

01178  
5

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN INGENIERÍA



**DESARROLLO DE NUEVOS MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS  
Y SU APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE  
METANOL DIRECTO**

**T E S I S**

PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN INGENIERÍA  
(ENERGÍA)**

P R E S E N T A

**I.Q. ANA LILIA OCAMPO FLORES**

299880

DIRECTOR DE TESIS: DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH

SEDE: CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

TEMIXCO, MOR., DICIEMBRE 2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## DEDICATORIA

*A mi madre por todo el amor y paciencia que me tiene.*

*A mi hermana por el cariño que nos une*

*A todos mis amigos*

*A al hombre que amo por todo lo que significa*

*Y A Dios por permitirme disfrutar la vida*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ingeniería y al Centro de Investigación en Energía.

Al jurado revisor de tesis:

Dr. P. J. Sebastian

Dr. Ulises Cano Castillo

Dr. Roberto Hernández Castellanos

Dra. Ma. Dolores Salazar V.

Dr. Xavier Mathew

Por el tiempo dedicado en la revisión de este trabajo y por sus valiosos comentarios que contribuyeron a una mejor calidad del trabajo.

Le agradezco al Dr. Sebastián por el apoyo y la dirección de esta tesis, también al Dr. Roberto H. C. por todas sus enseñanzas, consejos y su gran ayuda además de su amistad, lo cual valoro mucho y agradeceré siempre.

Con especial cariño al M. C. José Campos por su inapreciable ayuda y al Ing. Fis. Joel Moreira por el apoyo, consejo, paciencia y gran ayuda a la que siempre esta dispuesto, a todos mis compañeros del CIE por estar siempre ahí con una sonrisa.

A CONACYT por la beca crédito otorgada durante mis estudios de maestría.

Al IMP por la beca complementaria otorgada durante un tiempo del desarrollo de la tesis. Al Dr. Ascensión Montoya y al Dr. Paz del Ángel por permitirnos entrar en su grupo y por el apoyo presentado.

Para todos ustedes mi más sincero agradecimiento.

## ÍNDICE

<b>Publicaciones</b>		i
<b>Resumen</b>		iv
<b>Capítulo 1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	
1.1	Aspectos Generales	1
1.2	Antecedentes	3
1.3	Materiales Catalíticos	8
1.4	Objetivos	11
<b>Capítulo 2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
2.1	Electrocatalisis	12
2.2	Reacciones Químicas y Electroquímicas	13
2.2.1	Definición	13
2.2.2	La Velocidad de una Reacción Electroquímica	14
2.2.3	Procesos que Participan en una Reacción Electroquímica	15
2.2.4	Orden de las Reacciones Electroquímicas	16
2.2.5	Reacciones Simples y Complejas	17
2.2.6	Teoría de la Transferencia de Carga para Reacciones Simples	17
2.3.6.1	Significado de la Densidad de Corriente de Intercambio, $i_0$	23
2.3.6.2	Significado de la Pendiente de Tafel para Reacciones Simples	24
2.3.6.3	Reacciones Complejas y Teoría de la Transferencia de Carga	24
2.3.6.4	Coefficiente de Transferencia, $\alpha$ y su Relación con el Factor de Simetría, $\beta$	25
2.3.7	Procesos de Control Mixto	26

---

2.3.8	Criterios Experimentales para Distinguir el Tipo de Control	27
2.3.9	Transporte de Materia	27
2.3	Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)	28
2.4	Mecanismo de Reducción de Oxígeno	31
2.5	Técnicas de Caracterización	33
2.5.1	Voltamperometría	33
2.5.2	Cronoamperometría	34
2.6	Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)	35

### **Capítulo 3                    EXPERIMENTAL**

3.1	Síntesis de los Materiales	38
3.2	Caracterización Electroquímica	39
3.2.1	Preparación del Electrodo (EDR)	40
3.2.2	Montaje del Sistema Experimental del EDR y Pruebas de la Reacción de Reducción de Oxígeno	40
3.2.3	Voltamperometría Cíclica	42
3.2.4	Voltamperometría de Barrido Lineal y Curvas de Polarización	43
3.2.5	Mediciones Cronoamperométricas	43
3.3	Evaluación en una Celda de Combustible	44
3.4	Caracterización Física	45
3.4.1	Difracción de Rayos X (XRD)	45

### **Capítulo 4                    ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

4.1	Caracterización Electroquímica	46
4.1.1	Voltamperometría Cíclica	46
4.1.2	Reacción de Electrorreducción de Oxígeno (Curvas de Polarización)	48
4.1.3	Mediciones de Solubilidad y del Coeficiente de Difusión de Oxígeno	54
4.1.4	Orden de Reacción	61
4.1.5	Pendientes de Tafel	64

---

4.2	Desempeño en una Celda de Combustible tipo PEM	66
4.3	Caracterización Física	68
4.3.1	Difracción de Rayos X (XRD)	68
 <b>Capítulo 5</b>		
<b>CONCLUSIONES</b>		
5.1	Conclusiones	72
5.2	Perspectivas Futuras	73
5.2.1	Trabajos a Futuro	74
 <b>REFERENCIAS</b>		 76

---

---

## PUBLICACIONES

Se presenta a continuación una lista de las publicaciones realizadas con el presente trabajo de tesis tanto en revistas internacionales como en congresos y memorias.

### Artículos En Revistas Internacionales Con Arbitraje

- 1.- R. H. Castellanos, *A. L. Ocampo*, J. Moreira and P. J. Sebastian., *Int. J. Hydrogen Energy*., EN PRENSA.
2. *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos P.J. Sebastian, Kinetic study of the oxygen reduction reaction on  $Ru_Y(CO)_n$  in acid medium with different concentrations of methanol". *J. New. Mat. Electrochem. Systems*., EN PRENSA.
3. R.H Castellanos, *A. L. Ocampo*, P.J. Sebastian a new methanol tolerant  $O_2$  reduction electrocatalyst based on  $Os_x(CO)_n$ . *J. New. Mat. Electrochem. Systems*., EN PRENSA.
4. J. Moreira P.J. Sebastian, *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos, U. Cano, M.D. Salazar "Dependence of PEM fuel cell performance on the configuration of the gas diffusion electrodes", *J. New. Mat. Electrochem. Systems*., EN PRENSA.

### Memorias y Asistencia a Congresos.

1. *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos, J. Moreira y P.J. Sebastian, Influencia de la Concentración de Metanol en la Electrorreducción de Oxígeno en Medio Ácido. International Materials Research Congress- 2000, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, Cancún, Q.R., México, 27 al 31 de Agosto del 2000.
2. J. Moreira, R.H Castellanos, *A. L. Ocampo*, P.J. Sebastian and J.C. McClure. Influence of the Gas Diffusion Electrode Nature and Thickness on the Performance of a PEM fuel Cell.



---

International Materials Research Congress- 2000, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, Cancún, Q.R., México, 27 al 31 de Agosto del 2000.

3. P.J. Sebastian, J. Moreira, *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos, M. Pattabi, X. Mathew, J.C. McClure and R. Castillo. PEMFC and DMFC for Automotive Applications. International Materials Research Congress- 2000, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, Cancún, Q.R., México, 27 al 31 de Agosto del 2000.
4. *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos P.J. Sebastian, Kinetic study of the oxygen reduction reaction on  $Ru_y(CO)_n$  in acid medium with different concentrations of methanol. 4th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montreal, Canada, July 9-13, 2001.
5. R.H Castellanos *A. L. Ocampo*, P.J. Sebastian a new methanol tolerant  $O_2$  reduction electrocatalyst based on  $Os_x(CO)_n$ . 4th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montreal, Canada, July 9-13, 2001.
6. J. Moreira P.J. Sebastian, , *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos, U. Cano, M.D. Salazar "Dependence of PEM fuel cell performance on the configuration of the gas diffusion electrodes". 4th International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, Montreal, Canada, July 9-13, 2001.
7. *A. L. Ocampo*, R.H Castellanos, J. Moreira and P.J. Sebastian, Determination of the kinetic parameters of the oxygen reduction reaction on  $Ru_y(CO)_n$  in acid medium with different concentrations of methanol". VII International Conference on Advanced Materials ICAM 2001, Cancún, México. August 26-30, 2001.
8. R.H Castellanos *A. L. Ocampo*, P.J. Sebastián. A novel electrocatalyst based on  $Os_xRu_y(CO)_n$  for oxygen reduction reaction in 0.5 M  $H_2SO_4$  with diferent concentration of metanol. VII International Conference on Advanced Materials ICAM 2001, Cancún, México. August 26-30, 2001.

- 
9. *A. L. Ocampo*, R. H. Castellanos Y P. J. Sebastián. “Estudio Electrocinético de la Reacción de Reducción de Oxígeno Sobre  $Ru_y(CO)_n$  En Medio Ácido a Diferentes Concentraciones De Metanol.”. XXV Semana Nacional de Energía Solar, San Luis Potosí, S. L. P. México, Octubre 2001.
10. R. H. Castellanos , *A. L. Ocampo* y P. J. Sebastián. “Estudio Electrocinético De Nuevos Catalizadores Del Tipo  $Os_xRu_y(CO)_n$ ,  $Os_x(CO)_n$ , y  $Ru_y(CO)_n$  para la Reacción De Reducción de Oxígeno en  $H_2SO_4$  0.5 M con Presencia De  $CH_3OH$  Y Su Posible Aplicación Como Cátodos En Una Celda De Combustible De Metanol ”. Congreso Internacional Materia 2001, Celebrado del 22 al 26 de Octubre de 2001 en México D.F.
11. R. H. Castellanos , *A. L. Ocampo* y P. J. Sebastián. “Estudio Electrocinético de Nuevos Catalizadores del Tipo  $Os_xRu_y(CO)_n$ ,  $Os_x(CO)_n$ , y  $Ru_y(CO)_n$  para la Reacción De Reducción de Oxígeno en  $H_2SO_4$  0.5 M y su Posible Aplicación Como Cátodos en una Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones”. Congreso Internacional Materia 2001, Celebrado del 22 al 26 de Octubre de 2001 en México D.F.

Las celdas de combustible representan en la actualidad una fuente alterna de generación de energía, debido a que dicha producción es altamente eficiente y no contaminante. Una celda de combustible es un dispositivo que convierte la energía de la reacción de oxidación de un combustible en energía eléctrica a través de un catalizador y completa el ciclo con una reacción de reducción, por medio de otro catalizador, de un comburente que genera productos secundarios, agua y calor dependiendo del combustible utilizado.

La celda de combustible potencialmente mas adecuada es la Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC por sus siglas en inglés), dicha celda está constituida básicamente por dos electrodos recubiertos por un catalizador de platino, un electrodo positivo denominado cátodo en donde se realiza la reacción de reducción del comburente, un electrodo negativo denominado ánodo donde se realiza la reacción de oxidación, y un electrolito sólido que permite el contacto y transporte de portadores de carga, y que en este caso, es un polímero conductor de iones hidronios ( $H_3O^+$ ). Para esta celda, el combustible es hidrógeno ( $H_2$ ) y el comburente es el oxígeno ( $O_2$ ), por esta razón se le denomina PEMFC de  $H_2/O_2$ . El problema fundamental de esta celda es que usa hidrógeno en su estado elemental, lo cual conlleva a problemas de transportación, contención y distribución, esto a orillado a buscar combustibles alternos, entre los que destaca el metanol.

El metanol es un combustible que por sus propiedades presenta ventajas sobre el hidrógeno, como son: alta densidad de energía ( $\sim 5kWh/l$ ) comparada con ( $2.6kWh/l$ ) para hidrógeno líquido, bajo costo, fácil de manipular y almacenar y capacidad para su distribución. Pero la utilización de metanol genera problemas de índole práctica ya que al utilizar la infraestructura de la celda de combustible de  $H_2/O_2$ , el metanol presenta dos problemas claves, uno de ellos esta asociado a que envenena al platino en el ánodo y por otra parte se presenta el efecto de permeabilidad en la membrana intercambiadora de protones, esto es, el metanol cruza del ánodo al cátodo, la difusión del combustible disminuye el potencial de operación en el electrodo de oxígeno, esto significa que despolariza al cátodo tanto como interfiere con la reducción de oxígeno, lo que consecuentemente resulta en un consumo de combustible y en la generación de calor sin la producción de energía eléctrica útil, además de que nos lleva a una menor corriente y a una menor eficiencia total de la celda. Se han propuesto dos soluciones a este

---

problema, uno es desarrollar una membrana intercambiadora de protones impermeable a metanol y la otra es desarrollar catalizadores tolerantes o insensibles a la reacción de oxidación de metanol.

En el presente trabajo se optó por la segunda opción y es por esto que se reporta la síntesis de nuevos materiales del tipo  $Os_xRu_y(CO)_n$ ,  $Os_x(CO)_n$ , y  $Ru_y(CO)_n$  mediante reacciones de condensación a partir de  $Os_3(CO)_{12}$  y  $Ru_3(CO)_{12}$  en 1,2-Diclorobenceno a reflujo. El estudio de la cinética de la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO) se realizó con un Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) en  $H_2SO_4$  0.5 M en presencia de metanol. Los voltamperogramas cíclicos en concentraciones de 1.0 y 2.0 M. de  $CH_3OH$  no muestran efectos de oxidación de metanol o de sus productos colaterales de reacción. El potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) en la solución sin metanol muestra un potencial ligeramente mas positivo con respecto a las soluciones con metanol. Las curvas corriente-potencial ( I-E ) muestran un decremento en la corriente conforme aumenta la concentración de  $CH_3OH$  a excepción de  $Os_xRu_y(CO)_n$ , en el cual,  $Os_xRu_y(CO)_n$ , aparentemente la corriente es de la misma magnitud independientemente de la concentración de  $CH_3OH$ . El análisis de Koutecky-Levich muestra que la reacción de reducción de oxígeno sobre estos materiales se efectúa mediante una transferencia multielectrónica vía  $4e^-$  hacia la formación de agua. Así mismo, se determinaron los parámetros de difusión  $C_{O_2}$  y  $D_{O_2}$  por medio de la técnica de cronoamperometría tanto para las soluciones sin y con metanol. Como conclusión se puede establecer que los nuevos materiales son candidatos potenciales a ser utilizados como cátodos en celdas de combustible de metanol.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Aspectos Generales

La energía es un elemento vital para el desarrollo tecnológico, social y económico. Las fuentes de generación de energía son una parte importante para dicho desarrollo. Los países sólo podrán mantener e incrementar su nivel social y técnico empleando grandes cantidades de energía. Sin embargo, el consumo de energía origina varios problemas, entre ellos:

- La disminución (agotamiento) de reservas de combustible
- La contaminación del ambiente
- Una dependencia de países extranjeros respecto del suministro de combustible, y
- dificultades económicas causadas por la necesidad de importación de combustibles de otros países

La energía eléctrica es una de las formas de energía más limpias y fáciles de transportar. Si pudiesen diseñarse métodos para producir grandes cantidades de energía eléctrica a costos razonables y reduciendo los daños al medio ambiente, la sociedad será capaz de mantener sus altos niveles de vida.

En la actualidad, la producción de energía eléctrica a nivel mundial es obtenida fundamentalmente mediante la combustión de combustibles fósiles (petróleo, gas natural, carbón, etc) cuya eficiencia de conversión es limitada por el ciclo de Carnot. El consumo de combustibles fósiles contribuye al aumento de los gases de emisión, por ejemplo: bióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbón ( $\text{CO}$ ), bióxido de carbón ( $\text{CO}_2$ ), etc., al medio ambiente. Este hecho se ha agudizado paulatinamente desde el comienzo de la revolución industrial. El efecto “invernadero”, cambio climático, lluvias ácidas, aumento de la temperatura global, etc. son algunos síntomas debido al incremento de los gases de emisión.

Uno de los sectores que contribuye significativamente al deterioro de la atmósfera es el medio de transporte. Los convertidores catalíticos han reducido la emisión del óxido de nitrógeno y del monóxido de carbón en los automóviles de algunos países. Sin embargo, la calidad del aire en muchas zonas urbanas en el mundo sigue constituyendo una amenaza para la salud. En nuestro país, algunas ciudades importantes han comenzado a sentir este efecto. En la figura 1.1a se muestran los sectores responsables de la contaminación del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), así como, la cantidad total de partículas menores de 10µ (PM<sub>10</sub>), SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos (HC) en toneladas por año (Fig. 1b) emitidas por esas fuentes contaminantes<sup>1</sup>.

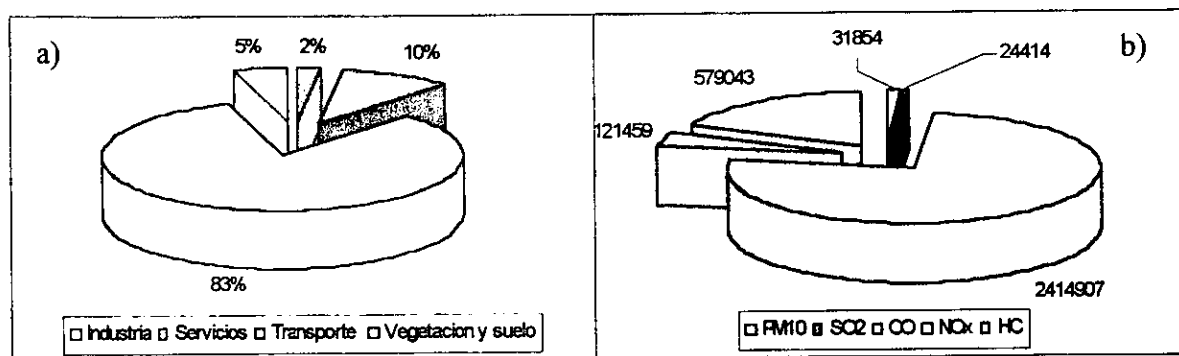


Figura 1.1 Contaminación por a) fuente y b) por tipo y cantidad (toneladas / año) de contaminantes del aire en la ZMVM durante 1997

Por esto, si han de emplearse combustibles fósiles para la generación energía, se debería de disponer de un mejor método que la combustión con aire y de esta manera evitar la pérdida intrínseca de rendimiento que enuncia el teorema de Carnot. Este es un procedimiento que se obtiene quemando el combustible electroquímicamente. Los métodos electroquímicos de obtención de energía, tales como las celdas de combustible, ofrecen, como mínimo, doble rendimiento en la conversión de productos químicos en energía, además no utilizan un dispositivo mecánico intermedio (generador) sino que se obtiene la electricidad directamente y sin partes móviles.

Este proceso electroquímico consiste básicamente de reacciones de oxidación – reducción (redox) sobre una superficie catalítica, denominada electrodo. La reacción de oxidación es la pérdida de electrones ( $R \rightarrow ne + O$ ) y la reducción es la ganancia de electrones ( $O + ne \rightarrow R$ ).

Los procesos redox que se realizan sobre una superficie catalítica se agrupan en una área de estudio denominada electroquímica electródica, que es parte fundamental de la electrocatálisis.

## 1.2 Antecedentes

En principio, las Celdas de Combustible son dispositivos electroquímicos que convierten directamente energía química en eléctrica. Estas combinan químicamente el combustible y el comburente con alta eficiencia y sin la polución de los sistemas de combustión tradicionales. Básicamente este dispositivo electroquímico consiste de dos electrodos (comúnmente denominados ánodo y cátodo) separados por un electrolito como se muestra en la figura 1.2. El combustible fluye hacia el ánodo donde se lleva a cabo la reacción de oxidación del combustible. Los electrones circulan por un circuito externo mientras que los iones se difunden a través del electrolito hacia el cátodo donde se produce la reducción del comburente. Para el caso del hidrógeno o los combustibles ricos en hidrógeno, los electrones e iones se combinan en el cátodo para formar agua, corriente eléctrica y calor.

A pesar de que la tecnología para fuentes de energía electroquímicas existe desde hace aproximadamente 150 años, sólo recientemente las celdas de combustible han ganado reconocimiento popular, siendo consideradas como la fuente de energía del futuro. Las celdas de combustible son identificadas como el candidato principal para la producción "verde" de energía limpia, silenciosa y eficiente.

En 1839 Grove describió experimentos en los cuales la electricidad fue generada suministrando hidrógeno y oxígeno a dos electrodos separados inmersos en ácido sulfúrico. El término "Celda de Combustible" fue inventado por Ludwig Mond y Charles Langer en 1889, quienes intentaron construir el primer dispositivo práctico usando aire y gas de carbón.

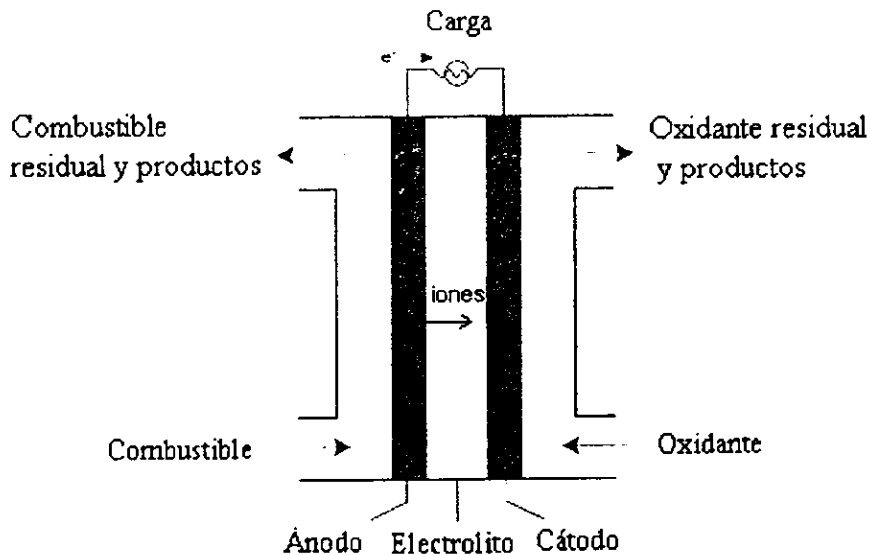


Figura 1.2 Esquema general del funcionamiento de una celda de combustible

Intentos en los principios del siglo XX para construir celdas de combustible fallaron debido a la falta de conocimientos acerca de los materiales y de la cinética de los electrodos. Mientras tanto, era desarrollada la máquina de combustión interna, de la cual los procesos eran bien entendidos. El petróleo fue descubierto y explotado rápidamente; vehículos eléctricos y otras propuestas electroquímicas para la producción de energía fueron rezagadas.

El primer dispositivo exitoso de celda de combustible resultó de los inventos realizados por el ingeniero Francis Bacon en 1932. Es considerado el padre de la celda de combustible moderna. El creyó que una comercialización acertada o próspera podría ser llevada a cabo solamente con catalizadores de metales no nobles. Sin embargo, no fue hasta 1959 que Bacon y sus colaboradores mostraron un sistema práctico de 5 kW de capacidad de potencia. En Octubre del mismo año, Harry Karl Ihrig de Allis-Chalmers Manufacturing Company mostraron su famoso tractor de celda de combustible de 20 caballos de potencia.



En ese mismo tiempo, después de descartar a los reactores nucleares por ser demasiado peligrosos, a las baterías por ser demasiado pesadas y de corta vida, y a la energía solar por ser muy incómoda, la NASA se volvió hacia las celdas de combustible, siendo su primera aplicación práctica en los programas espaciales con el Gemini y el Apollo y son usadas todavía en los lanzamientos espaciales. Los tipos de celdas de combustibles que fueron desarrollados en los años 60's (del siglo XX) para aplicaciones espaciales fueron aquellos que utilizaban electrolitos de polímeros sólidos y alcalinos. La compañía General Electric fue la responsable de desarrollar la celda de combustible con electrolito de polímero sólido y la United Technologies Corporation desarrolló la celda de combustible alcalina.

Las mismas cualidades que hacen a las celdas de combustible ideales para la exploración espacial — tamaño pequeño, alta eficiencia, bajas emisiones, mínima producción de agua — también es la atracción para la producción de potencia estacionaria. El primer desarrollo enfocado a aplicaciones comerciales fue la investigación avanzada sobre transformación de energía del gas (TARGET, por sus siglas en inglés) programa desarrollado a finales de los 60's y principios de los 70's.

A mitad de los 70's el Department of Energy (DOE), el Electric Power Research Institute (EPRI), y el Gas Research Institute (GRI) intensificaron el desarrollo de todos los tipos de plantas de potencia de celdas de combustible. Dirigiendo las pruebas de una unidad de 4.8 MW a principios de los 80's y una flota de plantas de potencia de 40kW a mitad de los 80's. En 1992, la primer planta comercial de potencia, la 200 kW PC25TM comenzó a operar.

La década de los 90's se caracterizó no solo por la disminución de los costos y el incremento de la eficiencia de estos sistemas, sino también, por la ampliación de las aplicaciones para uso portátil y doméstico.

El enfoque sobre aplicaciones en el transporte es más reciente. Las compañías fabricantes de autos a nivel internacional están enfrascadas en la obtención del "auto del futuro" caracterizado por una alta eficiencia comparada con la de una máquina de combustión interna (~30%), bajo ruido y vibración, y emisiones muy por debajo de los estándares en uso.

Ha tomado más de 150 años el desarrollo de la ciencia básica relacionada con las celdas de combustible y del darse cuenta del mejoramiento que es necesario en los materiales utilizados en este tipo de celdas para que lleguen a ser una realidad comercial.

Las celdas de combustible permiten utilizar una diversidad de combustibles y una transición hacia fuentes de energía renovables. Así, una variedad de distintos compuestos, tales como hidrógeno, metanol, etanol, gas natural y gas licuado de petróleo pueden ser usados como combustibles. Las principales ventajas de las celdas de combustible son:

- alta eficiencia de conversión de energía
- diseño modular
- contaminación química y acústica muy baja
- capacidad de cogeneración
- respuesta rápida de carga

Existen varios tipos de celdas de combustible, las cuales están en diferentes etapas de desarrollo. Típicamente las celdas de combustible son clasificadas por su electrolito (y abreviadas por sus siglas en inglés): Ácido fosfórico (PAFC), Alcalinas (AFC), Carbonatos Fundidos (MCFC), Óxidos Sólidos (SOFC) y Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC). Nuevos miembros de la familia de las Celdas de Combustible, tales como las de Metanol Directo (DMFC), han surgido como resultado del trabajo llevado a cabo en laboratorios privados y gubernamentales.

El hidrógeno es actualmente el mejor combustible para las PEMFC, pero su uso presenta varios problemas tanto en su almacenamiento como en su transporte. Los hidrocarburos (similares a la gasolina) y los alcoholes han sido visualizados como combustibles candidatos para vehículos eléctricos. Sin embargo, los hidrocarburos son poco reactivos electroquímicamente, y dentro de los alcoholes, solamente el metanol puede ser económico y producido en grandes cantidades.

Las Celdas de Combustible de Metano Directo (DMFC) ofrecen un método prometedor de

producción de energía, pero esta tecnología posee severos problemas prácticos que incluyen el envenenamiento del catalizador del ánodo (por la generación de CO como intermediario en la oxidación de metanol) y la difusión del metanol hacia el cátodo. Esto último ocurre cuando el metanol se difunde a través de la membrana que actúa como electrolito hacia el cátodo, produciéndose la despolarización y el envenenamiento del catalizador<sup>2-5</sup>. El platino, el mejor catalizador conocido para la reducción de oxígeno, ha disminuido su desempeño en sistemas tales como las celdas de combustible de metanol directo, debido a que están presentes moléculas orgánicas las cuales son adsorbidas sobre la superficie del catalizador donde actúan como especies envenenadoras. Esta superficie envenenada trae como consecuencia la desactivación de la actividad del catalizador, lo que se manifiesta en la disminución de la densidad de corriente.

Usando Pt como catalizador en el cátodo y con un electrolito conteniendo metanol, la reducción de oxígeno y la oxidación de metanol toman lugar simultáneamente, resultando un potencial mixto del cátodo. La difusión del combustible disminuye el potencial de operación en el electrodo de oxígeno, esto es que despolariza al cátodo tanto como interfiere con la reducción de oxígeno, lo que consecuentemente resulta en un consumo de combustible y en la generación de calor sin la producción de energía eléctrica útil, además de que nos lleva a una menor corriente y a una menor eficiencia total de la celda<sup>6,7</sup>.

Aunque se ha hecho mucha investigación sobre el desarrollo de electrocatalizadores para la oxidación de metanol<sup>8-14</sup>, relativamente pocos trabajos se han hecho acerca de la influencia del metanol sobre la electroreducción de oxígeno<sup>2</sup>.

El Diseño de las DMFC existentes no toma en cuenta el hecho de que ciertas propiedades de transporte de oxígeno, tales como el coeficiente de difusión y la solubilidad, pueden variar con la razón de concentración de metanol a ácido en el sistema. Hasta ahora, hay pocos datos en la literatura que traten los efectos del metanol sobre el coeficiente de difusión y la solubilidad del oxígeno en diferentes soluciones de mezclas  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ , el conocimiento de estos parámetros de transporte es necesario para el entendimiento del mecanismo de reducción de oxígeno en diferentes mezclas  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{CH}_3\text{OH}$ .

Puesto que la difusión de metanol del ánodo hacia el cátodo provoca una pérdida de corriente en las DMFCs, se hace imperativo buscar maneras de eliminar este problema. Una propuesta es el uso de una membrana apropiada que impida la difusión del metanol hacia el cátodo, por otra parte, una estrategia alterna involucra el uso de un electrodo selectivo sobre el cual la reducción de  $O_2$  ocurra sin la interferencia del metanol.

### 1.3 Materiales Catalíticos

La búsqueda de materiales con alta actividad catalítica para procesos redox es un desafío para la comunidad investigadora en celdas de combustible. El electrocatalizador más frecuentemente empleado para lograr la electrorreducción de  $O_2$  a  $H_2O$  en las celdas de combustible actuales es el Platino nanoestructurado soportado en carbón, con superficies muy grandes por miligramo de catalizador<sup>15</sup>. Sin embargo, este tipo de electrocatalizador tiene la desventaja de su alto costo y la pérdida gradual de la actividad catalítica cuando la superficie de las partículas de platino disminuye, debido a procesos de incrustación, disolución, desprendimiento físico y/o absorción de impurezas.

Investigaciones para encontrar nuevos electrocatalizadores para la reducción de oxígeno molecular han enfocado su atención a complejos de metales de transición<sup>16,17</sup>. Dentro de los complejos de metales de transición, destaca un área de gran interés, que son los cúmulos de metales de transición. Una proposición, establece que los cúmulos metálicos moleculares, pueden ser modelos razonables de superficies metálicas en los procesos de quimisorción y catálisis<sup>18</sup>. Esto se considera debido a que los cúmulos metálicos, por definición, son agregados moleculares en donde existen enlaces metal-metal rodeados de ligantes. Pero estos cúmulos moleculares presentan un número de átomos de metales enlazados entre sí, que va de algunos cuantos, hasta decenas de ellos. Conforme aumenta el número de átomos metálicos el empaquetamiento a nivel molecular va simulando un núcleo metálico, que presenta características similares a las del metal. Sin embargo, se ha establecido que para cúmulos de 3 a 6 átomos metálicos, estos no presentan propiedades de tipo superficies metálicas<sup>19</sup>.

La química de los cúmulos carbonílicos de metales de transición es una importante área en la investigación organometálica. Los carbonilos de metales son moléculas en las cuales el metal de transición está unido a muchas moléculas de monóxido de carbono.

Los cúmulos carbonílicos polinucleares de metales de transición constituyen una clase interesante de sistema modelo para partículas de tamaño nanométrico. Los compuestos carbonílicos trinucleares de osmio han llamado la atención debido a su actividad catalítica en diversas reacciones<sup>20</sup>.

El análisis cinético - electroquímico de nuevos materiales para la electrorreducción de oxígeno molecular en medio ácido es importante para estimar la conversión de energía química a eléctrica y su posible aplicación como electrodos en celdas de combustible. Esto es debido al hecho de que el desempeño de las celdas de combustible hidrógeno-oxígeno está limitado por la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno. Compuestos de metales de transición aparecen como candidatos potenciales para este tipo de aplicación. Se han reportado recientemente, la síntesis de materiales electrocatalizadores a partir de compuestos carbonilos, los cuales son eficientes para la reducción de oxígeno en medio ácido. Estos compuestos están basados en rutenio, osmio, molibdeno y tungsteno.<sup>21-23</sup>

La decarbonilación de los compuestos de metales carbonílicos es el método más exitoso para la preparación de materiales de cúmulos de carbonilos de metales de transición de alta polinuclearidad. Electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno molecular han sido sintetizados a baja temperatura por pirólisis (síntesis química) de carbonilos de metales de transición. En particular los cúmulos de Rutenio y Osmio han sido muy estudiados debido a su buen balance entre reactividad y estabilidad.

Ejemplo de esto es un electrocatalizador basado en  $Os_x(CO)_n$  que fue sintetizado por pirólisis a partir de  $Os_3(CO)_{12}$  y los resultados mostraron que la reducción de oxígeno ocurre via la transferencia de carga multielectrónica ( $n=4e^-$ ), hacia la formación de agua (>99%) en medio ácido<sup>24</sup>. Otro buen candidato para la reducción de oxígeno es el  $Ru_x(CO)_n$ , ya que posee una

apreciable actividad catalítica la cual fue evaluada en una celda de combustible de membrana polimérica (membrana de Nafion®)<sup>25,26</sup>.

Mediante el mismo método de síntesis se obtuvieron electrocatalizadores de compuestos ternarios basados en calcogenuros de metales de transición, estos son compuestos en los cuales se adiciona un calcogenuro (generalmente azufre o selenio) a los carbonilos de metales de transición, estos han mostrado tener una buena actividad catalítica para la reducción de oxígeno en un medio ácido. Tales compuestos son el Mo-Os-Se<sup>27,28</sup>, el W-Se-Os<sup>29</sup>, el W<sub>0.03</sub>Ru<sub>1.27</sub>Se, donde la actividad es asociada con las interacciones bimetálicas, como ocurre con cúmulos de metales de compuestos en la fase Chevrel<sup>30</sup>, Mo-Ru-W<sup>31</sup>, el Mo-Ru-Se<sup>32-34</sup>, con este último compuesto se estudió el efecto de la concentración del molibdeno y se obtuvo que una reducción en la concentración de molibdeno de una razón Mo:Ru = 1:25 a 1:50 mejora las propiedades electrocatalíticas del material, pero el molibdeno debe estar presente ya que se asume que el oxígeno es adsorbido por el molibdeno debido a su más alta energía de interacción<sup>35</sup>. Así mismo, el funcionamiento del electrocatalizador basado en MoRuS demostró ser comparable con el funcionamiento del Pt en celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones<sup>36</sup>.

Sin embargo, los resultados obtenidos en otras investigaciones, indicaron que la adición de un calcogenuro al compuesto carbonílico disminuye la actividad catalítica de los catalizadores utilizados para la reacción de reducción de oxígeno. Los compuestos binarios Mo<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>(CO)<sub>n</sub> y Ru<sub>x</sub>Se<sub>y</sub>(CO)<sub>n</sub> mostraron que al incorporar el selenio a los carbonilos de molibdeno y rutenio la actividad catalítica disminuyó de manera apreciable.<sup>37,38</sup>

Como ya se explicó anteriormente uno de los problemas de las Celdas de Combustible de Metanol Directo es que el metanol se difunde a través de la membrana, de tal manera que puede reaccionar con el platino del cátodo, originando una disminución en el potencial de celda (de 0.1 a 0.2 V). Por lo tanto se hace necesario desarrollar catalizadores que sean insensibles al metanol, se han probado algunos materiales tales como los macrociclos o los cúmulos de metales de transición<sup>39</sup> los cuales mostraron ser inactivos hacia la oxidación de metanol por lo que no interfiere con la reacción de reducción de oxígeno del cátodo.

## CAPÍTULO 2

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

**2.1 Electrocatálisis**

La electrocatálisis puede ser definida como el estudio de reacciones catalíticas heterogéneas que involucran reactantes y productos transfiriendo electrones a través de una interfase electrolito-electrodo. Por otra parte, un catalizador químico es una sustancia que acelera la velocidad de una reacción química sin que se consuma ni genere durante el proceso y que actúa como punto de reunión de los reactivos promoviendo su unión. Ahora bien, un catalizador también actúa como el lugar o sustrato de una reacción electródica, además permanece inalterado durante el proceso de la reacción. Por tanto, un electrodo es un catalizador de las reacciones de transferencia de carga o electrocatalizador.

El electrodo que interviene en una reacción electrocatalítica suele encontrarse recubierto total o parcialmente con átomos, moléculas o radicales adsorbidos o electroadsorbidos, o con una película más o menos gruesa de un compuesto químico. Desde este punto de vista, pueden distinguirse dos tipos principales de electrocatalizadores:

a) Electrocatalizadores constituidos por una fase metálica, cuya superficie está modificada por especies adsorbidas o electroadsorbidas hasta formar una monocapa constituyendo, en algunos casos, fase bidimensional. En este caso, la interfase puede constituirse como fase metálica/adsorbato/electrolito. Esto sucede, por ejemplo, con los metales nobles y sus aleaciones. Para un sistema dado, la naturaleza de la especie superficial depende del potencial aplicado a la interfase. Así, un electrodo de platino en una solución acuosa ácida, a cero volts con respecto al potencial del electrodo de hidrógeno (0.0 V/ENH), está recubierto por una capa de átomos adsorbidos de hidrógeno, mientras que a 1.0 V/ENH,

antes de producirse el desprendimiento de oxígeno molecular, está recubierto por átomos adsorbidos de oxígeno.

b) Electrodo recubierto con verdaderas fases tridimensionales, como son los que constituyen interfaces metal/óxido/electrolito.

En ambos tipos de electrocatalizadores, la interfase adquiere una configuración compleja y su utilización práctica depende de la conductividad electrónica del electrocatalizador, su estabilidad a la corrosión y su actividad superficial.

## 2.2 Reacciones Químicas y Electroquímicas

### 2.2.1 Definición

Las reacciones químicas se llaman homogéneas cuando los reactivos y los productos se encuentran en la misma fase, en cuyo seno tiene lugar la reacción. Se llaman heterogéneas cuando la reacción se produce en una interfase. En este caso, los reactivos pueden provenir de una sola fase o de fases distintas. Éste es el caso de una reacción electroquímica simple, que se puede escribir



donde la sustancia O y los electrones del material que constituye el electrodo son los reactivos y la sustancia R es el producto. O y R pueden ser gases o iones en disolución o estar en estado sólido.

La velocidad de una reacción química (de primer orden) en un sentido se puede expresar como el producto de una constante de velocidad ( $k_0$ ) por la concentración de reactivo ( $C_0$ )

$$v = -\frac{dn_0}{dt} = k_0 C_0 \quad (2.2)$$



donde  $dn_0/dt$  es la velocidad de desaparición de O y t el tiempo. El símbolo  $\rightarrow$  indica que se considera la velocidad en sentido directo. La velocidad en sentido inverso será

$$\bar{v} = \frac{dn_R}{dt} = k'_R C_R \quad (2.3)$$

en que  $C_R$  es la concentración del producto. Tanto  $C_0$  como  $C_R$  son funciones del tiempo. Las constantes  $k'_0$  y  $k'_R$  se expresan en  $\text{cm}^3/\text{s}$ , cuando  $n_0$  se expresa en moles.

La velocidad neta  $v$ , de la reacción 2.1 será la diferencia:

$$v = \bar{v} - \bar{v} = k'_0 C_0 - k'_R C_R \quad (2.4)$$

### 2.2.2 La Velocidad de una Reacción Electroquímica

Una reacción electroquímica es aquella en donde se llevan a cabo procesos redox y en las cuales la corriente generada debido a una reacción de oxidación se le conoce como corriente anódica ( $I_a$ ) y por el contrario la resultante de una reacción de reducción se le conoce como corriente catódica ( $I_c$ ).

Las reacciones electroquímicas se caracterizan por un flujo de electrones a través de la interfase electrodo/solución en cantidad equivalente a la velocidad de transformación de O en R (ley de Faraday). Su velocidad puede expresarse conforme a la ecuación 2.2 en función de la corriente (I). Para ello se la multiplica por el número de electrones intercambiados por mol de sustancia que reacciona ( $nF$ ). Resulta, entonces, para la reacción de electroreducción ( $I_c$ ):

$$I_c = nFk'_0 c_0 = -\frac{d(nFn_0)}{dt} \quad (2.5)$$

y para la reacción de electrooxidación ( $I_a$ ):

$$I_a = nFk'_R c_R = \frac{d(nFn_R)}{dt} \quad (2.6)$$

La corriente neta es:

$$I = I_c - I_a = nF(k'_o c_o - k'_R c_R) \quad (2.7)$$

donde las constantes cinéticas  $k'_o$  y  $k'_R$  son funciones del potencial aplicado al electrodo. Como la velocidad de la reacción electroquímica depende de la extensión de la interfase conviene, con fines de comparación, expresarla por unidad de área del electrodo, es decir, en densidad de corriente ( $i$ ). Dividiendo pues, la ecuación 2.7 por  $A$ , se obtiene:

$$i = \frac{I}{A} = i_c - i_a = nF(k_o c_o - k_R c_R) \quad (2.8)$$

donde  $i$  se expresa en  $A/cm^2$ ;  $i_c$  es la densidad de corriente del proceso de electroreducción (catódico) e  $i_a$  es la densidad de corriente del proceso de electrooxidación (anódico) y  $k = k'/A$ , se expresa ahora en  $cm/s$ .

### 2.2.3 Procesos que Participan en una Reacción Electroquímica

Una reacción electroquímica es la suma de varios procesos que ocurren en forma consecutiva. Así, para una reacción catódica se pueden considerar las siguientes contribuciones: 1) *Procesos de transporte* de la sustancia que reacciona desde el seno de la disolución hasta la doble capa eléctrica. 2) En esta zona un electrón del metal pasa a la sustancia reaccionante y cambia su estado de oxidación, a este proceso se le llama *transferencia de carga*. 3) Puede ocurrir que la especie que se transporta no sea apta para reaccionar electroquímicamente, en cuyo caso podrá ocurrir una *reacción química* previa a la transferencia de carga.

Si la velocidad del proceso de transferencia de carga es mayor que la de transporte, al cabo de cierto tiempo de electrolisis, la concentración de la especie reaccionante en las inmediaciones

del electrodo será menor que en el seno de la disolución. Esto origina un gradiente de concentración, cuya diferencia de potencial actúa en sentido contrario a la aplicada y se denomina *sobrepotencial de concentración*. A la fracción del potencial aplicado, invertida en el proceso de transferencia de carga, se le denomina *sobrepotencial de activación*.

Las reacciones químicas que ocurren previas o posteriores a la transferencia de electrones requieren también una cierta energía de activación. Al sobrepotencial involucrado se le llama *sobrepotencial de reacción*. Estas reacciones pueden ser homogéneas o heterogéneas, según se produzcan en la disolución o en la superficie del electrodo.

Cada uno de los sobrepotenciales mencionados puede considerarse una energía extra que debe aplicarse para vencer la resistencia que ofrece cada proceso. Puede ampliarse el símil eléctrico diciendo que cuando un proceso determina la velocidad total, tiene una elevada resistencia respecto a la que poseen las otras, que serán pequeñas. Cuando dos o más procesos tienen resistencias de igual magnitud y mayores que las de los demás, ambos determinarán la velocidad del proceso global.

#### 2.2.4 Orden de las Reacciones Electroquímicas

El orden de una reacción química es el exponente a que se encuentra elevada la concentración respectiva en la ecuación de velocidad. En el caso electroquímico, el orden de la reacción con respecto de la especie

$$O = \left( \frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_0} \right)_E \quad (2.9)$$

Así, para la reacción 2.1 y de acuerdo con 2.8, el orden con respecto de O es 1. Sea la reacción simple



cuya expresión de la corriente es

$$i = nF(k_0 c_0^2 - k_R c_R) \quad (2.11)$$

tiene un orden respecto del reactivo igual a 2. En electroquímica los órdenes de reacción cinéticamente significativos son los que se miden a potencial constante.

### 2.2.5 Reacciones Simples y Complejas

Se llaman *reacciones electroquímicas simples* a las que se producen en un solo paso con la transferencia de un electrón. Un ejemplo de una reacción simple es la oxidación del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  en medio ácido sobre un electrodo de platino.



Algunas reacciones electroquímicas implican varias etapas en las que hay transferencia de electrones con reacciones químicas intermedias. A estas se les llama *reacciones complejas*, un ejemplo de una reacción electroquímica compleja es la reducción del ion Mn (IV) sobre electrodos de platino.



Se ha probado que esta reacción consta de dos pasos



### 2.2.6 Teoría de la Transferencia de Carga para Reacciones Simples

Se trata de encontrar la relación entre la velocidad de un proceso controlado por transferencia de carga y el sobrepotencial aplicado. El punto de partida es la aplicación de la teoría del

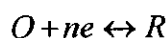
complejo activado. De acuerdo con ella, el paso de productos a reactivos se produce a través de un estado intermedio llamado complejo activado, y la velocidad de descomposición de éste es la que determina la velocidad de la reacción.

Esta teoría vincula la constante de velocidad  $k$  para la reacción en un sentido con la energía libre de activación normal  $\Delta G^{o*}$  mediante la relación:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{o*}}{RT}\right) \quad (2.16)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzman,  $T$  la temperatura,  $h$  la constante de Planck y  $R$  la constante de los gases.

En el caso de reacciones electroquímicas, la energía libre de activación contiene un término eléctrico, es decir, es una energía libre electroquímica normal de activación  $\Delta G_{EQ}^{o*}$ . Para calcular esta magnitud respecto a un proceso simple se considera la reacción 2.1:



donde ambas especies son solubles y se hallan en el plano externo de Helmholtz. Con tal fin se descompone arbitrariamente  $\Delta G_{EQ}^{o*}$  en sus contribuciones químicas y eléctricas:

$$\Delta G_{EQ \rightarrow}^{o*} = \underbrace{\Delta G_{Q \rightarrow}^{o*}}_{\text{QUÍMICA}} + \underbrace{\beta(\phi_M - \phi_S)nF}_{\text{ELÉCTRICA}} \quad (2.17)$$

y de modo análogo

$$\Delta G_{EQ \leftarrow}^{o*} = \Delta G_{Q \leftarrow}^{o*} - (1 - \beta)(\phi_M - \phi_S)nF \quad (2.18)$$

donde  $\beta$  conocido como factor de simetría, se considera la fracción del potencial total que se emplea para disminuir la energía libre de activación de la reacción en sentido directo, el resto,

(1-β), actúa sobre la energía de activación electroquímica de la reacción en sentido inverso,  $\Delta G_{EQ\leftarrow}^*$ ,  $\phi_M$  y  $\phi_S$  son los potenciales en el plano interno y externo de Helmholtz. Las relaciones anteriores pueden comprobarse en forma gráfica en la figura 2.1, donde se ha representado esquemáticamente los cambios de la energía libre química y electroquímica en función de la coordenada de reacción.

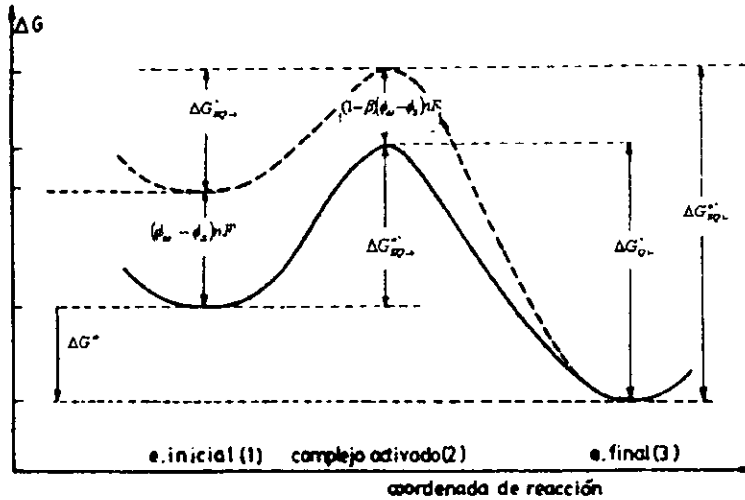


Figura 2.1 Energías libres químicas y electroquímicas en función de la coordenada de reacción.

Se supone que el potencial aplicado,  $nF(\phi_M - \phi_S)$  se utiliza en aumentar la energía libre del estado inicial (O), favoreciendo así la reacción de reducción. Tomando en cuenta la ecuación 2.18, se establece que

$$\Delta G_{EQ\rightarrow}^* = G_{EQ}^* - G_{1,EQ} = G_Q^* - G_{1,Q} - \beta nF(\phi_M - \phi_S) = G_Q^* + (1 - \beta)(\phi_M - \phi_S)nF - G_{1,EQ} \quad (2.19)$$

donde se ha tenido en cuenta que

$$G_{1,EQ} = G_{1,Q} + \beta nF(\phi_M - \phi_S) \quad (2.20)$$

con lo que

$$G_{EQ}^* = G_Q^* + (1 - \beta)nF(\phi_M - \phi_S) \quad (2.21)$$

resultando

$$\Delta G_{EQ\leftarrow}^* = G_{EQ}^* - G_3 = \Delta G_{Q\leftarrow}^* - (1 - \beta)(\phi_M - \phi_S)nF \quad (2.22)$$

reemplazando 2.17 y 2.19 en 2.16 y luego en 2.5 y 2.6 se tiene:

$$i_c = nFk_0c_0 = nFc_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Q\rightarrow}^{o*}}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\beta nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \quad (2.23)$$

$$i_A = nFk_Rc_R = nFc_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{Q\leftarrow}^{o*}}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1 - \beta)nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \quad (2.24)$$

si se tiene en cuenta que cuando se está en el potencial de equilibrio, no hay corriente neta ( $i = 0$ ), resulta  $i_c = i_a = i_0$ .

$$\begin{aligned} i_0 &= nFc_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{Q\rightarrow}^{o*}}{RT}\right) \exp\left[-\frac{\beta nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \\ &= nFc_R \exp\left(-\frac{\Delta G_{Q\leftarrow}^{o*}}{RT}\right) \exp\left[\frac{(1 - \beta)nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

y al reemplazar 2.25 en 2.24 y 2.23, se tiene

$$i_c = i_0 \exp\left[-\frac{\beta nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \quad (2.26)$$

$$i_A = i_0 \exp\left[\frac{(1-\beta)nF(\phi_M - \phi_S)}{RT}\right] \quad (2.27)$$

La diferencia de potenciales interfaciales  $\phi_M - \phi_S$  será igual a la diferencia de valores leídos en el potenciómetro  $E_1 - E_{1=0} = \eta$  el sobrepotencial, es decir, el potencial aplicado  $E_1$ , menos el potencial de equilibrio  $E_{1=0}$ . Teniendo en cuenta la ecuación 2.7 se obtiene

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[-\frac{\beta nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2.28)$$

Esta ecuación es fundamental en electroquímica y se conoce como ecuación de Butler-Volmer, representa la relación entre la velocidad de un proceso y el sobrepotencial aplicado en una reacción simple controlada únicamente por la transferencia de carga. En la figura 2.2 está representada la variación de la densidad de corriente con el sobrepotencial expresado en forma adimensional. La ecuación 2.28 encierra la contribución de cada corriente parcial (anódica y catódica) a la corriente total.

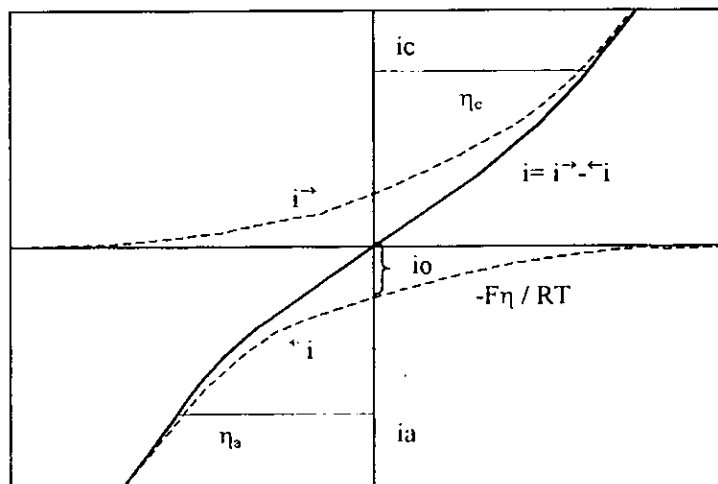


Figura 2.2 Relación de las corrientes parciales (línea de puntos) y de la corriente total (línea llena), en que el sobrepotencial de un proceso simple está controlado por la transferencia de carga.



En el caso de valores de  $|\eta|$  mucho menores a  $RT/nF$  se pueden desarrollar los exponenciales en una serie y tomar sólo el término de primer orden, con lo que se establece una relación directa de la corriente y el potencial aplicado

$$i = i_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (2.29)$$

Es factible obtener  $i_0$  de una curva de polarización a bajos sobrepotenciales de la pendiente  $\Delta i/\Delta \eta$ . A valores elevados del sobrepotencial positivos o negativos la ec. 2.28 se reduce a 2.31 y 2.32 (ver figura 2.2). Esto es, el valor de la densidad de corriente neta,  $i$ , se hace igual al de la densidad de corriente parcial, de la expresión 2.28, si:

$$|\eta| \gg \frac{RT}{\beta nF} \quad (2.30)$$

se puede despreciar el segundo exponencial de la ecuación 2.28 frente al primero con lo que se tiene:

$$i_c = i_0 \exp\left[-\frac{\beta nF \eta}{RT}\right], \eta \text{ negativo (catódico)} \quad (2.31)$$

$$i_A = i_0 \exp\left[\frac{(1-\beta)nF \eta}{RT}\right], \eta \text{ positivo (anódico)} \quad (2.32)$$

o tomando logaritmos decimales

$$\eta = \frac{2.3RT}{nF\beta} \log i_0 - \frac{2.3RT}{nF\beta} \log i, \eta \text{ catódico} \quad (2.33)$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log i_0 + \frac{2.3RT}{(1-\beta)nF} \log |i|, \eta \text{ anódico} \quad (2.34)$$

Estas últimas se conocen como ecuaciones de Tafel y suelen expresarse de la manera siguiente

$$\eta = \mp a \pm b \log i \quad \left\{ \begin{array}{l} + \text{ anódico} \\ - \text{ catódico} \end{array} \right. \quad (2.35)$$

donde  $a = b \log i_0$  y  $b = 2.3 RT/nF\beta$

Tanto la relación 2.31 como la 2.32 son en extremo útiles en la determinación de los parámetros característicos de las reacciones controladas por transferencia de carga. Esos parámetros son: la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  y la pendiente  $b$  de Tafel, que en reacciones simples es:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \log i_c} \right) = b_{\text{catódica}} = - \frac{2.3RT}{\beta nF} \quad (2.36)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial \log i_a} \right) = b_{\text{anódica}} = \frac{2.3RT}{(1 - \beta)nF} \quad (2.37)$$

### 2.2.6.1 Significado de la Densidad de Corriente de Intercambio $i_0$

En la ecuación 2.25, la corriente de intercambio  $i_0$ , representa la velocidad de la reacción tanto directa como inversa en el equilibrio ( $i=0$ ). Este es un concepto importante en electroquímica, ya que  $i_0$  determina el grado de polarización de un electrodo.<sup>41</sup> La polarización es el cambio de potencial de un electrodo respecto a su potencial de equilibrio, necesario para generar un flujo neto de electrones a través del circuito. Si una reacción tiene un valor elevado de  $i_0$  sobre un determinado material de electrodo, será necesario pasar una corriente relativamente alta para polarizarlo, es decir, para lograr que la velocidad en un sentido sea mucho mayor que la velocidad de la reacción en el sentido opuesto.

Las reacciones que tienen valores bajos de  $i_0$  estarán controladas, en general, por el proceso de transferencia de cargas y las que poseen valores de  $i_0$  altos estarán controlados por otros

procesos. Las primeras suelen denominarse reacciones o procesos irreversibles y las últimas reversibles.

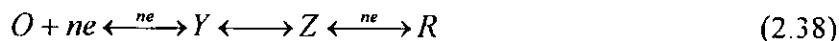
### 2.2.6.2 Significado de la Pendiente de Tafel para Reacciones Simples

De las pendientes de Tafel se obtiene  $\beta$ , el factor de simetría, que da una idea de la fracción del potencial aplicado que se utiliza a fin de favorecer la reacción en un sentido determinado. Este factor está asociado al cambio de las pendientes relativas en el punto máximo de la barrera de energía mostrada en la figura 2.1, al aplicar una diferencia de potencial entre el metal y la disolución.

La experiencia demuestra que  $\beta$  se encuentra comprendida entre 0.4 y 0.6 y en general, se le considera igual a 0.5.

### 2.2.6.3 Reacciones Complejas y Teoría de Transferencia de Carga

Hay reacciones electroquímicas que implican la transferencia de varios electrones. Argumentos teóricos indican que difícilmente se transfiere más de un electrón por etapa. Por lo tanto, estos procesos constarán de varias etapas consecutivas incluyendo, o no, transformaciones químicas intermedias. Se representará una de tales secuencias por:



En este caso se puede utilizar un esquema como el de la figura 2.1 que tendrá tantos máximos como etapas tiene el proceso. La etapa determinante de la velocidad de la reacción total, será la que presente la mayor energía libre de activación, en relación con el estado inicial. Las especies Y y Z son llamadas intermediarios de la reacción y no deben confundirse con los complejos activados formados en cada caso.

En determinados sistemas, el análisis de los parámetros cinéticos experimentales de una reacción electroquímica de los cuales la pendiente de Tafel y los órdenes de reacción son los

más importantes, permite postular un mecanismo de reacción más probable. Este mecanismo debe ser compatible con todos los parámetros.

En el caso de reacciones complejas la pendiente de Tafel suele expresarse como

$$b = \frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (2.39)$$

donde  $\alpha$  es el llamado coeficiente de transferencia de carga. Este como se ve está relacionado con  $\beta$ .

Al igual que en las reacciones químicas consecutivas, la cinética en condiciones estacionarias puede examinarse en términos de la aproximación del método del estado estacionario.

#### 2.2.6.4 Coeficiente de Transferencia $\alpha$ y su Relación con el Factor de Simetría $\beta$

La definición y la diferencia entre  $\alpha$  y  $\beta$  deben ser claras, sin embargo, puede haber alguna confusión, por lo que establece nuevamente su definición y su significado físico.

El factor de simetría  $\beta$  es un parámetro fundamental en cinética electroquímica. Debe ser siempre discutido con respecto a una etapa individual específica en una secuencia de reacción, y su valor, que por definición debe estar entre cero y la unidad, está relacionado a la forma de la barrera de la energía libre y a la posición del complejo activado a lo largo de la coordenada de reacción. Cuando el potencial a través de la interfase es cambiado (por aplicación de una corriente o potencial externo), la energía libre electroquímica de la reacción son alteradas. El factor de simetría  $\beta$  representa la relación entre los cambios en estas cantidades:

$$\beta = \frac{(\partial \Delta G^{o*} / \partial \Delta \phi)}{(\partial \Delta G^o / \partial \Delta \phi)} = \frac{\partial \Delta G^{o*}}{\partial \Delta G^o} \quad (2.40)$$

$\beta$  ha sido definido estrictamente para una sola etapa simple. Para describir un proceso de multietapas,  $\beta$  debe ser reemplazado por un parámetro experimental, el cual se denomina coeficiente de transferencia,  $\alpha$ , catódico o anódico, según sea el caso.

El coeficiente de transferencia  $\alpha$  es un parámetro experimental obtenido de las curvas de polarización. Es igual al inverso de Tafel  $b$  expresada en forma adimensional. La relación entre  $\alpha$  y  $\beta$  depende del mecanismo de reacción. El coeficiente de transferencia es, por lo tanto, uno de los parámetros que permite evaluar el mecanismo de las reacciones electródicas o distinguir entre diferentes mecanismos posibles.

Existe una diferencia adicional de gran importancia entre  $\alpha$  y  $\beta$ , la cual es pasada por alto a menudo, la forma en la cual  $\beta$  está definido, requiere que la suma de los factores de simetría en las direcciones catódica y anódica sea la unidad, esto es, si para la reacción catódica se tiene  $\beta$ , para la reacción anódica se tiene  $(1-\beta)$  y viceversa. Esto no es verdad para el coeficiente de transferencia, en primer lugar, porque  $\alpha$  es un parámetro obtenido experimentalmente. Por lo tanto se debe encontrar su valor, no decidir cual debe ser. Así la suma de los coeficientes de transferencia anódico y catódico puede no ser la unidad.

### 2.2.7 Procesos de Control Mixto

Hasta ahora solo se han considerado procesos electroquímicos controlados por transferencia de carga o por transporte de materia desde el seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Sin embargo, estos procesos están acoplados en serie y en el caso de que la velocidad de ambos sea del mismo orden, o cuando, en la práctica, la concentración de la especie electroactiva sea baja, se dice entonces que la velocidad tiene control mixto. Ambos mecanismos determinan la relación  $i$ - $E$ .

Para una concentración y forma de agitación dadas, con  $\delta$  constante, la velocidad depende del valor del coeficiente de difusión. Este es del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , en disoluciones acuosas y no varía mucho en diferentes especies<sup>42</sup>. Por otro lado, las constantes de velocidad

de los distintos procesos electroquímicos varían en intervalos muy grandes, valores de  $i_0$  en distintas reacciones varían entre  $10^{-13}$  y  $10 \text{ A/m}^2$ .<sup>43</sup>

Es claro que en las condiciones mencionadas arriba, un proceso tendrá control mixto si la velocidad de transferencia de carga es comparable a la de transferencia de materia. Si la primera es mucho más rápida que esta última, el proceso se denomina reversible. En el caso de control mixto, esta suposición no se aplica y los procesos se denominan, por contraposición, irreversibles. En este último caso puede ocurrir que por ser demasiado grande el sobrepotencial necesario para que la reacción tenga lugar, sea despreciable la contribución de la reacción parcial inversa.

### 2.2.8 Criterios Experimentales para Distinguir el Tipo de Control

Según se ha visto el criterio más simple es la influencia de la velocidad de agitación. Si la corriente aumenta, se trata de control mixto o control de difusión, y si no hay influencia, el control es por activación.

La forma de la curva de polarización permite también distinguir el tipo de control por medio de las representaciones gráficas linealizadas y de sus respectivas pendientes.

En el caso de procesos reversibles, la pendiente de la representación  $E$  en función de  $\log(i_d - i)/i$ , debe ser 0.059, 0.030 ó 0.020 V/década, según  $n=1,2$  ó  $3$ , respectivamente, pendientes con valores mayores indican probables procesos irreversibles.<sup>44</sup>

### 2.2.9 Transporte de Materia

En general, en sistemas electroquímicos, al llevarse a cabo las reacciones electroquímicas involucradas, se produce un transporte de masa iónico, que es el movimiento del material de un lugar a otro en la disolución. Este transporte de materia puede ocurrir por difusión, convección o migración. Los tres mecanismos pueden actuar simultáneamente, en paralelo, por lo que sus contribuciones son aditivas.

El transporte de materia es provocado ya sea por una diferencia de potencial eléctrico o químico en la solución, o por agitación de la misma. Cerca del electrodo, el transporte es por difusión y migración, en una capa muy cercana al electrodo, el transporte se lleva a cabo sólo por difusión, por lo que es llamada capa de difusión. En el seno de la solución, los gradientes son muy pequeños, por lo que el transporte se efectúa por convección y migración.

*Difusión:* Es el movimiento de las especies debido a la diferencia de concentración en la solución y ocurre siempre que existe un cambio químico en la interfase electrodo-solución. A la zona en la cual ocurre este fenómeno se conoce como capa o película de difusión, y en ella las concentraciones de las especies reactivas y de los productos formados están en función de la distancia a la superficie del electrodo. En general se considera que en las cercanías de un electrodo, a través del cual fluye una corriente eléctrica, existe una capa de difusión en el cual la concentración de las especies reactivas es diferente a la que se tiene en el seno de la solución.

*Convección:* Es el movimiento de las especies iónicas debido a fuerzas mecánicas, la convección puede ser natural, si es provocada por diferencias de densidad en la solución, o forzada si hay agitación. Al haber agitación se llega a un estado estacionario, por lo que la capa o película de difusión deja de crecer y permanece con un espesor que depende de las condiciones hidrodinámicas.

*Migración:* Es el movimiento de las especies cargadas debido a un gradiente de potencial en la celda, es el mecanismo por el cual ocurre la conducción de cargas en el electrolito. Este movimiento de iones es dirigido hacia los electrodos, donde hay un transporte de cationes al cátodo y de aniones al ánodo, lo cual se presenta tanto dentro como fuera de la capa de difusión.

### 2.3 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)

Hay muchas maneras de incrementar la velocidad de transporte de masa por agitación. Por regla general, el movimiento del electrodo en la solución es más eficiente que el movimiento

de la solución mediante burbujeo de un gas, o que usar agitación magnética. Uno de los mejores métodos de obtener un transporte de masa eficiente y de una forma altamente reproducible es mediante el uso del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR). Consiste de una barra de metal cilíndrica embebida en una boquilla cilíndrica de plástico. El electrodo es cortado, pulido y llevado al nivel de la boquilla, de tal manera que sólo el extremo inferior del cilindro de metal sea expuesto a la solución.

EL EDR es un dispositivo sumamente útil en electroquímica toda vez que permite controlar las condiciones convectivas en el estudio de reacciones de electrodo. Consta de una zona activa y una zona inerte, cuyo propósito es mantener la distribución de concentraciones constantes en el sentido radial, en la figura 2.3 se muestra un esquema del EDR. Tal electrodo debe estar perfectamente centrado, pulido y funcionar libre de vibraciones a fin de asegurar un flujo laminar para que sean válidas las ecuaciones hidrodinámicas. En estas condiciones, al rotar, se establece un flujo en sentido perpendicular al electrodo, cuyas líneas se muestran en la figura. Las condiciones de flujo determinan la formación de una película de difusión uniformemente accesible (espesor constante), y su valor depende de la velocidad de rotación, de la viscosidad cinemática del fluido y del coeficiente de difusión de la especie que reacciona.

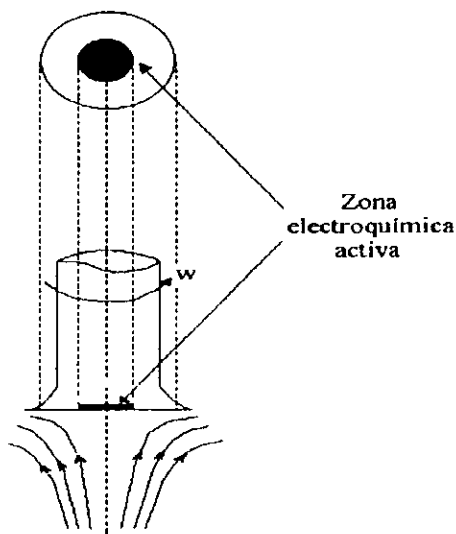


Figura 2.3 Representación esquemática de un Electrodo de Disco Rotatorio



La técnica consiste en observar el comportamiento corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. A nivel experimental se utilizan velocidades de rotación que van de 100 a 2000 rpm. La velocidad de la difusión convectiva al disco, depende de la velocidad de rotación del disco y el espesor de la película de difusión decrece con el aumento de la velocidad de rotación. La expresión matemática que describe este comportamiento es:

$$\delta = \frac{1.61\nu^{1/6}D^{1/3}}{\omega^{1/2}} \quad (2.41)$$

siendo  $\delta$ , el espesor de la película de difusión;  $\nu$  la viscosidad cinemática [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $D$  el coeficiente de difusión [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] y  $\omega$  la velocidad angular de rotación [ $\text{s}^{-1}$ ].

La respuesta corriente-potencial obtenida con estos experimentos, presenta regularmente un incremento en la corriente de reducción con el aumento de la velocidad de rotación del electrodo. A potenciales en los cuales la concentración de las especies electroactivas es cero debido a hay una rápida transferencia de carga, la densidad de corriente tiende a un valor límite y su dependencia con la velocidad de rotación está dada por:

$$I = 0.62nFD^{2/3}C\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (2.42)$$

Esta ecuación es conocida como ecuación de Levich, la cual muestra el comportamiento lineal de la densidad de corriente con  $\omega^{1/2}$ . De datos experimentales, un gráfico  $I$  vs  $\omega^{1/2}$  con un comportamiento lineal pasando por el origen, es una aseveración de que la corriente está controlada por transporte de masa. De la pendiente se puede determinar el coeficiente de difusión de la especie que reacciona.

Ya que la reacción de reducción de oxígeno es una reacción de primer orden, la corriente límite se expresa como:  $I_L = B\omega^{1/2}$  donde

$$B = 0.62nFD^{2/3}C\nu^{-1/6} \quad (2.43)$$

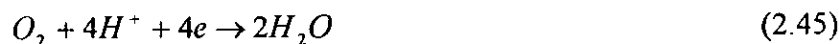
siendo B la pendiente de Levich, n el número de electrones transferidos, y C la concentración de gas disuelto. Los parámetros cinéticos se determinan a partir de las corrientes cinéticas, sustrayendo de la corriente total la aportación debida al transporte de masa. La zona de corriente desde el potencial de equilibrio hasta antes de llegar a los valores límites se considera están bajo un control mixto, es decir, que existen aportaciones cinéticas y de transporte de masa.

## 2.4 Mecanismo de Reducción de Oxígeno

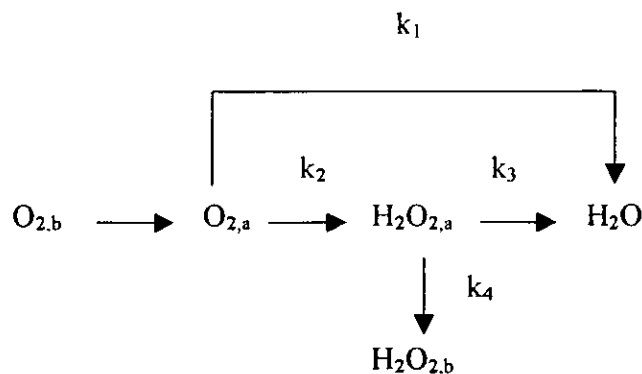
Es importante conocer la reacción del electrodo de oxígeno en las celdas de combustible que emplean cátodos de oxígeno así como en otras aplicaciones. El electrodo de oxígeno funciona tanto en medio ácido como alcalino, aunque la velocidad de reacción depende en alto grado del pH de la solución. La reacción global del electrodo de oxígeno en medio alcalino es:



y en medio ácido:



Para esta reacción existen varios mecanismos propuestos de la reducción de oxígeno. El esquema general de las reacciones que toman lugar durante la reducción de oxígeno pueden convenientemente ser representadas mediante el sencillo modelo propuesto por Damjanovic, Genshaw y Bockris,<sup>30,35,45,46</sup> para celdas de electrolito ácido, en el que la reacción se lleva a cabo como se muestra:



En donde los subíndices a significa adsorbido y b en el seno del electrolito.

En este mecanismo se proponen dos caminos opcionales para la reducción de oxígeno, donde el primer mecanismo es la reducción directa de oxígeno a agua, mediante la transferencia de 4 electrones, determinado por la constante  $k_1$  donde ocurre el siguiente proceso



Los potenciales están referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

El segundo mecanismo consta de dos pasos: el primero con una transferencia de dos electrones para obtener peróxido de hidrogeno, determinado por la constante de velocidad  $k_2$



y el segundo paso, la posterior reducción del peróxido de hidrógeno a agua vía dos electrones en un proceso fijado por  $k_3$



Para que la reacción se de por la vía de 4 electrones es necesario un catalizador, y el mejor es el Pt con una corriente de intercambio  $i_0$  de  $3 \times 10^{-6} \text{ Acm}^{-2}$ ,<sup>47</sup> pero que comparada con la

corriente de intercambio para la oxidación de hidrógeno ( $\sim 10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ ) es mucho menor, 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 la misma función.

## 2.5 Técnicas de Caracterización

Las características de un electrocatalizador pueden determinarse recurriendo a medidas electroquímicas estacionarias y a técnicas no estacionarias, ya sea de potencial controlado o a corriente controlada. Entre las técnicas no estacionarias se emplea con frecuencia el barrido lineal de potencial, el cual ofrece la posibilidad de trabajar a potencial controlado y, en un solo experimento, recorrer una región amplia de potencial.

En electrocatálisis son importantes aquellas reacciones en las cuales el proceso de adsorción está asociado con una transferencia de carga. La respuesta de estas reacciones se observa, por ejemplo, en los diagramas I-E obtenidos con un barrido triangular de potencial, con el que resulta un espectro electroquímico que revela los distintos procesos que tienen lugar en el electrodo.

### 2.5.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica potencioestática (consistente en fijar el potencial del electrodo y registrar la intensidad de corriente correspondiente en estado estacionario), en el sentido de que el potencial es un parámetro externamente controlado. El potencial es cambiado a una velocidad constante

$$V = \frac{dE}{dt} \quad (2.49)$$

y la corriente resultante se sigue como función del tiempo.

La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial. Estas curvas aportan una primera información acerca del proceso del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en las que se desarrolla. Cuando el potencial es barrido hacia delante y hacia atrás entre dos valores fijos, la técnica es referida como voltamperometría cíclica y tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios.

El barrido de potencial lineal y la voltamperometría cíclica son lo mejor para estudios cualitativos de reacciones que ocurren en un cierto rango de potencial. Su campo de aplicación es amplio e incluye el estudio en procesos redox sencillos en química inorgánica u orgánica o en otros procesos<sup>48</sup>.

El interés es observar las reacciones y resultados que se obtengan en el electrodo fabricado. Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que está siendo analizado. Usualmente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que lleguen a la superficie del electrodo de trabajo y provoquen reacciones en ella.

Al aplicar un potencial, se provoca un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La corriente que circula a través del electrodo de referencia es despreciable, su potencial permanece constante e igual a su valor en el equilibrio; entonces se puede medir el potencial en el electrodo de interés, tomando como referencia el potencial conocido del electrodo de referencia.

### **2.5.2 Cronoamperometría**

En los métodos voltamperométricos se hace un barrido entre dos potenciales seleccionados y se obtiene el registro de la respuesta de corriente. En contraste, en los métodos de salto de potencial, el potencial del electrodo de trabajo es cambiado instantáneamente entre los

potenciales  $E_1$  y  $E_2$  y una curva ya sea corriente-tiempo (cronoamperometría) o carga-tiempo (cronocoulometría) es registrada. La cronoamperometría no tiene sólo una utilidad analítica, sino también se usa para la evaluación de los coeficientes de difusión, velocidades de procesos de electrodo, parámetros de adsorción y velocidades de reacciones químicas acopladas. Las mediciones deben ser hechas sobre períodos de tiempo tan largos como sea posible para asegurar resultados confiables. Durante los primeros 100-300  $\mu\text{s}$  la mayor parte de la corriente es debida a la carga de la doble capa. A tiempos más largos la convección natural provoca disturbios en la respuesta de corriente. Por lo tanto, las respuestas sobre el rango de 1 ms a 10 s son comúnmente registradas.

Los potenciales  $E_1$  y  $E_2$  deben ser escogidos de tal manera que en  $E_1$  no ocurra ningún proceso del electrodo y en  $E_2$  la reacción de electrodo de una especie electroactiva tome lugar. Si la velocidad del proceso de electrodo está controlada solamente por difusión, la ecuación de Cottrell puede ser aplicada (ecuación 2.50). Por lo tanto, la corriente observada debe ser una función lineal de  $t^{-1/2}$  con el intercepto en el origen (lo que es una prueba del control por difusión). El coeficiente de difusión de las especies electroactivas es directamente proporcional a la pendiente de la curva.

$$i = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.50)$$

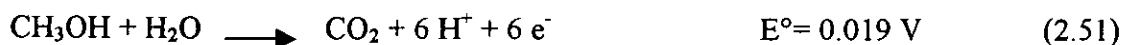
## 2.6 Celdas de Combustible de Metanol Directo (DMFC)

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten, con alta eficiencia, la energía química de la reacción de oxidación del combustible directamente en energía eléctrica. Una celda de combustible de metanol Directo (DMFC) es un dispositivo en el cual el metanol es alimentado directamente hacia la celda sin ninguna modificación química previa, dentro de la celda es oxidado en el ánodo y el oxígeno es reducido a agua en el cátodo.

La posibilidad de construir unidades de DMFC portátiles o móviles hace este sistema atractivo. Sin embargo, hasta ahora el desarrollo de celdas de combustible de interés técnico ha sido limitado por el envenenamiento del catalizador en el ánodo y por el desempeño del catalizador del cátodo.

Una celda de combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEM) puede ser usada como una celda de combustible de Metanol Directo. Esta celda consiste de dos compartimentos, un compartimiento anódico, donde entra el metanol y otro compartimiento catódico que es para el oxígeno, ambos separados por una membrana de intercambio protónico, un esquema del funcionamiento de estas celdas se muestra en la figura 2.4.

La oxidación electroquímica directa del metanol ocurre en el ánodo, de acuerdo a la siguiente reacción de media celda:



El bióxido de carbono, producto de la reacción evoluciona en el compartimiento anódico, el cual debe ser separado del flujo de metanol. Los protones que son simultáneamente producidos, migran a través del electrolito ácido (membrana de intercambio protónico) y alcanza el compartimiento catódico, donde la electrorreducción de oxígeno se lleva a cabo:



La reacción global es:



Con  $E^\circ = 1.21 \text{ V}$ ,  $\Delta G^\circ = -702 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta H^\circ = -726 \text{ kJ/mol}$

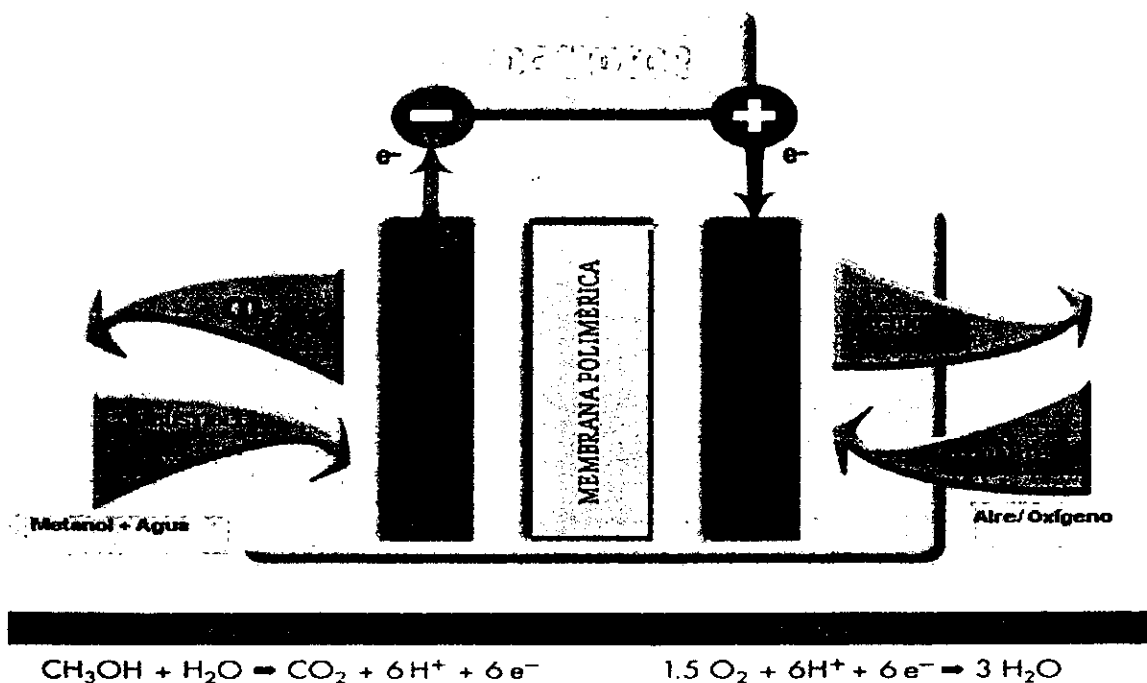


Figura 2.4 Esquema de Funcionamiento de una Celda de Combustible de Metanol Directo

Los sistemas de celdas de combustible dado que no cumplen el ciclo de Carnot pueden producir electricidad con una alta eficiencia de energía, la cual disminuye si las reacciones involucran varios mecanismos intermedios. Así, es muy importante el desarrollo de nuevos materiales como electrodos en una celda de combustible de metanol directo.

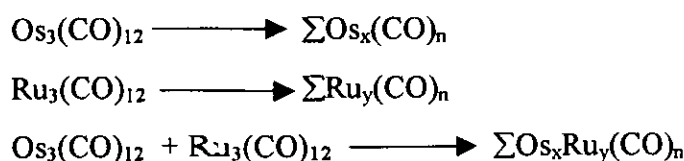


## CAPÍTULO 3

## EXPERIMENTAL

## 3.1 Síntesis de los Materiales

La síntesis química de los catalizadores se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito previamente para compuestos de carbonilos de metales de transición.<sup>25,28,30,34,49</sup> Estos materiales fueron sintetizados de acuerdo a las reacciones siguientes:



Donde  $\Sigma$  indica que se trata de una mezcla de compuestos.

Utilizando las cantidades adecuadas de cada reactivo de la siguiente forma:

128.8 mg equivalentes a 0.142 mmol de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$

90.8 mg equivalentes a 0.142 mmol de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

Estas cantidades fueron establecidas así para garantizar la mejor solubilidad en el disolvente.

Los catalizadores fueron sintetizados mediante una reacción de condensación (una reacción de condensación es la formación de cúmulos carbonílicos de alta nuclearidad a partir de cúmulos carbonílicos de baja nuclearidad) utilizando 100 ml de 1,2-diclorobenceno ( $\text{bp} \approx 180^\circ\text{C}$ ) como disolvente, el cual fue previamente desaireado durante media hora haciendo pasar un flujo de gas (argón o nitrógeno) a través del disolvente. La síntesis se llevó a cabo en un matraz de bola. Donde el carbonilo de metal de transición fue disuelto en el disolvente, el esquema del sistema se muestra en la figura 3.1. Antes de comenzar la

reacción se colocaron dentro del matraz pequeñas barras cilíndricas de grafito ( $0.5 \text{ cm}^2$  de diámetro) recubiertas con cinta de teflón y dejando solo una cara expuesta a la solución para obtener un depósito de película delgada de catalizador sobre estas. La reacción química se realizó bajo condiciones de reflujo y atmósfera inerte durante 20 h, con agitación constante, después de lo cual el producto de reacción fue separado por centrifugación y lavado con dietil éter en ultrasonido durante 5 minutos repitiendo esta operación varias veces para eliminar los residuos de solvente y posteriormente secado a temperatura ambiente, en el caso de las barras también fueron enjuagadas con dietil éter y secadas bajo condiciones ambientales.

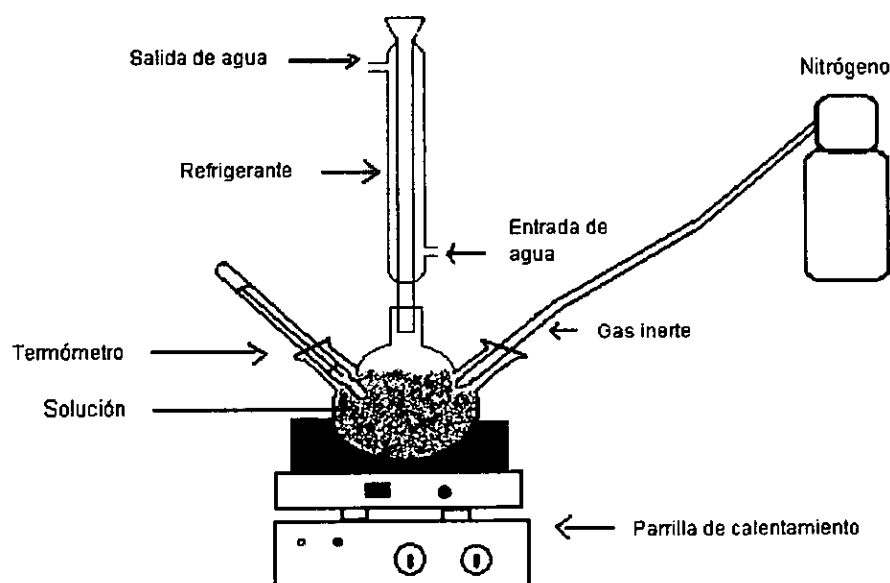


Figura 3.1 Montaje experimental para la Síntesis Química de los materiales

### 3.2 Caracterización Electroquímica

Para determinar si los materiales sintetizados reúnen las características electroquímicas adecuadas para su empleo como electrorreductores de oxígeno en Celdas de Combustible de Metanol Directo, éstos se someten a un análisis mediante la técnica electroquímica del Electrodo Disco Rotatorio (EDR) y se utilizan métodos voltamperométricos como son:

voltamperometría cíclica (activación de la superficie y eliminación de impurezas) y voltamperometría de barrido lineal (respuesta corriente-potencial para determinar su actividad electrocatalítica), también se utilizó la técnica de cronoamperometría (respuesta corriente-potencial) para determinar parámetros difusionales.

### 3.2.1 Preparación del Electrodo (EDR)

Los electrodos de disco rotatorio se construyeron utilizando barras de grafito cilíndricas, las cuales contenían el material que fue depositado durante la síntesis. Estas barras se introdujeron dentro de un portaelectrodo de teflón con un hueco del mismo diámetro que las barras y se fijaron con resina epóxica, tal como se muestra en la figura 3.2. El área de sección transversal del disco electrodo fue de  $0.19 \text{ cm}^2$ .

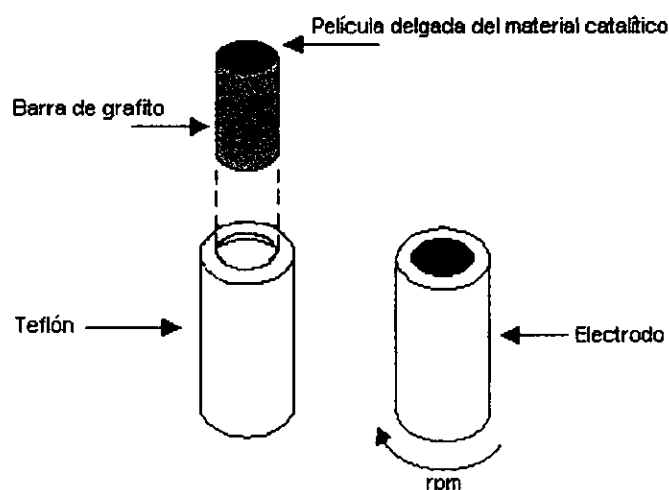


Figura 3.2 Electrodo de Disco Rotatorio utilizado para la caracterización electroquímica

### 3.2.2 Montaje del sistema experimental del EDR y Pruebas de la Reacción de Reducción de Oxígeno

Los compuestos  $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ ,  $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  y  $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  fueron electroquímicamente analizados mediante la técnica del Electrodo Disco Rotatorio para determinar su capacidad electroreductora en ácido sulfúrico  $0.5 \text{ M}$  y con diferentes concentraciones de metanol.

La técnica del electrodo disco rotatorio (EDR) fue usada para realizar el estudio electrocinético de los catalizadores preparados. Para realizar las pruebas se emplea una celda electroquímica que está integrada por tres electrodos y doble compartimiento, controlada por un baño térmico de agua, el esquema se muestra en la figura 3.3. Se utilizó un Electrodo de Sulfato de Mercurio (ESM) como referencia ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 molar), el cual tiene un potencial de 0.68 V con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), ( $\text{ESM} = 0.68 \text{ V/NHE}$ ). Como contraelectrodo o electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito de aproximadamente 5 cm de longitud con un diámetro de 0.5 cm y como electrodo de trabajo se utilizó el EDR preparado con los materiales en estudio. Dentro de la celda los electrodos se encuentran sumergidos en un electrolito de ácido sulfúrico 0.5 M más diferentes concentraciones de metanol. Para los experimentos se conectaron cada uno de los electrodos de la celda electroquímica a un Potenciostato/ Galvanostato (PGZ 301 marca Radiometer/Copenhagen) en conexión a su vez con una PC para la adquisición de datos, utilizando el software Voltmaster 4.1 suministrado por el proveedor. El electrodo de trabajo fue también conectado a una unidad de control de velocidad angular (CTV101 Radiometer/Copenhagen) para trabajar a diferentes velocidades de rotación.

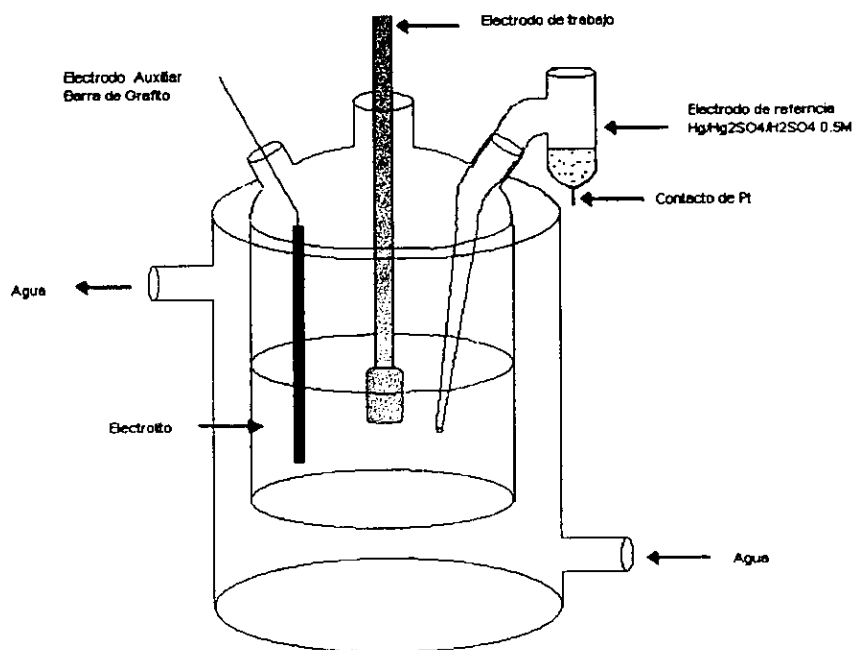


Figura 3.3 Esquema general de la celda electroquímica a tres electrodos

El esquema del estudio voltamperométrico con la técnica del electrodo disco rotatorio se muestra en la figura 3.4.

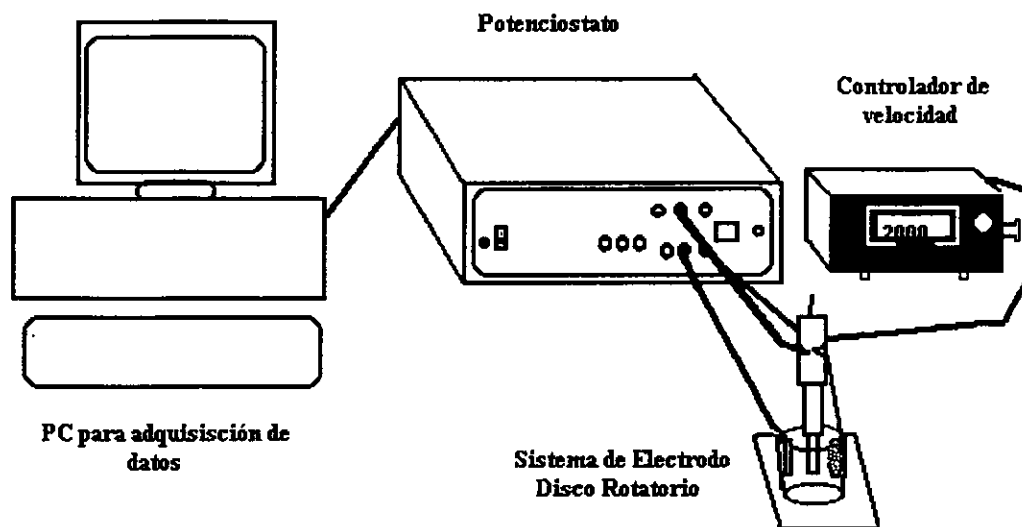


Figura 3.4 Montaje experimental para el estudio de Voltamperometría con el sistema EDR.

### 3.2.3 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica (VC), es una técnica electroquímica moderna de amplia aplicación para análisis cinéticos y de mecanismos de reacción que ocurren en una interfase electrificada. En estudios electroquímicos, generalmente la primera técnica que se aplica es la VC, ya sea para determinar el intervalo de electroactividad del disolvente o los potenciales de oxidación-reducción de las especies que reaccionan. La VC es una técnica potencioestática donde se determina la corriente de la celda en función del potencial aplicado entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. La respuesta corriente-potencial es el equivalente electroquímico a un espectro que se obtiene en espectroscopia.

Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron para cada material, los electrolitos usados en este estudio fueron ácido sulfúrico (97.8% Baker) 0.5 M o ácido sulfúrico 0.5 M + metanol (1.0 M, 2.0 M) Aldrich 99.9% preparados con agua desionizada (18.2 M $\Omega$ -cm). Antes de las mediciones electroquímicas, el electrolito fue purgado con nitrógeno durante 30 minutos para desairear del sistema. Después se mantuvo sobre el electrolito una atmósfera inerte de nitrógeno. La voltamperometría cíclica se utilizó para la activación del electrodo, haciendo un barrido de potencial en una región comprendida entre 0 a 1.25 V/ENH, durante 30 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mV/s y a una temperatura de 25°C.

### 3.2.4 Voltamperometría de Barrido Lineal y Curvas de Polarización

Las curvas de polarización para la reacción de reducción de oxígeno fueron obtenidas por voltamperometría de barrido lineal. Después de activar la superficie del electrodo, la solución fue saturada con oxígeno durante media hora, al término del cual se midió el potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ), a partir de este potencial se realiza un barrido lineal de potencial en la dirección catódica hasta -600 mV/ENH a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 y 1600 revoluciones por minuto) del EDR. Estos experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 5 mV/s y a una temperatura de 25° C. Al término de cada barrido el electrolito fue saturado de nuevo con oxígeno hasta que el electrodo de trabajo alcanzó su valor de  $E_{CA}$  establecido inicialmente, para continuar con el siguiente barrido de potencial. Durante las mediciones el flujo de oxígeno se mantuvo sobre la superficie del electrolito.

### 3.2.5 Mediciones Cronoamperométricas

Estas mediciones se llevaron a cabo con cada electrodo para determinar el coeficiente de difusión y la solubilidad del oxígeno en ácido sulfúrico 0.5 M en ausencia y presencia de metanol, la solución fue primeramente purgada con nitrógeno durante 30 minutos y después de esto saturada con oxígeno por otros 30 minutos. El potencial fue variado desde un potencial donde no ocurre la reacción de reducción de oxígeno (generalmente se tomó el

valor de  $E_{CA}$ ,  $\sim 900$  mV/ENH) hasta un potencial donde la RRO esta controlada por difusión ( $\sim 200$  mV/ENH). El proceso fue repetido para cada una de las diferentes soluciones. Durante cada medición de salto de potencial el flujo de oxígeno se mantuvo sobre la superficie de la solución para mantener la saturación de oxígeno. Las pruebas se realizaron por triplicado para cada concentración usada en el experimento.

### 3.3 Evaluación en una Celda de Combustible

Los electrocatalizadores  $Os_x(CO)_n$  y  $Ru_y(CO)_n$  fueron evaluados como cátodos en una Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones, para lo cual se prepararon ensambles membrana-electrodos (MEA por sus siglas en inglés). Estos ensambles pueden verse con la estructura de una celda electroquímica: electrodo/electrolito/electrodo, empacada en la forma de un “sándwich”. Dentro del ensamble pueden incluirse los difusores de gas que están en contacto inmediato con cada uno de los electrodos y son hechos de papel o tela de carbón poroso hidrofibizado -sirven para facilitar el acceso directo y uniforme de los gases reactantes, hidrógeno y oxígeno, hacia los sitios de reacción-. La MEA constituye el corazón de la celda de combustible, ya que es aquí donde ocurren las reacciones electroquímicas que dan lugar a la transformación de la energía química del combustible directamente en energía eléctrica.

En la preparación de los ensambles, se utilizó como electrolito una membrana polimérica de nafión 117 (DuPont) y  $0.4$  mg/cm<sup>2</sup> de Pt al 10% en vulcan como material catalítico para el ánodo y  $1$  mg/cm<sup>2</sup> de los catalizadores  $Os_x(CO)_n$  y  $Ru_y(CO)_n$  al 50% en vulcan para el cátodo. El material catalítico fue mezclado en proporciones adecuadas con nafión líquido e isopropanol para formar una tinta y depositado por el método de brushing directamente sobre la membrana, la cual fue activada previamente mediante tratamiento químico por un procedimiento descrito por S. J. Lee et al<sup>50</sup>. Como material difusor se empleó una combinación de tela y papel carbón los cuales fueron previamente tratados utilizando el método desarrollado por V.A. Paganin et. Al<sup>51</sup>. Los ensambles se realizaron por el método de “Hot-press” (prensado en caliente), a una temperatura de  $150^{\circ}C$ ,  $100$  kgf/cm<sup>2</sup> de presión y 5 minutos de duración del prensado.

En la evaluación del desempeño de los catalizadores  $Os_x(CO)_n$  y  $Ru_y(CO)_n$  como electrorreductores de oxígeno, se utilizó una estación de pruebas de Celdas de Combustible (FCT-2000 CCU Scribner Associates, Inc.). Los ensambles fueron colocados en una Celda de Combustible tipo PEM con un área activa de  $5\text{ cm}^2$ . Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente ( $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ ), el flujo de oxígeno para el cátodo y de hidrógeno para el ánodo fue de 100 y 80 cc/min respectivamente.

### 3.3 Caracterización Física

Los catalizadores sintetizados  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$  se analizaron mediante la técnica de rayos-X.

#### 3.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku cat. No. 2035G402 con tubo de Cu y radiación  $K\alpha$ . Las muestras en polvo se depositaron en un portamuestras y se colocaron en el difractómetro para su análisis. Los difractogramas obtenidos se interpretaron en comparación con los de la base de datos del equipo.



## CAPÍTULO 4

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 4.1 Caracterización Electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron a los catalizadores  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$ , para lo cual se utilizó la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio y se aplicaron los métodos de voltamperometría cíclica y de barrido lineal. Los estudios se desarrollaron a temperatura controlada (25°C) y presión ambiente.

## 4.1.1 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica para los diferentes catalizadores fue realizada en ausencia y presencia de diferentes concentraciones de  $CH_3OH$  en una atmósfera inerte de nitrógeno a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se realizó una prueba con Pt-Ru comercial (20:10 % en peso) en calidad de testigo para comparar el desempeño con los compuestos sintetizados.

La figura 4.1a presenta el voltamperograma cíclico del electrodo Pt-Ru en ausencia y en presencia de  $CH_3OH$  0.5 M en  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de  $N_2$ . Esta gráfica muestra la influencia del metanol sobre el espectro electroquímico, y se observa que el potencial donde comienza la oxidación del metanol ( $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$ ) es en aproximadamente 0.6 V/ENH, mientras que los catalizadores  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$  no muestran la oxidación de metanol durante el barrido anódico (figura 4.1b,c,d). Dos características principales determinan la forma de los voltamperogramas cíclicos de  $Os_x(CO)_n$  (figura.4.1b), el pico anódico a 0.81V/ENH y el pico catódico a 0.4 V/ENH. Estos picos están asociados con cambios en los estados de oxidación de estos compuestos (p.e.  $Os(0) \rightarrow Os(1)$ ).<sup>52</sup> La voltamperometría cíclica para el  $Ru_y(CO)_n$  (figura 4.1c) en presencia y ausencia de metanol

fue realizada en un rango de potencial de 0.0 a 1.0 V/ENH como se muestra en la figura. En este espectro electroquímico se puede observar una pseudocapacitancia en el rango de potencial de 0.4 a 1.0 V/ENH, en el rango de 0.1 a 0.4 V/ENH se puede observar un par redox, este par es asignado al cambio en el estado de oxidación del rutenio. El espectro para el  $Os_xRu_y(CO)_n$  se obtuvo bajo las mismas condiciones y se presenta en la figura 4.1d a diferentes concentraciones de metanol como se indica. Para los catalizadores sintetizados ( $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$ ) a potenciales más catódicos (menores de 0.2 V/ENH) no existen señales características de adsorción/desorción de hidrógeno, indicando que no existe adsorción de hidrógeno o que esta es muy pequeña.

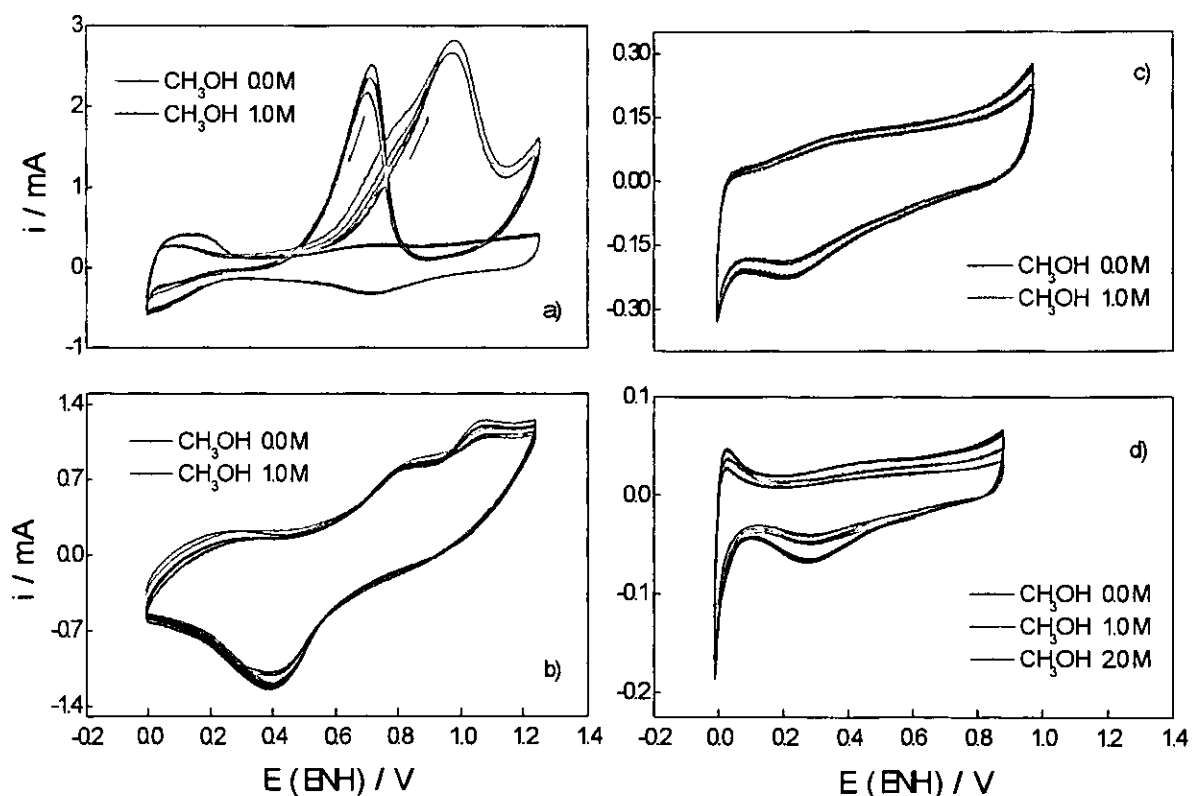


Figura 4.1 Voltamperogramas cíclicos para los catalizadores a) Pt-Ru (20:10 % atómico) en ausencia y presencia de Metanol 0.5 M, b)  $Os_x(CO)_n$  en ausencia y presencia de Metanol 0.5 M, c)  $Ru_y(CO)_n$  sin y con metanol 1 M d)  $Os_xRu_y(CO)_n$  con diferentes concentraciones de metanol presente en el electrolito, el cual en todos los casos fue  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de  $N_2$ , la velocidad de barrido es de  $20\text{ mVs}^{-1}$ .

La forma de los espectros no cambia significativamente con el tiempo de ciclado (~45 min), esto significa que los materiales son estables en estas condiciones, aun más, la forma de los espectros permanece inalterable en presencia de metanol, es decir no aparecen nuevos picos asociados a la reacción de oxidación de metanol, que deberían aparecer en aproximadamente 0.8 V/ENH durante la voltamperometría cíclica.<sup>2</sup> Estos últimos resultados muestran que los catalizadores son insensibles a la reacción de oxidación del CH<sub>3</sub>OH en medio ácido. La forma de los espectros para las concentraciones de metanol que no se presentan son muy similares.

#### 4.1.2 Reacción de Electrorreducción de Oxígeno (Curvas de polarización del EDR)

Después de obtener las curvas de voltamperometría cíclica y de haber oxigenado el electrolito se procedió a medir el potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ). Estos potenciales son una medida relativa del proceso de adsorción del oxígeno sobre la superficie del catalizador, cuanto más próximo esté el  $E_{CA}$  del valor de 1.23 V/ENH [potencial estándar ( $E^{\circ}$ ) de la reacción de reducción de oxígeno a agua  $4H^{+} + O_2 + 4e \rightarrow 2H_2O$ ] es más probable que el catalizador tenga propiedades electroreductoras aceptables. En la tabla 4.1 se presentan los potenciales  $E_{CA}$  para los diferentes catalizadores y concentraciones de metanol.

Concentración de metanol (M)	$E_{CA}$ en O <sub>2</sub> (V/ENH)			
	Pt-Ru	Os <sub>x</sub> (CO) <sub>n</sub>	Ru <sub>y</sub> (CO) <sub>n</sub>	Os <sub>x</sub> Ru <sub>y</sub> (CO) <sub>n</sub>
0.0	0.950	0.820	0.800	0.840
1.0	0.730	0.800	0.790	0.830
2.0	0.700	0.800	0.790	0.815

Tabla 4.1 Valores del potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ ) en ausencia y presencia de CH<sub>3</sub>OH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturado de oxígeno.

Las curvas de polarización o curvas corriente-potencial (I-E) para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) fueron obtenidas por voltamperometría de barrido lineal en un intervalo de potencial que va del  $E_{CA}$  a  $-0.0$  V/ENH, a una velocidad de barrido de  $5$  mV/s y a velocidades de rotación en un rango de  $100$  a  $1600$  rpm y temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . El potencial límite de  $-0.0$  V/ENH se escoge debido a que para potenciales más catódicos que este valor, empieza el proceso de evolución de hidrógeno sobre la superficie del catalizador.

La figura 4.2 muestra las curvas obtenidas para la RRO a diferentes concentraciones de metanol para los diferentes catalizadores. La figura 4.2a presenta las curvas de polarización para el electrodo Pt-Ru a  $600$  rpm y a diferentes concentraciones de metanol, se observa la influencia del metanol sobre la reacción de reducción de oxígeno, esta influencia está marcada por un desplazamiento del potencial de inicio de la RRO hacia potenciales más catódicos y una deformación de las curvas I-E para  $0.5$  y  $1.0$  M las cuales presentan una corriente máxima en aproximadamente  $480$  mV/ENH sin mostrar meseta difusional. Caso contrario para la concentración  $2.0$  M de  $\text{CH}_3\text{OH}$  la cual muestra el desplazamiento catódico más grande de inicio de la RRO, pero sin embargo presenta mesetas difusionales más marcadas y menor corriente.

Para los catalizadores sintetizados las curvas tienen forma similar entre sí para cada material en presencia y ausencia de metanol, pero es notable la disminución en la corriente con el incremento de la concentración de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , excepto para el  $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  en donde las corrientes son de la misma magnitud independientemente de la concentración de metanol.

La disminución en la corriente puede ser atribuida a una probable reacción química colateral entre el metanol y el ácido sulfúrico provocando un bloqueo parcial de los sitios activos del catalizador<sup>53</sup> y a la reacción de metanol con los núcleos metálicos del catalizador formando un puente alcoxido por transferencia de hidrógeno del grupo hidroxilo al núcleo metálico, o bien a la interacción del oxígeno con este mismo<sup>54</sup>. También se observa un ligero desplazamiento en el potencial donde empieza la RRO [potencial a circuito abierto ( $E_{CA}$ )] especialmente para el  $\text{Os}_x(\text{CO})_n$  el cual se desplaza hacia la dirección catódica con el incremento de la concentración de metanol en el electrolito lo que puede observarse en la figura 4.2b. Este

desplazamiento catódico es solamente de 0.02 V/ENH en todo el rango de concentraciones en consideración. Esto contrasta con el notable desplazamiento catódico observado (0.15 V/ENH) en el caso del Pt-Ru con metanol en la solución.

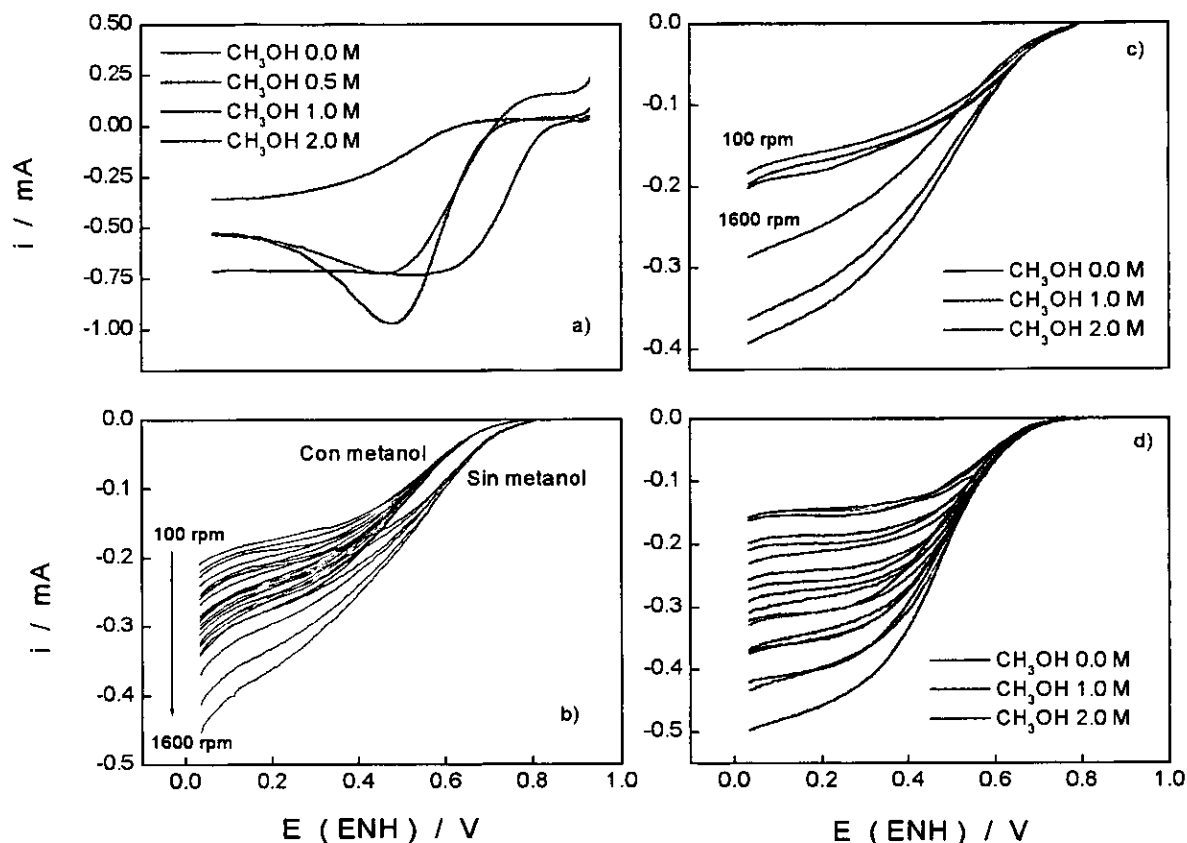


Figura 4.2 Curvas de polarización de la reducción  $O_2$  sobre un electrodo de disco rotatorio con a) Pt-Ru a 600 rpm y diferentes concentraciones de metanol, b)  $Os_x(CO)_n$ , c)  $Ru_y(CO)_n$  y d)  $Os_xRu_y(CO)_n$  con diferentes velocidades de rotación y concentraciones de metanol como se indica en la grafica. Velocidad de rotación  $5 \text{ mVs}^{-1}$ .

Es importante destacar que las curvas de polarización no muestran una meseta difusional y a altas velocidades de rotación las curvas de polarización aparecen mas inclinadas, este fenómeno esta asociado con un proceso electródico irreversible que se presenta cuando el catalizador esta impregnado sobre el electrodo como es nuestro caso.<sup>55</sup>

Estas curvas muestran tres regiones distintas; 1) Una región cinética donde la corriente  $i_k$  es independiente de la velocidad de rotación  $\omega$ , 2) una región de control mixto donde el proceso electroquímico esta determinado por procesos tanto cinéticos como difusionales y 3) una región de transferencia de masa donde la corriente de difusión  $i_d$  esta en función de la velocidad de rotación.

Para determinar la actividad catalítica del material, se utiliza el análisis de las corrientes catalíticas como una función de la velocidad de rotación basado en la relación de Koutecky-Levich, ecuación 4.1.

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d \quad (4.1)$$

Donde  $i$ ,  $i_k$  e  $i_d$  son las corrientes experimental, cinética y difusional respectivamente, la técnica del electrodo disco rotatorio (EDR) y el análisis de Koutecky –Levich pueden ser usados para determinar las corrientes difusionales y cinéticas. La ecuación 1 puede ser reescrita para el caso específico de un EDR en flujo laminar como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFkCo_2} + \frac{1.61\nu^{1/6}}{nFD_o_2^{2/3}Co_2\omega^{1/2}} \quad (4.1a)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $n$  es el número de electrones intercambiados por mol de  $O_2$ ,  $F$  es la constante de Faraday (96,487 C/mol<sup>2</sup>),  $Co_2$  es la concentración de  $O_2$  en el electrolito en mol/cm<sup>3</sup>,  $Do_2$  es el coeficiente de difusión en cm<sup>2</sup>/s,  $\nu$  es la viscosidad cinemática en cm<sup>2</sup>/s y  $\omega$  es la velocidad de rotación del EDR en s<sup>-1</sup>. El segundo miembro del lado derecho de la ecuación 4.1a se simplifica a:

$$1/i = 1/i_k + 1/(B\omega^{1/2}) \quad (4.1b)$$

En la cual  $\omega^{1/2}B$  es igual a la corriente difusional límite  $i_d$  y  $B$  es una constante dada por la ecuación de levich.

$$B = 0.62nFAC_o_2(D_o_2)^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (4.2)$$

Así, las corrientes cinética y difusional pueden ser determinadas a partir de una gráfica de  $1/i$  vs  $1/\omega^{1/2}$  (gráfica de Koutecky – Levich). Una gráfica de este tipo a diferentes potenciales produce líneas rectas paralelas que tienen una pendiente igual a  $1/B$ . El intercepto de la ordenada es el recíproco de la corriente cinética. La figura 4.3 muestra la gráfica de  $1/i$  vs  $1/\omega^{1/2}$  para la electroreducción de oxígeno sobre los catalizadores a diferentes concentraciones de metanol. Las curvas experimentales muestran una relación lineal entre  $1/i$  y  $1/\omega^{1/2}$  con interceptos diferentes de cero en el mismo rango de potencial, lo cual indica que la reacción de reducción de oxígeno no está completamente controlada por un proceso difusional<sup>56</sup>, esto ya había sido planteado en la descripción de las curvas corriente-potencial en las cuales se mostraba que conforme aumentaba la velocidad de rotación no se distinguía una meseta difusional.

Se estimaron los valores teóricos y experimentales de  $B$  para  $n=4e^-$  (reducción completa hacia agua) y  $n=2e^-$  (vía peróxido de hidrógeno) en presencia y ausencia de metanol. Para obtener el valor teórico de  $B$ , fue necesario evaluar los valores de  $C_{O_2}$  y  $D_{O_2}$  en las diferentes soluciones de  $CH_3OH/H_2SO_4$ . Estos valores son determinados mediante la técnica de cronoamperometría.

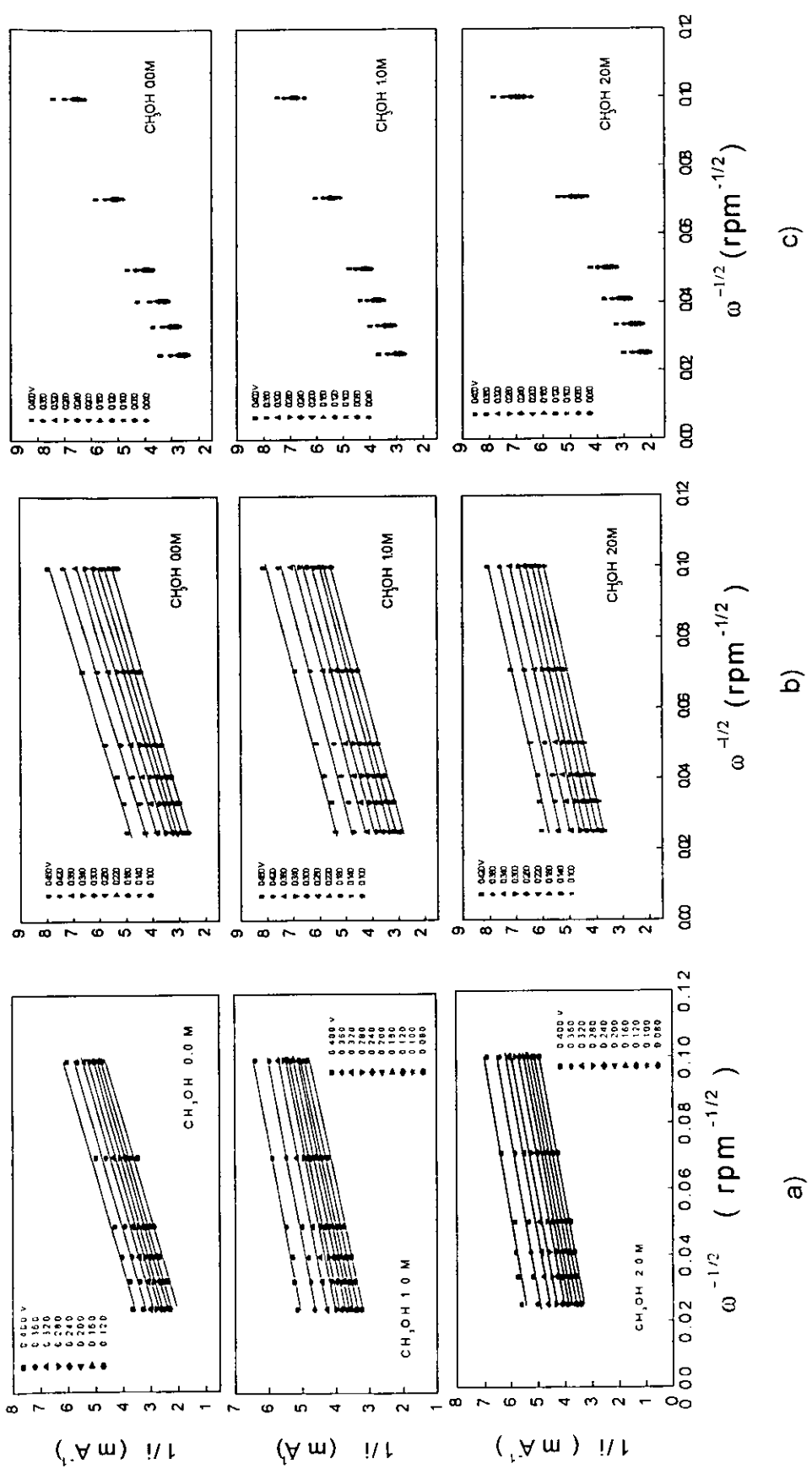


Figura 4.3. Gráficas de Koutecky-Levich para la electroreducción de oxígeno (a diferentes potenciales) sobre a)  $Os_x(Ru_y(CO)_n)_n$ , b)  $Ru_y(CO)_n$  y c)  $Os_xRu_y(CO)_n$  en una solución de  $H_2SO_4$  0.5 M saturada de  $O_2$  conteniendo metanol 0.0, 1.0 y 2.0 M a 25 °C.



### 4.1.3 Mediciones de Solubilidad y del Coeficiente de Difusión de Oxígeno

*Cronoamperometría.*- Las corrientes transientes (gráfica de  $i$  vs  $t$ ) para la electroreducción de oxígeno a diferentes concentraciones de metanol fueron obtenidas mediante mediciones cronoamperométricas (figura 4.4)<sup>57</sup>. Cada medición se llevó a cabo imponiendo un potencial ( $E_1$ ) donde la reacción de reducción de oxígeno no ocurre hasta un potencial  $E_2$  donde la reducción de  $O_2$  esta controlada por difusión.

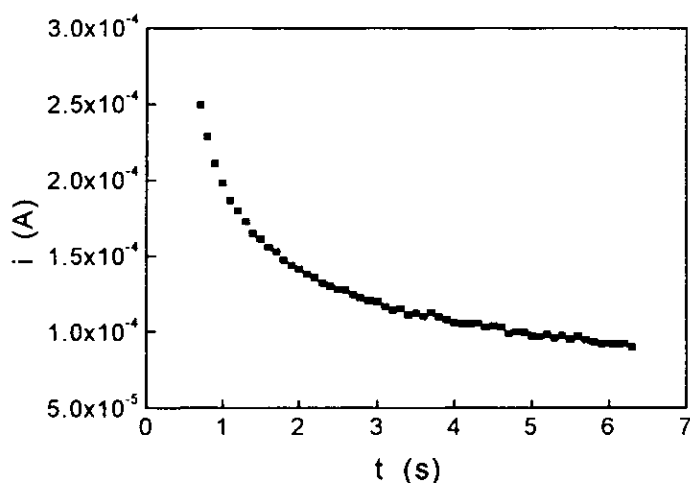


Figura 4.4 Corriente transiente para la reacción de reducción de oxígeno en una solución saturada de  $O_2$  en  $H_2SO_4$  0.5 M con  $CH_3OH$  1.0 M a  $25^\circ C$  sobre un microelectrodo de  $Ru_y(CO)_n$ .

En teoría, la corriente transiente de respuesta de un electrodo a un potencial impuesto esta dada por la ecuación.<sup>6,58</sup>

$$i(t) = nA_e F D_{O_2} C_{O_2} \left[ \frac{1}{(\pi D_{O_2} t)^{1/2}} + \frac{1}{r} \right] \quad (4.3)$$

donde  $A_e$  es el área superficial del electrodo,  $D_{O_2}$  es el coeficiente de difusión,  $C_{O_2}$  la solubilidad del  $O_2$  en el electrolito y  $r$  es el radio del electrodo. Winlove *et al*<sup>59</sup> demostró que

la ecuación 4.3 es válida cuando  $(4Do_2t/r^2)^{-1/2} > 0.5$  y que una gráfica de  $i$  vs  $t^{-1/2}$  debe ser lineal para  $t^{-1/2} > Do_2^{1/2}/r$ .

Puesto que la ecuación 4.3 es una ecuación lineal dada en la forma

$$i(t) = A_o + B_1 t^{-1/2} \quad (4.4)$$

donde  $A_o$  es la ordenada al origen y  $B_1$  la pendiente. En una gráfica  $i$  vs  $t^{-1/2}$  (figura 4.5) la pendiente y el intercepto son usados para determinar  $Do_2$  (coeficiente de difusión) y  $Co_2$  (solubilidad) utilizando las ecuaciones siguientes.<sup>6,60</sup>

$$Do_2 = r^2 A_o^2 / \pi B_1^2 \quad (4.5)$$

$$Co_2 = B_1^2 / nFA_o^2 r^3 \quad (4.6)$$

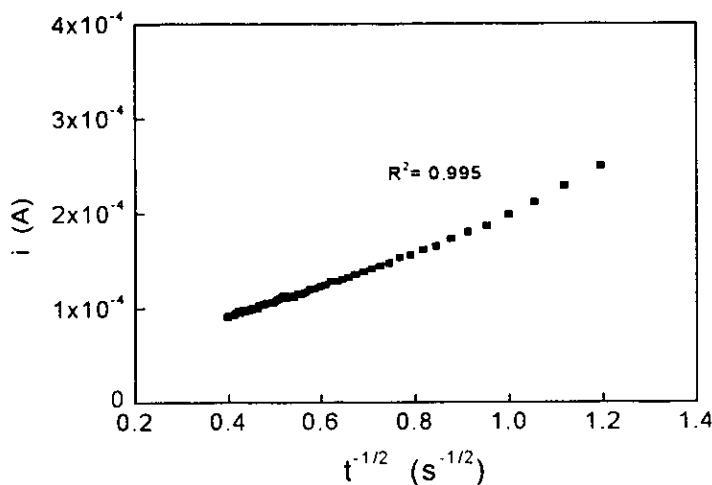


Figura 4.5 Corriente vs tiempo<sup>-1/2</sup> de las corrientes transientes para la reducción de oxígeno en la región de difusión en  $H_2SO_4$  0.5 M con metanol 1 M.

El coeficiente de difusión y la solubilidad de oxígeno en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M para  $n=4$  electrones, se encontraron de  $1.36 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $1.49 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$  respectivamente para el  $\text{Os}_x(\text{CO})_n$ . En el caso del  $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  los valores estimados para los parámetros de transporte en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M sin metanol fueron de  $2.078 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  para el coeficiente de difusión y  $5.93 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$  para la solubilidad y para el  $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$  los valores son de  $1.26 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  y  $9.07 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3$  para el  $\text{Do}_2$  y  $\text{Co}_2$  respectivamente. La tabla 4.1 muestra los valores de  $\text{Co}_2$  y  $\text{Do}_2$  reportados por diferentes autores, además de los determinados en este estudio.

Fuente	Coefficiente de Difusión $\text{Do}_2$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	Solubilidad $\text{Co}_2$ ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )
S. Gottesfeld et al <sup>61</sup>	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.13 \times 10^{-6}$
S. K. Zecevic et al <sup>62</sup>	$1.9 \times 10^{-5}$	-----
J.C.K. Ho, D.L. Piron <sup>63</sup>	-----	$1.2 \times 10^{-6}$
R. Jiang, F.C. Anson <sup>64</sup>	$1.7 \times 10^{-5}$	-----
R.N. Itoe, et al <sup>6</sup>	$1.04 \times 10^{-5}$	$1.22 \times 10^{-6}$
R.N. Itoe, et al <sup>6</sup>	$1.34 \times 10^{-5}$	$1.16 \times 10^{-6}$
K. Gubbins, R. Walker <sup>65</sup>	-----	$1.02 \times 10^{-6}$
W. F. Linke <sup>66</sup>	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-6}$
Presente trabajo Pt policristalino	$1.15 \times 10^{-5}$	$1.61 \times 10^{-6}$
Presente trabajo $\text{Os}_x(\text{CO})_n$	$1.36 \times 10^{-5}$	$1.49 \times 10^{-6}$
Presente trabajo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$	$2.078 \times 10^{-5}$	$5.93 \times 10^{-6}$
Presente trabajo $\text{Os}_x\text{Ru}_y(\text{CO})_n$	$1.26 \times 10^{-5}$	$9.07 \times 10^{-7}$

Tabla 4.1 Valores reportados en la literatura para los parámetros de transporte  $\text{Do}_2$  y  $\text{Co}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M.

Los parámetros de transporte calculados en este trabajo son acordes en orden de magnitud con aquellos reportados en la literatura, lo que confirma que el método usado es bueno y soporta los estudios de las soluciones metanol/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La discrepancia entre los valores reportados por diferentes autores para el  $\text{Do}_2$  y  $\text{Co}_2$  puede ser atribuida a las siguientes razones; 1) el efecto

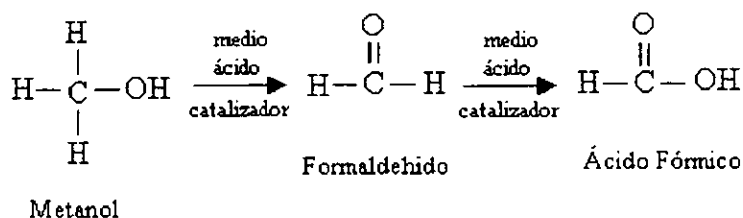
debido a la adsorción de especies tales como  $\text{HSO}_4^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  sobre la superficie del electrodo. Estas especies se forman por la disociación de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mediante el siguiente esquema



Las especies adsorbidas disminuyen el área activa de la superficie del electrodo para la reacción de reducción de oxígeno y por lo tanto la corriente, 2) los electrodos utilizados pueden no estar completamente planos y pulidos, lo que implica que el área geométrica no está bien definida y de aquí la variación en los valores entre  $\text{Co}_2$  y  $\text{Do}_2$  reportados<sup>68</sup>. Sin embargo, también puede influir la diferencia de las condiciones experimentales en los procesos de estudio de la RRO.

En la figura 4.6 se muestran las gráficas para  $\text{Do}_2$  y  $\text{Co}_2$  como una función de la concentración de metanol. Se observa la influencia de la presencia de metanol en los valores estimados que hacen que el coeficiente de difusión aumente con el incremento de la concentración de metanol mientras que bajo las mismas condiciones la solubilidad disminuye para todos los casos.

Estos resultados son acordes con la ecuación 4.3, donde es evidente que  $\text{Co}_2$  y  $\text{Do}_2$  son inversamente proporcionales. Los valores de estos parámetros de transporte de oxígeno experimentalmente calculados presentan una marcada desviación de sus valores promedio mostrados en la figura 4.6. Esto puede ser atribuido a la modificación de la superficie del electrodo debida a la adsorción de especies químicas formadas en el electrolito como un resultado de la des-hidrogenación oxidativa del metanol en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del catalizador<sup>69</sup>. Las especies químicas formadas durante la oxidación del metanol son formaldehído y el ácido fórmico, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción<sup>70</sup>,



La adsorción de este tipo de especies provoca el bloqueo de los sitios activos del electrocatalizador, lo cual conduce a una disminución en la corriente catalítica y también afecta la velocidad de transferencia de electrones en la reacción<sup>71</sup>.

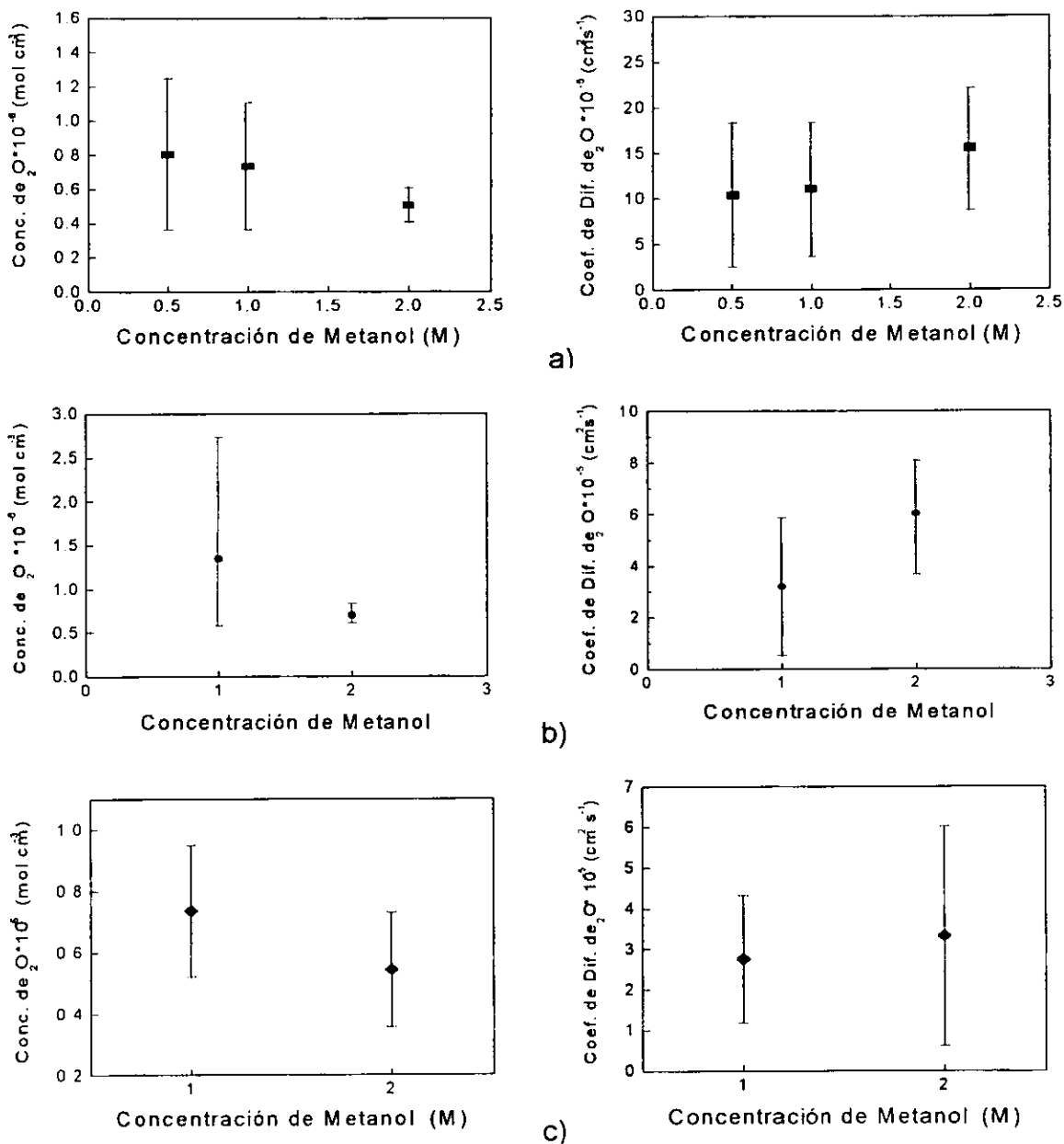


Figura 4.6 Gráficas de la solubilidad y del coeficiente de difusión de  $O_2$  vs la concentración de metanol respectivamente determinado con a) electrodo de  $Os_x(CO)_n$ , b)  $Ru_y(CO)_n$  y c)  $Os_xRu_y(CO)_n$ .

Conocidos los valores de  $C_{O_2}$  y  $D_{O_2}$  para las diferentes soluciones de metanol/ $H_2SO_4$ , se calculó el valor de  $B$ , la figura 4.7 muestra las curvas teóricas de Koutecky-Levich para la transferencia de 2 y 4 electrones en las reacciones para el catalizador  $Os_x(CO)_n$ . Los restantes catalizadores muestran gráficas similares. Los valores de las pendientes calculadas a partir de la gráfica de Koutecky-Levich están acordes con los valores teóricos para una transferencia de cuatro electrones utilizando la ecuación 4.2. Esto indica que la reacción de reducción de oxígeno toma lugar bajo una cinética de transferencia multielectrónica de  $4e^-$  hacia la formación de agua independientemente de la presencia de metanol.

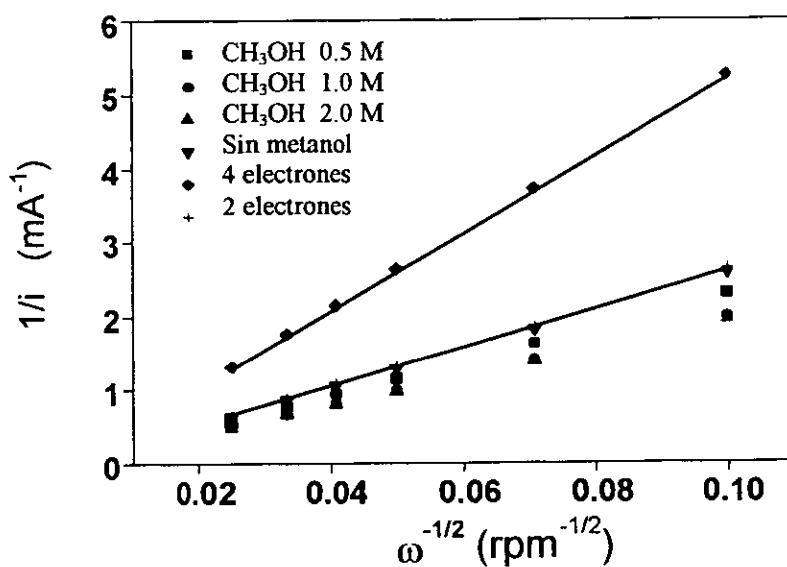


Figura 4.7 Gráficas de Koutecky-Levich para la electroreducción de  $O_2$  sobre un EDR  $Os_x(CO)_n$  en ausencia y presencia de 0.5, 1.0 y 2.0 M de  $CH_3OH$  en  $H_2SO_4$  0.5 M saturado de  $O_2$ . Las líneas sólidas son los valores teóricamente calculados para la electroreducción de oxígeno vía dos y cuatro electrones mediante un proceso controlado por difusión-convección.

Los valores teóricos y experimentales de la pendiente de Koutecky-Levich se muestran en la tabla 4.2. La pendiente de Koutecky - Levich disminuye con el incremento en la concentración de metanol, lo que se asocia con la disminución en los valores de  $C_{O_2}$  para las diferentes concentraciones de metanol, como se indica en la ecuación 4.2.

Concentración de Metanol (M)	Valor Teórico de la pendiente de Koutecky-Levich (1/B) para 2 e <sup>-</sup> (mA <sup>-1</sup> rpm <sup>1/2</sup> )	Valor Teórico de la pendiente de Koutecky-Levich (1/B) para 4 e <sup>-</sup> (mA <sup>-1</sup> rpm <sup>1/2</sup> )	Valor Experimental de la pendiente de Koutecky-Levich (1/B) (mA <sup>-1</sup> rpm <sup>1/2</sup> )
$Os_x(CO)_n$			
0.0	74.32	37.16	32.74
1.0	53.50	26.75	21.11
2.0	51.00	25.50	20.23
$Ru_y(CO)_n$			
0.0	76.92	38.17	38.5
1.0	70.09	36.64	37.79
2.0	59.23	30.27	30.87
$Os_xRu_y(CO)_n$			
0.0	108.65	54.33	53.85
1.0	98.18	49.09	53.18
2.0	130.98	65.49	63.34

Tabla 4.2 Valores teóricos y experimentales para la transferencia de electrones de acuerdo a la ecuación 4.2 para la reacción de reducción de oxígeno en ausencia y presencia de CH<sub>3</sub>OH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M saturado de O<sub>2</sub> y a temperatura ambiente.

Los diferentes interceptos en esta gráfica indican diferentes constantes cinéticas de velocidad a diferentes potenciales de electrodo, y puesto que sus valores son diferentes de cero, se puede inferir que la RRO en estos electrodos nunca es controlada únicamente por difusión.

De la gráfica de Koutecky-Levich algunos autores<sup>72</sup> asumen que es posible estimar el orden de la reacción cinética para la RRO. Sin embargo, este análisis no es sensible al orden de reacción, como es mostrado por Vesovic et al<sup>73</sup>. El paralelismo en las líneas de Koutecky-

Levich y el hecho de que el número de electrones intercambiados no se altere no necesariamente significa que el mecanismo de reacción no sea alterado por la presencia de metanol, lo que se discute en las secciones siguientes.

#### 4.1.4 Orden de Reacción

Para determinar el orden de reacción con respecto al  $O_2$  se utilizaron los datos obtenidos de las curvas de polarización para los diferentes electrodos y concentraciones de metanol, en el rango de potencial correspondiente a la zona de control mixto de activación-difusión<sup>74</sup>. En este método, la concentración de oxígeno cambia en la vecindad de la superficie del electrodo mientras que permanece constante en el seno de la solución. Variando la velocidad de rotación, el orden de reacción con respecto al oxígeno disuelto puede ser determinado de las pendientes de una gráfica del  $\log i_m$  vs  $\log (1 - i_m / i_d)$ <sup>74</sup> según la ecuación:

$$\log i_m = \log i_k + m \log(1 - i_m / i_d) \quad (4.7)$$

donde  $i_m$  es la corriente en la zona de control mixta,  $i_k$  es la corriente cinética,  $i_d$  es la corriente límite de difusión y  $m$  es el orden de reacción con respecto al oxígeno molecular disuelto. Las corrientes  $i$  a todas las velocidades de rotación fueron elegidas a diferentes rangos de potencial para cada concentración de metanol. En todos los casos las gráficas de  $\log i_m$  vs  $\log (1 - i_m / i_d)$  tuvieron un buen comportamiento lineal, como se muestra en la figura 8. La gráfica del orden de reacción para el  $Os_x(CO)_n$  da líneas rectas con pendientes  $m$  en un intervalo de 1.1 a 0.94, implicando una reacción de primer orden para los potenciales indicados en la gráfica de la figura 4.8a. En el caso de  $H_2SO_4$  0.5 M sin metanol las pendientes estuvieron mayormente entre 1.11 y 0.94 indicadas para potenciales debajo de 0.580 V/ENH. Cuando hay metanol en el electrolito el rango de potencial es desplazado hacia una región más catódica. Para metanol 0.5 M, las pendientes estuvieron entre 1.06 y 0.99 a potenciales debajo de 320 V/ENH y para 1.0 y 2.0 M de metanol las pendientes estuvieron entre 1.10-1.00 y 1.05-1.00 respectivamente a potenciales debajo de 300 V/ENH. En el caso del  $Ru_y(CO)_n$  (figura 8b) sin presencia de metanol, el rango de potencial de linealidad fue de 0.560 V a 0.500 V/ENH, y en presencia de metanol el rango se desplazó a potenciales más catódicos, para  $CH_3OH$  1.0 M fue de 0.400 V



a 0.500 V/ENH y de 0.200 V a 0.400 V/ENH para 2.0 M de CH<sub>3</sub>OH. Las pendientes evaluadas estuvieron entre 0.87 y 1.15. De la misma manera la figura 4.8c muestra el caso del Os<sub>x</sub>Ru<sub>y</sub>(CO)<sub>n</sub> donde el intervalo de potencial de linealidad fue de 0.460 – 0.325 V/ENH con pendientes entre 0.96 – 1.00 para la solución sin metanol, y de 0.340 – 0.160 V/ENH con pendientes de 0.97 a 1.06 para 1.0 M de metanol, para 2.0 M de metanol presente en el electrolito el intervalo fue de 0.490 V a 0.310 V/ENH con pendientes de 0.88 a 0.91. Para todos los casos estudiados se estableció una reacción de primer orden con respecto al O<sub>2</sub>.

El hecho del desplazamiento del rango de potencial esta asociado a reacciones químicas colaterales entre el metanol y el ácido en presencia del catalizador, las cuales envenenan la superficie y causan continuos cambios en la superficie del electrodo, generando este comportamiento.

Aunque los resultados de los cálculos basados en el criterio de Koutecky-Levich establecen que el número de electrones transferidos durante la reacción de reducción de oxígeno con o sin metanol es el mismo (4e) y que el mecanismo de reacción permanece constante, hay, sin embargo, una variación en los valores obtenidos para el orden de reacción debido a la presencia de metanol, lo que provoca un desplazamiento en el rango de potencial asociado con el orden de reacción. Esto es debido a que la cinética de reacción de reducción de oxígeno se desliza hacia potenciales más catódicos por la presencia de metanol.

Un criterio para evaluar estas posibilidades es el cálculo de la pendiente de la gráfica de Tafel. La gráfica de Tafel es obtenida después de que la corriente cinética es calculada, esto es, después de que la corriente medida es corregida por los efectos de difusión. La corriente cinética puede ser calculada a partir de la ecuación<sup>75</sup>

$$i_k = \frac{i_d \cdot i}{i_d - i} \quad (4.8)$$

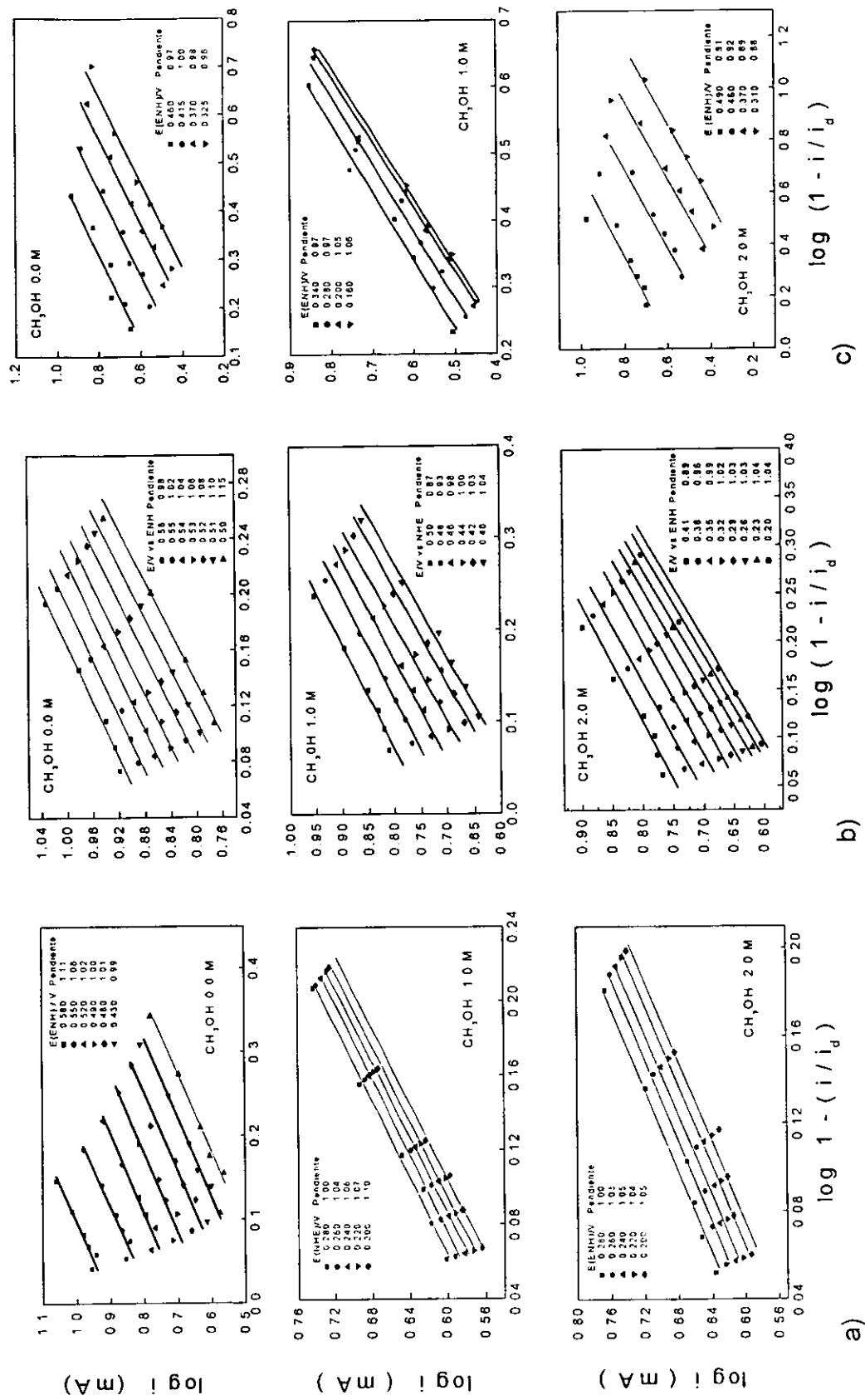


Figura 4.8 Gráficas para la determinación del orden de reacción con respecto al  $\text{O}_2$  para la reducción de oxígeno sobre a) electrodo de  $\text{Os}_x(\text{CO})_h$ , b)  $\text{Ru}_4(\text{CO})_h$  y c)  $\text{Os}_x\text{Ru}_4(\text{CO})_h$  en los diferentes electrolitos saturados de  $\text{O}_2$  a potenciales específicos.

## 4.1.5 Pendientes de Tafel

Las pendientes de Tafel  $b$ , fueron determinadas a partir de las gráficas de  $E$  vs  $\log [(i / (i_d - i))]$ . La figura 4.9 muestra las gráficas de Tafel de transferencia de masa corregida para las diferentes concentraciones de metanol y representa la curva promedio de las mediciones a seis diferentes velocidades de rotación del EDR en un intervalo de 100 a 1600 rpm. En estas gráficas se pueden distinguir dos regiones diferentes de pendientes de Tafel, una a bajos sobrepotenciales y la otra a altos sobrepotenciales. Las pendientes de Tafel fueron calculadas de la parte lineal de la gráfica en diferentes intervalos dependiendo del catalizador. Se determinaron los parámetros cinéticos tales como densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  y pendiente de Tafel  $b$ , para la región a altos sobrepotenciales. Estos parámetros se encuentran listados en la tabla 4.3 para las diferentes concentraciones de metanol y tipos de catalizador.

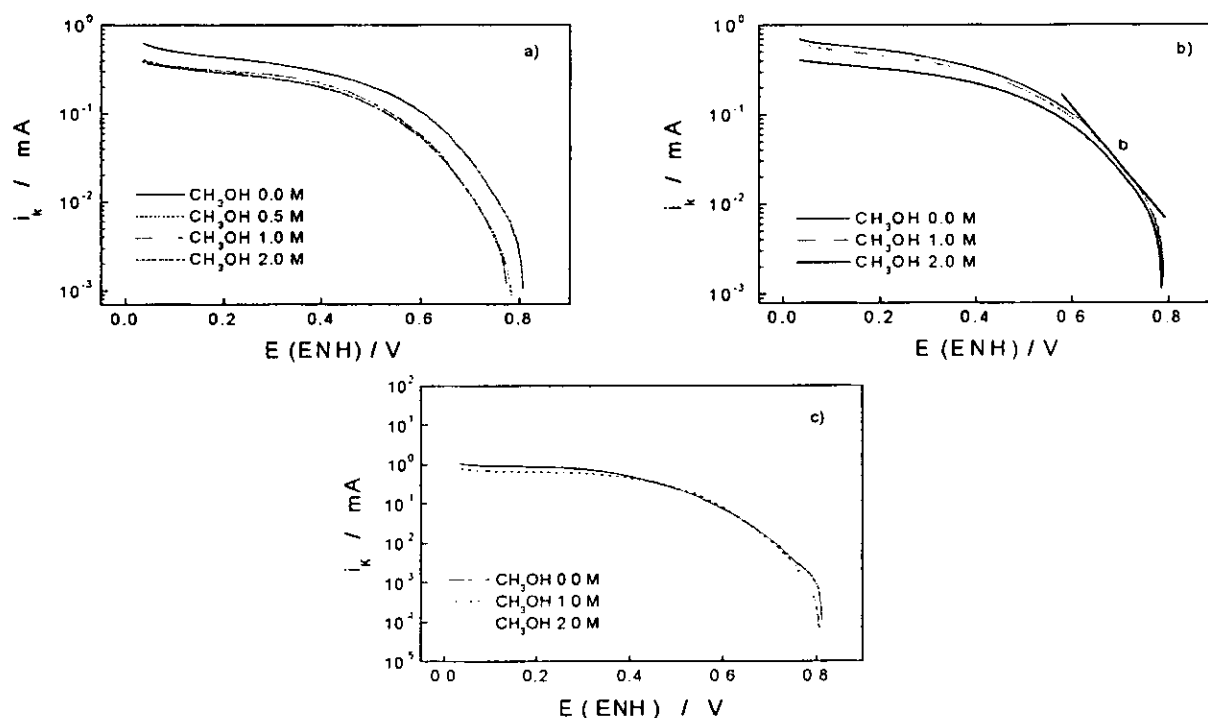


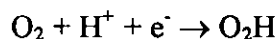
Figura 4.9 Gráficas de Tafel de transferencia de masa corregida para los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización (figura 4.2) para la electroreducción de  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M a  $25^\circ\text{C}$ , con diferentes concentraciones de metanol presente en el electrolito como se indica en la figura.

Para el  $Os_x(CO)_n$  en ácido sulfúrico con diferentes concentraciones de metanol el intervalo para calcular  $b$  fue de 0.790 – 0.600 V/ENH. Utilizando  $Ru_y(CO)_n$  el rango fue de 0.750 V a 0.650 V/ENH para la solución sin metanol y entre 0.750V – 0.600 V/ENH en presencia de metanol y para el  $Os_xRu_y(CO)_n$  sin metanol el intervalo estuvo comprendido entre 0.785 – 0.668 V/ENH y en presencia de metanol entre 0.750 – 0.530 V/ENH. Estas gráficas muestran que la velocidad de reducción de  $O_2$  es ligeramente más rápida en ácido sulfúrico 0.5 M que en ácido sulfúrico con metanol. Este fenómeno en el caso del metanol es causado por los diferentes grados de adsorción de los productos colaterales de la deshidrogenación oxidativa del metanol.

Concentración de metanol (M)	Pendiente de Tafel $b$ (V/dec)	Densidad de Corriente de Intercambio $i_0$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Coefficiente de Transferencia de Carga $\alpha$
$Ru_y(CO)_n$			
0.0	0.130	$7.12 \times 10^{-6}$	0.402
1.0	0.145	$1.07 \times 10^{-5}$	0.381
2.0	0.155	$2.207 \times 10^{-5}$	0.336
$Os_x(CO)_n$			
0.0	0.119	$5.33 \times 10^{-6}$	0.495
1.0	0.121	$2.37 \times 10^{-6}$	0.483
2.0	0.122	$2.57 \times 10^{-6}$	0.486
$Os_xRu_y(CO)_n$			
0.0	0.100	$3.43 \times 10^{-7}$	0.589
1.0	0.110	$8.26 \times 10^{-7}$	0.540
2.0	0.128	$4.68 \times 10^{-6}$	0.461

Tabla 4.3 Parámetros cinéticos para la reacción de reducción de oxígeno en diferentes soluciones de metanol/ $H_2SO_4$  saturado de  $O_2$  y a temperatura ambiente. Los valores de  $i_0$  y  $\alpha$  corresponden a la región de altos sobrepotenciales.

No hay mucha variación en los valores de la pendiente de Tafel aunque el metanol este presente a diferentes concentraciones. Los valores de la pendiente a altos sobrepotenciales están muy cerca del valor estándar de 0.120 V/década, lo cual indica que el paso determinante en la velocidad de electroreducción de oxígeno corresponde a la transferencia de un primer electrón de acuerdo con el siguiente esquema<sup>76</sup>,



Los valores de los parámetros cinéticos tales como la densidad de corriente de intercambio  $i_0$  y el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha$  fueron determinados a partir de la clásica ecuación  $b = -2.3RT/\alpha F$ . La densidad de corriente de intercambio disminuye a la mitad del valor correspondiente cuando no hay metanol presente en la solución.

#### 4.2 Desempeño en una Celda de Combustible tipo PEM

Las figuras 4.10 y 4.11 muestran las curvas características corriente-potencial I-E del desempeño de los catalizadores  $\text{Os}_x(\text{CO})_n/\text{vulcan}$  y  $\text{Ru}_y(\text{CO})_n/\text{vulcan}$  respectivamente como electrodos reductores de oxígeno en una Monocelda de Combustible del tipo PEM  $\text{H}_2/\text{O}_2$  y utilizando Pt/Vulcan como electrodo para la oxidación del hidrógeno. El experimento se realizó a temperatura ambiente ( $\sim 25^\circ\text{C}$ )

La disminución en el potencial se debe a diferentes tipos de pérdidas que ocurren durante el proceso y pueden observarse en tres diferentes regiones de las curvas, la primera región, que en ambos catalizadores es grande y comprende entre 0.8 – 0.6 V esta asociada con la resistencia de activación (pérdidas por activación), la cual es atribuida al tipo de catalizador y al área del catalizador que está en contacto con el electrolito, así como la accesibilidad de los gases para formar las tres fases y en este caso además, por el método de preparación del material donde no se obtiene el tamaño y dispersión adecuadas de las partículas para este tipo de aplicación<sup>77</sup>. Estas pérdidas de voltaje pueden ser disminuidas con el incremento de la superficie disponible de catalizador para la reacción por unidad de volumen del electrodo.

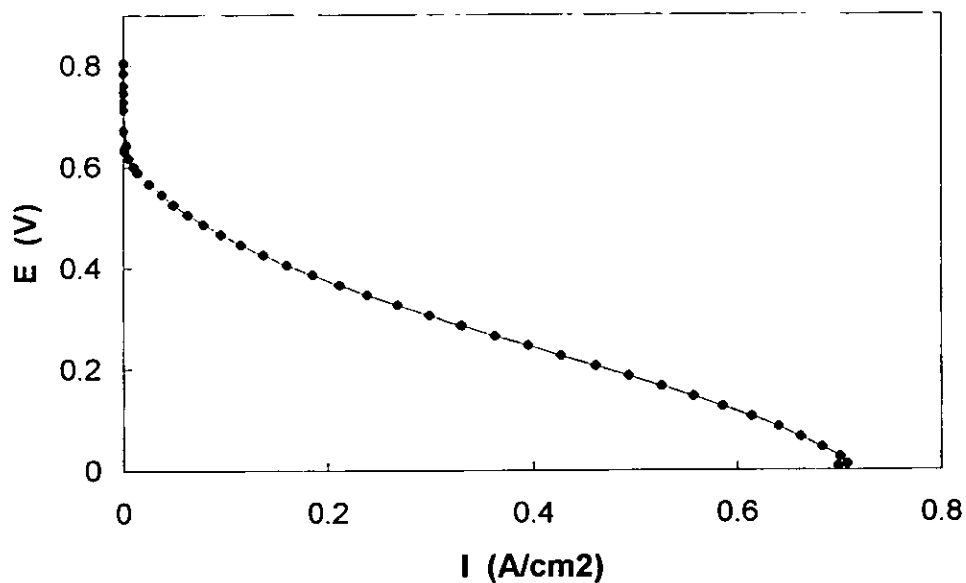


Figura 4.10 Curva corrente-potencial obtida de uma célula de combustível tipo PEM utilizando  $Os_x(CO)_n$  como cátodo e Pt como ânodo.

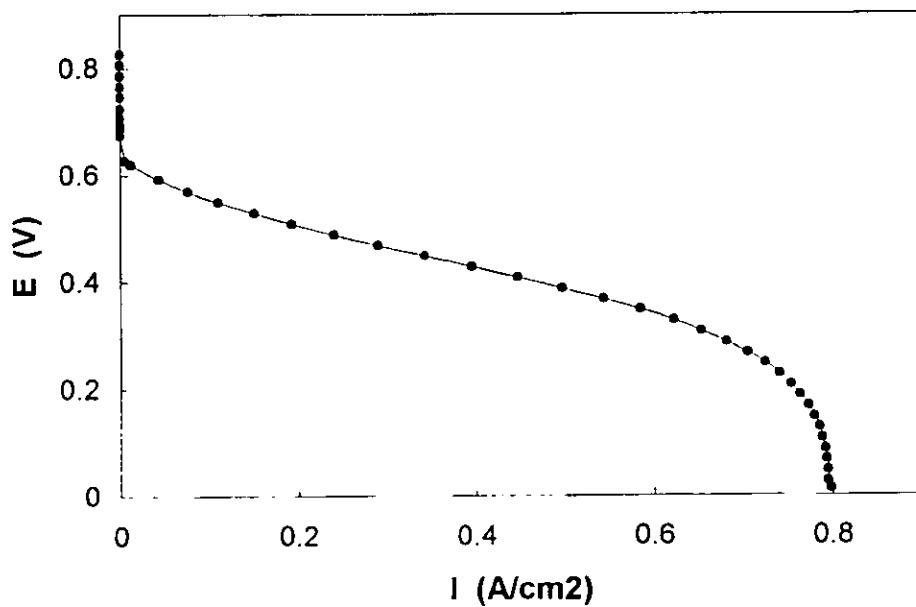


Figura 4.11 Curva corrente-potencial obtida de uma célula de combustível tipo PEM utilizando  $Ru_y(CO)_n$  como cátodo e Pt como ânodo.

La polarización por activación esta relacionada directamente con las reacciones electroquímicas las cuales se benefician con el incremento de la temperatura y debe tenerse en cuenta que las evaluaciones se realizaron a temperatura ambiente (25°C).

En la segunda región, las pérdidas de voltaje son conocidas como pérdidas de voltaje óhmica, se presentan aproximadamente entre 0.6 a 0.2 V y son atribuidas a la resistencia electrónica, iónica y de contacto de los componentes dentro de la celda, tales como, electrodos, membranas y colectores de corriente. Si se logra reducir esta pendiente podremos obtener una mayor densidad de potencia y una mayor eficiencia de la celda.

Las pérdidas en la tercera región son conocidas como pérdidas por resistencia al transporte de masa y ocurren a bajos potenciales ( $\sim 0.2 - 0.0$  V) y son atribuidas a la polarización de concentración, los reactantes son consumidos en el electrodo por la reacción electroquímica, existiendo una pérdida de potencial debido a la incapacidad del material circundante para mantener la concentración inicial del fluido. El proceso que contribuye a este sobrepotencial es la baja difusión del gas en el electrodo poroso.

### 4.3 Caracterización Física

En esta sección se presentan los resultados del análisis de difracción de rayos X de los catalizadores  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$  sintetizados mediante reacciones de condensación.

#### 4.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

En la figura 4.12 se presenta el difractograma del catalizador  $Os_x(CO)_n/vulcan$ , el cual muestra características amorfas y cristalinas, los picos cristalográficos se asocian a una fase cristalina de un cúmulo carbonílico predominante y la fase amorfa se debe a los diferentes tamaños de grano de los cúmulos carbonílicos restantes como una función de su polinuclearidad.

El reactivo precursor  $Os_3(CO)_{12}$  presenta una estructura cristalina<sup>23</sup> con picos bien definidos a bajos ángulos, entre los 11 y los 17 grados, en la escala de los  $2\theta$ , los cuales son asignados a

señales carbonílicas y otra banda de picos cristalográficos, entre los 20 y los 35 grados, que se asignaron a señales metálicas del osmio, según la referencia citada.

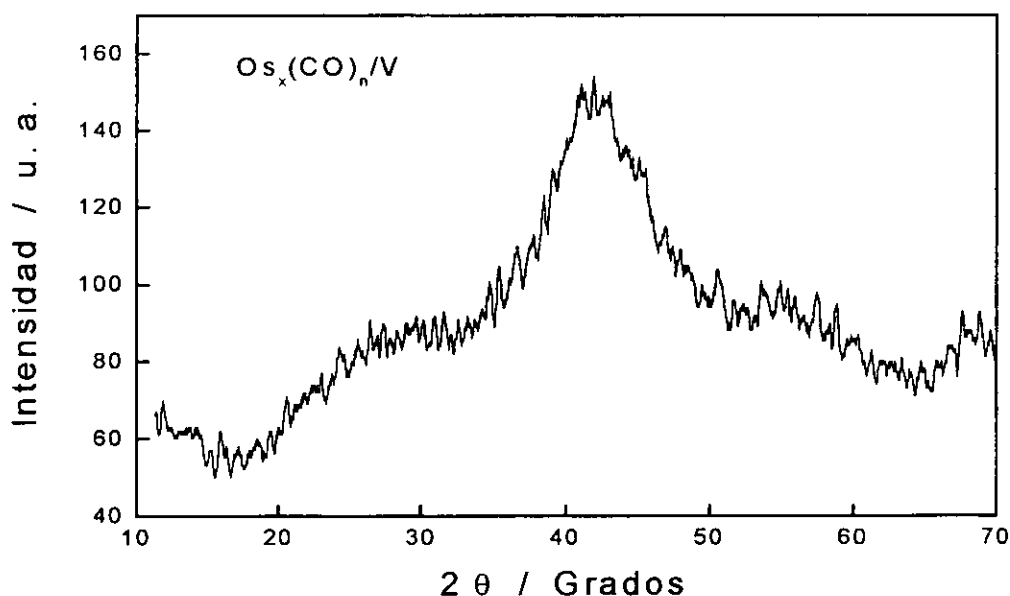


Figura 4.12 Diffractograma de Rayos X del catalizador  $Os_x(CO)_n$

Debido a que la muestra de  $Os_x(CO)_n$  está soportada sobre vulcan se realizó también un análisis de rayos X al polvo de vulcan XC-72 Cabot (figura 4.13) para tomarla como base y tener claro el espectro de cada uno.

Para efectos de comparación se analizaron las muestras del reactivo precursor  $Ru_3(CO)_{12}$  y de la muestra obtenida después del proceso de síntesis  $Ru_y(CO)_n$ .

La figura 4.14 muestra el difractograma del  $Ru_3(CO)_{12}$ , con los picos característicos de este material en la escala de  $2\theta$  comparados con la base de datos del equipo.

El espectro de difracción de rayos X del catalizador  $Ru_y(CO)_n$  se muestra en la figura 4.15, presenta una estructura cristalina pero muy diferente al difractograma del reactivo precursor que presentaba más señales de picos y en zonas diferentes. Esto hace evidente el cambio en la estructura que sufre el material después de la reacción de condensación al que fue sometido.



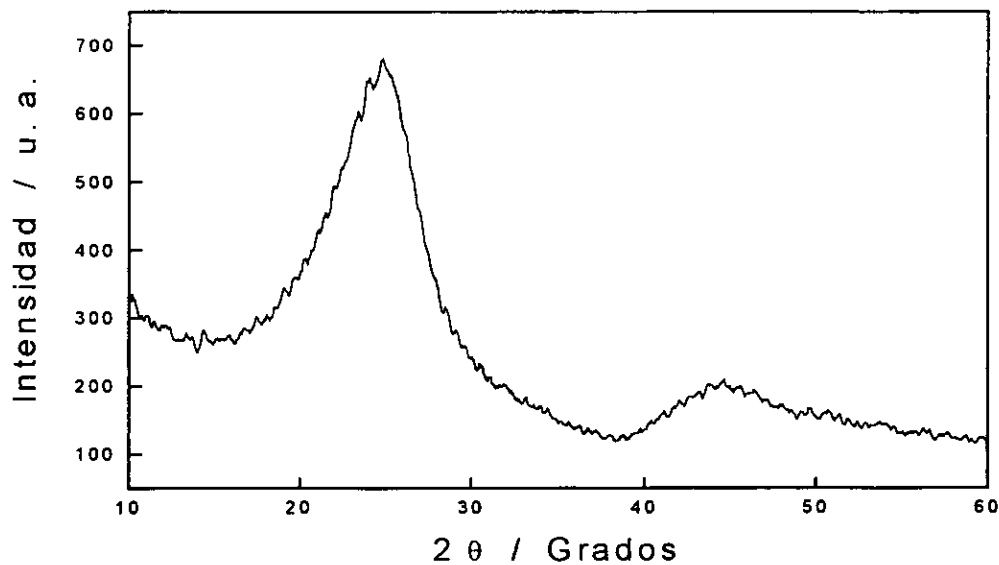


Figura 4.13 Difractograma de Rayos X de una muestra de vulcan (XC-72 Cabot).

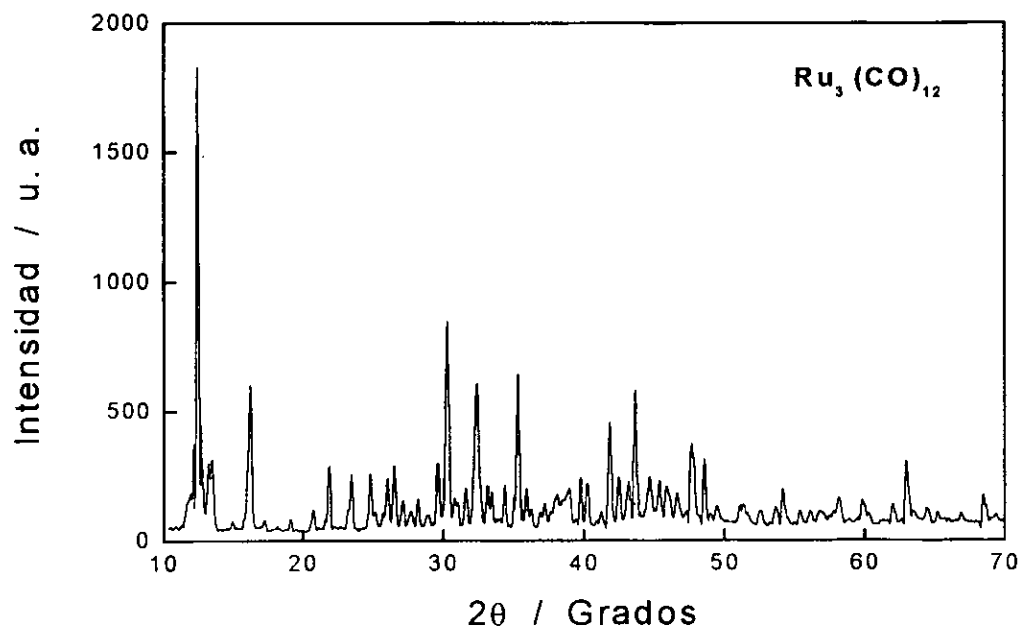


Figura 4.14 Difractograma de Rayos X del precursor  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

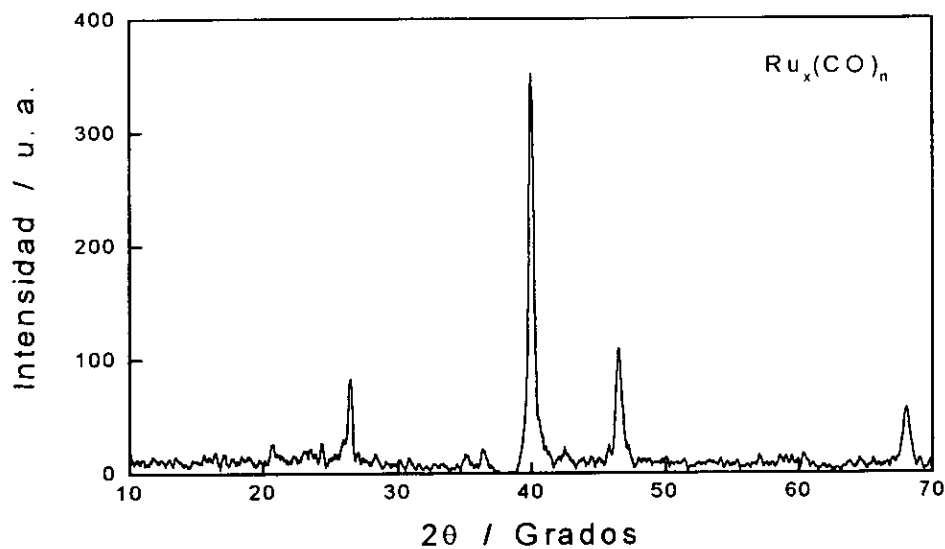


Figura 4.15 Difractograma de Rayos X del material  $Ru_y(CO)_n$

Finalmente se presenta el difractograma del catalizador  $Os_xRu_y(CO)_n$  (Figura 4.16) que también se observa diferente a los difractogramas obtenidos de los reactivos precursores y de los catalizadores monometálicos de  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_x(CO)_n$ .

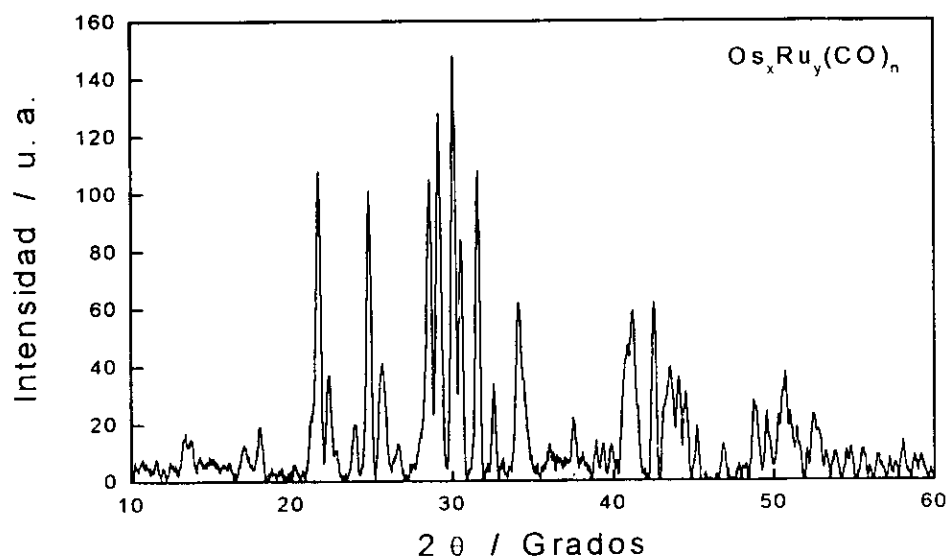


Figura 4.16 Difractograma de Rayos X del catalizador  $Os_xRu_y(CO)_n$

## CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES

## 5.1 Conclusiones

Los electrocatalizadores  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$  fueron sintetizados a baja temperatura mediante una reacción de condensación a partir de los reactivos precursores  $Os_3(CO)_{12}$ ,  $Ru_3(CO)_{12}$  y de su combinación en 1,2-diclorobenceno, para su estudio en la reacción de reducción de oxígeno molecular. Se encontró mediante los resultados de los análisis de difracción de rayos X que al ser sometidos a esta reacción de condensación, la estructura y la estequiometría de los precursores cambia, lo que indica la formación de nuevos compuestos, los cuales presentan buena actividad electrocatalítica para la RRO.

Se determinaron parámetros de transporte del oxígeno en diferentes mezclas  $H_2SO_4/CH_3OH$  tales como el coeficiente de difusión y la solubilidad. Estos valores varían dependiendo de la concentración de metanol y son menores que los correspondientes al electrolito sin metanol. La determinación de estos parámetros es importante para el análisis de los parámetros electrocinéticos de los catalizadores.

La disminución de corriente observada en la respuesta corriente-potencial para la electrorreducción de  $O_2$  debida a la presencia de metanol en el electrolito para los catalizadores  $Os_x(CO)_n$  y  $Ru_y(CO)_n$  fue mayor, mientras que para el  $Os_xRu_y(CO)_n$  la corriente fue de la misma magnitud. Sin embargo, la cinética de reacción de la electrorreducción de  $O_2$  (RRO) no fue modificada. El estudio cinético de los electrodos mostró que la RRO sigue una reacción de primer orden con respecto a la difusión de oxígeno  $O_2$  y que el paso determinante en la velocidad de RRO corresponde a la transferencia de un primer electrón. Los resultados muestran que los catalizadores son insensibles a la oxidación de metanol y selectivos para la reacción de reducción de oxígeno, es decir, realizan la reacción  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$  con una transferencia de carga multielectrónica favorable ( $n=4e$ ), indicando que los materiales

sintetizados son candidatos potenciales para su uso como cátodo en una celda de combustible de metanol directo.

Los catalizadores  $Os_x(CO)_n$  y  $Ru_y(CO)_n$  fueron evaluados en una celda de combustible de membrana intercambiadora de protones indicando un buen desempeño al utilizar hidrógeno como combustible, dada su insensibilidad al metanol se espera un desempeño similar al emplear metanol.

## 5.2 Perspectivas futuras

La aplicación de los catalizadores sintetizados  $Os_x(CO)_n$ ,  $Ru_y(CO)_n$  y  $Os_xRu_y(CO)_n$  en una Celda de Combustible de Metanol Directo puede disminuir los problemas causados por la difusión del metanol a través de la membrana hacia el cátodo, ya que cuando se utiliza Pt como catalizador, la oxidación del metanol y la reducción de oxígeno toman lugar simultáneamente lo que ocasiona la disminución del potencial de operación del cátodo, y puesto que los catalizadores sintetizados no son sensibles a la reacción de oxidación de metanol y presentan buenas características para la reducción de oxígeno, el fenómeno de la difusión de metanol no importaría implicando un mayor potencial de operación de la celda, mayor densidad de corriente, densidad de potencia y en general un mejor funcionamiento de la celda.

Se pretende de esta manera contribuir al mejor desempeño de las DMFC para lograr su posible aplicación masiva en un futuro próximo, sin embargo quedan otros inconvenientes para esto, tales como el costo y el desarrollo de infraestructura para la producción de sus componentes.

La tecnología de las celdas de combustible está al borde de una revolución. Una vez que los laboratorios de investigación, las agencias de gobierno y las grandes corporaciones hayan eliminado las complicaciones técnicas asociadas a esta tecnología, el uso comercial extensivo de las celdas de combustible se hará evidente. Las plantas de energía basadas en celdas de combustible irrumpirían en primer lugar en el mercado de las centrales de producción eléctrica, donde actualmente el costo competitivo se aproxima al que demanda el mercado. Dentro de algunos años, muchas compañías transformarán sus unidades de demostración en

plantas completamente comerciales reduciendo costos y haciendo disponible y accesible esta tecnología para uso general. Es probable que las aplicaciones para vehículos de celdas de combustible sigan los patrones del mercado de las plantas estacionarias. Gracias a su alta eficiencia, sus costos de instalación cada vez menores y el reconocimiento público en incremento, las celdas de combustible eliminarían a los motores de combustión interna en los automóviles de todo el mundo y el combustible ideal para ello sería el metanol.

En poco tiempo esta potente tecnología alcanzará su madurez. Cuando esto ocurra, surgirán nuevas aplicaciones. Estamos muy cerca de la producción de energía con emisión de contaminantes casi nula. Podríamos decir lo mismo de las redes eléctricas distribuidas que suministran energía en partes remotas del planeta, y de la posibilidad para las naciones de proveer energía a infraestructura emergente, eliminando plantas centralizadas voluminosas y contaminantes, e instalando redes de energía distribuida limpias y eficientes implementadas con tecnología de celdas de combustible.

### 5.2.1 Trabajos a Futuro

Aún queda mucho por hacer en la búsqueda y desarrollo de materiales que puedan brindar un buen funcionamiento en las Celdas de Combustible de Metanol Directo y que disminuyan las desventajas que presenta este tipo tecnología. Esta búsqueda debe estar enfocada no solo a los materiales catalíticos sino también a otros componentes de la celda en general, por lo que a continuación presentamos algunas sugerencias al respecto.

- Caracterizar los materiales estudiados mediante otras técnicas tales como TEM, SEM, FTIR, etc., que permitan obtener una mejor definición de su estructura y composición.
- Optimizar el proceso de síntesis y evaluar la posibilidad de obtener el catalizador soportado en carbón (vulcan) directamente durante este proceso. Además desarrollar nuevos métodos de obtención de los catalizadores, alternos al empleado para la obtención de los materiales estudiados.

- Escalar los procesos de métodos de preparación de los materiales para obtener cantidades más significativas y utilizables.
- Realizar la caracterización electroquímica bajo condiciones de presión y temperatura similares a las empleadas en una DMFC. Además caracterizar mediante la técnica del electrodo de disco anillo rotatorio para comprobar si el mecanismo de reacción es el mismo independientemente de la presencia de metanol.
- Determinar el área activa de los electrocatalizadores.
- Realizar Ensamblajes Membrana- Electrodo con los materiales estudiados que permitan la evaluación de su desempeño en una Celda de Combustible Metanol Directo.
- Evaluar el funcionamiento de la celda de combustible a diferentes presiones y temperaturas de operación para conocer el comportamiento de los materiales bajo estas condiciones.
- Probar y evaluar el desempeño de los materiales en la celda de combustible por tiempos largos para estimar su estabilidad y tiempo de vida.
- Desarrollo de catalizadores que permitan la mayor oxidación del combustible en el ánodo y consiga la disminución de la cantidad de metanol que atraviesa la membrana polimérica.
- Desarrollar nuevas membranas poliméricas o modificar las actualmente existentes de forma tal que impidan o disminuyan el paso de metanol hacia el electrodo de oxígeno.

Lo anteriormente descrito quedaría englobado en un nuevo proyecto de investigación que serviría como punto de partida para la formación de futuros investigadores.

## REFERENCIAS

- 1.- Segundo informe sobre la calidad del aire en ciudades mexicanas, INE, Cenica, JICA, 1998.
- 2.- D. Chu and S. Gilman. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1770 (1994).
- 3.- M. K. Ravikumar and A. K. Shukla, *J. Electrochem., Soc.* 143, 2601 (1996).
- 4.- B. Bittins-Cattaneo, S. Wasmus, B. A. Lopez de Mishima, W. Vielstich, *J. Appl. Electrochem.*, 23, 625 (1993).
- 5.- C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Aricó, P. Cretí, V. Baglio and V. Antonucci, *Electrochemical and Solid-State Letters.*, 4, A31 (2001).
- 6.- R. N. Itoe, G. D. Wesson and E. E. Kalu., *J. Electrochem. Soc.* 147, 2445 (2000).
- 7.- E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, and A. Melman, *Electrochemical and Solid- State Letters.*, 4, A38 (2001).
- 8.- E. R. Fachini, R. D. Ayala, E.C. Rivera, S. Izquierdo, and C.R. Cabrera, *Congreso de Sibae 2000*, Oaxaca, México.
- 9.- Deryn Chu and Sol Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 5, Mayo 1996
- 10.- G. Méli, J.-M. Léger, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* (1993) 197-202.
- 11.- Nenad M. Markovic', Hubert A. Gasteiger, Philip N. Ross Jr, *Electrochimica Acta*, Vol, 40, No. 1, pp. 91-98, 1995.
- 12.- H.M. Salfarian, R. Srinivasan, D. Chu, S. Gilman, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 1447-1454.
- 13.- Hubert A. Gasteiger, Nenad Markovic', Philip N. Ross, Jr., and Elton J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 7, Julio 1994.
- 14.- Akiko Aramata, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 7, Julio 1991
- 15.- F. C. Anson, C. Shi, B. Steiger, *Acc. Chem. Res.*, 30 (1997) 437
- 16.- C. Shi, B. Steiger, *Pure & Appl. Chem.*, 67 (1995) 319
- 17.- C. Kang, Y. Xie, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 413 (1996) 165
- 18.- IUPAC, Recommendation, *Pure and Applied. Chem.* 68 (1986) 149.
- 19.- R. Baetzold, *Adv. Catal.*, 25 (1976) 1

- 20.- L. J. De Jongh, *Appl. Organometal. Chem*, 12 (1998) 393
- 21.- N. Alonso-Vante, *New Materials for Fuel Cell Systems*. Ed. École Polytechnique, Montréal, Canada 1995.
- 22.- M. Pattabi, R. H. Castellanos, R. Castillo, A. L. Ocampo, J. Moreira, P. J. Sebastian, J.C. McClure, and X. Mathew, *International J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 171-174.
- 23.- R. H. Castellanos, *Tesis Doctoral*, Cinvestav-IPN, 2000.
- 24.- R. H. Castellanos, R. Rivera-Noriega and O. Solorza-Feria. *Kinetic study of oxygen reduction in acid media on a  $Os_x(CO)_n$  cluster electrocatalyst*
- 25.- Tatiana R. "Preparación y Caracterización de  $Ru_x(CO)_n$  como material electrocatalizador para su aplicación en una celda de combustible", *Tesis de Maestría*, UNAM-CIE, 1999.
- 26.- T. Romero, O. Solorza, R. Rivera and P. J. Sebastian, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2*, 111-114 (1999)
- 27.- O. Solorza-Feria, S. Citalán-Cigarroa, R. Rivera-Noriega and G. Cabañas. *Oxygen electroreduction in acid media by Mo-Os-Se amorphous compound*.
- 28.- O. Solorza-Feria, S. Citalán-Cigarroa, R. Rivera-Noriega and G. Cabañas-Moreno. Estudio Cinético de la Reducción de Oxígeno con  $Mo_xOs_ySe_z$  Sintetizado a baja Temperatura.
- 29.- R. H. Castellanos, A. Campero and O. Solorza-Feria, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.23, No. 11, pp. 1037-1040, 1998
- 30.- O. Solorza-Feria, S. Ramírez Raya, R. Rivera-Noriega, E. Ordoñez-Regil, S. M. Fernández-Valverde, *Thin Solid Films* 311 (1997) 164-170
- 31.- F. J. Rodríguez, P. J. Sebastian, O. Solorza and R. Pérez, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.23, No. 11, pp. 1031-1035, 1998
- 32.- P. J. Sebastian, F. J. Rodríguez, O. Solorza and R. Rivera, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2*, 115-119 (1999)
- 33.- T. Romero C. "Diseño y construcción de una celda de una celda de combustible hidrógeno-oxígeno", *Tesis de Licenciatura*, CINVESTAV-IPN, 1996
- 34.- Victor Trapp, Paul Christensen and Andrew Hamnett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92 (21), 4311-4319



- 35.- N.Alonso-Vante, H. Tributsch and O.Solorza-Feria, *Electrochimica Acta*, Vol. 40, No. 5, pp. 567-576, 1995
- 36.- F.J. Rodríguez V., "Desarrollo de materiales electrocatalíticos para celdas de combustible", *Tesis de Maestría*, UNAM-CIE, 1998.
- 37.- P. J. Sebastian, F. J. Rodríguez and A. L. Ocampo, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2*, 103-106 (1999)
- 38.- F. J. Rodríguez and P. J. Sebastian, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2*, 107-110 (1999)
- 39.- Claude Lamy, *Congreso de Sibae 2000*, Oaxaca, México.
- 40.- T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, N.Alonso-Vante, and R.J. Behm, *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (7) 2620-2624 (2000)
- 41.- D. Posadas, *Introducción a la Electroquímica*, Edit. OEA, Washington D. C. USA, 1980, Pág. 37.
- 42.- B. H. Vassos, G. W. Ewing, *Electroquímica Analítica*, Ed. Limusa, México 1987, Pág.96
- 43.- J. H. Zaga, *Electrocatalisis. Tópicos Especiales*, Ed. Fecie, Argentina, 1983, pag. 203
- 44.- B. H. Vassos, G. W. Ewing, *Electroquímica Analítica*, Ed. Limusa, México 1987, Pág. 97
- 45.- A. Damjanovic y M. A. Genshaw and J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* 45, 4037 (1966)
- 46.- Halina S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan and Gerardo Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195-201.
- 47.- P. Fischer and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem*, 112 (1980) 231.
- 48.- E. M. Arce y O. Solorza-Feria, *Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología*, Vol.VII, No. 25-28, pp 103-113, 1990.
- 49.- N. A. Vante, H. Tributsch in *Electrochemistry of Novel Materials*, Vol.III, Lipkowski, J., Ross, P. (eds.) VCH Publishers, Inc. 1994, p.1.
- 50.- S.J. Lee, S.Mukerjee, J. McBreen, Y.W.Rho, Y.T. Kho and T.H.Lee. *Electrochimica Acta*, vol. 43, No. 24, 1998
- 51.- V.A. Paganin , E.A. Ticianelli, E.R. Gonzales. *Journal of Applied electrochemistry*. 26, 1996
- 52.- F. Albert Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann., *Advanced Inorganic*

- Chemistry*. 6<sup>th</sup> Ed. John Wiley & Son Inc. 1999.
- 53.- Kirk, Othmer, *Concise Encyclopedia of Chemical Technology*, spanish version. Ed. Limusa, México. pp 917. (1998).
- 54.- Kevin Burgess, *Polihedron* 3 (1984) 1175
- 55.- Rongzhong Jiang and Deryn Chu., *J. Electrochem. Soc.* 147,4605 (2000).
- 56.- Carlos Paliteiro and Elsa Correia., *J. Electrochem. Soc.* 147, 3445 (2000).
- 57.- P. Zelenay, B. R. Scharifker, and J. O'M. Bockris., *J. Electrochem. Soc.* 133,2262 (1986).
- 58.- A. Bard and J. Faulkner, *Electrochemicals Methods*, p.145, John Wiley, N.Y (1980).
- 59.- C. P. Winlove, K. H. Parker, and R. K. C. Oxenham., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 170,293 (1984).
- 60.- A. Essalik, O. Savadogo and F. Ajersch, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1386 (1995).
- 61.- S. Gottesfeld, I. D. Raistrick, S. Srinivasan., *J. Electrochem. Soc.* 134, 1455 (1987).
- 62.- S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S.L. Gojkovic, R. F. Savinell., *J. Electrochem. Soc.* 144, 2973 (1997).
- 63.- J. C. K Ho, D. L. Piron., *J. Electrochem. Soc.* 142, 1144 (1995).
- 64.- R. Jiang and F. C. Anson., *J. Electroanal. Chem.* 305, 171 (1991).
- 65.- K. Gubbins and R. Walker., *J. Electrochem. Soc.* 112, 469 (1965).
- 66.- W. F. Linke (Ed.) *Solubilities Inorganic and Metal Organic Compounds*. Vol. 2, 4<sup>th</sup> edn. Am. Chem. Soc., Washington D. C. 1965.
- 67.- R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*. 71<sup>st</sup> Ed. CRC Press, Boca Raton 1990.
- 68.- A. Mottram Couper, Derek Pletcher, Frank C. Walsh., *Chem Rev.* 90, 837 (1990).
- 69.- N. Alonso-Vante, *Electrocatalisis I: Teoria y Práctica*, CINVESTAV-IPN. 1996, Pág. 81.
- 70.- T. W. Graham Solomons, *Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc. 1971.
- 71.- D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, Edit. ECC, GB. 1991, Pág. 89.
- 72.- J. C. Huang, R. K. Sen, and E. Yeager., *J. Electrochem. Soc.* 126, 786 (1979).
- 73.- V. Vesovic, A. Anastasijevic, and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* 218, 53 (1987).
- 74.- Chia-Chin Chang, Ten-Chin Wen and Hsien-Ju Tien., *Electrochimica Acta.* 42, 893 (1997).

- 75.- E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, Ed. VCH publisher, Inc. N. Y. (1993).
- 76.- N. Alonso-Vante, W. Jaegerman., H. Tributsch, W. Honle, K. Yvon. *J. Am. Chem. Soc.* 109, 3251 (1987).
- 77.- S. Wilson, J. A. Valerio and S. Gottesfeld . *Electrochim. Acta.* 40(1995)355