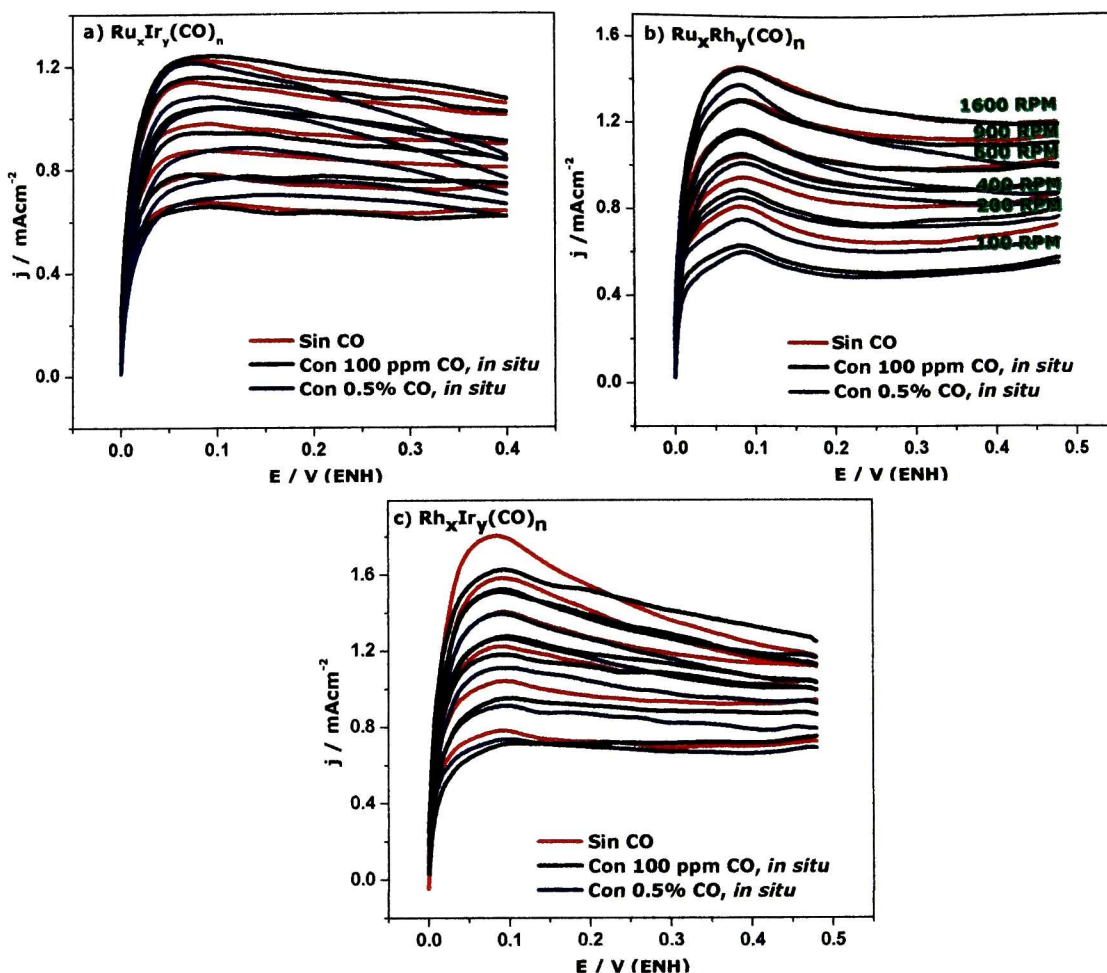


Figura 3.16.- Curvas de polarización de los materiales: a) $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$, b) $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ y c) $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ en ausencia y presencia de CO (100 ppm y 0.5%), a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900, 1600 RPM) en H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , en atmósfera de oxígeno a 25°C . Velocidad de barrido 5 mVs^{-1} .

De igual manera que para la RRO, se determinaron los parámetros cinéticos para la ROH: pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0), a partir de las curvas de polarización obtenidas.

3.1.3.2.3.- Gráficos de Tafel

En la Figura 3.17 se muestran los gráficos de Tafel corregidos por el transporte de masa para los materiales bimetálicos sintetizados; estos gráficos presentan tres

zonas características de un comportamiento típico para un proceso de oxidación, de manera similar al proceso de reducción:

- 1) Bajos sobrepotenciales o valores cercanos al potencial de circuito abierto (0-0.01 V/ENH).
- 2) Altos sobrepotenciales o valores menores al potencial del circuito abierto (0.01-0.04 V/ENH).
- 3) Proceso de control difusional (>0.04 V/ENH).

Los parámetros cinéticos se obtuvieron de la región de altos sobrepotenciales.

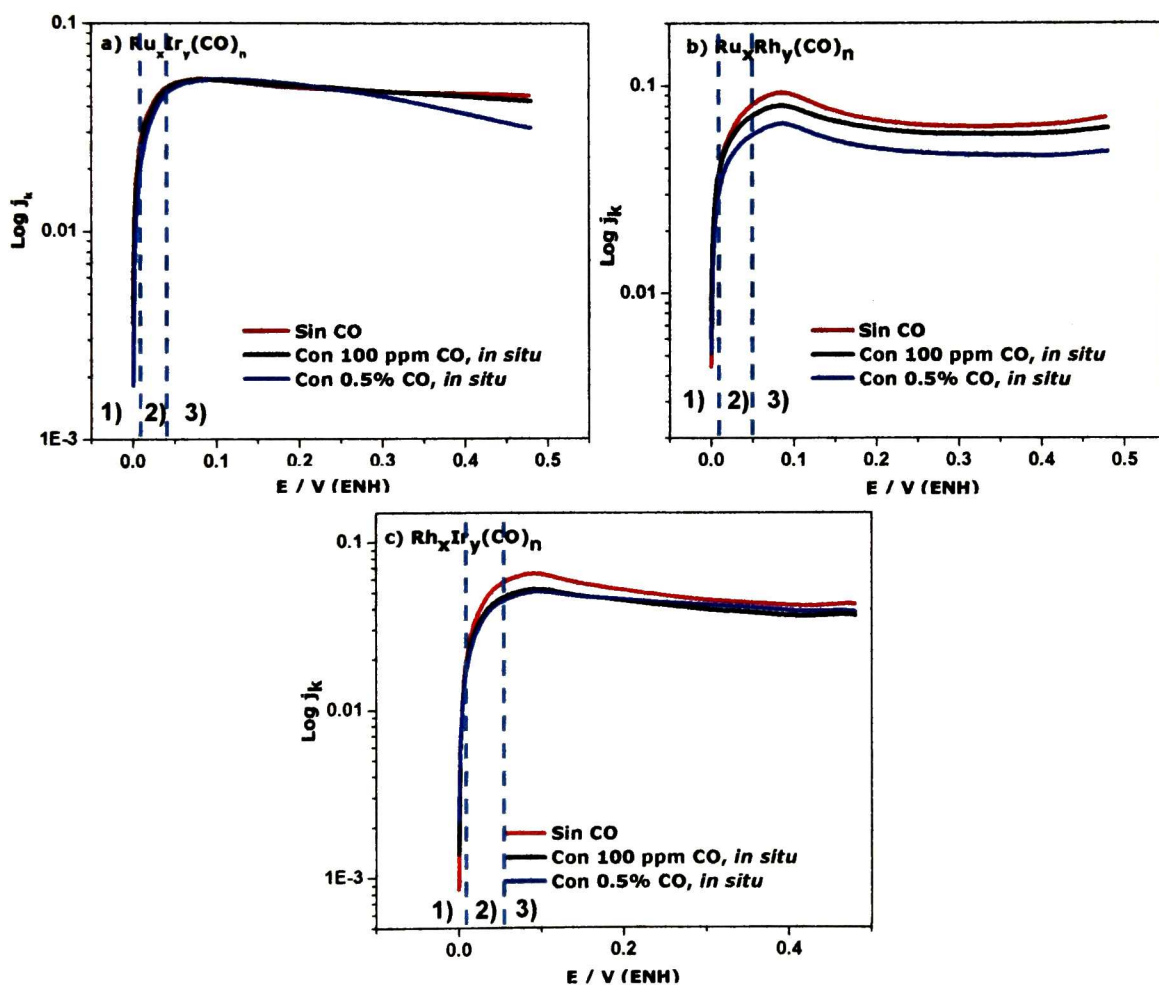


Figura 3.17.- Gráficos de Tafel corregidos por transporte de masa de: a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$, en ausencia y presencia de monóxido de carbono (100 ppm y 0.5%).

3.1.3.2.4.- Parámetros cinéticos

En la Tabla 3.4, se presentan los potenciales a circuito abierto en atmósfera de hidrógeno, así como los parámetros cinéticos de la ROH, para los materiales bimetalicos sintetizados, tanto en ausencia como presencia de monóxido de carbono. Se presentan dichos valores también para el Platino/Vulcan®, para efectos de comparación. Los materiales bimetalicos, al igual que el platino, mostraron valores de $E_{CA}^{O_2}$ iguales a cero, que corresponde al potencial termodinámico para el proceso de oxidación de hidrógeno. Sin embargo, los nuevos materiales presentan este valor inclusive en presencia de monóxido de carbono, lo que nos da un buen indicio de la resistencia que muestran al contacto con este contaminante.

Tabla 3.4.- Parámetros cinéticos para la ROH, en ausencia y presencia de monóxido de carbono, de los materiales bimetalicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno.

| Material | Concentración | E_{CA} | b | $1-\alpha$ | j_0 |
|---|---------------|----------|----------------------|------------|--------------------|
| | CO | V/ENH | mV Dec ⁻¹ | | mA cm ² |
| Ru _x Ir _y (CO) _n | Sin | 0 | 97.31 | 0.62 | 0.96 |
| | 100 ppm | 0 | 79.35 | 0.76 | 0.87 |
| | 0.5% | 0 | 123.05 | 0.49 | 0.69 |
| Ru _x Rh _y (CO) _n | Sin | 0 | 137.90 | 0.44 | 1.04 |
| | 100 ppm | 0 | 154.04 | 0.39 | 0.99 |
| | 0.5% | 0 | 170.06 | 0.35 | 0.95 |
| Rh _x Ir _y (CO) _n | Sin | 0 | 81.74 | 0.73 | 0.91 |
| | 100 ppm | 0 | 95.44 | 0.63 | 0.82 |
| | 0.5% | 0 | 75.26 | 0.80 | 0.76 |
| Pt / V (30%) | Sin | 0 | 28.00 | 1.00 | 0.47 |

La ROH puede asociarse a diferentes valores de pendiente de Tafel y por ende a variados mecanismos de reacción cuando se utiliza platino como catalizador [36]; de acuerdo a lo reportado en la literatura, el valor obtenido de la pendiente Tafel para el platino es muy cercano a los 30 mVDec⁻¹, es decir, la reacción de oxidación ocurre mediante un mecanismo de descarga directa reversible.

Para el caso de los materiales sintetizados, los valores de la pendiente de Tafel son variados, lo que indica que los mecanismos para la reacción de oxidación también lo son, sin embargo, se puede observar que se tienen valores superiores a 75mVDec^{-1} , donde predominan los mecanismos tipo Tafel/Volmer y Heyrovsky/Volmer.

Adsorción química. *Reacción de Tafel.*



Adsorción electroquímica. *Reacción de Heyrovsky.*



Descarga de átomos de hidrógeno adsorbidos. *Reacción de Volmer.*



Por otra parte, a partir de la pendiente de Tafel, es posible determinar el coeficiente de transferencia de carga (α); para el proceso de oxidación el término a obtener es $(1 - \alpha)$, de donde se deben alcanzar valores altos de $(1 - \alpha)$ para una energía libre de activación anódica baja. Esto indica que la reacción es rápida y por lo tanto se requiere una menor energía para llevar a cabo la ROH. De la Tabla 3.4, se observa que el platino presenta un valor de 1 para $(1 - \alpha)$, para los materiales bimetálicos se obtienen valores menores a 0.8, lo que indica que se requiere una mayor energía para llevar a cabo la reacción ^[13, 36].

Con relación a los valores de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , en ausencia de CO para los materiales sintetizados, se obtuvieron valores superiores a 0.91 V/ENH comparado con el valor obtenido para el platino, 0.47 V/ENH. En presencia de CO a diferentes concentraciones (100 ppm y 0.5%), los valores de j_0 obtenidos para los nuevos materiales son mayores a 0.69 V/ENH, superando el valor obtenido para el platino en ausencia del contaminante. Esto es un indicativo de la alta capacidad catalítica y de la resistencia que presentan los materiales bimetálicos a la presencia de CO, por lo que pueden ser buenos candidatos a ser probados en celdas de combustible tipo PEM.

En resumen, a partir de los estudios electroquímicos realizados para la RRO y ROH en ausencia de metanol y monóxido de carbono, respectivamente, se encontró que los nuevos materiales sintetizados llevan a cabo ambas reacciones al igual que el platino, con un desempeño similar o superior a éste; adicionalmente, los catalizadores bimetalicos presentan una mayor tolerancia a la presencia de los contaminantes.

3.1.4.- Desempeño en la monocelda tipo PEM

En secciones anteriores se describieron las propiedades de los materiales bimetalicos sintetizados a partir de precursores de cúmulos carbonílicos de rutenio, rodio e iridio, para lo cual se llevó a cabo su caracterización estructural y morfológica; posteriormente, se caracterizaron electroquímicamente para conocer su desempeño para llevar a cabo la RRO y ROH, en ausencia y presencia de metanol y monóxido de carbono, respectivamente.

Los resultados electroquímicos mostraron que los nuevos materiales sintetizados pueden llevar a cabo las dos reacciones de manera eficiente, tanto en ausencia como en presencia de los contaminantes. Por lo anterior, la siguiente etapa de este trabajo, consistió en evaluar directamente los catalizadores sintetizados como electrodos (cátodo y ánodo) en una celda de combustible tipo PEM.

3.1.4.1.- Ensamblés membrana-electrodo desarrollados

Para determinar el desempeño de los nuevos materiales bimetalicos sintetizados, se elaboraron 10 ensamblés membrana-electrodo, Tabla 3.5, los cuales se colocaron en una celda de combustible de platos colectores tipo interdigital, con un área catalítica de 17.64 cm².

Como se puede observar en la Tabla 3.5, el primer ensamble estudiado fue elaborado a partir de Pt 20%/Vulcan®, tanto en el cátodo, como en el ánodo. Este ensamble sirvió como referencia para establecer las condiciones de evaluación de los materiales sintetizados, utilizados tanto como ánodos (Ensamblés 2-4), como

cátodos (Ensamblajes 5-7), y en una etapa final, en ambos electrodos, prescindiendo del platino (Ensamblajes 8-10).

Tabla 3.5.- Ensamblajes Membrana-Electrodo desarrollados a partir de los nuevos materiales sintetizados de precursores de cúmulos carbonílicos de rutenio, rodio e iridio en 1,2-DCB.

| No | ÁNODO | CÁTODO |
|----|---|---|
| 1 | Pt 20% / Vulcan® | Pt 20% / Vulcan® |
| 2 | Ru _x Ir _y (CO) _n | Pt 20% / Vulcan® |
| 3 | Ru _x Rh _y (CO) _n | Pt 20% / Vulcan® |
| 4 | Rh _x Ir _y (CO) _n | Pt 20% / Vulcan® |
| 5 | Pt 20% / Vulcan® | Ru _x Ir _y (CO) _n |
| 6 | Pt 20% / Vulcan® | Ru _x Rh _y (CO) _n |
| 7 | Pt 20% / Vulcan® | Rh _x Ir _y (CO) _n |
| 8 | Ru _x Ir _y (CO) _n | Ru _x Ir _y (CO) _n |
| 9 | Ru _x Rh _y (CO) _n | Ru _x Rh _y (CO) _n |
| 10 | Rh _x Ir _y (CO) _n | Rh _x Ir _y (CO) _n |

3.1.4.1.1.- Ensamble Pt – Pt (referencia)

Como se puede observar en la Figura 3.18, se obtuvieron las curvas de descarga para el ensamble Pt 20%/Vulcan®–Pt 20%/Vulcan®, ánodo y cátodo, respectivamente, en una celda de combustible. Las condiciones a las que se llevaron a cabo las pruebas fueron a temperatura ambiente y 30% de humedad. Para el ánodo se utilizó una carga catalítica de 0.5 mgcm⁻² y para el cátodo 1 mgcm⁻². Se realizaron dos pruebas, una sin tratamiento a los difusores de tela de carbón y otra con tratamiento (depósito de Vulcan® suspendido en 2-Propanol), además se

variaron los flujos de alimentación de los gases en proporciones iguales, sin presencia de contaminantes.

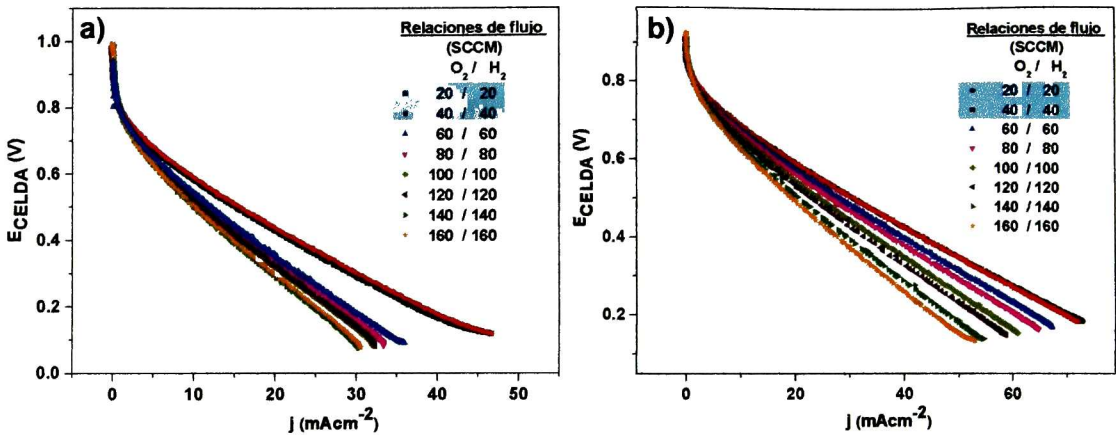


Figura 3.18.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O₂/H₂ puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan® (ánodo-cátodo). a) Sin tratamiento a los difusores, b) con tratamiento a los difusores.

En la Figura 3.18a se muestran las curvas de descarga para el ensamble sin tratamiento a los difusores; como se puede apreciar, conforme se incrementa el flujo de alimentación de los gases, la densidad de corriente (j) disminuye; esta disminución se debe principalmente a las limitaciones que se producen en el transporte de masa, obteniéndose así una densidad de corriente máxima de 46.64 mAcm⁻², a flujos de alimentación O₂/H₂ bajos de 20–20 y 40–40 SCCM. Para el ensamble con tratamiento a los difusores, Figura 3.18b, se observa que la densidad de corriente aumenta en comparación con el ensamble sin tratamiento, alcanzando a flujos bajos de alimentación un valor de $j_{m\acute{a}x}$ de 74 mAcm⁻², es decir, hubo un incremento del 36.97%. Este tratamiento se dio a todos los difusores de los demás ensambles elaborados. El ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan® se utilizó como referencia comparativa del desempeño de los nuevos materiales bimetálicos utilizados como ánodos y cátodos en la celda de combustible tipo PEM; el potencial a circuito abierto alcanzado para este sistema fue de aproximadamente 0.95 V.

En la Figura 3.19a se muestran las curvas de potencia obtenidas para cada una de las relaciones de flujo estudiadas, consiguiendo una densidad de potencia máxima de 17.5 mWcm⁻², a la densidad de corriente máxima generada.

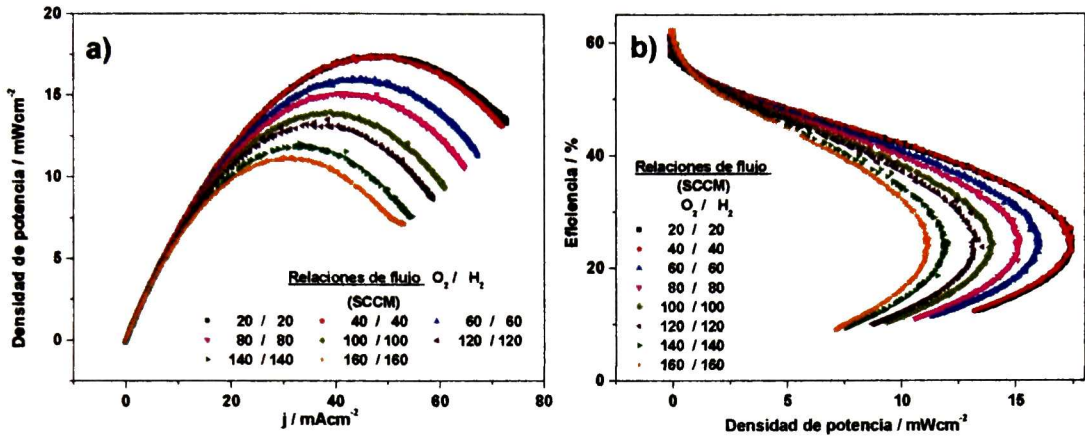


Figura 3.19.- a) Curvas de potencia y b) curvas de eficiencia a diferentes flujos de alimentación (O₂/H₂ puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan® - Pt 20%/Vulcan® (ánodo-cátodo), con tratamiento a los difusores.

Se observa en la Figura 3.19b, que no importando la relación de los flujos de alimentación de los gases, a una densidad de potencia igual a cero se obtienen valores de eficiencia similares (aproximadamente 60%); esto se obtiene cuando la celda de combustible alcanza su máximo valor de potencial a circuito abierto, para iniciar la descarga de la misma, es decir, no se está obteniendo ninguna energía; esto no significa que la eficiencia experimental de la celda sea de aproximadamente el 60%. Para obtener la eficiencia real, es importante relacionar la potencia generada y el hidrógeno consumido durante la reacción, mediante la ecuación 32 de la Sección 1.4.6.1. De esta manera, se alcanza un valor de eficiencia de ~24%, a la máxima densidad de potencia.

Al determinar las condiciones óptimas de operación de la celda con el ensamble de Pt 20%/Vulcan® - Pt 20%/Vulcan®, se encontró que la celda genera mayor densidad de corriente a flujos bajos (20-20 y 40-40 SCMM), por lo que se realizaron pruebas a esas condiciones de operación, pero en este caso, manteniendo fijo el flujo de alimentación de oxígeno y variando el de alimentación de hidrógeno, y viceversa.

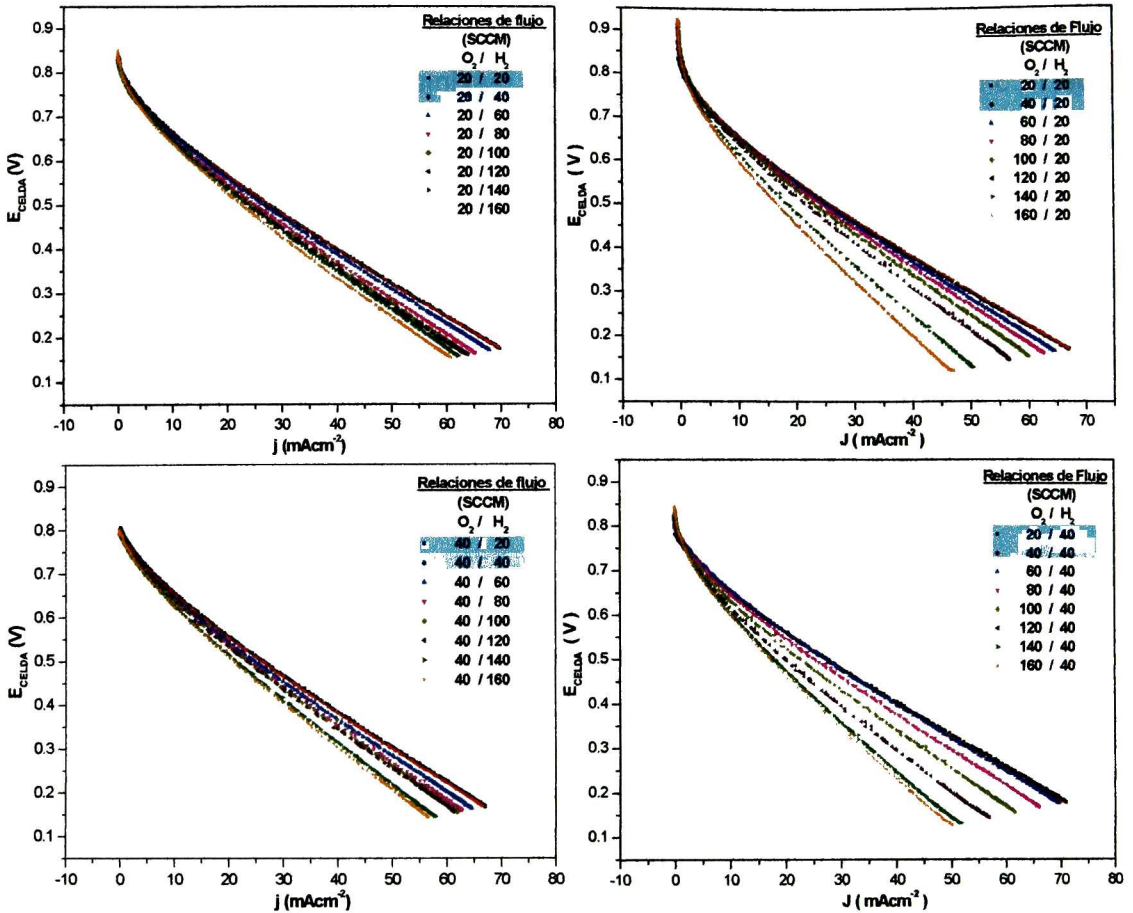


Figura 3.20.- Curvas de descarga a flujos de alimentación bajos (O_2/H_2 puros) para el ensamble Pt 20%/Vulcan®–Pt 20%/Vulcan®, con tratamiento a los difusores.

Como se puede observar en la Figura 3.20, de las pruebas realizadas para el ensamble en donde se varió tanto el flujo de alimentación de oxígeno como el de hidrógeno, se comprobó que las condiciones óptimas de operación se obtienen a flujos bajos de alimentación de ambos gases.

En la Figura 3.21 se presentan las curvas de descarga para el ensamble de Pt 20%/Vulcan®–Pt 20%/Vulcan® en presencia de CO a diferentes concentraciones (100 ppm y 0.5 %); se puede apreciar en la Figura 3.21a, que el desempeño del ensamble en presencia de CO va disminuyendo al ir aumentando el flujo de alimentación de la mezcla H_2 -CO 100 ppm, es decir, la densidad de corriente se

reduce en más de un 75%; esto indica que la actividad catalítica del platino para llevar a cabo la ROH se ve afectada de manera importante en presencia del contaminante. Para flujos bajos de alimentación de los gases, 20–40 SCCM (O_2-H_2), se obtiene la mayor densidad de corriente, $j_{m\acute{a}x}=50 \text{ mAcm}^{-2}$, 32 % menor en comparación con el valor obtenido para un flujo de alimentación con hidrógeno puro.

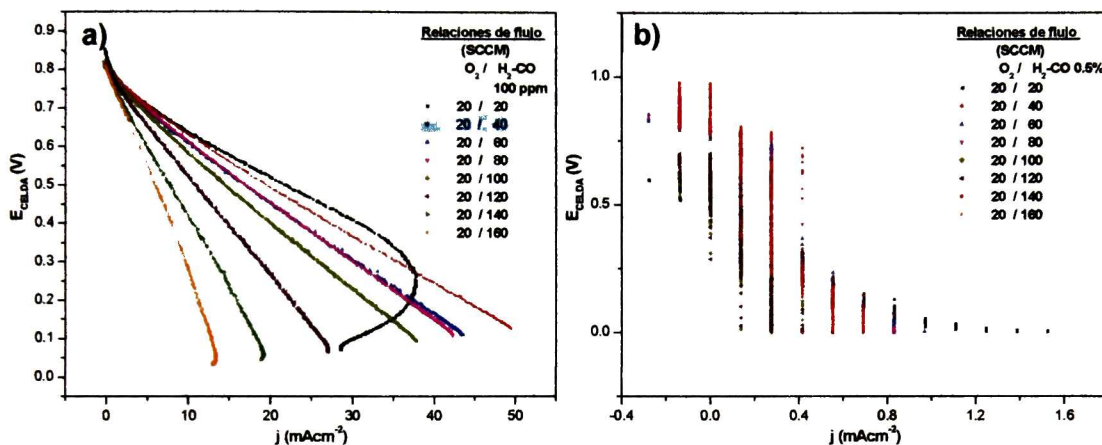


Figura 3.21.- Curvas de descarga para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan®, utilizando un flujo constante de O_2 (20 SCCM) y flujos variables de a) H_2-CO 100 ppm y b) H_2-CO 0.5%.

Cuando se alimentó la celda de combustible con una mezcla conteniendo H_2-CO 0.5%, se observó que el ensamble de platino perdió casi en su totalidad su actividad catalítica hacia la ROH, evidenciándose esto mediante la disminución de la densidad de corriente, la cual decreció en más de un 95%, comparado con el valor obtenido para un flujo de alimentación con hidrógeno puro, Figura 3.21b. Con estas pruebas se corrobora la baja tolerancia del platino a la presencia de CO y en consecuencia su baja eficiencia dentro de la celda de combustible.

Como se puede apreciar en la Figura 3.22, la máxima densidad de potencia obtenida de la mezcla H_2-CO 100 ppm y H_2-CO 0.5% fue de 12 y 0.3 mWcm^{-2} , respectivamente, recordando que la densidad de potencia está en función de la

densidad de corriente obtenida. Por otro lado, la eficiencia del ensamble de platino para la concentración de CO a 100 ppm, se mantuvo en aproximadamente 26 % a la máxima densidad de potencia, para el caso de 0.5% de CO no fue posible calcular correctamente la eficiencia.

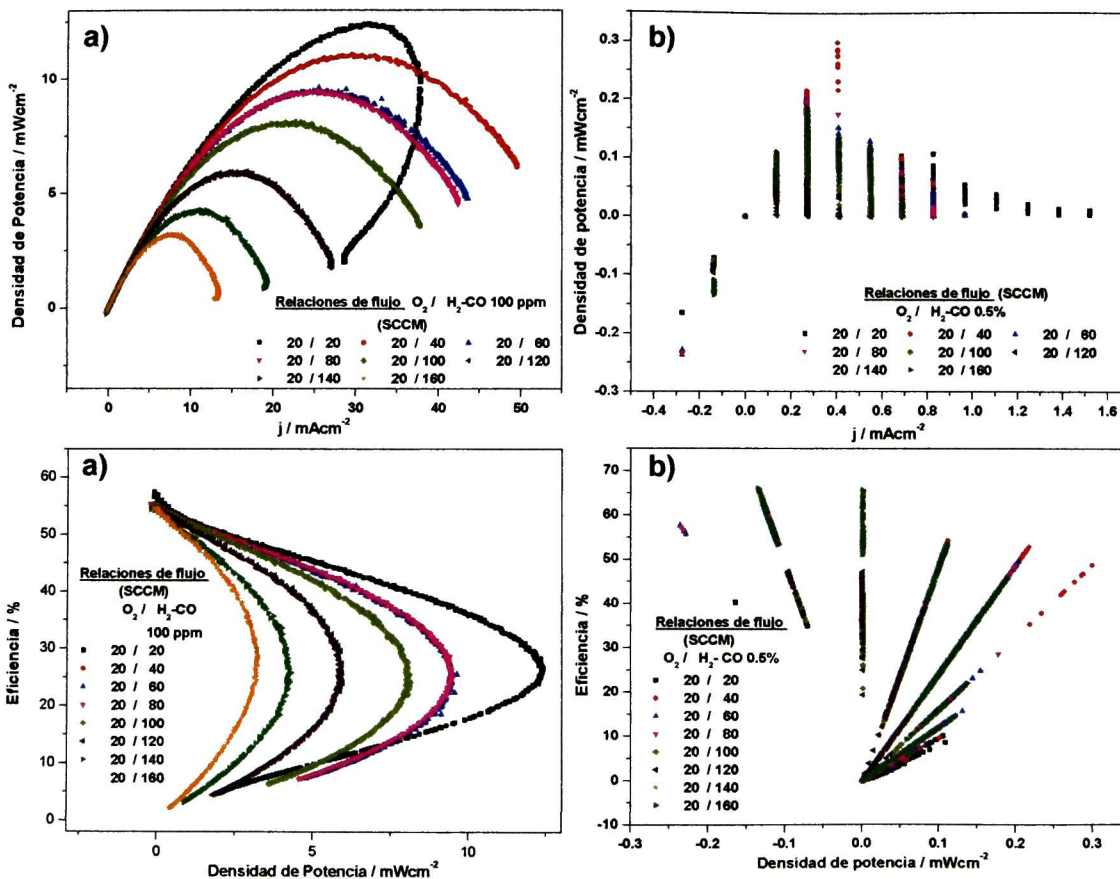


Figura 3.22.- Curvas de potencia y eficiencia para el ensamble Pt 20%/Vulcan®-Pt 20%/Vulcan®, utilizando un flujo constante de O₂ (20 SCCM) y flujos variables de a) H₂-CO 100 ppm y b) H₂-CO 0.5%.

3.1.4.1.2.- Electrocatalizadores como ánodos

Se probaron cada uno de los materiales sintetizados como ánodos en la celda de combustible, manteniendo las mismas condiciones que en el caso del ensamble de platino: temperatura ambiente, 30% de humedad, carga catalítica de 0.5 mgcm⁻² para el ánodo y para el cátodo 1 mgcm⁻² (Pt 20%/Vulcan®). Además se variaron los

flujos de alimentación de los gases, tanto en ausencia como presencia del contaminante.

3.1.4.1.2.1.- Ausencia de CO

En la Figura 3.23, se presentan las curvas de descarga para los tres materiales sintetizados utilizados como ánodos en la celda de combustible, en donde las relaciones de alimentación del flujo de los gases se mantuvieron iguales. Para el caso del ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n$ -Pt 20%/Vulcan[®], Figura 3.23a, se observa que el aumento en el flujo de alimentación de los gases no altera la actividad catalítica de este material, evidenciándose este fenómeno en una densidad de corriente casi constante ($\sim 60 \text{ mAcm}^{-2}$). Sin embargo, para los otros dos materiales ($Ru_xRh_y(CO)_n$ y $Rh_xIr_y(CO)_n$), Figura 3.23b y 3.23c, la densidad de corriente disminuye conforme se incrementa el flujo de alimentación de los gases. Cabe señalar que la mayor densidad de corriente obtenida para los tres ensambles, se tiene a flujos bajos (20–20 SCCM) y oscila en el rango de 58 a 62 mAcm^{-2} .

Se realizaron pruebas manteniendo el flujo de alimentación de oxígeno constante y se varió la alimentación del hidrógeno y después se hizo de manera inversa, tal como se muestra en la Figura 3.24.

Como se aprecia en la Figura 3.24a, el ensamble de $Ru_xIr_y(CO)_n$, a pesar de la variación en los flujos de alimentación, es decir, manteniendo fijo la alimentación de oxígeno y variando la alimentación de hidrógeno y viceversa, no se afecta significativamente su actividad catalítica hacia la ROH, manteniendo constante su densidad de corriente ($\sim 62 \text{ mAcm}^{-2}$). En el ensamble de $Ru_xRh_y(CO)_n$, Figura 3.24b, cuando se varía el flujo de alimentación de hidrógeno y se mantiene el flujo de alimentación de oxígeno, la variación de la densidad de corriente no es tan notoria como en el caso de que se inviertan las características del flujo de alimentación de ambos gases, en donde se observa una mayor disminución de la densidad de corriente.

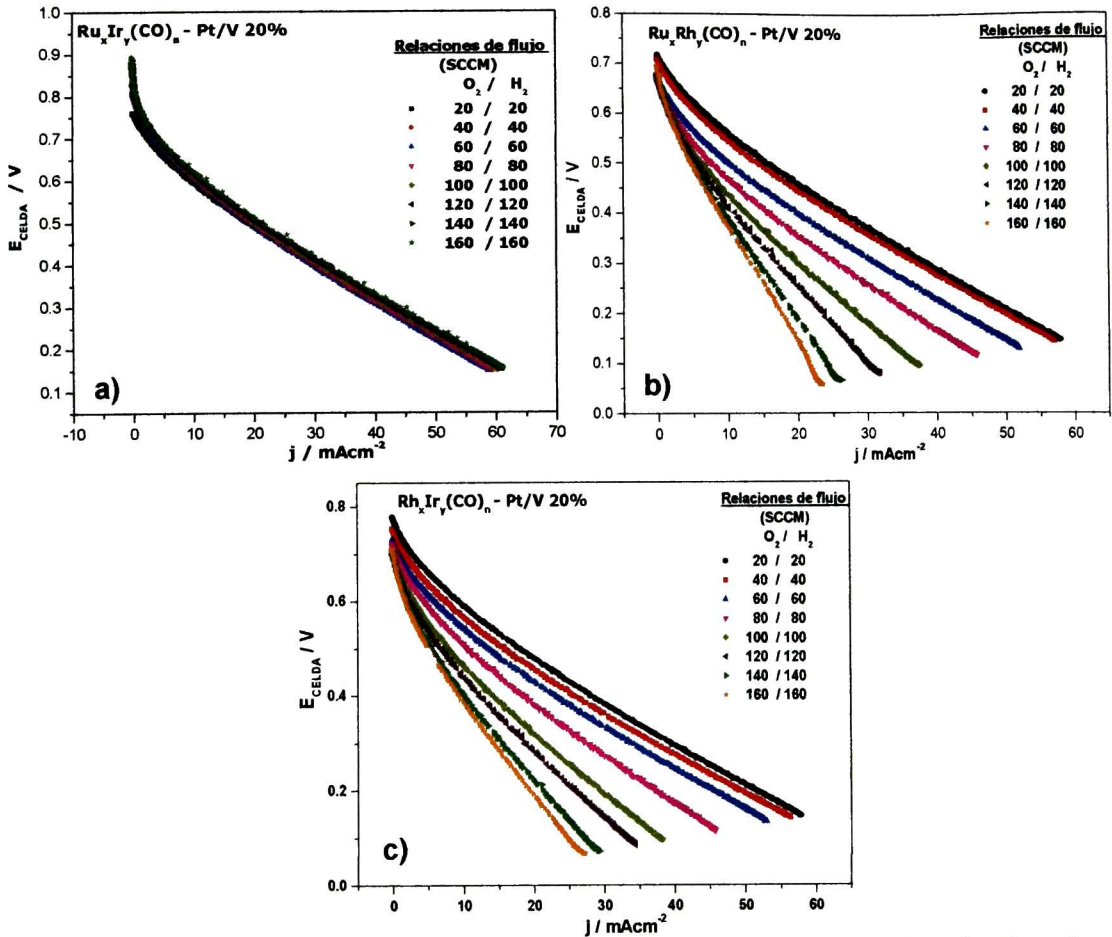


Figura 3.23.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$, b) $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ y c) $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ en ausencia de monóxido de carbono, flujos iguales de alimentación de gases (O_2/H_2).

El ensamble $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$, Figura 3.24c, es el que presenta mayor afectación a las variaciones en los flujos de alimentación de los gases, observándose una disminución significativa en la densidad de corriente comparado con los otros materiales.

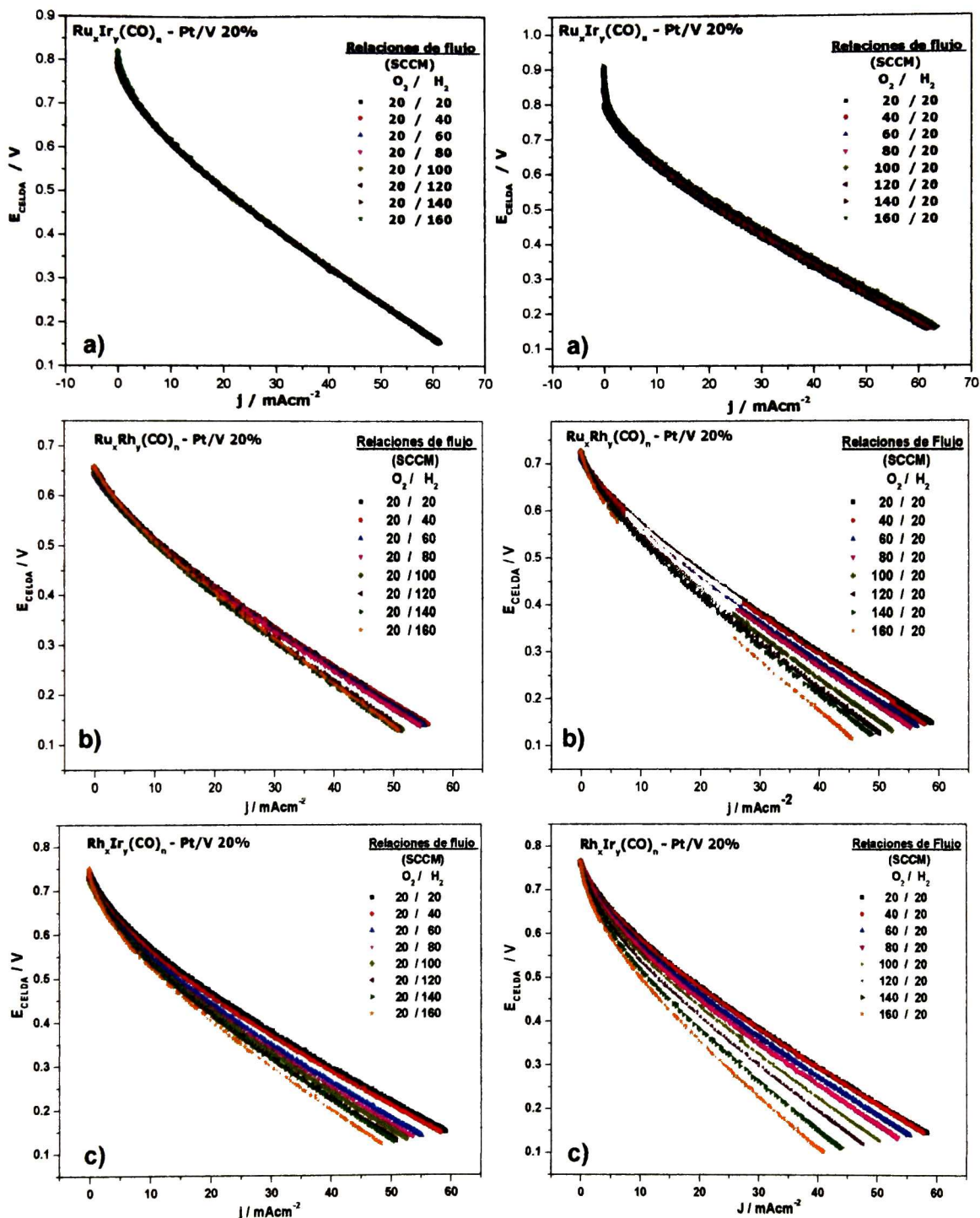


Figura 3.24.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, variación de flujos de alimentación de gases (O_2/H_2).

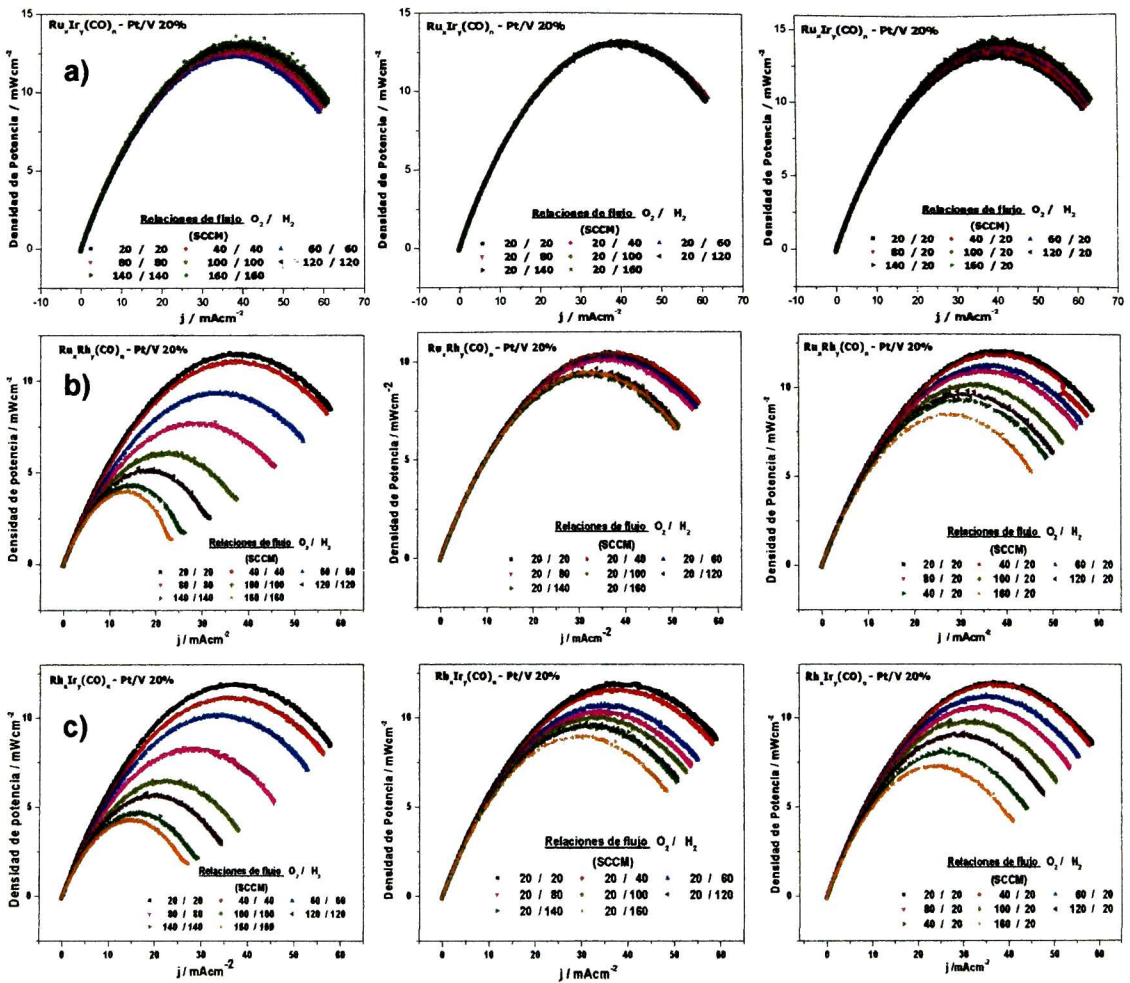


Figura 3.25.- Curvas de potencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, con variación de los flujos de alimentación de los gases (O_2/H_2).

Se obtuvieron las curvas de potencia para los tres materiales sintetizados, Figura 3.25; como se había mencionado con anterioridad, el valor de la densidad de potencia está en función del valor de la densidad de corriente y el potencial de celda obtenido, evidenciando lo descrito para las curvas de descarga, en donde el ensamble de $Ru_xIr_y(CO)_n$, Figura 3.25a, no se ve afectado significativamente por las variaciones de los flujos de alimentación, manteniendo una densidad de potencia casi constante del orden de 12.5 a 14 mWcm⁻², caso contrario al observado para los otros dos materiales, Figura 3.25b y 3.25c, donde se aprecian diferencias en los valores de densidad de potencia.

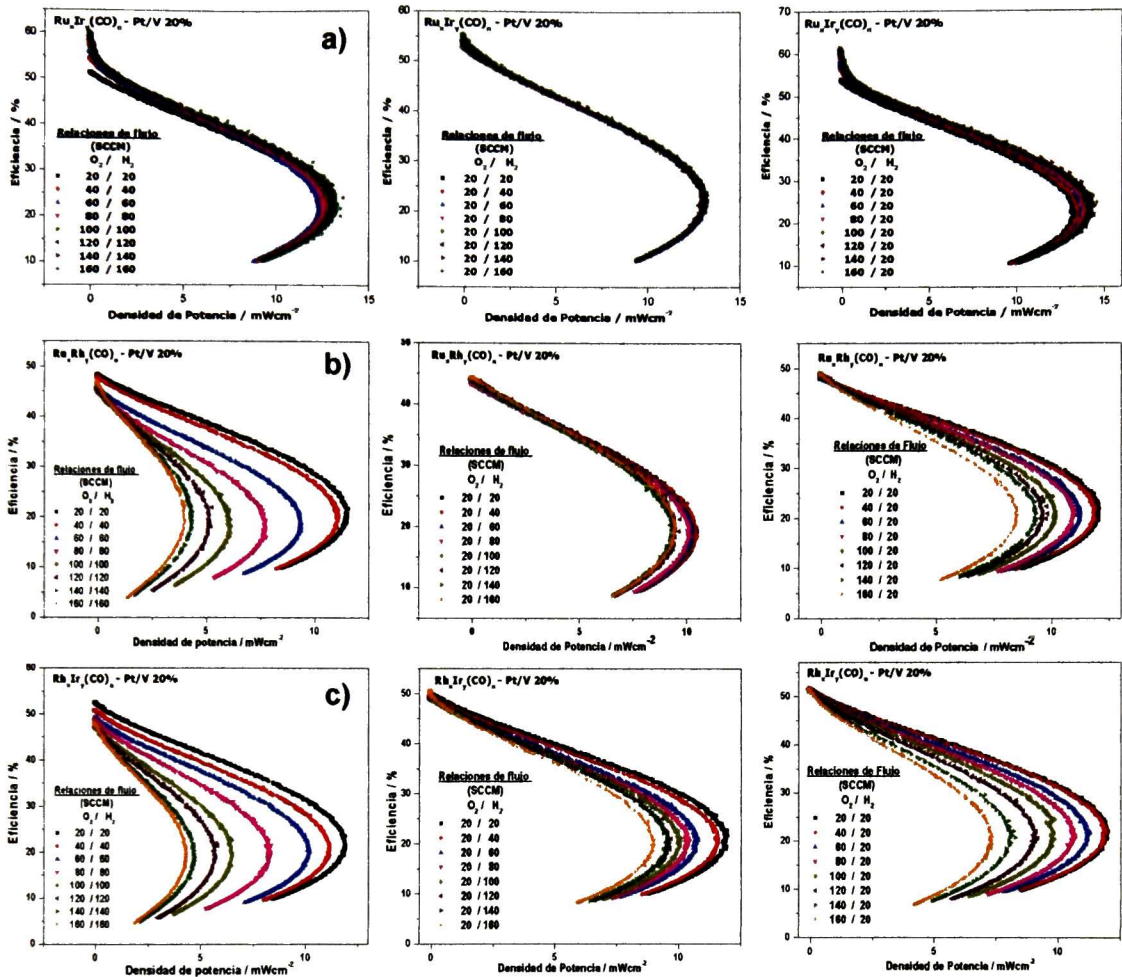


Figura 3.26.- Curvas de eficiencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en ausencia de monóxido de carbono, con variación de los flujos de alimentación de los gases (O_2/H_2)

También se calculó la eficiencia para cada uno de los materiales probados como ánodos a las diferentes condiciones del flujo de alimentación de los gases, Figura 3.26, encontrándose una eficiencia entre el 20 y 26 %.

3.1.4.1.2.2.- Presencia de CO

En la Figura 3.27 se presentan las curvas de descarga de los materiales bimetálicos sintetizados, pero empleando ahora una mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono a diferentes concentraciones: 100 ppm y 0.5%, respectivamente. En esta

parte del proyecto se mantuvo constante el flujo de alimentación del oxígeno (20 SCCM). En la Figura 3.27a, se observa que el desempeño del ensamble de $Ru_xIr_y(CO)_n$ para llevar a cabo la ROH en presencia de la mezcla H_2-CO 100 ppm, no se afecta significativamente conforme se incrementa el flujo de alimentación de la mezcla, sin embargo, con el flujo más bajo, 20 SCCM, el desempeño del ensamble se ve comprometido debido a problemas en la transferencia de masa. A pesar de la baja densidad de corriente con el flujo más bajo de alimentación, se puede apreciar la tolerancia que se tiene a la presencia del contaminante.

Para el caso del ensamble de $Ru_xRh_y(CO)_n$, Figura 3.27b, se visualiza un comportamiento similar al presentado por el ensamble de $Ru_xIr_y(CO)_n$, donde la presencia de CO para los diferentes flujos de alimentación de la mezcla, no afecta significativamente la actividad catalítica de este material para llevar a cabo la ROH. Finalmente, se tiene que el ensamble mayormente afectado con el aumento del flujo de la mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono a 100 ppm, es el constituido por $Rh_xIr_y(CO)_n$, Figura 3.28c. A esta concentración de CO, los mejores desempeños para los materiales caracterizados se obtienen a flujos de alimentación bajos (20 y 40 SCCM de oxígeno y hidrógeno, respectivamente), donde se obtienen densidades de corriente de hasta 68 mAcm^{-2} , superiores a las obtenidas con el ensamble de platino.

Por otro lado, cuando se incrementa la concentración de CO a 0.5%, a diferencia del ensamble de platino que pierde completamente su actividad catalítica, los materiales bimetálicos sintetizados también se ven afectados por la presencia de este contaminante, sin embargo, se obtienen densidades de corriente de hasta 10 mAcm^{-2} ; esto demuestra la tolerancia de los nuevos materiales al CO, inclusive a una concentración relativamente alta para una celda de combustible, como lo es 0.5%.

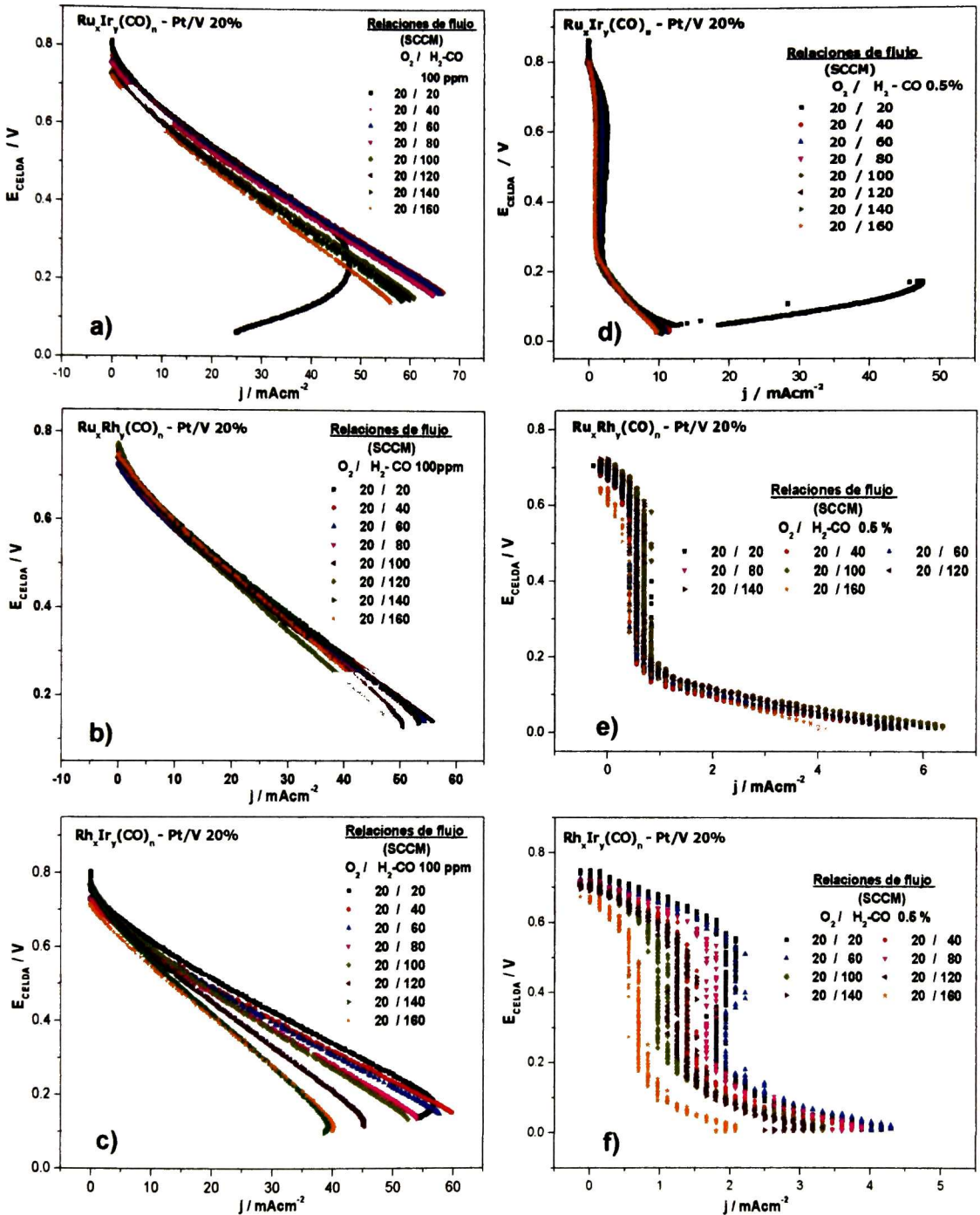


Figura 3.27.- Curvas de descarga para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en presencia de mezclas de H_2-CO 100 ppm y H_2-CO 0.5%, a diferentes flujos de alimentación.

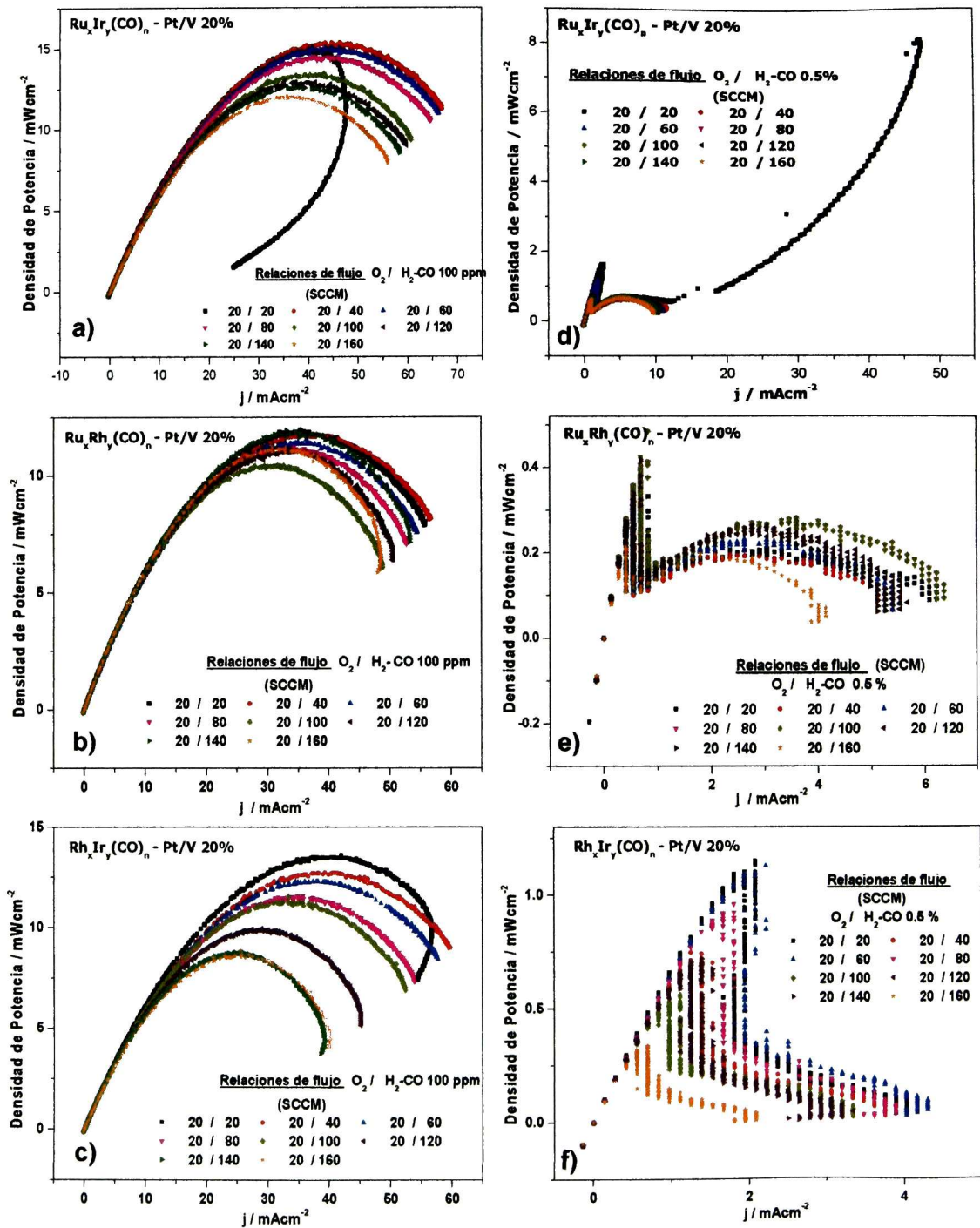


Figura 3.28.- Curvas de potencia para los diferentes materiales sintetizados a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$ en presencia de mezclas de $H_2-CO\ 100\ ppm$ y $H_2-CO\ 0.5\%$, a diferentes flujos de alimentación.

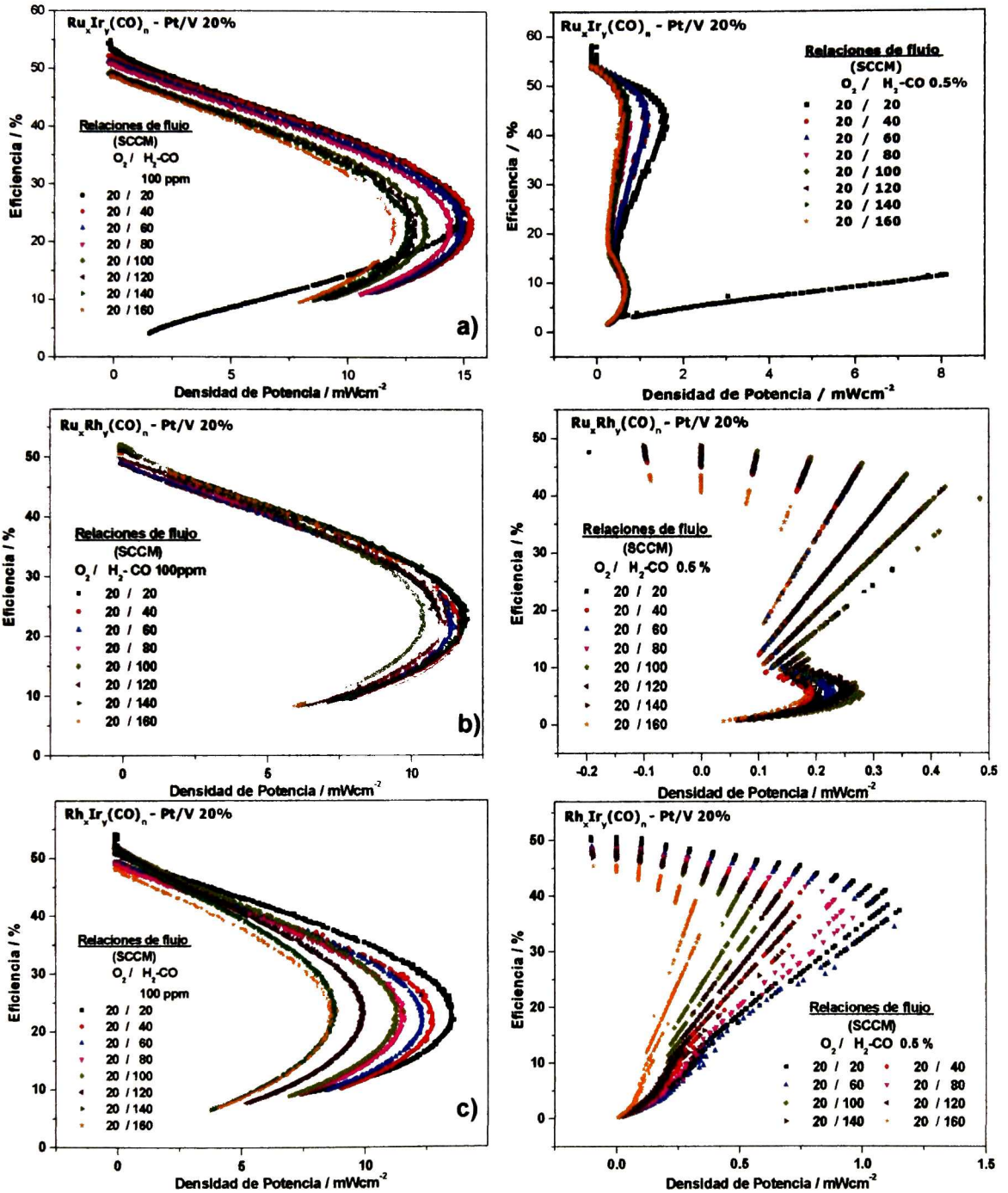


Figura 3.29.- Curvas de eficiencia para los diferentes materiales sintetizados a) Ru_xIr_y(CO)_n, b) Ru_xRh_y(CO)_n y c) Rh_xIr_y(CO)_n en presencia de mezclas de H₂-CO 100 ppm y H₂-CO 0.5%, a diferentes flujos de alimentación.

Dentro de los tres materiales bimetalicos caracterizados, el que presento un mejor desempeño en presencia de CO a ambas concentraciones, fue el ensamble de $Ru_xIr_y(CO)_n$, Figuras 3.27a y 3.27d, alcanzando a flujos bajos de alimentacion una densidad de corriente de aproximadamente 68 y 10 mAcm^{-2} para CO 100 ppm y 0.5%, respectivamente.

Se obtuvieron las curvas de potencia para los tres materiales sintetizados, Figura 3.28, como se sabe que el valor de la densidad de potencia se encuentra en funcion del valor de la densidad de corriente y el potencial de celda obtenido, entonces el comportamiento de estas curvas es similar al descrito para la densidad de corriente, en donde los ensambles de $Ru_xIr_y(CO)_n$ y $Ru_xRh_y(CO)_n$, Figura 3.28a y 3.28b, no se ven afectados significativamente por las variaciones en el flujo de alimentacion de la mezcla H_2 -CO 100ppm, manteniendo una densidad de potencia del orden de 12 a 15.5 mWcm^{-2} , a diferencia del ensamble de $Rh_xIr_y(CO)_n$, Figura 3.28c, que disminuye su densidad de potencia. Como era de esperarse, la densidad de potencia para los materiales bimetalicos en presencia de CO 0.5% decrecio significativamente alcanzando valores de cerca de 2 mWcm^{-2} , Figura 3.28d-f.

Tambien se calculo la eficiencia para cada uno de los materiales probados como anodos a las diferentes condiciones del flujo de alimentacion de la mezcla H_2 -CO, Figura 3.29, encontrandose una eficiencia entre el 20 y 26 % para los materiales probados con CO 100 ppm. Para el caso de CO 0.5%, no fue posible determinar de manera adecuada la eficiencia.

3.1.4.1.3.- Electrocatalizadores como cátodos

Se probaron cada uno de los materiales sintetizados como cátodos en la celda de combustible, manteniendo las mismas condiciones para el caso del ensamble de platino: temperatura ambiente, 30% de humedad, carga catalitica de 0.5 mgcm^{-2} para el ánodo (Pt 20%/Vulcan®) y para el cátodo 1 mgcm^{-2} . Además se variaron los flujos de alimentacion de los gases.

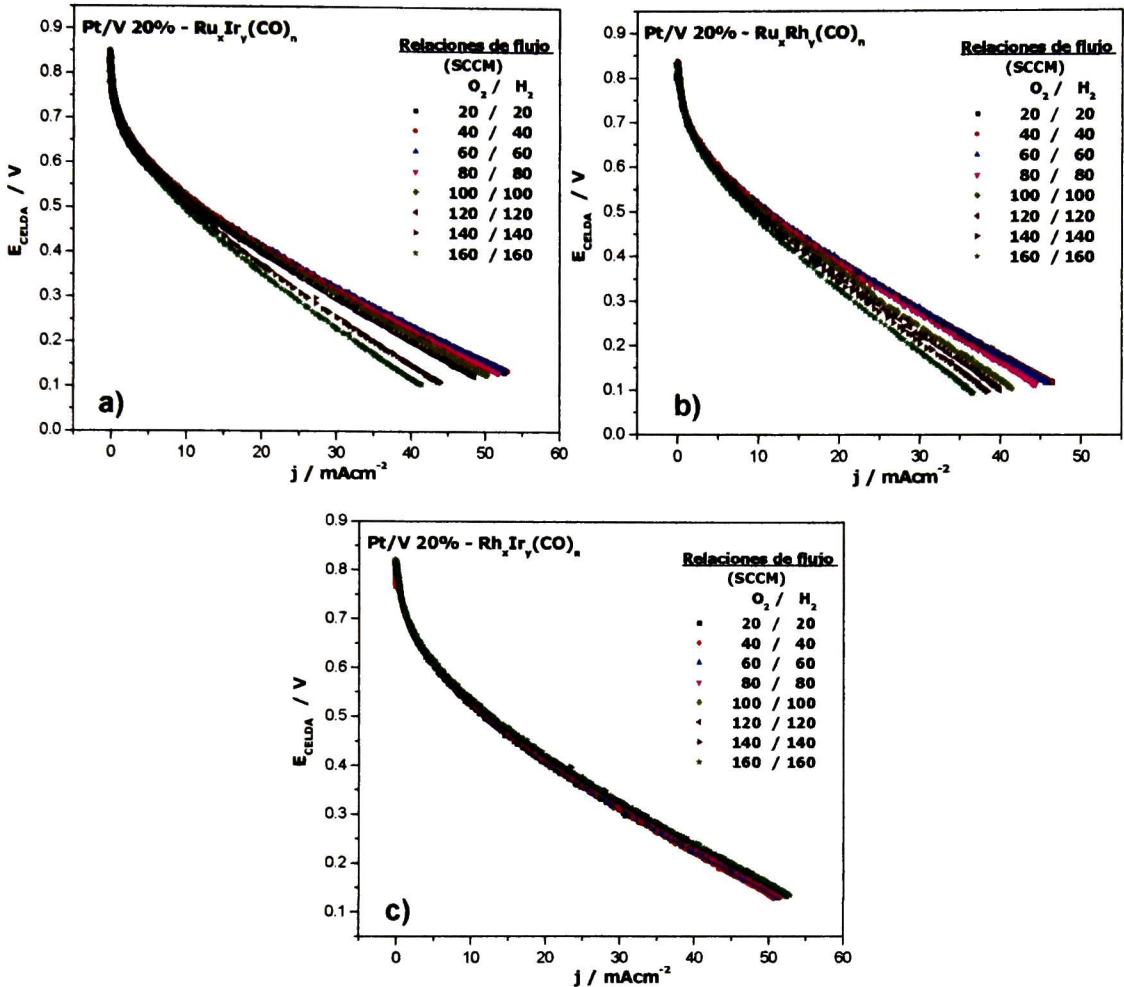


Figura 3.30.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$, a flujos iguales de alimentación para ambos gases.

Como se puede observar en la Figura 3.30, cuando los materiales se utilizan como cátodos, el que presenta un mejor comportamiento es el ensamble correspondiente a Pt 20%/Vulcan®- $Rh_xIr_y(CO)_n$, debido a que sin importar el aumento en el flujo de alimentación de los gases, la actividad catalítica de este material para llevar a cabo la RRO no se ve afectada significativamente, manteniendo una densidad de corriente casi constante, Figura 3.30c, alcanzando un valor de 53 mAcm^{-2} .

Sin embargo, para los otros dos materiales analizados ($Ru_xIr_y(CO)_n$ y $Ru_xRh_y(CO)_n$), Figura 3.30a y 3.30b, la densidad de corriente disminuye conforme se incrementa el flujo de alimentación de los gases. En los tres casos, la mayor densidad de corriente obtenida se tiene a flujos bajos de alimentación (20–20 y 40–40 SCCM) y oscila en el rango de 48 a 54 $mAcm^{-2}$.

De igual forma que en el caso de los materiales caracterizados como ánodos, se realizaron pruebas manteniendo el flujo de alimentación de oxígeno constante y se varió la alimentación del hidrógeno y después se hizo de manera inversa, tal como se muestra en la Figura 3.31.

En la mayoría de los casos, la densidad de corriente se mantuvo casi constante, es decir, que sin importar los cambios en las relaciones de flujo de alimentación de los gases, la actividad catalítica no se veía afectada significativamente, Figuras 3.31a–c, a excepción de una ligera disminución en la densidad de corriente para el ensamble Pt 20%/Vulcan[®]– $Ru_xIr_y(CO)_n$, cuando se mantiene un flujo constante de alimentación de hidrógeno y se varía la alimentación del oxígeno, Figura 3.31c.

Los valores más altos de densidad de corriente se obtuvieron a flujos bajos de operación, encontrándose en el intervalo de 45 a 58 $mAcm^{-2}$.

Posteriormente, se obtuvieron las curvas de potencia y eficiencia para los tres materiales sintetizados, Figura 3.32 y 3.33, encontrando que la mayor densidad de potencia obtenida estaba en el rango de 11 a 12.5 $mWcm^{-2}$ y que la eficiencia comprendía entre un 20 y 25 %.

Hasta esta parte del trabajo, se han comprobado los resultados obtenidos del estudio electroquímico para los materiales sintetizados, sobre la dualidad que estos presentan para llevar a cabo ambas reacciones, ROH y RRO.

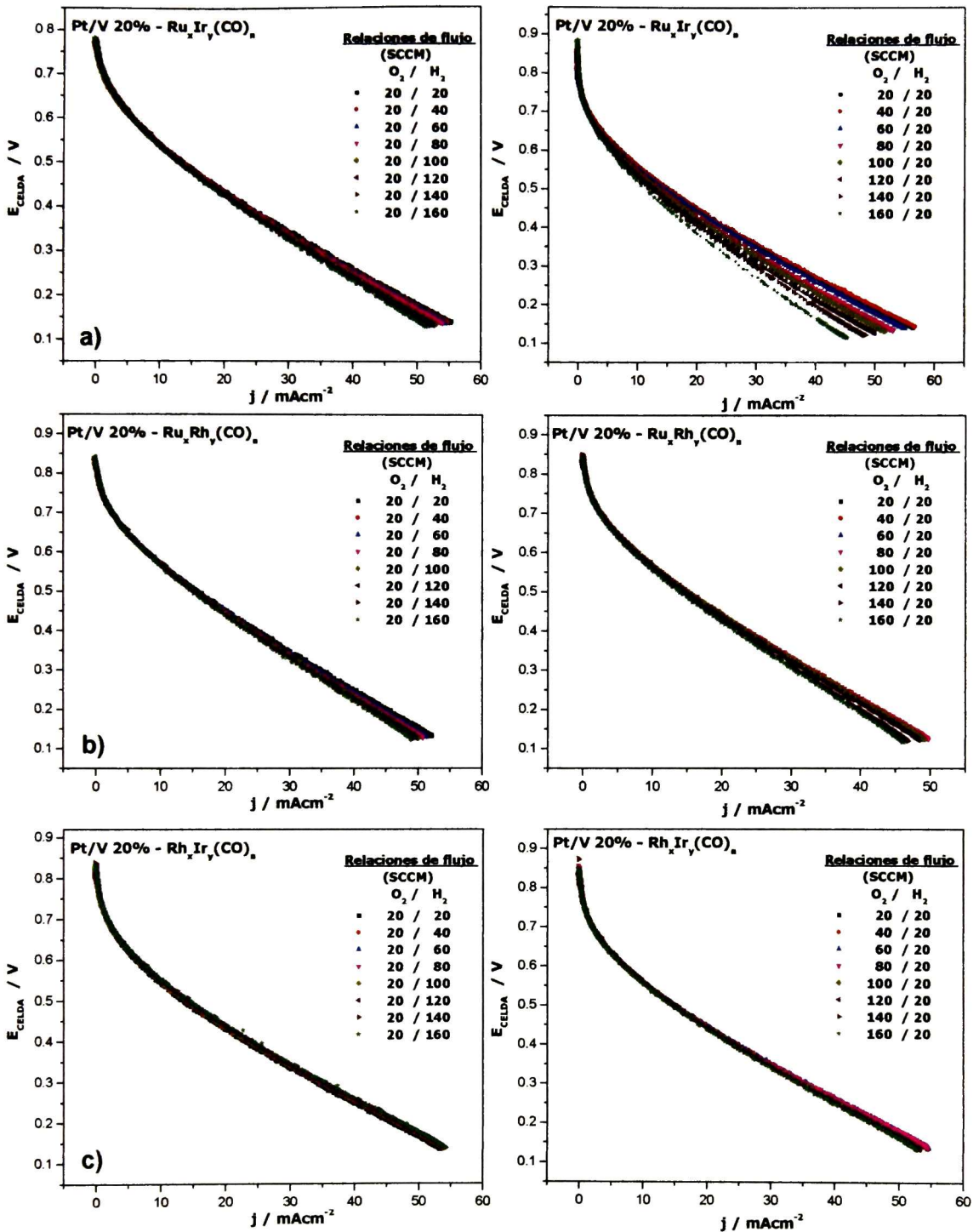


Figura 3.31.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$.

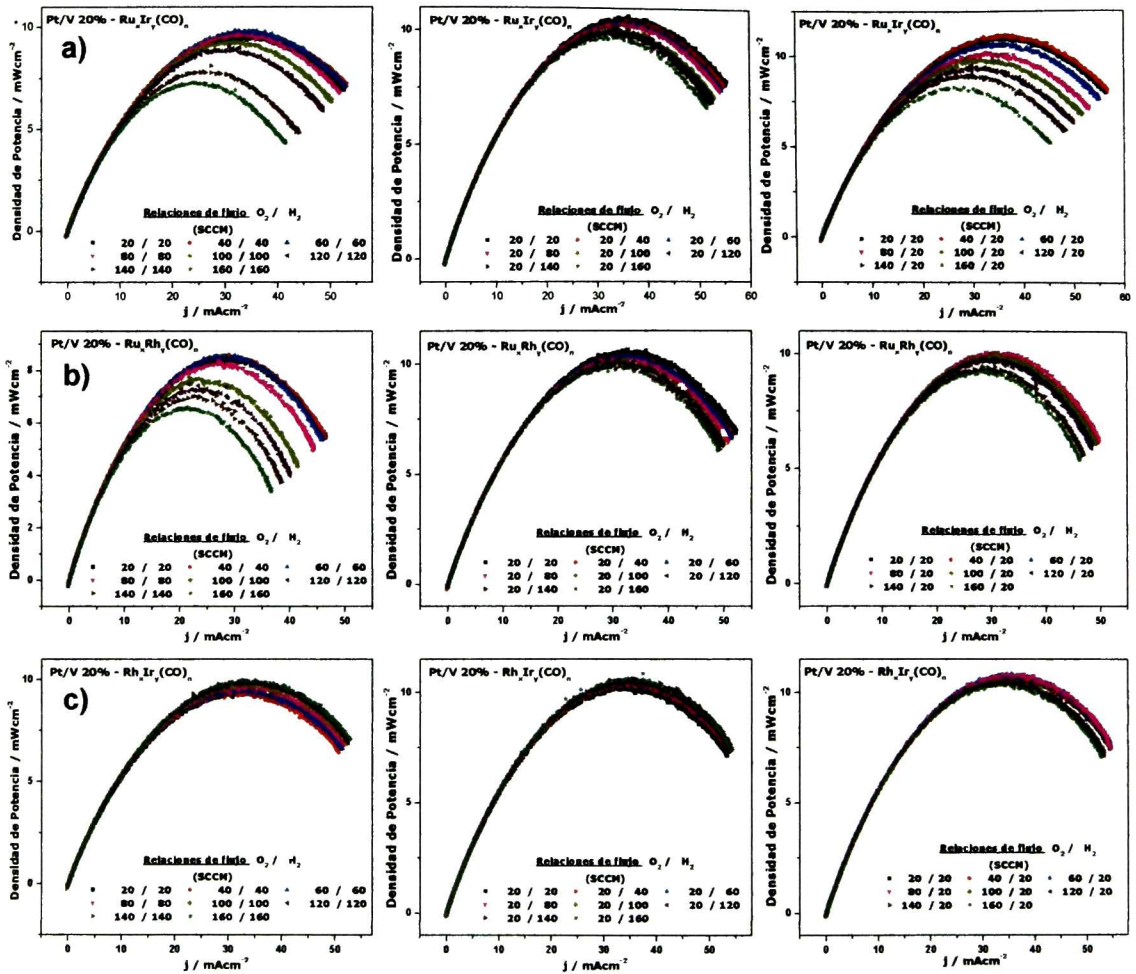


Figura 3.32.- Curvas de descarga a diferentes flujos de alimentación (O_2/H_2 puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan[®]– a) $Ru_xIr_y(CO)_n$, b) $Ru_xRh_y(CO)_n$ y c) $Rh_xIr_y(CO)_n$.

Debido a este comportamiento dual de los materiales bimetalicos sintetizados para llevar a cabo ambas reacciones, se realizó el estudio para la obtención de las curvas de descarga, mediante el uso de ensambles en donde se utilizan estos materiales en ambos electrodos de la celda (ánodo y cátodo), prescindiendo del platino, tal como se explica en la sección siguiente.

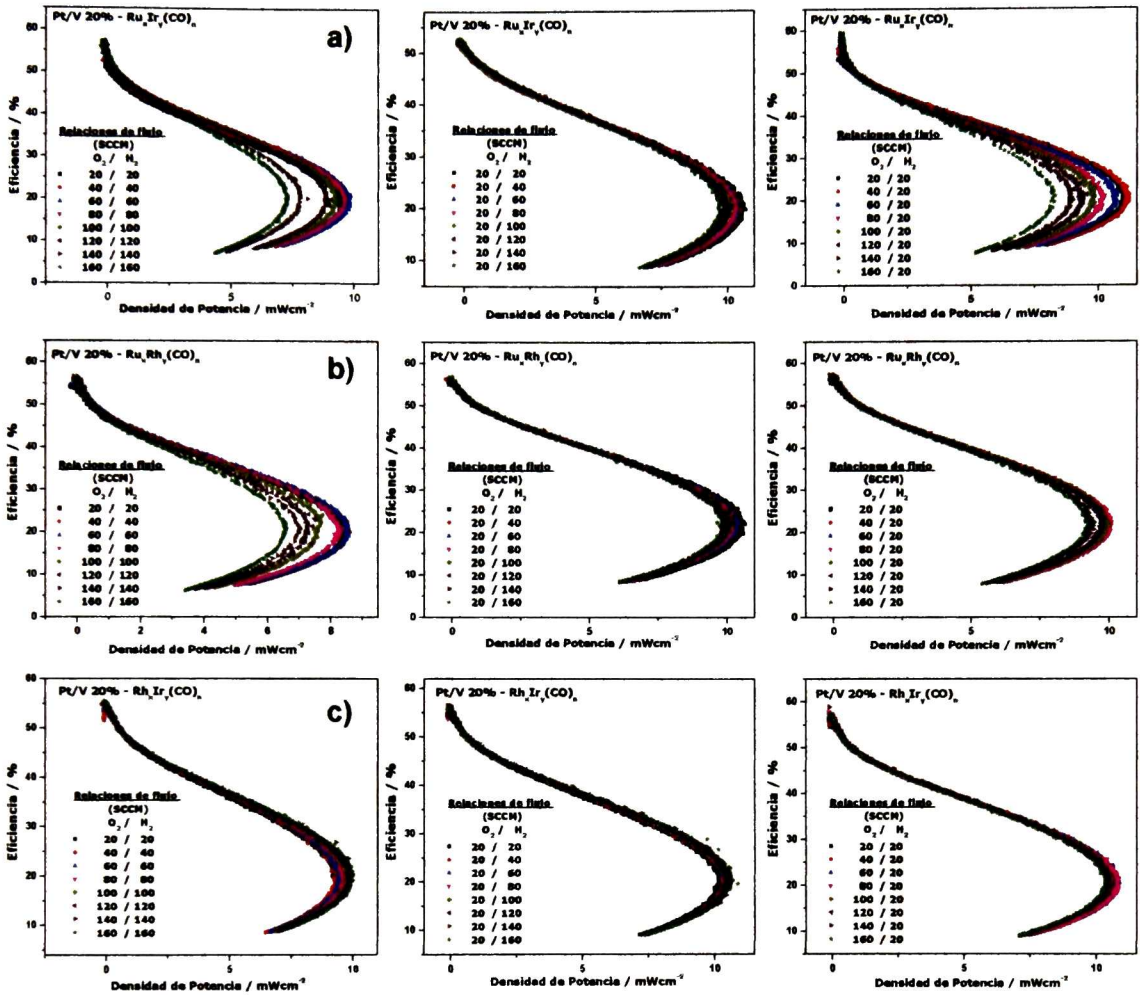


Figura 3.33- Curvas de eficiencia a diferentes flujos de alimentación (O₂/H₂ puros) para ensamble Pt 20%/Vulcan®- a) Ru_xIr_y(CO)_n, b) Ru_xRh_y(CO)_n y c) Rh_xIr_y(CO)_n

3.1.4.1.4.- Electrocatalizadores como ánodos-cátodos

Se realizó el estudio sobre el desempeño de los materiales bimetalicos utilizados en ambos electrodos de una celda de combustible, con la finalidad de comparar su capacidad de generación de energía en relación al ensamble de platino. En esta parte del trabajo, sólo se hicieron pruebas utilizando el mismo material como ánodo y cátodo, prescindiendo del platino.

3.1.4.1.4.1.- Ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n - Ru_xIr_y(CO)_n$

La caracterización de este ensamble se desarrolló de la misma manera que los ensambles anteriores, es decir, se identificaron las mejores condiciones de operación tanto en ausencia como presencia de CO a 100 ppm y 0.5%.

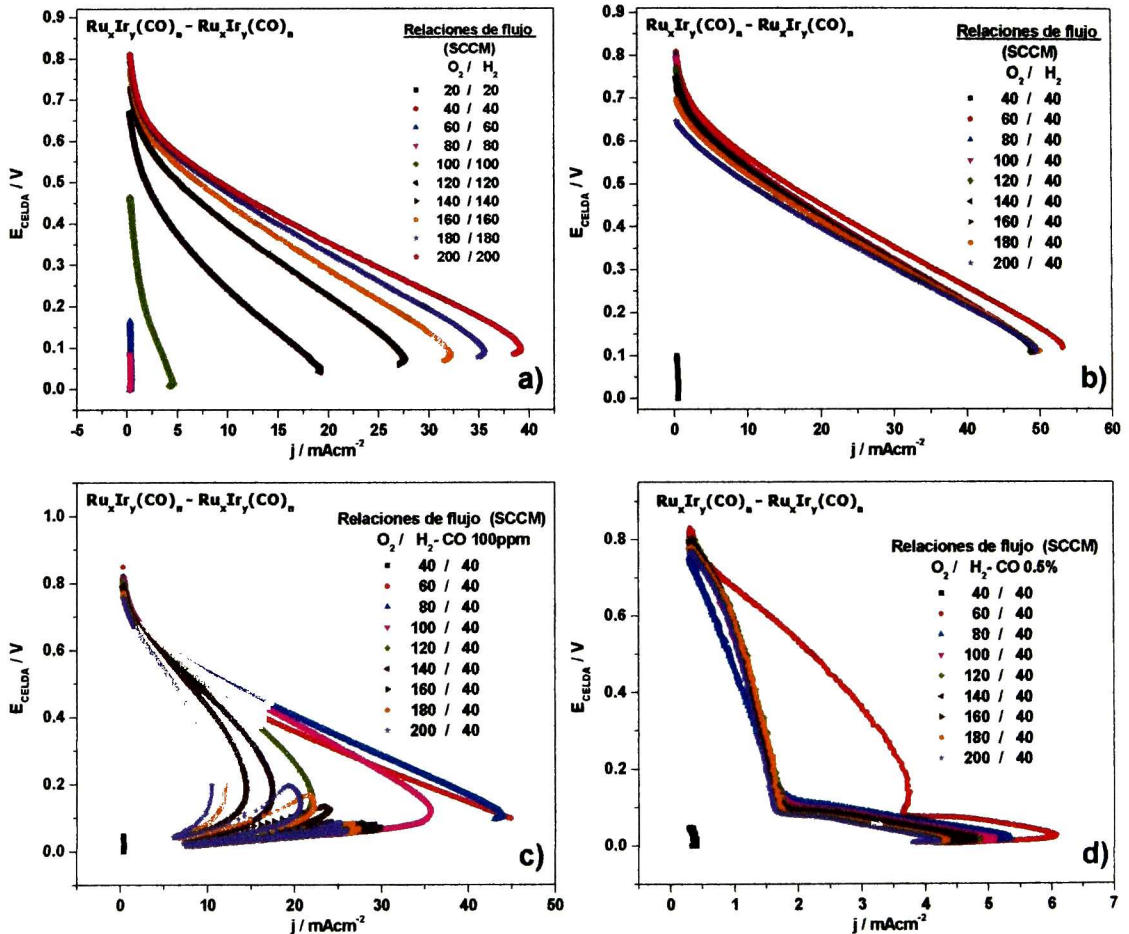


Figura 3.34- Curvas de descarga para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n - Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2-H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2-CO 100ppm y d) Flujo H_2-CO 0.5%.

Como se puede observar en la Figura 3.34a, cuando se alimenta oxígeno e hidrógeno puro a la monocelda y se aumenta el flujo de alimentación de manera equitativa para ambos gases, se aprecia un incremento en la densidad de corriente, caso contrario al analizado para los materiales bimetálicos utilizados individualmente como ánodos y cátodos. En este primer análisis se obtiene la mayor

densidad de corriente, $\sim 40 \text{ mAcm}^{-2}$, a flujos muy altos de alimentación (200–200 SCCM). Se esperaría que en el siguiente paso, se realizaran pruebas manteniendo el flujo de alimentación de oxígeno constante y se variara el flujo de alimentación del hidrógeno y después de manera inversa, tomando como referencia el flujo de alimentación en donde se obtuvo la mayor densidad de corriente, sin embargo, en las pruebas individuales de los materiales, se encontró que a flujos de alimentación bajos se obtenían las mayores densidades de corriente, por lo que se decidió trabajar con el flujo de 40 SCCM de alimentación de hidrógeno y variar el flujo de alimentación de oxígeno, debido a que la RRO es la que impone la cinética de la celda.

En la Figura 3.34b, se aprecia que manteniendo el flujo de hidrógeno y variando el flujo de oxígeno, se obtienen buenos valores de densidad de corriente, además, el incremento en el flujo de alimentación de oxígeno no afecta significativamente la capacidad catalítica de este material para llevar a cabo ambas reacciones, RRO y ROH. El valor más alto de densidad de corriente obtenida es de 54 mAcm^{-2} , a un flujo de 40 SCCM de hidrógeno y 60 SSCM de oxígeno.

Posteriormente, se inyecta un flujo constante (40 SSCM) de la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 100ppm en la monocelda, haciendo variar el flujo de alimentación de oxígeno. Como lo muestra la Figura 3.34c, a relaciones de flujo de 60 y 80 SCCM de oxígeno se obtienen los valores más altos de densidad de corriente, 46 mAcm^{-2} ; si se incrementa el flujo de oxígeno, el material disminuye su capacidad catalítica para llevar a cabo ambas reacciones, reflejándose en una disminución de la densidad de corriente. A pesar de esta disminución en la densidad de corriente, este material bimetálico resulta ser un buen candidato a utilizarse en una celda de combustible, trabajando preferentemente a flujos bajos de alimentación.

Finalmente, cuando se inyecta la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 0.5%, sí existe una afectación significativa en el desempeño del catalizador, haciendo disminuir la densidad de corriente hasta 6 mAcm^{-2} ; es importante señalar que en comparación con el

ensamble de platino, este material no pierde en su totalidad su actividad catalítica tal como lo hace el platino.

En la Figura 3.35, se observa que entre mayor sea el valor de la densidad de corriente, más grande será la densidad de potencia; trabajando con flujos bajos de alimentación de hidrógeno puro (Figura 3.35b) se obtienen densidades de potencia de entre 10 y 11 mWcm⁻², para el caso de utilizar la mezcla de H₂-CO 100 ppm (Figura 3.35c) se tienen valores máximos en el intervalo de 7 a 9 mWcm⁻² y evidentemente con la concentración 0.5% de CO, Figura 3.35d, la potencia disminuye hasta alcanzar 1.1 mWcm⁻².

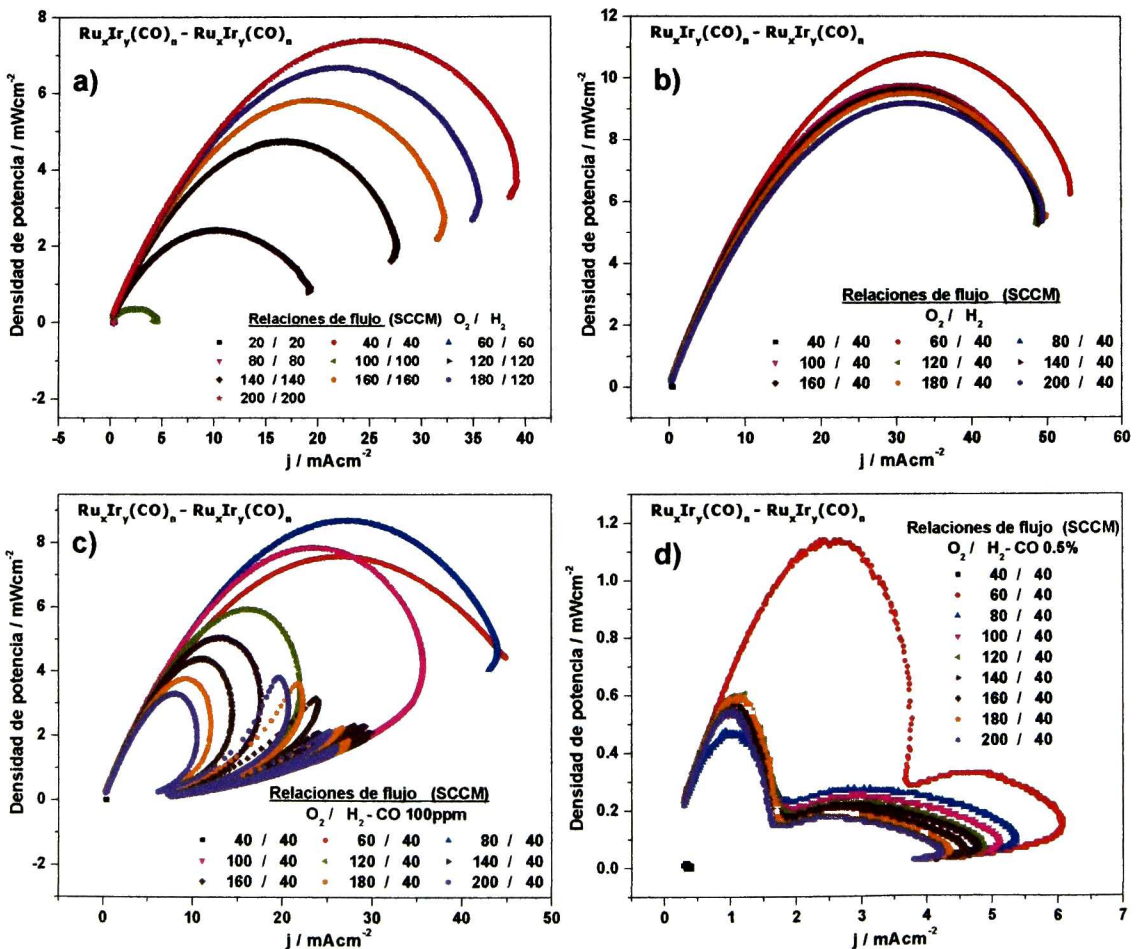


Figura 3.35- Curvas de potencia para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n - Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O₂-H₂ iguales, b) flujo constante de H₂ y flujo variable de O₂, c) Flujo H₂-CO 100ppm y d) Flujo H₂-CO 0.5%.

Al obtener los valores de eficiencia del ensamble analizado, Figura 3.36, se aprecia que ésta se encuentra entre el 20 y 22% para la caracterización realizada utilizando flujos de alimentación de hidrógeno puro y la mezcla con CO 100 ppm.

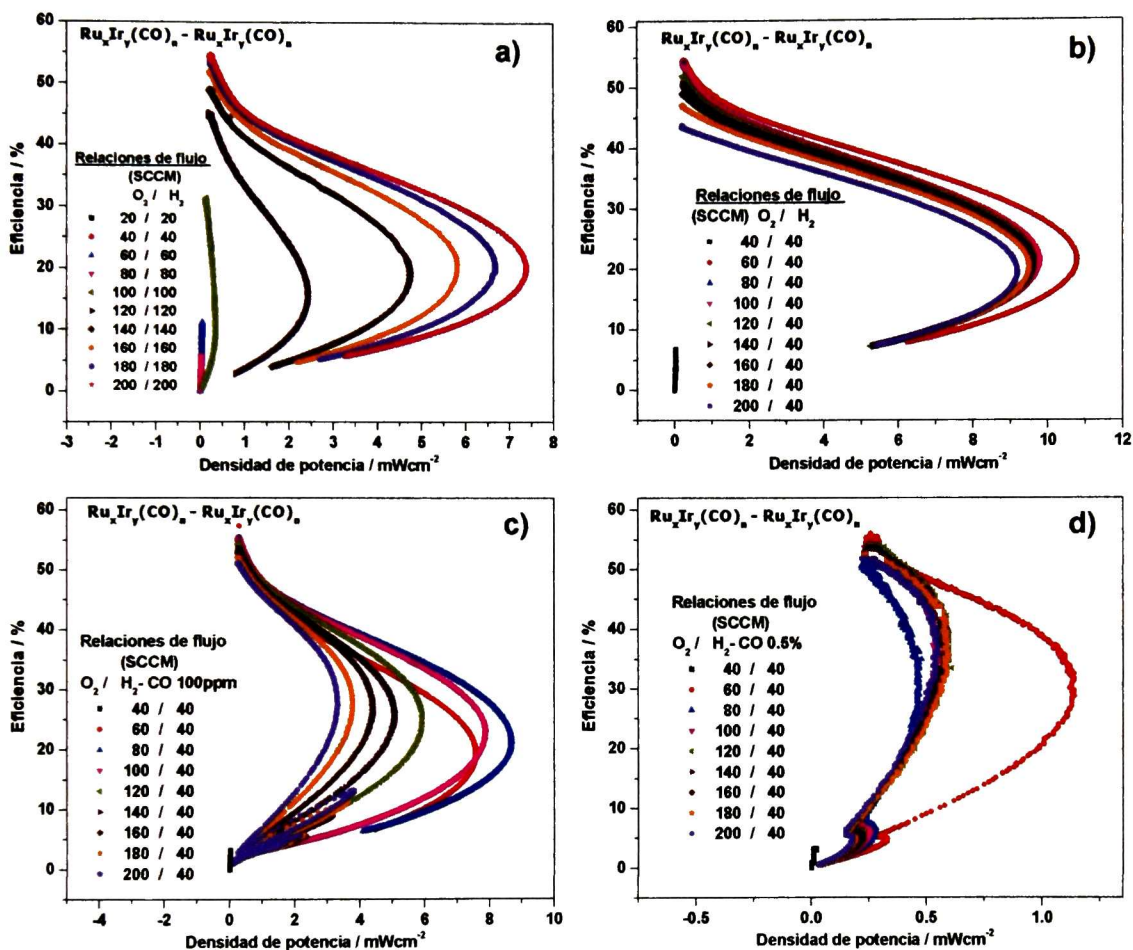


Figura 3.36- Curvas de eficiencia para el ensamble $Ru_xIr_y(CO)_n - Ru_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2-H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2-CO 100ppm y d) Flujo H_2-CO 0.5%.

3.1.4.1.4.2.- Ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n - Ru_xRh_y(CO)_n$

En la Figura 3.37a, se presentan las curvas de descarga cuando se alimenta oxígeno e hidrógeno puro a la monocelda y además se incrementa el flujo de alimentación de manera homogénea para ambos gases; se puede apreciar que no existe una variación significativa en función del aumento del flujo de los gases, a

excepción del flujo de 40–40 SCCM, donde se obtiene la menor densidad de corriente.

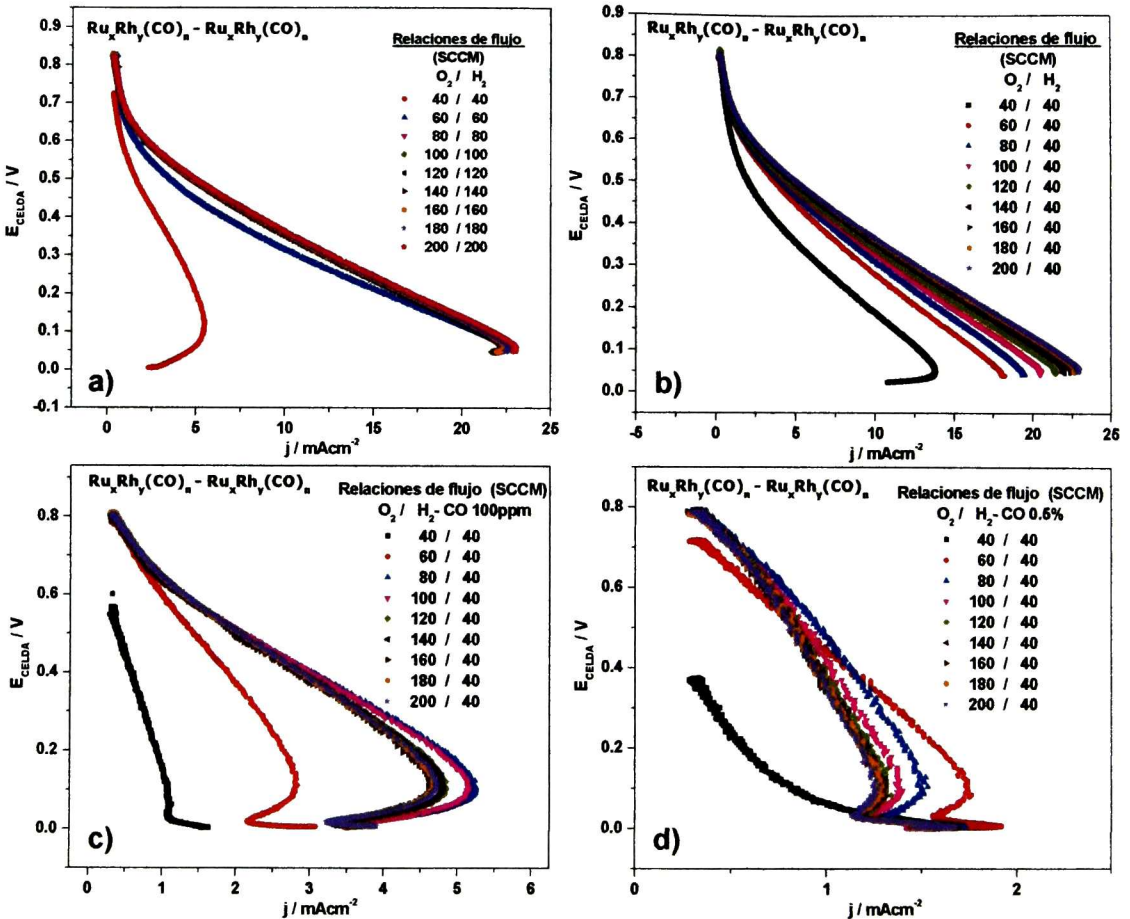


Figura 3.37- Curvas de descarga para el ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n - Ru_xRh_y(CO)_n$ a) flujos de O_2-H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2-CO 100ppm y d) Flujo H_2-CO 0.5%.

Se mantuvo un flujo de alimentación de 40 SCCM de hidrógeno puro y se varió la alimentación del oxígeno, Figura 3.37b, encontrándose que conforme aumentó el flujo de oxígeno, la densidad de corriente también incrementó, alcanzando valores máximos de densidad de corriente de $23 mAcm^{-2}$ a flujos de alimentación de oxígeno altos (180 y 200 SCCM). Cuando en el ensamble $Ru_xRh_y(CO)_n - Ru_xRh_y(CO)_n$ se suministra la mezcla de H_2-CO 100ppm, Figura 3.37c, se afecta significativamente su actividad catalítica, lo que se demuestra con densidades de corrientes bajas, del

orden de 5.5 mAcm^{-2} . Si se alimenta con la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 0.5%, Figura 3.37d, el desempeño del catalizador disminuye aún más, de manera que solo se logran alcanzar densidades de corriente de 1.9 mAcm^{-2} , por lo que este material pierde casi en su totalidad su actividad catalítica, tal como lo hace el platino.

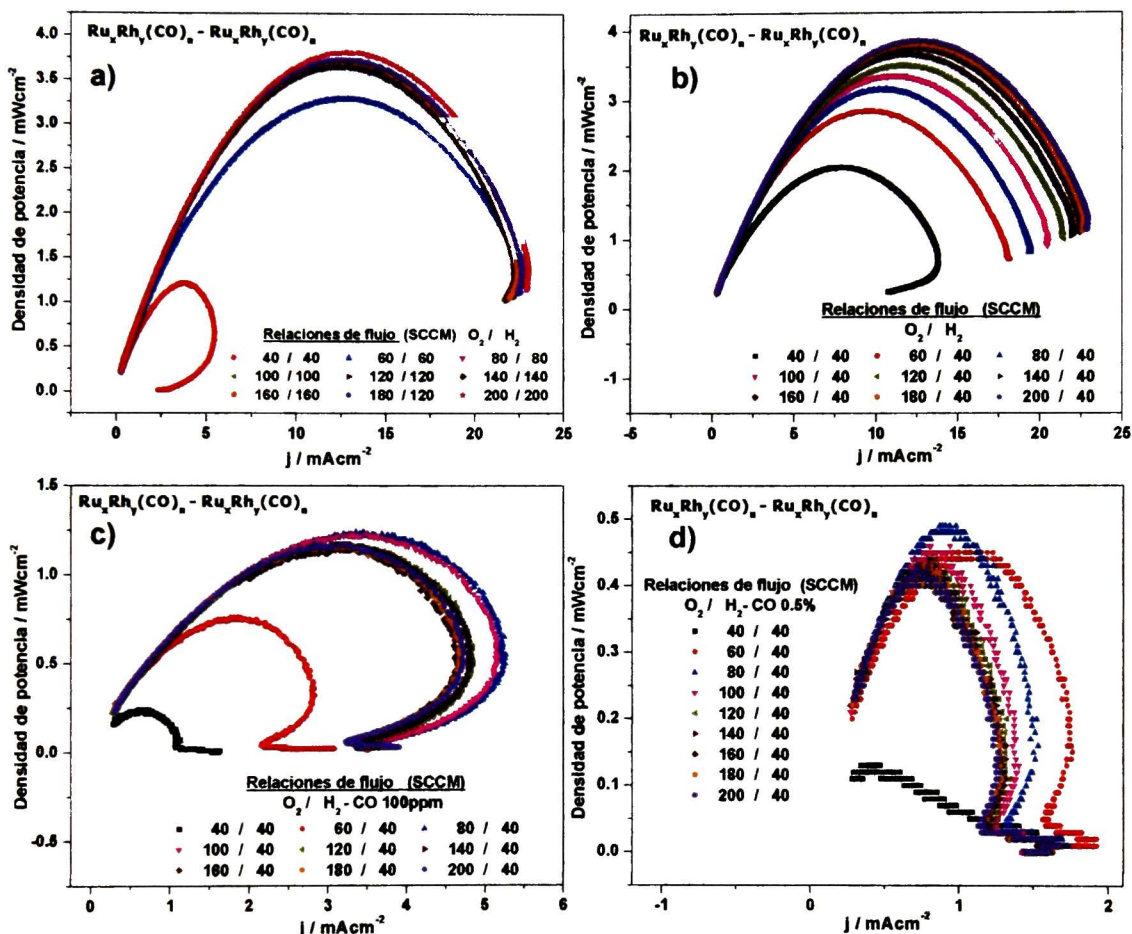


Figura 3.38- Curvas de potencia para el ensamble $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n - \text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ a) flujos de $\text{O}_2\text{-H}_2$ iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo $\text{H}_2\text{-CO}$ 100ppm y d) Flujo $\text{H}_2\text{-CO}$ 0.5%.

Se obtuvieron los gráficos de densidad de potencia para cada una de las condiciones trabajadas; hidrógeno puro y mezclas con CO (100 ppm y 0.5%). Donde se consiguieron densidades de potencia mayores fue al trabajar con hidrógeno puro, Figuras 3.38a y 3.38b, alcanzando valores entre 3.5 y 4 mWcm^{-2} ; para el caso de utilizar la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 100 ppm (Figura 3.38c), se tienen valores máximos de

hasta 1.2 mWcm^{-2} y evidentemente con la concentración 0.5% de CO, Figura 3.38d, la potencia disminuye hasta alcanzar 0.5 mWcm^{-2} .

También se obtuvieron los gráficos de eficiencia para el ensamble analizado, Figura 3.39, en donde el valor de la eficiencia oscila entre el 20 y 22% para la caracterización realizada utilizando flujos de alimentación de hidrógeno puro y la mezcla con CO 100 ppm. Para el caso de utilizar CO al 0.5%, se tienen eficiencias de aproximadamente 35%.

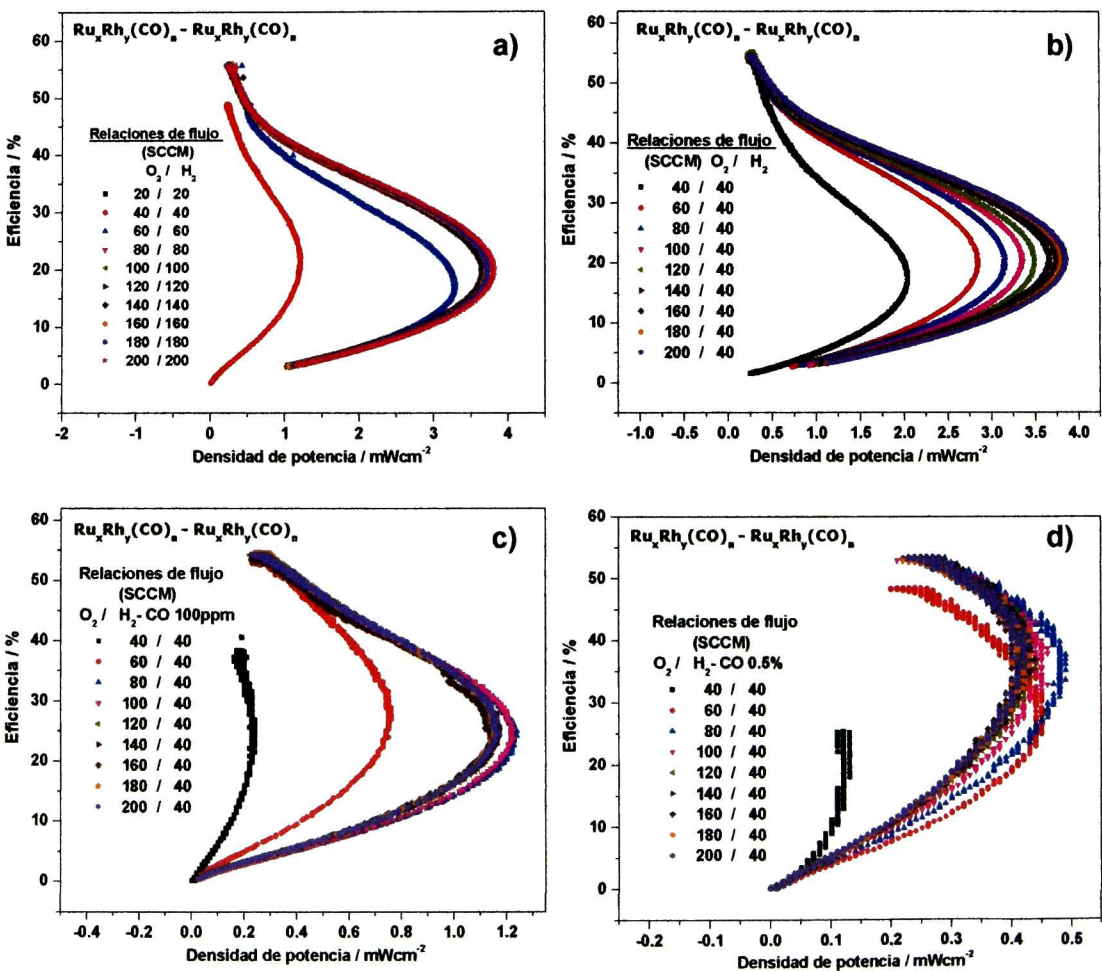


Figura 3.39- Curvas de eficiencia para el ensamble $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n - \text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ a) flujos de $\text{O}_2 - \text{H}_2$ iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo $\text{H}_2 - \text{CO}$ 100ppm y d) Flujo $\text{H}_2 - \text{CO}$ 0.5%.

3.1.4.1.4.3.- Ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n-Rh_xIr_y(CO)_n$

Al igual que con los ensambles anteriores, se obtuvieron las curvas de descarga, potencia y eficiencia a las diferentes condiciones de flujo, hidrógeno puro y mezclas con CO a 100ppm y 0.5%, respectivamente.

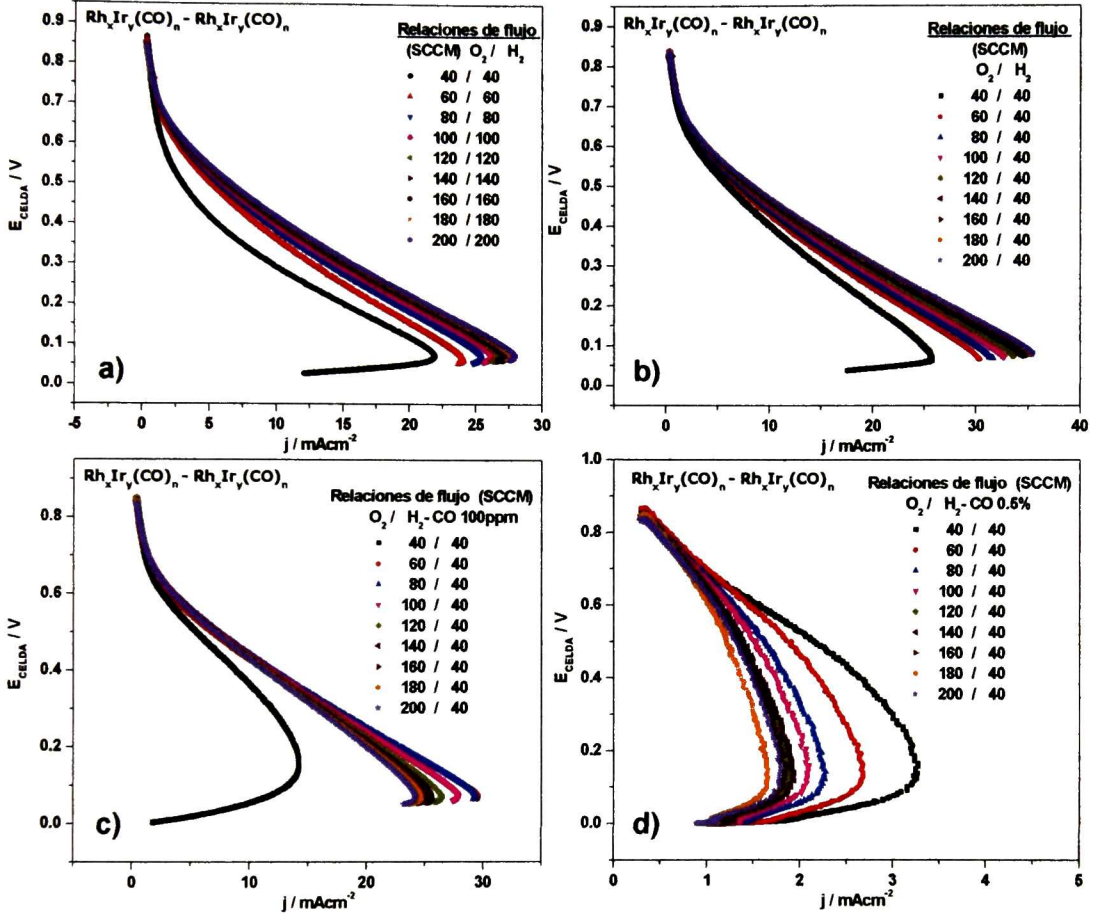


Figura 3.40- Curvas de descarga para el ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n-Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2-H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2-CO 100ppm y d) Flujo H_2-CO 0.5%.

En la Figura 3.40a, se presentan las curvas de descarga cuando se alimenta oxígeno e hidrógeno puro y además se incrementa el flujo de alimentación de manera homogénea para ambos gases; se observa que conforme aumenta el flujo de alimentación, la densidad de corriente también se incrementa ligeramente, a

excepción del flujo de 40–40 SCCM, en donde se obtiene una menor densidad de corriente.

Se aplicó el mismo procedimiento que para los ensambles anteriores, manteniendo un flujo de alimentación de 40 SCCM de hidrógeno puro y se varió la alimentación del oxígeno, Figura 3.40b, encontrándose que conforme aumentó el flujo de alimentación de oxígeno, también la densidad de corriente se incrementó, alcanzando valores máximos de 35 mAcm^{-2} a flujos de alimentación de oxígeno altos (180 y 200 SCCM).

Cuando en el ensamble $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n\text{-Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ se suministra la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 100ppm, Figura 3.40c, se aprecia que su actividad catalítica no se ve afectada significativamente en comparación con los valores obtenidos para el flujo de alimentación con hidrógeno puro. A pesar de obtenerse valores menores de densidad de corriente (30 mAcm^{-2}), se demuestra la tolerancia de este material a la presencia de CO a la concentración de 100 ppm.

Si se alimenta la celda con la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 0.5%, Figura 3.40d, el desempeño del catalizador disminuye significativamente, esto indica que la actividad catalítica del material se ve afectada con la presencia del contaminante, de manera que solo se logran alcanzar densidades de corriente del orden de 3.3 mAcm^{-2} . Sin embargo, presenta valores mayores comparados con el ensamble de platino.

Se obtuvieron los gráficos de densidad de potencia para cada una de las condiciones trabajadas, hidrógeno puro y mezclas con CO (100 ppm y 0.5%). Cuando se trabaja con hidrógeno puro, Figura 3.41a y 3.41b, se alcanzan densidades de potencia de entre 4 y 6.5 mWcm^{-2} ; para el caso de utilizar la mezcla de $\text{H}_2\text{-CO}$ 100 ppm (Figura 3.41c) se tienen valores máximos de hasta 7 mWcm^{-2} y evidentemente con la concentración 0.5% de CO, Figura 3.41d, la potencia disminuye hasta valores de 1.2 mWcm^{-2} .

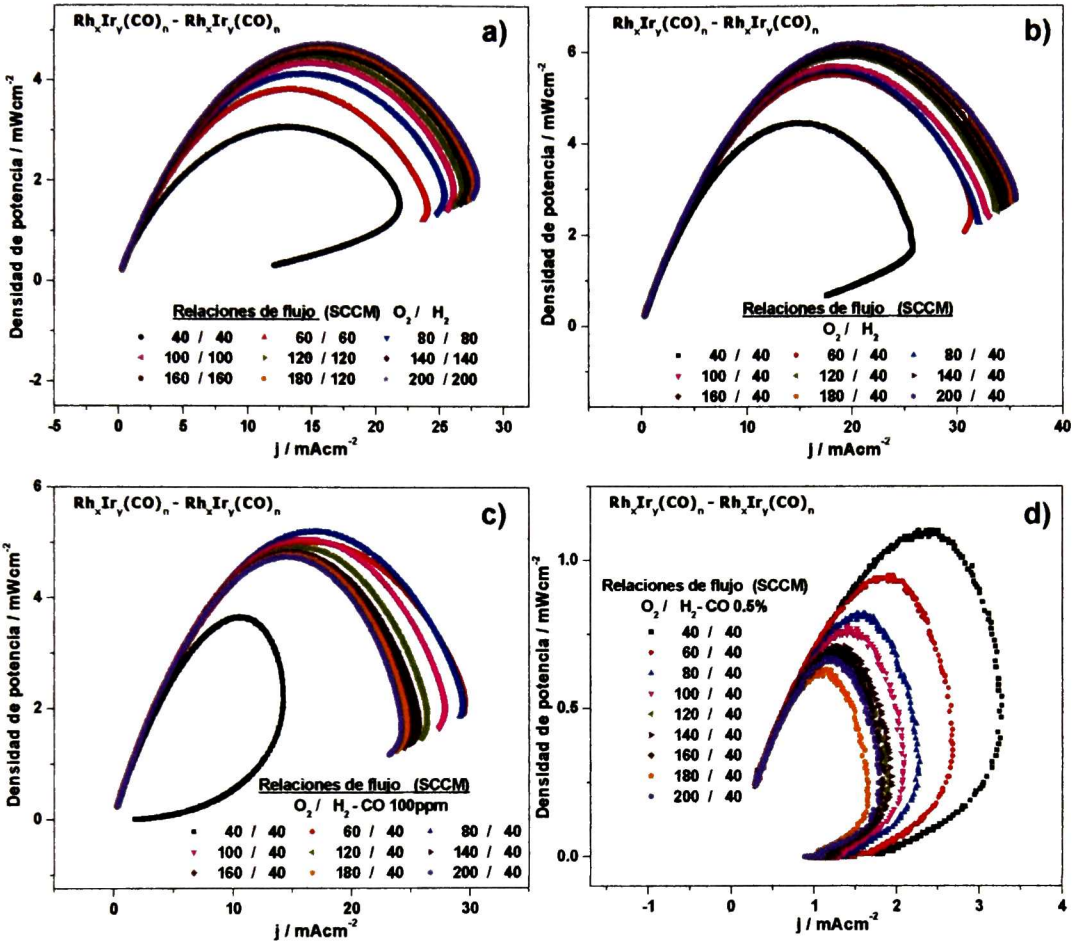


Figura 3.41- Curvas de potencia para el ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n - Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O₂-H₂ iguales, b) flujo constante de H₂ y flujo variable de O₂, c) Flujo H₂-CO 100ppm y d) Flujo H₂-CO 0.5%.

También se obtuvieron los gráficos de eficiencia para el ensamble analizado, Figura 3.42, en donde el valor de la eficiencia es del 20% para la caracterización realizada utilizando flujos de alimentación de hidrógeno puro y la mezcla con CO 100 ppm. Para el caso de utilizar CO al 0.5%, se tienen eficiencias de aproximadamente 30%.

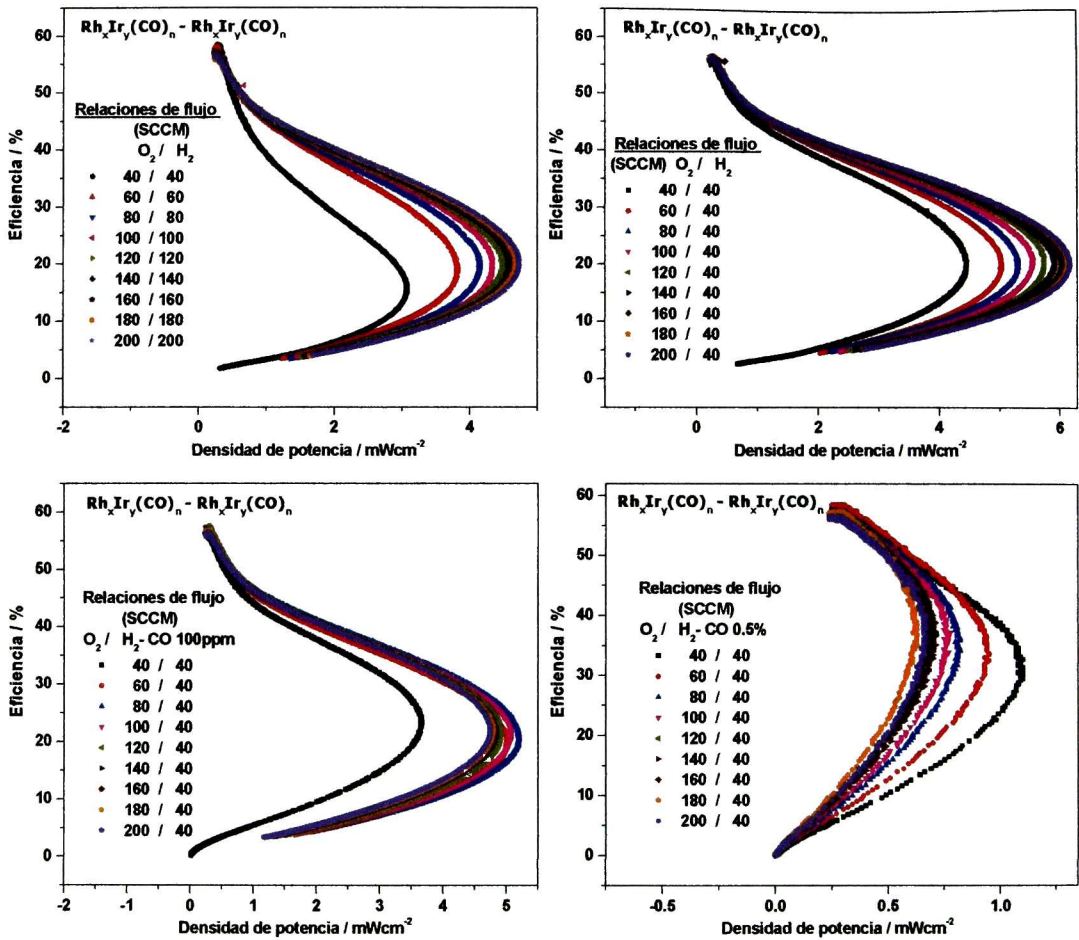


Figura 3.42- Curvas de eficiencia para ensamble $Rh_xIr_y(CO)_n - Rh_xIr_y(CO)_n$ a) flujos de O_2-H_2 iguales, b) flujo constante de H_2 y flujo variable de O_2 , c) Flujo H_2-CO 100ppm y d) Flujo H_2-CO 0.5%.

3.1.4.1.5.- Análisis comparativo

A manera de resumen, se engloban los mejores resultados obtenidos de los materiales bimetálicos sintetizados en 1,2-Diclorobenceno, utilizados como ánodos, cátodos o como ánodo-cátodo, en comparación con el ensamble de platino.

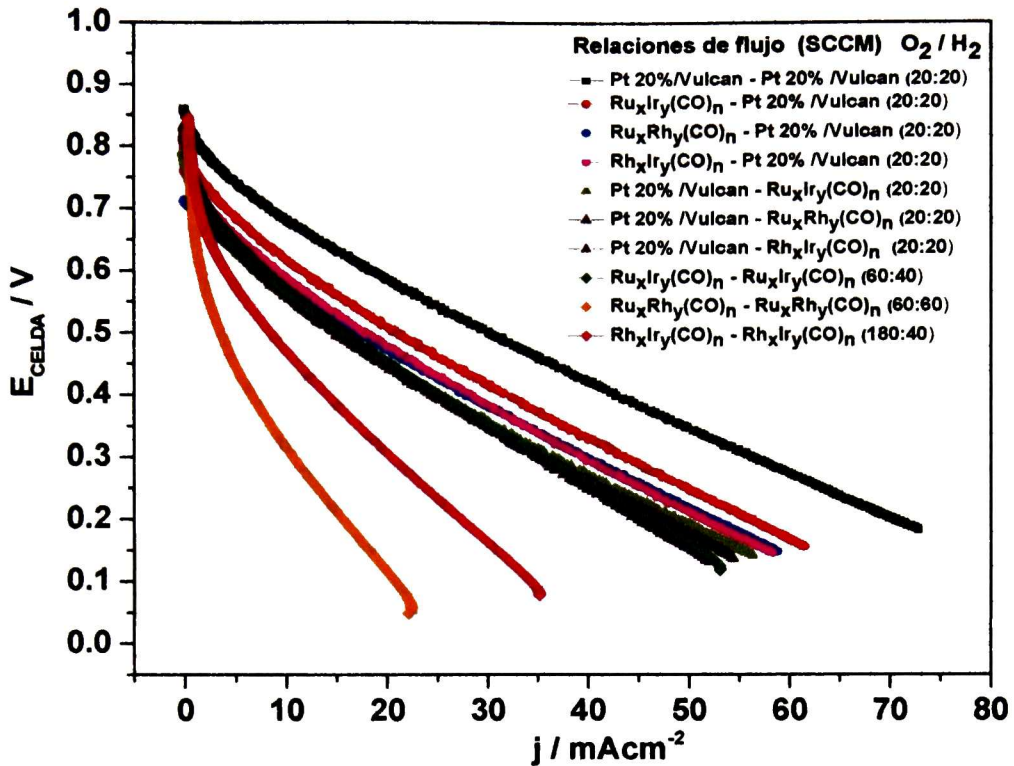


Figura 3.43- Gráfico comparativo de las curvas de descarga obtenidas con flujos de alimentación de O₂ y H₂ puros, para todos los materiales evaluados como electrodos (ánodo-cátodo) en una celda de combustible tipo PEM.

Los materiales bimetalícos utilizados como ánodos y cátodos en una celda de combustible en ausencia de CO, Figura 3.43, presentan un comportamiento cercano al ensamble de platino, obteniéndose valores de densidad de corriente entre 53 y 63 mAcm⁻², comparado con el valor de 74 mAcm⁻² para el platino. Para los ensambles en donde se utiliza el catalizador en ambos electrodos (como ánodo y cátodo), de los tres materiales, el ensamble elaborado a partir de Ru_xIr_y(CO)_n, es el que demuestra un desempeño cercano al ensamble de platino, alcanzándose un valor de densidad de corriente de 54 mAcm⁻². Estos resultados permiten considerar a los nuevos materiales bimetalícos, como posibles candidatos a ser utilizados en una celda de combustible tipo PEM.

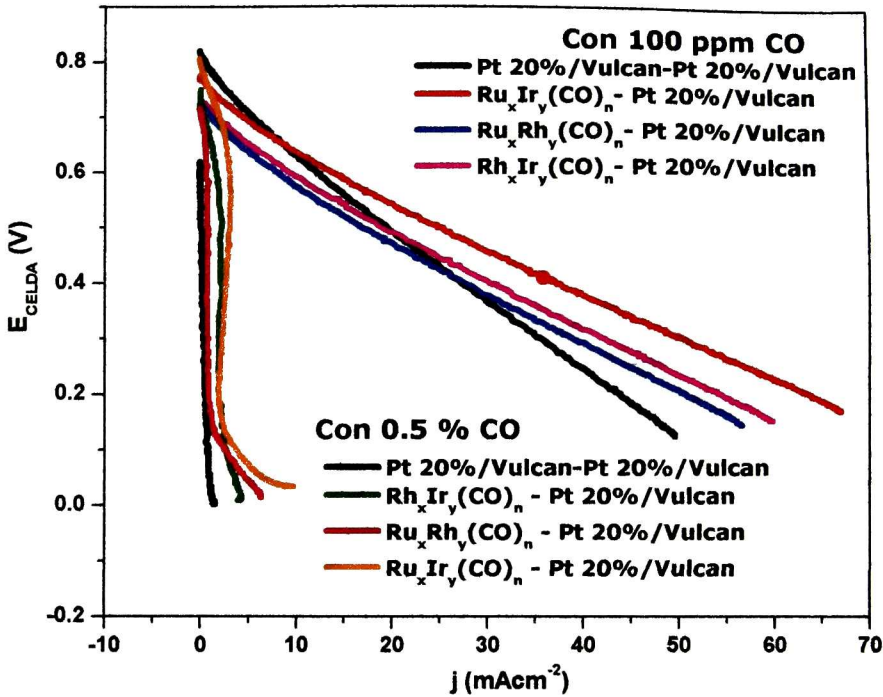


Figura 3.44- Gráfico comparativo de las curvas de descarga obtenidas en presencia de mezclas de $\text{H}_2\text{-CO}$ 100ppm y $\text{H}_2\text{-CO}$ 0.5%, para los materiales sintetizados probados como ánodos en una celda de combustible.

Como se puede observar en la Figura 3.44, el desempeño de los materiales bimetalicos utilizados como ánodos en una celda de combustible tipo PEM, en presencia de CO a 100 ppm, es superior al del platino, obteniéndose valores de densidad de corriente entre 57 y 67 mAcm^{-2} . Estos valores no se modifican significativamente con respecto a los obtenidos con el hidrógeno puro, confirmando los resultados obtenidos de la caracterización electroquímica sobre la tolerancia a la presencia de este contaminante, a diferencia del ensamble de platino que disminuye su actividad catalítica de manera importante. Para las pruebas en presencia de CO al 0.5%, el ensamble de platino pierde totalmente su actividad catalítica hacia la ROH, a diferencia de los materiales bimetalicos sintetizados, que también se ven afectados por la presencia de este contaminante a dicha concentración, sin embargo, se logran obtener valores de densidad de corriente de hasta 10 mAcm^{-2} . Estos resultados demuestran que los nuevos materiales bimetalicos pueden ser utilizados directamente, en lugar de platino, en una celda de combustible tipo PEM con alimentación de hidrógeno proveniente de procesos de

reformado de compuestos orgánicos, el cual contiene monóxido de carbono, en lugar de utilizar hidrógeno puro, que es considerablemente más caro.

3.2.- Etapa 2.- Membranas

Como es bien sabido, una parte importante de las celdas de combustible es la membrana electrolítica polimérica (PEM), en donde la más utilizada comercialmente es la membrana de Nafion[®], desafortunadamente ésta presenta el inconveniente de permitir el paso del metanol del compartimiento anódico al catódico, denominado “*efecto crossover*”. Una solución a esto, es desarrollar nuevos materiales que sean tolerantes a la presencia de este contaminante y/o elaborar membranas que presenten un bajo grado de permeabilidad de metanol.

Dentro de este proyecto, se desarrollaron nuevas membranas a partir de los precursores polivinil alcohol (PVA), ácido poliestiren sulfónico (PSSA) y la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico (PSSNa). Estas membranas se clasifican dentro del tipo ionoméricas no fluorinadas, basadas en polímeros de tipo hidrocarbonado^[24]. Se tiene reportado que en procesos de pervaporación donde se utilizan membranas que contienen PVA, éstas son menos permeables al metanol, en comparación con la membrana de Nafion[®], sin embargo, poseen una baja conductividad protónica, debido a que no contienen grupos sulfónicos que permitan este transporte protónico ^[22]. El PSSA, por otra parte, sí contiene estos grupos funcionales. Por tal motivo, se utilizaron estos precursores para la síntesis de nuevas membranas poliméricas electrolíticas que presenten una baja permeabilidad de metanol, como una posible alternativa a las membranas comerciales, las cuales, además, tienen un alto costo.

3.2.1.- Síntesis

Las síntesis de los nuevos materiales poliméricos se realizaron en *diferentes medios de reacción*, tal como se describió en la sección 2.2.1. Cabe recordar que estas pruebas se realizaron utilizando tres diferentes pesos moleculares del polivinil alcohol (alto: 124,000–186,000 g mol⁻¹, medio: 85,000–124,000 g mol⁻¹; bajo: 30,000–50,000 g mol⁻¹), tres relaciones en peso de PVA: PSSA/PSSNa (83:17,

50:50 y 17:83 %) y dos tiempos de reacción (24 horas y 75 minutos a temperatura de reflujo), Tabla 3.6.

Tabla 3.6.- Pruebas de preparación de la mezcla de precursores en cada uno de los medios de reacción utilizados: éter etílico, metanol, etanol, etilenglicol, tetrahidrofurano y dimetilsulfóxido.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso |
|---|---------------------------------------|------------------|---|---------------------------------------|------------------|
| 24 horas T _{Eb.} Disolvente | PVA+PSSA (PM _{PVA} alto) | 17% : 83% | 75 Minutos T _{Eb.} Disolvente | PVA+PSSA (PM _{PVA} alto) | 17% : 83% |
| | | 50% : 50% | | | 50% : 50% |
| | | 83% : 17% | | | 83% : 17% |
| | PVA+PSSA (PM _{PVA} medio) | 17% : 83% | | PVA+PSSA (PM _{PVA} medio) | 17% : 83% |
| | | 50% : 50% | | | 50% : 50% |
| | | 83% : 17% | | | 83% : 17% |
| | PVA+PSSA (PM _{PVA} bajo) | 17% : 83% | | PVA+PSSA (PM _{PVA} bajo) | 17% : 83% |
| | | 50% : 50% | | | 50% : 50% |
| | | 83% : 17% | | | 83% : 17% |

Se realizaron las mismas pruebas utilizando como medio de reacción agua, pero en este caso, se reemplazó el ácido poliestiren sulfónico por la sal de sodio correspondiente de este ácido. La primera actividad desarrollada, se relacionó con identificar cuál de los medios de reacción permite homogeneizar los materiales precursores a las diferentes condiciones establecidas previamente para la síntesis de las nuevas membranas, esta actividad se resume en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7.- Identificación de los medios de reacción que permiten homogeneizar la mezcla de los materiales precursores.

| Medio de Reacción | Precursores | Homogeneización de la mezcla |
|-------------------|-------------|------------------------------|
| Éter etílico | PVA + PSSA | No |
| Metanol | PVA + PSSA | No |
| Etanol | PVA + PSSA | No |
| Etilenglicol | PVA + PSSA | SI |
| Tetrahidrofurano | PVA + PSSA | No |
| Dimetilsulfóxido | PVA + PSSA | SI |
| Agua | PVA + PSSNa | SI |

Como se puede observar en la Tabla 3.7, los únicos medios en donde se logró homogeneizar la mezcla de los materiales precursores fueron: Etilenglicol y Dimetilsulfóxido (para el caso del precursor PSSA) y Agua (para el precursor PSSNa), para ambos tiempos de reacción (24 horas y 75 minutos con reflujo).

Con los medios de reacción seleccionados, se sintetizaron las membranas a las diferentes condiciones de operación descritas en la Tabla 3.6. Una vez homogeneizada la mezcla, se obtuvieron 4 muestras, que fueron depositadas en cajas Petri, a las cuales se les aplicó un tratamiento térmico (120°C para las membranas en DMSO y 95°C para las membranas en agua) para evaporar el excedente del disolvente, por un lapso de una hora; finalizado este tratamiento, se tomó una muestra como blanco, la segunda membrana se trató a 100°C por una hora, la tercera a 120°C por una hora y la última a 140°C por una hora. Una vez enfriadas, se extrajeron con agua desionizada y se etiquetaron.

Tabla 3.8.- Membranas sintetizadas en Etilenglicol, a las diferentes condiciones experimentales.

| Tiempo de Reacción | Mezcla / Medio de reacción | Relación en peso | Tratamiento térmico | Membrana Sintetizada |
|---|--|------------------|---------------------|----------------------|
| 24 horas a Temperatura de ebullición del disolvente | PVA + PSSA (PM _{PVA alto}) En Etilenglicol | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |

Utilizando etilenglicol como medio de reacción, solo se trabajó a 24 horas y a temperatura de ebullición del disolvente, Tabla 3.8, donde se puede apreciar que solo fue posible sintetizar membranas a las relaciones de peso 50:50 y 83:17% y utilizando el PVA con peso molecular alto. Cuando se trataron de extraer las membranas, no fue posible debido a la fuerte adherencia de la membrana con la caja Petri.

Tabla 3.9.- Membranas sintetizadas en Dimetilsulfóxido, a las diferentes condiciones, con el precursor polivinil alcohol de peso molecular medio.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Membrana Sintetizada |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 24 horas a T_{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM _{PVA} medio) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | NO |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM _{PVA} medio) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |

Con dimetilsulfóxido como medio de reacción, se observó que al trabajar con PVA de peso molecular bajo a los diferentes tiempos de reacción, no fue posible obtener

membranas funcionales, debido a la baja resistencia mecánica que presentan. Utilizando el PVA con peso molecular medio, solo fue posible sintetizar algunas de las membranas, ya que se presentaron problemas al tratar de extraerlas, tal como se observa en la Tabla 3.9.

Tabla 3.10.- Membranas sintetizadas en Dimetilsulfóxido, a diferentes condiciones, utilizando el precursor polivinil alcohol de peso molecular alto.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Membrana Sintetizada |
|----------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 24 horas a T_{eb} disolvente | PVA+PSSNa (PM_{PVA} alto) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | SI |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA+PSSNa (PM_{PVA} alto) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |

En definitiva, con las relaciones de peso 17:83 y 50:50% y pesos moleculares del PVA bajo y medio, no se obtienen resultados favorables, es decir, no se pueden obtener membranas funcionales debido a la baja resistencia mecánica que presentan, sin embargo, al trabajar con la relación 83:17% y el peso molecular alto

del PVA, se obtienen membranas que son fácilmente manipulables, Tabla 3.10, y que permiten su posterior caracterización.

Se realizaron las mismas pruebas utilizando agua como disolvente y la sal de sodio poliestiren sulfonada como precursor de la mezcla, confirmando que a relaciones bajas de PVA (17 y 50% en peso) y pesos moleculares bajo y medio, no fue posible obtener membranas completamente funcionales. Al utilizar el peso molecular y la relación en peso altos del PVA, sí es posible obtener membranas resistentes a la manipulación mecánica y que permite su posterior caracterización, Tabla 3.11.

Tabla 3.11.- Membranas sintetizadas utilizando agua como medio de reacción, a diferentes condiciones, con la sal PSSNa y el polivinil alcohol de peso molecular alto.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Membrana Sintetizada |
|----------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|
| 24 horas a T_{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM_{PVA} alto) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM_{PVA} alto) | 17% : 83% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 50% : 50% | Blanco | NO |
| | | | 100 °C | NO |
| | | | 120 °C | NO |
| | | | 140° C | NO |
| | | 83% : 17% | Blanco | SI |
| | | | 100 °C | SI |
| | | | 120 °C | SI |
| | | | 140° C | SI |

De todas las pruebas realizadas, se dio preferencia al proceso de síntesis en donde se utilizó agua como medio de reacción, debido a que es *un procedimiento novedoso* para la obtención de nuevas membranas que puedan ser utilizadas en celdas de combustible tipo PEM. Asimismo, la caracterización completa se enfocó en las membranas sintetizadas a bajos tiempos de reacción (75 minutos), para ambos precursores (PSSA y PSSNa), ya que éstas presentaban las mejores características (por ejemplo: de espesor) para realizarla.

3.2.2.- Caracterización estructural

Las membranas sintetizadas se caracterizaron en primera instancia mediante la técnica de Espectroscopía infrarroja (FT-IR); en la Figura 3.45 se muestran los espectros infrarrojos de las membranas sintetizadas en DMSO, con una relación en peso de PVA:PSSA (83:17%) y un tiempo de reacción de 75 minutos a temperatura de ebullición del disolvente. Como se puede observar, en el intervalo de 3400 a 3200 cm^{-1} se presentan bandas características de las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H ^[22,76], correspondientes al precursor polivinil alcohol. Asimismo, se presentan bandas de absorción en el intervalo de 1190 a 990 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de estiramiento del grupo $-\text{SO}_2$ perteneciente al grupo sulfónico ácido ^[77].

De igual manera, se caracterizaron mediante FT-IR las membranas obtenidas en agua como medio de reacción y utilizando una relación en peso de PVA:PSSNa (83:17%) y un tiempo de reacción de 75 minutos, a temperatura de ebullición del disolvente. En la Figura 3.46 se aprecia que en el intervalo de 3400 a 3200 cm^{-1} se presentan las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H, atribuidas al PVA, así como bandas en el intervalo 1211 a 983 cm^{-1} que correspondienten a vibraciones de estiramiento del grupo $-\text{SO}_2$ de la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico.

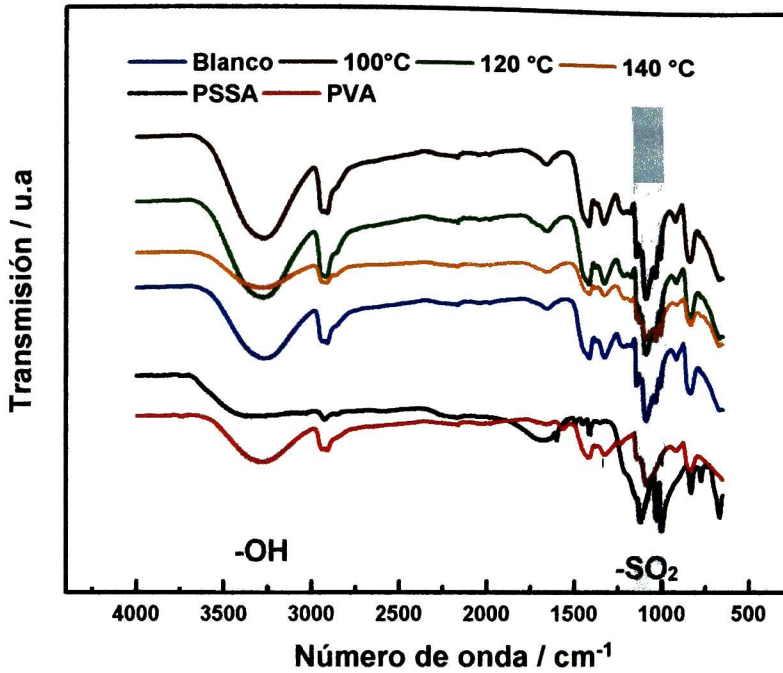


Figura 3.45- Espectros infrarrojos de las membranas sintetizadas en DMSO, a partir de PVA:PSSA, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reaccion, a 180°C.

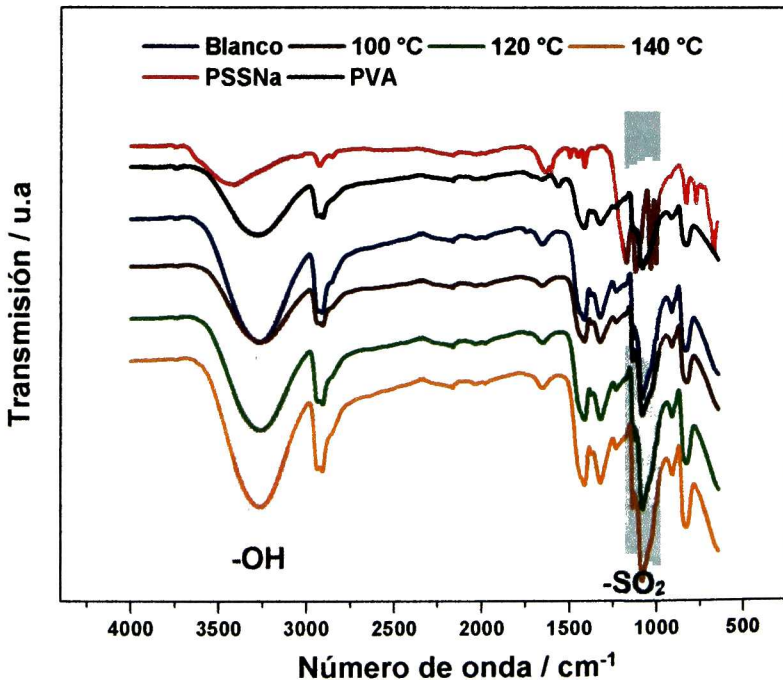


Figura 3.46- Espectros infrarrojos para las membranas sintetizadas en agua, a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reaccion, a 95°C.

La presencia de estas bandas características indica que fue posible la combinación de los materiales precursores utilizados, lo que da un buen indicio de la probabilidad que tienen estas nuevas membranas sintetizadas a ser utilizadas en celdas de combustible, ya que la presencia de grupos sulfónicos en la estructura de la misma, favorece la conductividad protónica, y la presencia de PVA contribuye a tener una buena resistencia mecánica.

Para el caso de las membranas sintetizadas en agua a un tiempo de reacción de 75 min, a 95°C, se realizó un estudio de *Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)*, para corroborar la presencia de grupos sulfónicos dentro de la estructura de las mismas. Como se puede observar en la Tabla 3.12, para todas las muestras sintetizadas a los diferentes tratamientos térmicos existe la presencia de azufre y oxígeno, lo que corrobora el estudio FT-IR sobre la presencia de grupos sulfónicos dentro de la estructura de las membranas. Se observa asimismo la presencia de carbono, proveniente de ambos precursores, y de sodio, correspondiente a la sal del ácido poliestiren sulfónico utilizada.

Tabla 3.12.- Análisis de composición de las membranas sintetizadas en agua a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, $PM_{PVAalto}$, 75 minutos de reacción, a 95°C.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | % en peso | | | |
|----------------------------------|--|------------------|---------------------|-----------|-------|------|------|
| | | | | C | O | Na | S |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA + PSSNa ($PM_{PVAalto}$) en Agua | 83% : 17% | Blanco | 57.26 | 38.95 | 1.49 | 2.31 |
| | | | 100 °C | 57.04 | 39.52 | 1.44 | 1.99 |
| | | | 120 °C | 57.19 | 38.88 | 1.71 | 2.21 |
| | | | 140° C | 57.69 | 39.84 | 1.06 | 1.41 |

3.2.3.- Conductividad protónica

Una vez caracterizadas estructuralmente las membranas sintetizadas, se procedió a determinar el valor de conductividad de las mismas, debido a que es un parámetro fundamental en para su uso en celdas de combustible tipo PEM. Las membranas se cortaron con una medida de 2x2cm y se trabajaron completamente humectadas, para ello se dejaron en un recipiente con ácido sulfúrico 0.5 molL⁻¹, por un lapso de

24 horas. Se utilizó un sistema de dos electrodos tipo sándwich, en donde la membrana se colocó para su medición, Figura 3.47; este ensamble se conectó a un potencióstato y se realizaron barridos de frecuencia de 1000 Hertz hasta 100 kHzertz, hasta obtener el correspondiente gráfico de Nyquist, Figura 3.47. La gráfica presentada en la Figura 3.48, (Nafion®), es representativa del comportamiento de todas las membranas analizadas.

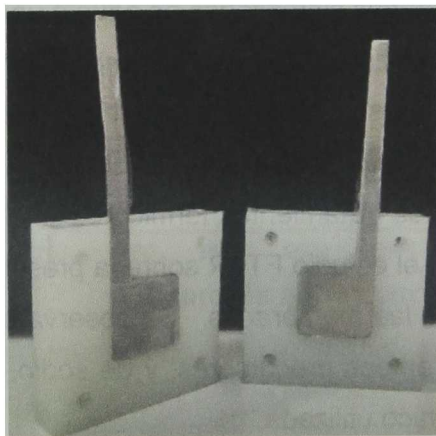


Figura 3.47- *Ensamble tipo sándwich utilizado para la medición de la conductividad protónica de las nuevas membranas sintetizadas, con electrodos de acero inoxidable.*

El barrido de frecuencias permitió medir y cuantificar el valor de la resistencia de la membrana humectada; este valor se obtuvo de los correspondientes diagramas de Nyquist para cada una de las membranas caracterizadas. Para obtener el valor de la resistencia a partir del diagrama de Nyquist, Figura 3.48, se trabajó con la zona de altas frecuencias hasta encontrar el valor que hace intersección con el eje de las abscisas. Este valor de resistencia se asoció con la conductividad de la membrana mediante la ecuación 2.1, descrita en la Sección 2.2.2.2.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} \dots\dots\dots(2.2)$$

Donde σ es la conductividad protónica (mScm^{-1}), R , la resistencia (mOhm), L , el espesor (cm) y A , el área de sección transversal de la membrana (cm^2).

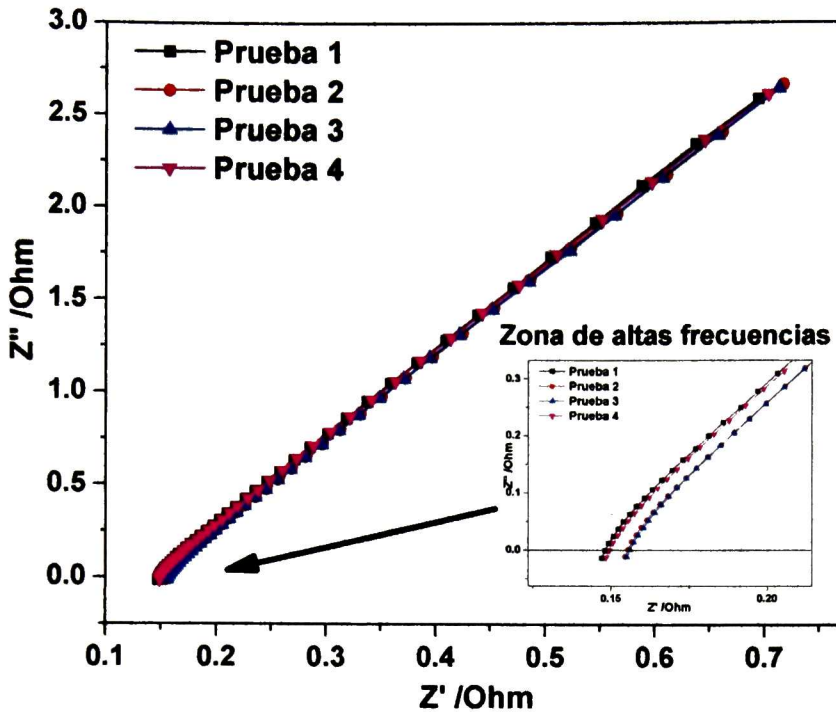


Figura 3.48- Gráfico de Nyquist obtenido del barrido de frecuencias (1000 Hz a 100 kHz), para la medición de la conductividad protónica de las nuevas membranas sintetizadas.

En la Tabla 3.13 se muestran los valores de conductividad obtenidos para cada una de las membranas sintetizadas a las diferentes condiciones, así como el valor obtenido de conductividad para la membrana comercial de Nafion®.

El valor obtenido para la membrana de Nafion® es muy cercano al reportado en la literatura, 30 mScm^{-1} , [60], lo cual indica que se aplicó adecuadamente el método de medición y los datos son confiables. En la Tabla 3.13, se aprecia que la conductividad obtenida para las membranas sintetizadas a partir de los precursores PVA:PSSA, sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 100°C por una hora, presentan valores de conductividad ligeramente menores a los obtenidos para la membrana de Nafion®. En el caso de las membranas con tratamientos térmicos de 120 y 140°C , sus valores son más bajos. La diferencia de conductividades se puede atribuir a la variación de los espesores de cada una de las membranas, debido a que no fue posible controlar este parámetro.

Tabla 3.13.- Valores de conductividad obtenidos para las membranas sintetizadas en DMSO y en agua, a partir de relaciones de peso 83:17%, PM_{PVA alto}, y 75 minutos de reacción, a temperatura de ebullición del disolvente.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Conductividad (mScm ⁻¹) |
|--------------------|---|------------------|---------------------|-------------------------------------|
| 75 minutos | PVA + PSSA (PM _{PVA alto}) en DMSO | 83% : 17% | Blanco | 21.55 |
| | | | 100 °C | 25.84 |
| | | | 120 °C | 19.69 |
| | | | 140° C | 17.26 |
| 75 minutos | PVA + PSSNa (PM _{PVA alto}) en Agua | 83% : 17% | Blanco | 35.97 |
| | | | 100 °C | 32.04 |
| | | | 120 °C | 30.73 |
| | | | 140° C | 32.85 |
| Nafion® | | | | 27.48 |

Para el caso de las membranas sintetizadas a partir de los precursores de PVA:PSSNa, se observa que los valores de conductividad para las membranas con tratamiento térmico son muy parecidos, del orden de 30 a 33 mScm⁻¹, inclusive el valor para la membrana sin tratamiento térmico es muy cercano. Pero lo más destacable de estas membranas sintetizadas, es que presentan valores de conductividad superiores al obtenido para la membrana de Nafion®. Por lo tanto, el parámetro de conductividad obtenido para cada una de las membranas sintetizadas, las hace buenas candidatas a ser utilizadas en una celda de combustible tipo PEM.

3.2.4.- Permeabilidad de metanol

Para realizar el estudio de permeabilidad de metanol a las membranas sintetizadas, se empleó el procedimiento descrito en la Sección 2.2.2.3. De manera general, este estudio se basó en el uso de una celda de dos compartimentos, donde la membrana sintetizada se colocó entre ellos, sujetándose mediante un sistema de pinzas. El compartimiento 1 se utilizó como una celda electroquímica convencional de tres electrodos, con electrolito soporte de H₂SO₄ 0.5 molL⁻¹, y el compartimiento 2 como recipiente de almacenamiento donde se adicionó metanol puro. Se midió la

permeabilidad usando la técnica de voltamperometría cíclica, donde el electrodo de trabajo empleado fue PtRu 30%/ Vulcan®.

La celda de dos compartimientos permitió cuantificar la concentración de metanol que difundía a través de la membrana interpuesta entre ellos, mediante la identificación de picos en los voltamperogramas cíclicos relacionados con la oxidación de metanol. Por tal motivo, se elaboró una escala de calibración para conocer la concentración de metanol, conforme transcurrió el tiempo de la prueba. En la Figura 3.49 se muestran las curvas de calibración desde una concentración de 0 molL^{-1} , hasta 1.5 molL^{-1} .

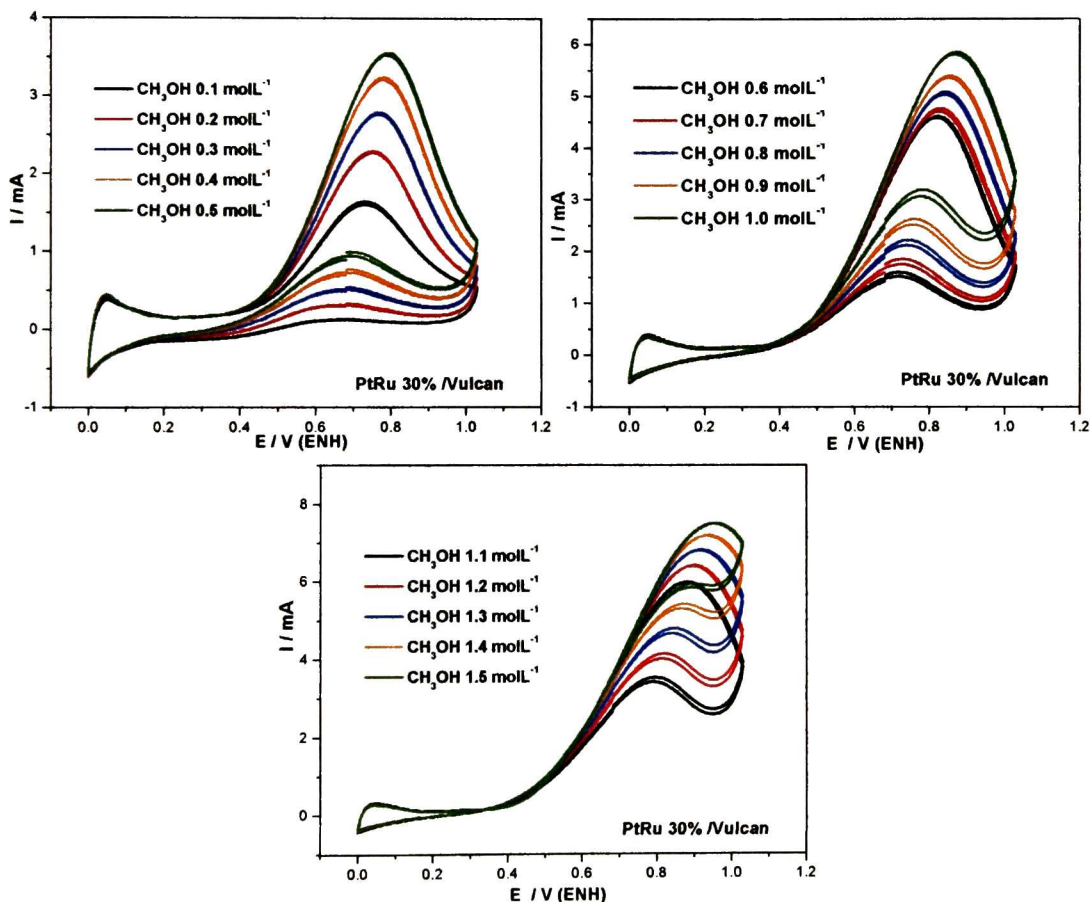


Figura 3.49- Voltamperogramas cíclicos utilizados como curvas de calibración para cuantificar la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas a las diferentes condiciones.

Se caracterizó primero la membrana de Nafion[®], la cual sirvió como referencia para analizar el desempeño de las membranas sintetizadas; como se puede observar en la Figura 3.50, la membrana de Nafion[®] al cabo de 30 minutos deja que difunda el metanol a través de ella, alcanzando una concentración cercana a 0.1 molL⁻¹; cuando se incrementó al doble el tiempo, la concentración de metanol aumentó significativamente, viéndose reflejado en el voltamperograma cíclico un aumento en la corriente del pico de oxidación de metanol, cuantificándose una concentración aproximada de 0.4 molL⁻¹; el mismo fenómeno se observó después de 30 minutos más de prueba, alcanzando una concentración de ~0.55 molL⁻¹.

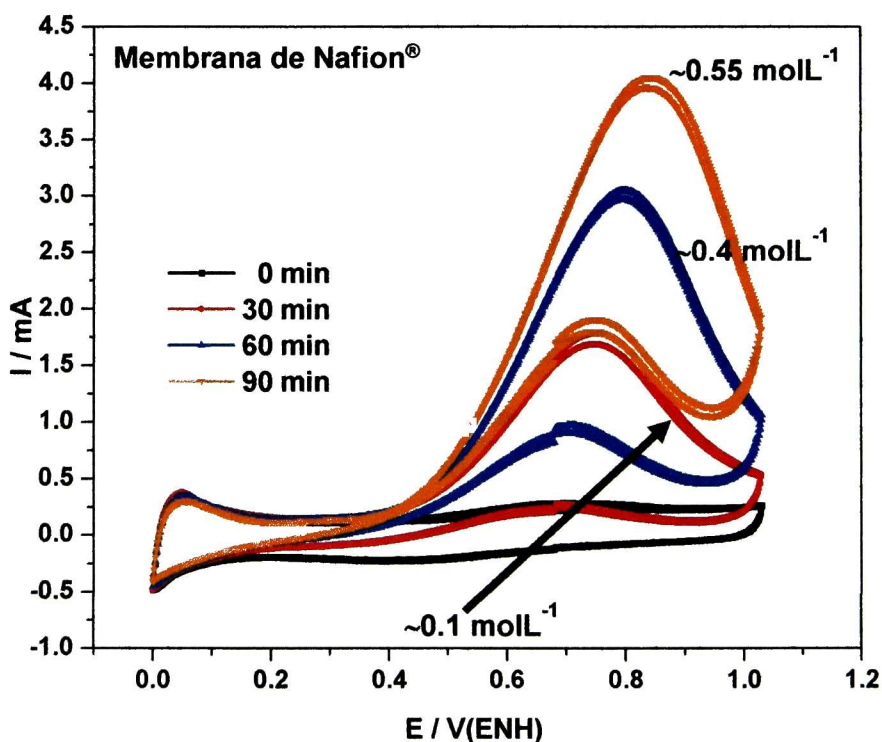


Figura 3.50- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de la membrana de Nafion[®], después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba.

Para las membranas sintetizadas en DMSO, con una relación en peso de PVA:PSSA (83:17%) y un tiempo de reacción de 75 minutos, a temperatura de ebullición del disolvente, solo se pudo determinar la permeabilidad de metanol para

la membrana sin tratamiento térmico y con tratamiento de 100 y 120°C, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 3.51.

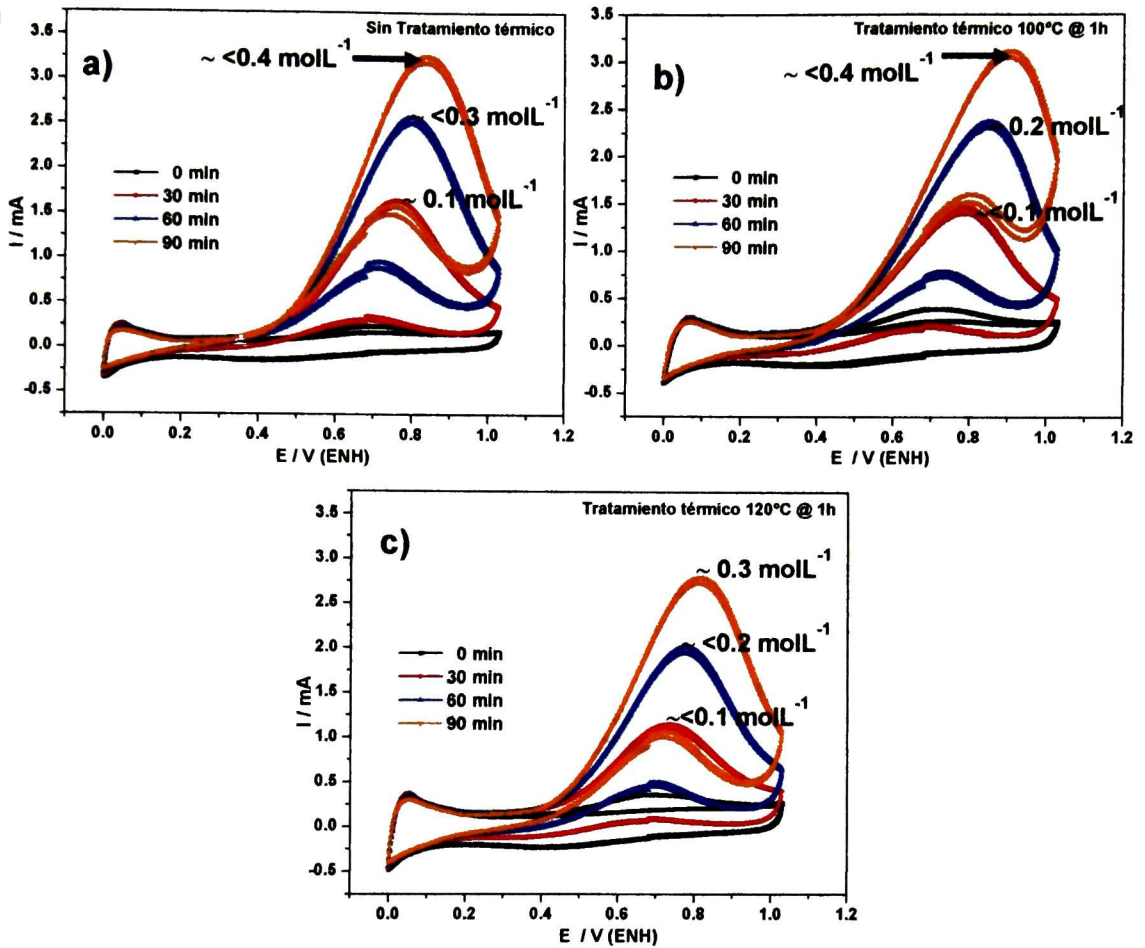


Figura 3.51- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas en DMSO a partir de PVA:PSSA, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción a 180°C, después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba.

El estudio de permeabilidad para las membranas sintetizadas en agua, solo se pudo realizar para la membrana sin tratamiento térmico y con tratamiento de 100 y 120°C, respectivamente, tal como se muestra en la Figura 3.52.

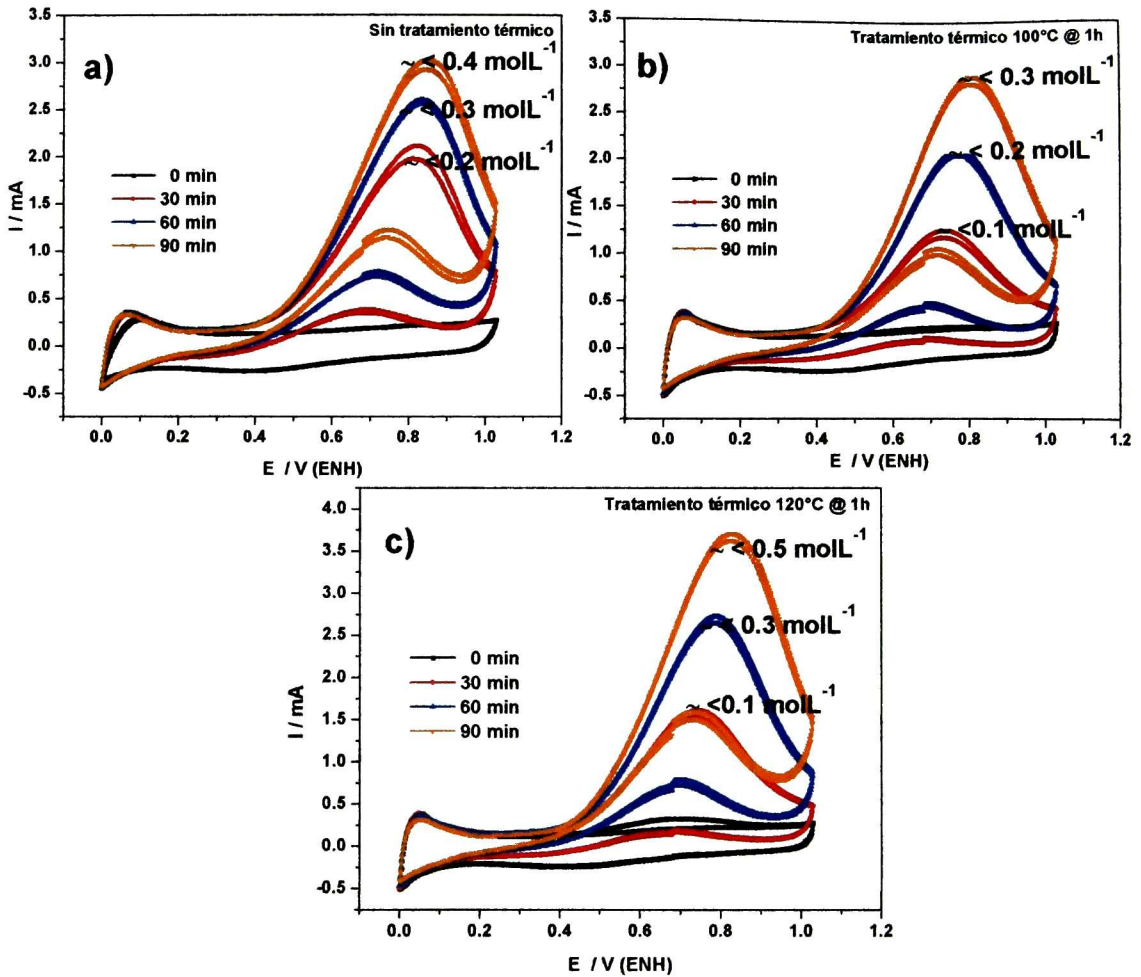


Figura 3.52- Cuantificación de la concentración de metanol que difundió a través de las membranas sintetizadas en Agua a partir de PVA:PSSNa, 83:17% en peso, PM_{PVA} alto, 75 minutos de reacción, a 95°C, después de 30, 60 y 90 minutos del tiempo de prueba.

En las Figuras 3.51 y 3.52, se observa que conforme transcurre el tiempo de prueba, se va incrementando la corriente en los picos de oxidación de metanol obtenidos para cada una de las membranas analizadas. Gráficamente se visualiza que la concentración que permiten difundir las nuevas membranas es menor en comparación con la membrana de Nafion®; analizando esta información mediante la Tabla 3.14, se comprueba que al cabo de 30 min, la concentración de metanol permeado a través de las nuevas membranas en comparación con la de la membrana comercial, es muy similar, sin embargo, conforme transcurre el tiempo

de prueba, las membranas sintetizadas presentan una menor permeabilidad al paso de metanol.

Tabla 3.14.- Valores de concentración de metanol (molL^{-1}) difundido a través de las membranas sintetizadas en DMSO y en agua, a partir de relaciones de peso 83:17%, PM_{PVA} alto, y 75 minutos de reacción, a temperatura de ebullición del disolvente.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Concentración (molL^{-1}) | | |
|---|--------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------------------|--------|--------|
| | | | | 30 min | 60 min | 90 min |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM_{PVA} alto) en DMSO | 83% : 17% | Blanco | ~0.1 | < 0.3 | < 0.4 |
| | | | 100 °C | < 0.1 | ~0.2 | < 0.4 |
| | | | 120 °C | < 0.1 | < 0.2 | ~0.3 |
| | | | 140° C | - | - | - |
| 75 minutos a T_{eb} disolvente | PVA+PSSNa (PM_{PVA} alto) en Agua | 83% : 17% | Blanco | < 0.2 | < 0.3 | < 0.4 |
| | | | 100 °C | < 0.1 | < 0.2 | < 0.3 |
| | | | 120 °C | ~0.1 | ~0.3 | ~0.5 |
| | | | 140° C | - | - | - |
| Nafion® | | | | ~0.1 | ~0.4 | ~0.55 |

Cuando se alcanzó un tiempo de prueba de 90 min, se obtuvieron concentraciones de metanol $<0.4 \text{ molL}^{-1}$ para dos de las membranas obtenidas a partir del precursor PSSA (sin tratamiento térmico y con tratamiento a 100 °C) y una membrana obtenida con la sal PSSNa (sin tratamiento térmico). A este mismo tiempo de prueba, la membrana sintetizada a partir de PVA/PSSA, a 120 °C, presentó un valor de concentración de metanol de $\sim 0.3 \text{ molL}^{-1}$. La concentración más baja de metanol, menor a 0.3 molL^{-1} , se alcanzó para la membrana sintetizada con PVA/PSSNa, a 100 °C.

Comparando los dos últimos valores con el obtenido para la membrana de Nafion®, $\sim 0.55 \text{ molL}^{-1}$, se observa que dichas membranas (PVA/PSSA-120°C y PVA/PSSNa-100 °C) son aproximadamente la mitad de permeables al metanol de lo que es la membrana comercial, bajo las mismas condiciones. Estos resultados

demuestran que las membranas sintetizadas, pueden ser candidatas a ser utilizadas en una celda de combustible de metanol directo (DMFC).

Finalmente, si se analizan las dos características más importantes en una membrana polimérica, conductividad protónica y permeabilidad de metanol, tal como se muestra en la Tabla 3.15, se observa que las membranas sintetizadas a partir de los precursores PVA, PSSA y PSSNa, presentaron características similares o superiores a la membrana comercial de Nafion®; específicamente, con las membranas sintetizadas en agua a partir de la sal poliestiren sulfonada, se obtuvieron valores superiores en conductividad iónica y permeabilidad de metanol, características que permiten considerar a estas membranas, candidatas para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM, sustituyendo al Nafion® comercial.

Tabla 3.15.- Cuadro comparativo de los valores de conductividad y permeabilidad de metanol obtenidos para las membranas sintetizadas en las diferentes condiciones con relación a la membrana comercial, Nafion®.

| Tiempo de Reacción | Mezcla | Relación en peso | Tratamiento térmico | Conductividad (mScm ⁻¹) | Concentración (molL ⁻¹) | | |
|---|--|------------------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|--------|
| | | | | | 30 min | 60 min | 90 min |
| 75 minutos a T _{eb} disolvente | PVA+PSSA (PM _{PVA} alto) en DMSO | 83% : 17% | Blanco | 21.55 | ~0.1 | < 0.3 | < 0.4 |
| | | | 100 °C | 25.84 | < 0.1 | ~0.2 | < 0.4 |
| | | | 120 °C | 19.69 | < 0.1 | < 0.2 | ~0.3 |
| | | | 140° C | 17.26 | - | - | - |
| 75 minutos a T _{eb} disolvente | PVA+PSSNa (PM _{PVA} alto) en Agua | 83% : 17% | Blanco | 35.97 | < 0.2 | < 0.3 | < 0.4 |
| | | | 100 °C | 32.04 | < 0.1 | < 0.2 | < 0.3 |
| | | | 120 °C | 30.73 | ~0.1 | ~0.3 | ~0.5 |
| | | | 140° C | 32.85 | - | - | - |
| Nafion® | | | | 27.48 | ~0.1 | ~0.4 | ~0.55 |

3.2.5.- Análisis de costos

Se evaluaron los costos de fabricación de las membranas electrolíticas poliméricas sintetizadas en Dimetilsulfóxido y Agua; para ello, se tomaron en cuenta los reactivos utilizados en cada uno de los casos, así como el consumo energético por cada equipo empleado durante la síntesis. Estos valores se presentan en la Tabla 3.16.

Tabla 3.16.- Costo de los reactivos empleados en las síntesis de las nuevas membranas, tanto en DMSO como en Agua, y de la membrana comercial, Nafion®. Datos tomados de la página electrónica de Sigma-Aldrich® (Agosto, 2015). Costo del kWh de energía eléctrica para Cinvestav, referencia CFE (Julio, 2015).

| Costo de los reactivos | | |
|------------------------|------------------------|----------------|
| Reactivo | Presentación | Costo |
| Nafion® (8x10 in) | 516.13 cm ² | \$ 8,740.00 |
| DMSO | 100 mL | \$ 3,153.00 |
| PSSA | 500 g | \$ 2,831.00 |
| PSSNa | 500 g | \$ 928.00 |
| PVA | 1000 g | \$ 3,387.00 |
| Agua desionizada | 19 L | \$ 120.00 |
| Costo de la energía | | |
| Consumo | | Costo unitario |
| Energía | 1 kWh | \$ 0.81 |

Como se puede observar en la Tabla 3.16, la membrana comercial, Nafion®, tiene una dimensión aproximada de una hoja tamaño carta y su costo supera los \$8,500.00 pesos, el cual puede variar en función del valor del dólar. Para la realización del análisis comparativo de costos entre la membrana comercial y las sintetizadas en este trabajo, se consideró como base una pieza de 5x5 cm, que representa el tamaño de los ensambles membrana-electrodo elaborados para una monocelda de las mismas dimensiones. En primera instancia, se obtuvo el costo de fabricación para cada una de las membranas sintetizadas en DMSO, con una relación en peso PVA:PSSA de 83:17%, y un tiempo de reacción de 75 minutos, a temperatura de ebullición del disolvente, Tabla 3.17.

Tabla 3.17.- Costos de los materiales y consumo energético de los equipos utilizados para la síntesis de membranas electrolíticas poliméricas, a partir de PVA y PSSA, en DMSO.

| Evaluación de costos, membrana sintetizada a partir de PVA-PSSA | | | |
|--|-----------------|-----------|------------------------|
| Relación de peso: | 83 | 17 | % |
| Reactivos utilizados | Cantidad | | Costo unitario |
| PVA, con peso molecular alto | 0.83 | g | \$ 3.39 |
| PSSA | 0.85 | mL | \$ 5.53 |
| Medio de reacción, DMSO | 8.2 | mL | \$ 258.55 |
| | Total= | | \$ 267.47 pesos |
| Proceso de Termólisis | | | |
| Tiempo de reacción del disolvente, sobre parrilla | 1.25 | h | |
| Consumo de energía de la parrilla, datos de placa | 0.62 | kW | |
| Costo de energía consumida por la parrilla | \$ 0.51 | | pesos |
| Consumo de energía del recirculador, datos de placa | 1.35 | kW | |
| Costo de energía consumida por el recirculador | \$ 1.37 | | pesos |
| Proceso de Sinterizado | | | Costo |
| Consumo de energía del horno, datos de placa | 0.8 | kW | |
| Muestra 1. Sin tratamiento térmico (Blanco) | 1 | h | \$0.65 pesos |
| Muestra 2. Con tratamiento térmico a 100°C | 1 | h | \$0.65 pesos |
| Muestra 3. Con tratamiento térmico a 120°C | 1 | h | \$0.65 pesos |
| Muestra 4. Con tratamiento térmico a 140°C | 1 | h | \$0.65 pesos |

Como se puede apreciar en la Tabla 3.17, se obtuvieron los costos generales para cada una de las etapas de la síntesis de las nuevas membranas electrolíticas, lo cual incluye: los reactivos utilizados y la energía consumida en los procesos de termólisis y sinterizado.

El mismo procedimiento se realizó para las membranas sintetizadas en Agua, con una relación en peso PVA:PSSNa de 83:17%, y un tiempo de reacción de 75 minutos, a temperatura de ebullición del disolvente, Tabla 3.18.

Tabla 3.18.- Costos de los materiales y consumo energético de los equipos utilizados para la síntesis de membranas electrolíticas poliméricas, a partir de PVA y PSSNa, en Agua.

| Evaluación de costos, membrana sintetizada a partir de PVA-PSSNa | | | |
|---|--|-----------------|---------------------|
| Relación de peso: | | 83 | 17 % |
| Reactivos utilizados | | Cantidad | |
| PVA, con peso molecular alto | | 0.83 | g |
| PSSNa | | 0.49 | mL |
| Medio de reacción, Agua | | 8.60 | mL |
| | | Total= | \$1.53 pesos |
| Proceso de Termólisis | | | |
| Tiempo de reacción del disolvente, sobre parrilla | | 1.25 | h |
| Consumo de energía de la parrilla, datos de placa | | 0.62 | kW |
| Costo de energía consumida por la parrilla | | \$ 0.51 | pesos |
| Consumo de energía del recirculador, datos de placa | | 1.35 | kW |
| Costo de energía consumida por el recirculador | | \$ 1.37 | pesos |
| Proceso de Sinterizado | | | Costo |
| Consumo de energía del horno, datos de placa | | 0.8 | kW |
| Muestra 1. Sin tratamiento térmico (Blanco) | | 1 | h |
| Muestra 2. Con tratamiento térmico a 100°C | | 1 | h |
| Muestra 3. Con tratamiento térmico a 120°C | | 1 | h |
| Muestra 4. Con tratamiento térmico a 140°C | | 1 | h |

Con la información obtenida de las Tablas 3.16, 3.17 y 3.18, y considerando que de cada mezcla de reacción se obtuvieron cuatro membranas (Sección 2.2.1), se calculó el costo unitario por membrana y se comparó con el del Nafion®, Tabla 3.19.

Tabla 3.19.- Costos de fabricación para las membranas sintetizadas en DMSO y Agua, comparadas con el valor de la membrana comercial, Nafion®.

| Análisis comparativo de costos | |
|--|------------------------|
| Membrana de 5x5 cm | Costo por pieza |
| Membrana comercial, Nafion® | \$ 423.34 |
| Membranas sintetizadas en DMSO | |
| Muestra 1.- Sin tratamiento térmico | \$ 67.50 |
| Muestra 2. Con tratamiento térmico a 100°C | \$ 68.15 |
| Muestra 3. Con tratamiento térmico a 120°C | \$ 68.15 |
| Muestra 4. Con tratamiento térmico a 140°C | \$ 68.15 |
| Membranas sintetizadas en Agua | |
| Muestra 1.- Sin tratamiento térmico | \$ 1.02 |
| Muestra 2. Con tratamiento térmico a 100°C | \$ 1.67 |
| Muestra 3. Con tratamiento térmico a 120°C | \$ 1.67 |
| Muestra 4. Con tratamiento térmico a 140°C | \$ 1.67 |

Es evidente el bajo costo de fabricación que se obtiene para las nuevas membranas electrolíticas poliméricas sintetizadas tanto en DMSO (~\$68/pieza), como en Agua (~\$2/pieza), en comparación con los \$423.24 pesos que costaría una membrana comercial de las mismas dimensiones.

Estos resultados, aunados a los obtenidos en la medición de la conductividad iónica y la permeabilidad de metanol, confirman que estas nuevas membranas poliméricas son candidatas potenciales a evaluarse en una celda de combustible tipo PEM, con una importante disminución de costos.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron nuevos materiales electrocatalíticos bimetálicos, a partir de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, utilizando un proceso de termólisis en 1,2-Diclorobenceno (1,2-DCB).
2. Los estudios de FT-IR, micro-RAMAN y EDS indicaron la obtención de materiales con las siguientes fórmulas moleculares: $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB, $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB y $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB. Mediante DRX, se detectó también la presencia de rodio metálico para el material $\text{Ru}_x\text{Rh}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB y la presencia de iridio y/o rodio metálico en el material $\text{Rh}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ -1,2-DCB.
3. Los estudios de Microscopia Electrónica de Barrido mostraron una morfología altamente porosa para estos nuevos materiales, propiedad importante para su aplicación como electrocatalizadores para celdas de combustible.
4. La caracterización electroquímica demostró que todos los materiales sintetizados son capaces de realizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH), en medio ácido (H_2SO_4 0.5 molL⁻¹), es decir, presentan un comportamiento *dual*, de manera similar al platino.
5. La actividad catalítica de los nuevos materiales bimetálicos, para la RRO y la ROH, no se ve afectada de manera significativa por la presencia de los contaminantes metanol y monóxido de carbono, respectivamente. Esto representa una ventaja importante con respecto a los catalizadores tradicionales de platino, los cuales se desactivan fácilmente en la presencia de dichos contaminantes.
6. En ausencia y presencia de metanol, el electrocatalizador con mejor desempeño para llevar a cabo la RRO, es $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$.

7. En ausencia y presencia de CO, el electrocatalizador con mejores propiedades para efectuar la ROH, es $Ru_xRh_y(CO)_n$.
8. El análisis cinético de los nuevos materiales bimetalicos, sugiere que éstos realizan la RRO primordialmente a través de un mecanismo directo, vía cuatro electrones, hacia la formación de agua, mientras que para el caso de la ROH, probablemente siguen mecanismos de reacción de tipo Tafel/Volmer y Heyrovsky/Volmer.
9. Con base en los resultados de los estudios electroquímicos, se evaluó el desempeño de los nuevos materiales como electrodos en una celda de combustible tipo PEM. Las condiciones óptimas de operación de la celda, se dieron a flujos de alimentación bajos (20 SCCM) para ambos reactivos, hidrógeno y oxígeno, para los materiales analizados individualmente como ánodos y cátodos.
10. Los materiales probados como ánodos y cátodos en una celda de combustible tipo PEM, utilizando hidrógeno puro como combustible, mostraron un desempeño cercano al Pt 20%/Vulcan® en las pruebas de descarga, obteniéndose valores de densidad de corriente entre 53 y 63 $mAcm^{-2}$, comparados con los 74 $mAcm^{-2}$ obtenidos para el Pt 20%/Vulcan®, lo que los hace buenos candidatos para su aplicación en estos dispositivos.
11. Se realizaron ensambles membrana–electrodo utilizando los materiales bimetalicos tanto en el ánodo como en el cátodo, prescindiendo del platino como catalizador. El ensamble elaborado a partir de $Ru_xIr_y(CO)_n$ presentó un buen desempeño, obteniéndose una densidad de corriente de 54 $mAcm^{-2}$, a una relación de flujo O_2/H_2 de 60:40 SCCM.
12. El material bimetalico $Ru_xIr_y(CO)_n$ fue el que presentó el desempeño más alto como ánodo, cátodo y ánodo-cátodo, respectivamente.

13. El desempeño de los materiales bimetálicos utilizados como ánodos en una celda de combustible tipo PEM, en presencia de CO a 100 ppm, es *superior* al del platino (49 mAcm^{-2}), obteniéndose valores mayores de densidad de corriente, de hasta 67 mAcm^{-2} . Estos valores no se modifican significativamente con respecto a los obtenidos con el combustible puro, confirmando los resultados de la caracterización electroquímica sobre la tolerancia a la presencia de este contaminante, a diferencia del ensamble de platino, que disminuye su actividad catalítica de manera notoria.
14. Para las pruebas en celda en presencia de CO al 0.5%, el ensamble de platino pierde totalmente su actividad catalítica hacia la ROH; para el caso de los materiales bimetálicos, también se ven afectados por la presencia de este contaminante a dicha concentración, relativamente alta para celdas de combustible, sin embargo, se logran obtener valores de densidad de corriente de hasta 10 mAcm^{-2} .
15. El material bimetálico $\text{Ru}_x\text{Ir}_y(\text{CO})_n$ fue el que presentó el desempeño más alto como ánodo en presencia del contaminante CO.
16. Se sintetizaron nuevas membranas electrolíticas poliméricas, para su uso potencial en celdas de combustible tipo PEM, a partir de los precursores ácido poliestireno sulfónico (PSSA) y alcohol polivinílico (PVA), variando el medio y tiempo de reacción, relación de peso y temperatura de sinterizado. También se probaron diferentes pesos moleculares del PVA.
17. De todos los medios de reacción utilizados, en DMSO se logró sintetizar membranas altamente funcionales, manteniendo una relación de peso PVA:PSSA de 83:17%, utilizando un peso molecular alto (124,000-186,000 g/mol) para el precursor PVA, un tiempo de reacción de 75 minutos y temperaturas de sinterizado de 100, 120 y 140°C .

18. Los estudios de conductividad iónica y permeabilidad de metanol, demostraron que las membranas sintetizadas en DMSO, presentan características similares o superiores a las de la membrana de Nafion®, por lo que pueden ser candidatas a ser utilizadas en una celda de combustible tipo PEM.
19. Se sintetizaron membranas a partir de PVA con diferentes pesos moleculares y la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico (PSSNa), variando el tiempo de reacción, temperatura y relación de peso. Se utilizó un proceso novedoso con agua como medio de reacción, el cual es más sencillo y económico.
20. En agua se logró sintetizar membranas altamente funcionales, manteniendo una relación de peso PVA:PSSNa de 83:17%, utilizando un peso molecular alto (124,000-186,000 g/mol) para el precursor PVA, un tiempo de reacción de 75 minutos y temperaturas de sinterizado de 100, 120 y 140°C.
21. Los estudios de FT-IR y EDS confirmaron la presencia de los grupos funcionales de ambos precursores en la estructura de las membranas poliméricas sintetizadas en agua como medio de reacción.
22. Las membranas sintetizadas a partir de la sal poliestiren sulfonada, presentaron valores de conductividad iónica (30–35 mScm⁻¹) superiores a los obtenidos para la membrana de Nafion® (27.5 mScm⁻¹), además de una menor permeabilidad al metanol (<0.3 molL⁻¹; Nafion®≈0.55 molL⁻¹).
23. Un análisis económico para la fabricación de las nuevas membranas poliméricas, mostró un costo de ~\$68.00 pesos para las membranas sintetizadas en DMSO, y de ~\$2.00 pesos para las producidas en agua. Estos costos son muy bajos en comparación con el precio de la membrana comercial de Nafion®, \$423.00 pesos. En resumen, tanto por propiedades, como por costos, los nuevos electrolitos poliméricos obtenidos en este

trabajo, son buenos candidatos para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM, de hidrógeno y de metanol directo, sustituyendo al Nafion® comercial.

24. Se logró cumplir los objetivos establecidos para este trabajo de tesis, ya que se desarrollaron nuevos materiales electrocatalíticos que probaron su efectividad como cátodos y ánodos de celdas de combustible tipo PEM, que a diferencia de los catalizadores comerciales de platino, son resistentes a la presencia del contaminante CO, lo que permitiría utilizar hidrógeno proveniente de procesos de reformado de compuestos orgánicos, en lugar de hidrógeno puro, disminuyendo así el costo de producción del combustible. Este proceso involucró desde el diseño de las síntesis de los materiales, su caracterización mediante diversas técnicas, hasta su aplicación directa en las celdas de combustible, también fabricadas en el grupo de investigación.

Asimismo, se logró obtener resultados importantes en el área de nuevas membranas electrolíticas poliméricas, las cuales presentan características similares o superiores a una de las membranas más utilizadas comercialmente, el Nafion®, con potencial para su aplicación en celdas de combustible, a un costo mucho menor. El desarrollo de ambos tipos de materiales, electrocatalíticos y electrolíticos, representa una contribución al campo de la ciencia y tecnología de las celdas de combustible, una de las más importantes formas de energía sustentable reconocidas actualmente.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Dubau, F. Hahn, C. Coutanceau, J.M. Léger, C. Lamy, *J. Electroanal. Chem.* **554-555** (2003) 407-415.
2. R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, R. Ortega-Borges, Y. Meas, O. Jiménez-Sandoval, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **8** (2005) 69-75.
3. R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, J. P. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **5** (2002) 83-90.
4. E. Borja-Arco, R. H. Castellanos, J. Uribe-Godínez, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, *J. Power Sources* **188** (2009) 387-396.
5. Semarnat, *Cambio climático. Ciencia, evidencia y acciones*. México, 2005.
6. IPCC, *Cambio climático 2007. Informe de síntesis. Contribución de los grupos de trabajo I, II, III al cuarto informe de evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio climático*, Ginebra, Suiza, IPCC, 2007.
7. G. T. Miller, *Ciencia ambiental. Desarrollo sostenible, un enfoque integral*, Thomson, México, 2007.
8. M. Villarrubia, *Energía eólica*, Ceac, Barcelona, 2004.
9. G. N. Tiwari, *Solar energy. Fundamentals, design, modelling and applications*, Alpha Science, New Delhi, 2004.
10. T. F. MCGowan, *Biomass and alternate fuel systems. An engineering and economic guide*, Wiley, Hoboken, 2009.
11. J. Pous, L. Jutglar, *Energía geotérmica*, Ceac, Barcelona, 2004.
12. S. Basu, *Recent trends in Fuel Cell science and technology*, Springer, New Delhi, 2007.
13. J. Zhang, *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*, Springer, Vancouver, 2008.
14. F. Barbir, *PEM Fuel cells: Theory and practice*, Elsevier, San Diego, 2005.
15. D. Shekhawat, J. J. Spivey, D. A. Berry, *Fuel cells: Technologies for fuel processing*, Elsevier, Amsterdam, 2011.
16. V. Ramani, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *Electrochem. Soc. Interface* **13** (2004) 17-19.

17. K. Broka, P. Ekdunge, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 117-123.
18. O. Savadogo, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **1** (1998) 47-66.
19. O. Savadogo, *J. Power Sources* **127** (2004) 135-161.
20. P. Choi, N. H. Jalani, R. Datta, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) 123-130.
21. M. Ulbricht, *Polymer* **47** (2006) 2217-2262.
22. H. Wu, Y. Wang, S. Wang, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **5** (2002) 251-254.
23. V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* **169** (2007) 221-238.
24. S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** (2010) 9349-9384.
25. S. L. Gojkovic, S.K. Zecevic, R.F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1988) 3713-3720.
26. B. Sorensen, *Hydrogen and fuel cells. Emerging technologies and applications*, Elsevier, San Diego, 2005.
27. E. Higuchi, K. Adachi, S. Nohara, H. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* **35** (2009) 985-995.
28. N. Alonso-Vante, *Interfacial phenomena in electrocatalysis*, Capítulo 5, Springer, New York, 2011.
29. C. Shi, B. Steiger, *Pure Appl. Chem.* **67** (1995) 319-322.
30. R. H. Castellanos, R. Rivera-Noriega, O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 85-88.
31. T. Romero, O. Solorza, R. Rivera, P.J. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **2** (1999) 111-114.
32. R. L. Johnston, *Atomic and molecular clusters*, Taylor & Francis, New York, 2002.
33. H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan, *J. Power Sources* **163** (2007) 755-767.
34. X. Z. Yuan, H. Wang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, *J. New Mat. Electrochem. Syst.* **8** (2005) 257-267.
35. X.Li, I. Sabir, *Int. J. Hydrogen Energy* **30** (2005) 359-371.
36. R. Mello, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1031-1039.

37. J. J. T. T. Vermeijlen, L. J. J. Janssen, G. J. Visser, *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 497-506.
38. P. N. Ross, P. Stonehart, *J. Res. Inst. Catalysis* **22** (1974) 22-41.
39. J. J. Baschuk, X. Li, *Int. J. Energy Res.* **25** (2001) 695-713.
40. T. Loroï, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyasaky, *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 442-446.
41. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 81-87.
42. E. Yeager, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1527-1537.
43. R. R. Adzic, R.E. White, J.O. Bockris, B.E. Conway, *Modern aspects of electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1990.
44. J. Arvía, *Introducción a la electrocatálisis*, Organización de Estados Americanos, Washington, D.C., 1983.
45. N. A. Anastasijevic, V. Vesovic, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **229** (1987) 305-316.
46. K. L. Hsueh, D.T. Chin, *J. Electroanal. Chem.* **153** (1983) 79-95.
47. N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocatálisis Vol. I. Materiales: aspectos fundamentales*, E-libro.net, Buenos Aires, 2003.
48. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, Wiley, New York, 2001.
49. R. H. Cabtree, E.P. Fajarnés, *Química organometálica de los metales de transición*, Universitat Jaume-I, Castelló de la Plana, 1997.
50. M. Bochmann, *Organometallics 1: Complexes with transition metals-carbon σ -bonds*, Oxford University Press, New York, 1994.
51. F. A. Cotton. *Q. Rev. Chem. Soc.* **20** (1966) 389-401.
52. G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic chemistry*, Pearson, London, 2004.
53. G. R. Canham, T. Overton, *Descriptive inorganic chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 2010.
54. R. H. Cabtree, *The organometallic chemistry of the transition metals*, Wiley, Hoboken, 2005.

55. A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Uribe-Godínez, R.H. Castellanos, E. Borja-Arco, J.M. Olivares-Ramirez, *Int. J. Hydrogen Energy* **34** (2009) 7983-7994.
56. J. Uribe-Godínez, V. García-Montalvo, O. Jiménez-Sandoval, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** (2013) 7680-7683.
57. E. A. Ticianelli, C. R. Derouin, A. Redondo, S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2209-2214.
58. A. K. Sahu, G. Selvarani, S. D. Bhat, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *J. Membr. Sci.* **319** (2008) 298-305.
59. A. K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, N. Chandrakumar, *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) 686-695.
60. K. Ramya, B. Vishnupriya, K. S. Dhathathreyan, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4** (2001) 115-120.
61. E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, *J. Power Sources* **77** (1999) 136-142.
62. E. A. Ticianelli, J. G. Beery, S. Srinivasan, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 597-605.
63. D. W. Mayo, F. A. Miller, R. W. Hannah, *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*, Wiley, Hoboken, 2003.
64. A. Méndez-Vilas (Ed.), *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Formatex Research Center, Badajoz, 2013.
65. W. Du, Q. Wang, D. Saxner, N. A. Deskins, D. Su, J. E. Krzanowski, A. I. Frenkel, X. Teng, *J. Am. Chem. Soc.* **133** (2011) 15172–15183.
66. C. S. Johnson, J. T. Hupp, *J. Electroanal. Chem.* **345** (1993) 351-362.
67. J. Juodkazyte, B. Sebek, G. Stalnionis, K. Juodkazis, *Electroanalysis* **17** (2005) 1734 – 1739.
68. O. Solorza-Feria, S. Citalan-Cigarroa, R. Rivera-Noriega, S.M. Fernández-Valverde, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 585–589.

69. C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 2007.
70. M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **5** (2002) 71-81.
71. L. Genies, R. Faure, R. Durand, *Electrochim. Acta* **44** (1998) 1317-1327.
72. M. H. Robson, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, *Electrochim. Acta* **90** (2013) 656– 665.
73. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **495** (2001) 134–145.
74. J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, *J. Power Sources* **177** (2008) 286–295.
75. J. Uribe-Godínez, R. Hernández-Castellanos, O. Jiménez-Sandoval, *J. Power Sources* **195** (2010) 7243–7245.
76. D. S. Kim, M. D. Guiver, S. Y. Namb, T. I. Yun, M. Y. Seo, S. J Kim, H. S. Hwang, J. W. Rhim, *J. Membr. Sci.* **281** (2006) 156–162.
77. J. W. Rhima, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kimb, Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.* **238** (2004) 143–151.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. HUGO MANUEL HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ TITULADA: “NUEVOS MATERIALES CATALÍTICOS Y ELECTROLÍTICOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE PROTONES”, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS CUATRO DÍAS DEL MES DE SEPTIEMBRE DEL AÑO 2015.



DR. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DR. JUAN MANUEL OLIVARES RAMÍREZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013328