



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**OPERACIÓN Y OPTIMIZACIÓN EN EL
FUNCIONAMIENTO DE UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:

ORLANDO UGALDE REYES

DIRECTOR DE TESIS:

DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA



México, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Martín Guillermo Hernández Luna
Vocal	Prof. Juan Genescá Llongueras
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejeda
1er. Suplente	Prof. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
2º. Suplente	Prof. José Antonio Bautista Martínez

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 222, edificio E Facultad de Química, UNAM
Ciudad Universitaria, México D.F.

Tutor:

Dr. Pedro Roquero Tejeda



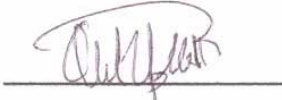
Supervisor técnico:

Ana Lilia Ocampo Flores



Sustentante:

Orlando Galde Reyes



Agradecimientos.

Este trabajo fue realizado dentro del marco del macroproyecto “La Ciudad Universitaria y la Energía”, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Quiero agradecer principalmente a mis padres de los que siempre recibí apoyo por muy difícil que estuviera la situación pero sobre todo el apoyo moral que siempre me brindaron, sin cuestionar nada solo confiando en mí, se que con nada les voy a pagar pero espero que esto sea motivo de orgullo y alegría, quiero que en este momento vean reflejado todo lo que han hecho porque esto es de ellos, por ellos y para ellos.

A mis abuelos que también estuvieron al tanto de mis estudios esperando este día, a mis hermanos, tíos, primos, amigos que por si alguna vez dudaron de mi no lo hagan más.

A mis sobrinos que espero ser un ejemplo para ellos...

Al Dr. Pedro Roquero por compartir sus conocimientos y su tiempo para realizar este trabajo.

Dedicatoria.

*Quiero dedicar este trabajo a mis padres,
Jorge Ugalde Olivares y Ma. Josefa Reyes Rivera,
motivo por el que siempre mire hacia adelante.*

Índice

Resumen	1
Objetivos e Hipótesis	3
1. Introducción	4
1.1 Marco teórico	4
1.2 Concepto de celda de combustible (CC)	5
1.3 Componentes de una celda de combustible	6
1.4 Tipos de celdas de combustible	7
1.5 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC)	8
1.6 Usos de DMFC Celda de Combustible de Metanol Directo	9
1.6.1 Aplicaciones estacionarias de DMFC	10
1.6.2 Aplicaciones residenciales de DMFC	10
1.6.3 Aplicaciones de transporte en DMFC	11
1.6.4 Aplicaciones portátiles de DMFC	11
1.6.5 Vertedero de basura / tratamiento de agua sucia usando DMFC	11
1.6.6 Aplicaciones marinas de DMFC	11
1.7 Reacción en la celda	12
1.8 Reacción electroquímica	13
1.9 Electrocatálisis	13
1.10 Elementos del grupo 6	17
1.10.1 Óxidos	17
1.10.2 Mo y W	18
1.10.3 Bronces de Molibdeno o Tungsteno	19
1.11 Voltamperometría	20
1.11.1 Voltamperometría cíclica	21
1.11.2 Voltamperometría por muestreo de corriente	23
1.11.3 Instrumentos voltamperométricos	24
1.12 Oxidación del metanol	24
1.13 Envenenamiento con CO	27
1.14 Estudio cinético de la oxidación del metanol sobre electrocatalizador bimetálico soportado en carbón	28

1.15 Mecanismo	30
2. Desarrollo experimental	31
2.1 Montaje de la celda. (Descripción del proceso)	31
DFP	32
2.2 Síntesis de catalizadores Pt-Mo/C	33
2.2.1 Preparación de carbonilos de Platino	33
2.2.2 Síntesis de catalizador Pt-Mo/C 50% w	33
2.3 Caracterización del catalizador	34
2.3.1 Preparación de electrodo	34
2.3.2 Voltamperometría cíclica (VC)	35
2.3.3 Muestreo de corriente	36
2.3.4 Electrodo de disco rotatorio	36
2.4 Optimización de celda de combustible	37
2.4.1 Potencial de circuito abierto	37
2.4.2 Cronopotenciometría	37
2.4.3 Operación en estado estacionario	38
3. Resultados y discusión	40
3.1. Caracterización de catalizador Pt-Mo/C	40
3.1.1. Voltamperometría cíclica	40
3.1.2. Cronoamperometría	42
3.1.3. Voltamperometría lineal en electrodo de disco rotatorio (EDR)	43
3.1.4. Comparación de materiales Pt vs. Pt-Mo	45
3.2. Condiciones óptimas de la celda	46
3.2.1. Potencial de circuito abierto	46
3.2.2. Cronopotenciometría	48
3.2.3 Curva típica y potencia máxima	50
4. Conclusiones	52
4.1 Conclusión sobre la caracterización de catalizador Pt-Mo/C	52
4.2 Conclusión sobre la optimización de la celda	53
5. Bibliografía	55

Apéndice

Lista de figuras.

Figura 1. Representación gráfica de una DMFC	5
Figura 2. Formas alotrópicas de MoO ₃ y WO ₃	18
Figura 3. Formación de azules de molibdeno	18
Figura 4. Reacciones de óxidos metálicos como Mo y W	18
Figura 5. Carácter ácido de óxidos metálicos de Mo y W	19
Figura 6. Diferentes estructuras de óxidos de molibdeno	19
Figura 7. Barrido triangular de potencial	22
Figura 8. Diagrama corriente-potencial para un sistema reversible	23
Figura 9. Diagrama de flujo de proceso de una celda de combustible de metanol directo	32
Figura 10. Diagrama de la preparación de carbonilos de Pt	33
Figura 11. Diagrama de la preparación del catalizador Pt-Mo/C	34
Figura 12. Celda electroquímica de tres electrodos	35
Figura 13. Representación de la difusión del fluido en el electrodo de disco rotatorio	37
Figura 14. Diagrama potenciostato-celda-multímetro	38
Figura 15. Curva típica corriente-voltaje para una celda de combustible de metanol directo	39

Figura 16. Curvas experimentales de voltamperometría cíclica del catalizador Pt-Mo/C en H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 1.0 M.	40
Figura 17. Curva experimental de voltamperometría cíclica del catalizador Pt- Mo/C en HCOH	41
Figura 18. Cronoamperometrías de 200 mV a 1000 mV haciendo escalones cada 50 mV	42
Figura 18A. Muestreo de corriente de 200 mV a 1000 mV haciendo Escalones cada 50 mV	42
Figura 19. Voltamperometría lineal a diferentes velocidades de rotación en H_2SO_4	43
Figura 20. Voltamperometría lineal con barrido hacia potenciales negativos, en metanol	44
Figura 21. Voltamperometría lineal con barrido hacia potenciales positivos, en metanol	44
Figura 22. CV de un catalizador que contiene a) 10 %w Pt/C, b) 20 %w Pt/C, c) 30 %w Pt/C, d) 40 %w Pt/C, e) 50 %w Pt/C y f) electrodo de disco de Pt en 0.5 M $\text{CH}_3\text{OH} + 1 \text{ N } \text{H}_2\text{SO}_4$	45
Figura 23. Curvas experimentales de voltamperometría cíclica del catalizador Pt-Mo/C en H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 1.0 M	45
Figura 24. Curvas experimentales concentración-voltaje de una DMFC a circuito abierto para diferentes concentraciones de alimentación de metanol (corridas 6 y 11)	47
Figura 25. Curvas E (V) vs. tiempo (s) a temperatura ambiente dando escalones de corriente	48

Figura 26. Curva experimental corriente-voltaje a temperatura ambiente	48
Figura 27. Curva Potencia (W) vs. I (μA) a temperatura ambiente	49
Figura 28. Curvas E (V) vs. tiempo (s) a 40 °C dando escalones de corriente	49
Figura 29. Curvas experimentales de U de la celda vs. corriente a diferentes temperaturas	50
Figura 30. Curvas experimentales de potencia vs. corriente a diferentes temperaturas	51
Lista de tablas.	
Tabla 1. Comparación entre distintas celdas de combustible	8
Tabla 2. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo	9
Tabla 3. Información sobre abundancia, usos y producción de elementos del grupo 6	17
Tabla 4. Estados de oxidación y óxidos que forman los elementos del grupo 6	17
Tabla 5. Etapas intermedias de la electro-oxidación de metanol	26
Tabla 6. Mediciones de potencial de circuito abierto (mV) con diferentes concentraciones en la alimentación de CH_3OH	46
Tabla 7. Mediciones de potencial de circuito abierto (mV) a diferentes temperaturas manteniendo la concentración de alimentación de CH_3OH en 1.0 M	47

Resumen.

Se llevó a cabo el montaje de una celda que consiste, primero, en un recipiente donde se controla la temperatura del combustible (metanol), que se hace fluir, mediante una bomba, a la entrada del ánodo de una celda de combustible de membrana de intercambio de protones, que cuenta con una membrana de Nafion™ 112 y un catalizador de platino soportado en carbón (ánodo). El combustible es totalmente recirculado al recipiente. Por otra parte, de un tanque bajo presión se hace llegar aire al otro extremo de la celda (cátodo), a contraflujo con respecto del combustible. En la salida del cátodo se obtienen gases que son descargados a la atmósfera. El combustible es calentado en un enchaquetado, en el recipiente, mediante agua cuya temperatura es controlada con un baño termostático. En la celda de combustible, simultáneamente, se controla la temperatura por medio de resistencias eléctricas y un termopar. En ambos extremos de la celda se cuenta con platos metálicos en los que se colecta el flujo de electrones producto de la reacción de oxidación del metanol. En el circuito externo a la celda es conectado un multímetro para obtener mediciones de diferencia de potencial.

Se llevaron a cabo distintas pruebas con un multímetro para medir el potencial de la celda en equilibrio, a diferentes concentraciones de combustible (mol:mol) y aire a presión atmosférica, después se hicieron las mismas mediciones cambiando el flujo de combustible con las concentraciones más favorables o con los potenciales más altos medidos en mV, se eligió un flujo con el cual se obtuvo la mejor diferencia de potencial y se repitieron otras mediciones aumentando la presión de aire, esto para saber cuáles son las condiciones óptimas para el funcionamiento de la celda (todo esto a T_{amb}).

Se realizó la síntesis de un catalizador a temperatura ambiente, burbujeando CO a razón de 25 cm³/minuto durante 24 h, en un volumen de 30 ml de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) con agitación vigorosa. Posteriormente se agregó Mo(CO)₆ y el soporte, que es carbón vulcan. Se mantiene reflujo durante 4 hrs a una temperatura de 110 °C, después se elimina el exceso de solvente por filtración y se obtiene el catalizador sólido.

Para las pruebas potenciodinámicas se preparó una tinta dispersando 1 mg de catalizador en 10 μL de 2-propanol y 10 μL de resina de NafionTM, la mezcla fue colocada en un baño ultrasónico durante 15 minutos. Con una micropipeta, se colocaron 5 μL de la tinta sobre la superficie de grafito de una punta de electrodo disco rotatorio comercial con un diámetro de 0.5 cm.

Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos a una temperatura de 25 °C. Se utilizó un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat. KCl}$) como referencia y como contra electrodo una barra de grafito. Se utilizó como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.5 M. La solución de trabajo fue: metanol 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M. El aire disuelto fue desplazado burbujeando Nitrógeno por 15 min antes de cada experimento.

El experimento de cronopotenciometría se realizó conectando a la celda de combustible un potencióstato modelo 263 A de la marca *Princeton Applied Research*, de la forma convencional: el electrodo de trabajo es conectado en el ánodo de la celda, el electrodo auxiliar en el cátodo y la celda cuenta con una referencia de platino metálico. Un multímetro fue conectado en paralelo con el potencióstato. Se demanda respuesta de la celda alimentada con metanol 1 M y un flujo de 1.3 ml/min en ánodo y aire a 2 bar de presión en cátodo, todo esto a temperatura ambiente, fijando escalones de corriente y observando el comportamiento del potencial en el ánodo durante 5 minutos mientras que con el multímetro se mide el potencial total de la celda. El experimento se repite a 40 °C y 60 °C.

Con los datos obtenidos graficamos la curva típica de una celda de combustible y posteriormente obtenemos la potencia máxima de la celda multiplicando el potencial total de la celda por la corriente correspondiente entre 10^6 para tener datos en Watts.

Objetivos:

-Desarrollar la síntesis y caracterización de un catalizador Pt-Mo/C con 50% de Pt y 50% de Mo.

-Poner en operación y optimizar el funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) con membrana de intercambio de protones.

Hipótesis:

La oxidación de metanol es más eficiente en el catalizador Pt-Mo/C con respecto del catalizador de Pt/C ya que el proceso de difusión de protones es promovido por el Mo. De esta manera se obtiene una mayor cantidad de sitios de platino disponibles para oxidar las moléculas de metanol a bajos potenciales.

De acuerdo con las condiciones de operación de la celda, presión de aire, flujo de combustible (CH_3OH) y temperatura del sistema en general se obtienen las condiciones óptimas y por lo tanto el incremento de la eficiencia.

1. Introducción.

1.1 Marco teórico.

Mucho tiempo ha pasado desde que Sir William Grove, en 1839, produjo la primera celda de combustible [1]. Esta celda fue el producto de invertir el hecho de que al pasar una corriente eléctrica por el agua se produce oxígeno e hidrógeno, por lo que en su “batería de gas voltaico” se tomaba oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua [1]. Esta es la base de una celda de combustible. El término “celda de combustible” fue utilizado por Ludwig Mond y Charles Langer en 1889, quienes intentaron producir el primer aparato práctico usando oxígeno y gas de carbón [1].

Muchos otros trabajos fueron realizados hasta que en 1950, los trabajos pioneros de Bacon, brindaron al programa espacial estadounidense celdas de combustible. El éxito, así como las ganancias sustanciosas que se obtuvieron al comercializar el programa, llevaron a que en ese país y en Japón, se establecieran diversos sistemas de desarrollo en los años 70 y 80. Más recientemente se han establecido en Europa. A pesar del considerable avance tecnológico, los sistemas de celdas de combustible se vieron “siempre a 5 años de explotación comercial”.

Durante los últimos años del milenio pasado hubo muchos cambios que estimularon un nuevo interés en la tecnología de celdas de combustible, que se difundió por el planeta. La preocupación ambiental acerca del calentamiento global y la necesidad de reducir las emisiones de CO₂, proveyeron un estímulo para buscar maneras de mejorar la eficiencia de la conversión energética. La industria de vehículos automotores no sólo busca mayor eficiencia en la conversión, sino también tecnologías capaces de eliminar las emisiones. El fin último: El auto con cero emisiones. Las industrias también han tenido la necesidad de reducir sus emisiones ambientales, pero siempre queriendo mejorar su posición en el mercado. Mientras todo esto ha ocurrido, el interés en las celdas de combustible se ha expandido. Más y más personas, desde químicos, pasando por los ingenieros, hasta especialistas en el análisis

estratégico, que a pesar de no estar familiarizados con esta tecnología, se han tenido que ver involucrados.

Por estos motivos, el enfoque principal de esta tesis es el funcionamiento de la celda así como el de los electrocatalizadores. Para entender lo que es una celda de combustible, cuáles son sus componentes y cómo operan, es necesario comprender varios principios de la electroquímica, desde qué es una reacción electroquímica hasta qué es la electrocatálisis. Todo esto se hace para alcanzar un fin, que es entender lo que es un electrocatalizador, cómo se produce y cómo se caracteriza.

1.2 Concepto de celda de combustible (CC).

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica, a través de reacciones electroquímicas, durante el tiempo que se le administre combustible y oxidante.

Una celda de combustible consiste de dos electrodos separados por un electrolito. Entran ciertos reactivos: el combustible pasa por el ánodo y el oxidante (generalmente aire) por el cátodo, generando electricidad, calor y productos que dependen del combustible utilizado [2], tal como se presenta en la figura1.

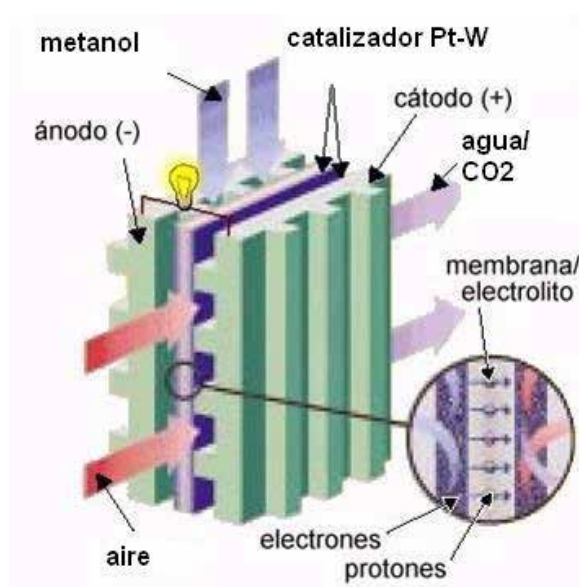


Figura1. Representación gráfica de una DMFC.

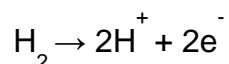
1.3 Componentes de una celda de combustible.

Como se mencionó anteriormente, las celdas de combustible tienen diversos componentes indispensables para su funcionamiento. A continuación se describirán en detalle cada uno de estos componentes:

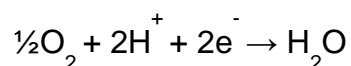
Combustible: Sustancia oxidable, puede ser H_2 , o en el caso de la presente tesis CH_3OH .

Oxidante: Sustancia que oxida, generalmente oxígeno del aire.

Ánodo: Electrodo donde ocurren las reacciones anódicas o de oxidación. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y, en la mayoría de los casos, recubierto por un electrocatalizador, para aumentar la rapidez de reacción de oxidación. La reacción de oxidación que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



Cátodo: Electrodo donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción. Estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor y recubierto por un electrocatalizador. La reacción de reducción que ocurre en el caso de una celda de combustible de hidrógeno es:



Membrana o electrolito: Es el medio por donde se transfieren los iones. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno, es por donde se mueven los protones del ánodo al cátodo.

Productos: Dependiendo del combustible y del oxidante empleados, son los productos obtenidos en las reacciones de oxidación y reducción. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno el único producto es el agua.

Circuito externo (motor): Es el lugar donde se cierra el circuito y permite la transferencia de electrones, cuyo flujo representa una forma de energía.

1.4 Tipos de celdas de combustible.

Hay diferentes tipos de celdas de combustible, como las de baja y mediana temperatura, entre las que están las celdas de ácido fosfórico, que han sido utilizadas en diferentes lugares como hospitales, hoteles, edificios de oficinas, escuelas, plantas de tratamiento de agua, en general, dirigiéndose al mercado de una mediana generación de potencia. A pesar de que ya existen celdas que generan 200 kW por muchas horas de operación, las celdas de combustible alcalinas, que han sido utilizadas desde hace mucho tiempo para impulsar a los cohetes, tienen una eficiencia de hasta el 70%, pero son muy costosas. Las de membrana de intercambio de protones, que han sido muy estudiadas por diferentes industrias, ya que podrían generar una buena densidad de corriente, tienen el problema de que los catalizadores encontrados hasta ahora son muy caros y no tan eficientes como se desearía.

El segundo tipo de celdas de combustible son las de alta temperatura como las de óxido sólido y las de carbonato fundido. Se han considerado para producir potencia estacionaria en escalas de MWatts. En estos sistemas, los electrolitos consisten de materiales de transporte aniónico, como el O^{2-} y el CO_3^{2-} que son los portadores de carga. Estas dos celdas de combustible tienen dos mayores ventajas sobre las de baja temperatura: Primero, pueden alcanzar altas eficiencias eléctricas (60-85 %). Segundo, las altas temperaturas de operación permiten el uso de combustibles como el gas natural. Esto reduce la complejidad del sistema en comparación con las plantas de producción a base de celdas de combustible de baja temperatura. A continuación en la tabla 1 se presentan los diferentes tipos de celdas de combustible con sus principales características.

Tabla 1. Comparación entre distintas celdas de combustible [3].

TIPO DE CELDA DE COMBUSTIBLE	ELECTROLITO	ION TRANSFERIDO	TEMPERATURA DE OPERACIÓN	COMBUSTIBLE	EFICIENCIA ELÉCTRICA	RANGO DE POTENCIA APLICACIÓN
alcalina (AFC)	KOH	OH ⁻	60 – 120 °C	H ₂ puro	35 – 55 %	<5 kW Industria militar y espacial
De membrana polimérica de intercambio de protones (PEMFC)	Polímero sólido (Nafión)	H ⁺	50 – 100 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂)	35 – 45 %	(5 – 250 kW) Industria automotriz CHP
De ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H ⁺	220 °C	H ₂ puro (tolera CO ₂ , aprox. 1% CO)	40 %	(200 kW) CHP
De carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonato de potasio y litio	CO ₃ ²⁻	650 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos (tolera CO ₂)	> 50 %	200 kW a MW, CHP y sólo potencia
De óxido sólido (SOFC)	Electrolito óxido sólido (zirconia, itria)	O ²⁻	1000 °C	H ₂ , CO, CH ₄ , otros hidrocarburos (tolera CO ₂)	> 50 %	2 kW a MW, CHP y sólo potencia

*CHP (Calor y potencia combinados)

1.5 Celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Estas celdas son a las que está enfocado este proyecto. Las DMFC son celdas de combustible de membrana de intercambio de protones de baja temperatura y son consideradas como el sistema ideal de celdas de combustible, ya que el combustible puede estar en fase líquida (mezcla metanol-agua) y que para fines de aplicaciones en transporte de combustible puede, potencialmente, ser distribuido a través de la actual red de distribución del petróleo. Además, estos sistemas son inherentemente más simples y más atractivos que las celdas de combustible de metanol indirectas convencionales, que dependen de reformadores catalíticos, que son caros y pesados, para convertir el metanol en hidrógeno, CO y CO₂. Desafortunadamente, la comercialización de estas celdas no se ha logrado porque tienen un desempeño pobre en comparación con los sistemas de H₂/O₂, llegando tradicionalmente, a no más de un cuarto de la densidad de corriente que alcanzan las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones que utilizan hidrógeno como combustible.

Una celda de combustible de metanol directo está compuesta por un ánodo, un cátodo, una membrana polimérica y un circuito externo. El combustible que se

utiliza es el metanol y el oxidante es el oxígeno del aire, por lo que los productos principales son CO_2 y H_2O . Esto se puede apreciar de una mejor manera en la tabla 2, donde se muestran la reacción del ánodo, el cátodo y de la celda.

Tabla 2. Reacciones en una celda de combustible de metanol directo.

Ánodo	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Cátodo	$6\text{H}^+ + 6\text{e}^- + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
Celda	$\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

La mayor limitante que presentan estas celdas es el pobre desempeño del ánodo, que requiere de catalizadores electro-oxidantes de metanol [4]. Esta limitante ha hecho que se sugieran muchos catalizadores, pero los que mejor han resultado son los elaborados a base de platino. El problema que tiene el platino es que se envenena con CO, formaldehído y ácido fórmico, que se producen en diferentes etapas de la reacción. Esto ocurre cuando se adsorben los compuestos, obstruyendo la acción catalítica del platino, lo que hace que disminuya la eficiencia. Por este motivo, se han buscado maneras de eliminar o reducir este envenenamiento y aumentar la eficiencia utilizando uno o más elementos que logren estos objetivos, como Rutenio, Tungsteno, Molibdeno y muchos más [5]. Además de este problema de envenenamiento, existe otro que implica a la membrana, que deja pasar moléculas del combustible, lo cual lleva a una nueva contaminación, pero del cátodo. A este efecto se le conoce como “crossover” [6] y depende del grosor y de la permeabilidad de la membrana y de la concentración de metanol.

1.6 Usos de DMFC Celda de Combustible de Metanol Directo.

La tecnología DMFC puede ser aplicada a varios productos. Es obvio que el medio ambiente se beneficiaría con carros y autobuses operados por celdas de metanol directo. Hay una demanda para energía limpia y eficiente en una variedad de aplicaciones. Cortacéspedes, maquinas de cortar plantas secas, sierras de cadena, sopladoras de nieve y hojas, y motos acuáticas pueden ser

operadas por DMFC. Aplicaciones marinas como barcos, tanques, yates, y plataformas del mar tienen necesidad de energía para operar. En teléfonos celulares, computadoras y otros electrónicos portátiles proveerán más durabilidad. Plantas que dan tratamientos para tratar el agua sucia y vertederos de basura están usando Tecnología de Celdas de metanol directo para convertir el alcohol a electricidad. Las posibilidades son muy amplias.

1.6.1 Aplicaciones estacionarias de DMFC.

Las oportunidades y la demanda por la tecnología de celdas de metanol directo en aplicaciones estacionarias son extraordinarias. Más de 2500 celdas han sido instaladas por todo el mundo en hospitales, asilos de ancianos, hoteles, edificios de negocios, escuelas, terminales de aeropuertos, proveen la energía principal o la energía suplementaria. Todos los países del mundo tienen energía estacionaria y necesidades electrónicas. Producir energía estacionaria de inmediato y quitando el poder del centro usando tecnología de celdas de metanol para absolutamente cualquier necesidad es inteligente, no sólo logísticamente, sino también monetariamente. En edificios de gran magnitud, las celdas pueden reducir el costo de energía por 20% a 40% sobre la energía convencional. Adicionalmente, las DMFC son una opción excelente para las necesidades alternativas de emergencia de potencia.

1.6.2 Aplicaciones residenciales de DMFC.

Las naciones en desarrollo necesitan energía confiable en sus ciudades, pueblos, y hogares. Las celdas de metanol son una fuente ideal para la transformación de energía, ya sea conectada a la red eléctrica para proveer energía suplementaria y asegurar un buen respaldo en áreas críticas, ya sea para instalar como un generador independiente de la red para servicios en áreas donde las líneas de electricidad no son accesibles. El hogar promedio opera con dos a tres kilovatios de electricidad por día para todos los servicios electrónicos. El refrigerador funciona las veinticuatro horas al día para prevenir que se desperdicie la comida. Los pequeños generadores que se detienen

solos consumen de siete a diez kilovatios por hora, no emiten contaminantes y pueden ser usados para proveer agua caliente o calentadores para el hogar.

1.6.3 Aplicaciones de transporte en DMFC.

Los mayores fabricantes de automóviles tienen algún vehículo de celda de combustible, ya sea en proceso de desarrollo o siendo probados hoy. Honda y Toyota ya empezaron a arrendar autos en California y en Japón. Los fabricantes de autos y expertos especulan que autos con DMFC serán usados comercialmente por el año 2010. La tecnología DMFC ha sido incorporada en autobuses, trenes, patinetes, y autos de golf para hacerlos más rápidos.

1.6.4 Aplicaciones portátiles de DMFC.

Es posible que los usos variantes para la tecnología DMFC estén en el área de energía portátil. Las celdas conocidas como Micro Celdas, tecnología DMFC, cambiarán el mundo de telecomunicación, dándole a las computadoras portátiles y planeadores de mano más horas que las pilas comunes y hasta un mes de tiempo para hablar en los teléfonos celulares. Otras aplicaciones para Micro DMFC incluyen buscapersonas, video cámaras, herramienta portátil, y aparatos de poca energía como prótesis de oído, detectores de humo, alarmas contra ladrones, cerraduras de hoteles, y maquinas de medir.

1.6.5 Vertedero de basura / tratamiento de agua sucia usando DMFC.

Las Celdas metanol, DMFC, actualmente operan en los vertederos de basura y plantas que dan tratamiento al agua sucia en algunos países, demostrando que son una forma de tecnología válida para reducir emisiones y obtener energía del gas metano.

1.6.6 Aplicaciones marinas de DMFC.

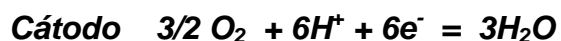
Barcos de lujo y tanques pueden ser operados por todo el océano usando DMFC, para operarlos también los proveen con todas las necesidades eléctricas desde el cuarto de motor, que seguramente va a ser renombrado el cuarto de energía, hasta la cocina, el baño, camarotes, lavanderías etcétera.

Yates y barcos de pesca pueden tener las dos energías, energía del barco que da comodidades (secadoras de pelo, aire acondicionado y calentadores) sin el sonido pésimo y humo de la combustión de los generadores. Además, el uso de metanol no daña al medio ambiente, puede rescatar nuestros océanos de la contaminación creada por deshacerse de otros combustibles.

1.7 Reacción en la celda.

El metanol usado en la DMFC puede estar en fase vapor o líquida, y opera a temperaturas relativamente bajas, menores que 100 °C.

Reacciones:



La estructura de la celda es un ensamble de dos electrodos electro-catalíticos porosos con una membrana electrolítica de sólido polimérico.

El potencial termodinámico reversible para la reacción de esta celda es de 1.214 V. Las DMFC tienen una capacidad de potencia para un rango de aplicación puede incluir el transporte y aparatos móviles, esta es una alternativa para las celdas de combustible.

Para el metanol, 6 electrones son intercambiados para completar la oxidación y consecuentemente, las cinéticas de oxidación son inherentemente lentas (la transferencia de seis electrones no puede ocurrir en una sola etapa de reacción). La cinética lenta es un resultado de la formación de intermediarios durante la oxidación del metanol, la oxidación de un intermediario a CO₂ requiere la adsorción de una especie que contenga oxígeno (OH⁻, H₂O). La adsorción de estas especies ocurre en potenciales por arriba de los valores de circuito abierto. En las celdas de combustible, el Pt solo no es un catalizador suficientemente activo para la oxidación del metanol se utilizan catalizadores binarios, con estos catalizadores el segundo metal forma generalmente una superficie de óxido en el rango del potencial de oxidación del metanol [7].

Datos estándar para operación de la celda:

Concentración de metanol: 1 M

Flujo metanol: 1.30 cm³/min

Temperatura de celda: 60 °C

Alimentación: Contraflujo

Catalizador ánodo: Pt 20%, Mo 20% sobre vulcan

Presión de aire: 2 bar

1.8 Reacción electroquímica.

Una reacción electroquímica es una transformación química que consiste en una oxidación (una especie química pierde electrones) o en una reducción (una especie química gana electrones). Estos procesos electroquímicos ocurren debido a la transferencia de electrones a través de una interfase, oxidando o reduciendo, según sea el caso, a una especie. Para que ocurra una reacción electroquímica se necesita cerrar el circuito de oxidación y reducción, para lograr esto, se necesitan dos electrodos y por lo menos un medio por el cual se transfieran los aniones y cationes, llamado electrolito. A este sistema se le conoce como cadena electroquímica, o celda electroquímica. Bockris y Reddy lo definen como un sistema que consiste de un conductor electrónico (usualmente un metal) que actúa como una fuente de electrones para especies en un conductor iónico (electrolito) y otro conductor electrónico que actúa como receptor de electrones del conductor iónico [2].

1.9 Electrocatálisis.

Muchas reacciones, aunque termodinámicamente favorables, no ocurren con una rapidez adecuada. Para que estas reacciones ocurran con la mayor rapidez posible es necesario encontrar un catalizador homogéneo u heterogéneo que aumente la rapidez de reacción. Un catalizador es una especie que aumenta la rapidez de reacción participando químicamente en los pasos intermedios de la reacción sin ser consumido y sin afectar el equilibrio de la reacción. Los catalizadores heterogéneos son los que se encuentran en una fase diferente del medio y los homogéneos son los que se encuentran en una misma fase con el medio de reacción [3].

De manera análoga, en una reacción electródica, hay reacciones que ocurren a sobrepotenciales muy altos debido a la lenta cinética y, por lo tanto, estas reacciones tienen una baja densidad de corriente de intercambio. El fin de la investigación en electrocatálisis es proveer vías de reacción alternativas, de menor energía de activación, que produzcan una alta densidad de corriente cercana al potencial de equilibrio.

La acción electrocatalítica puede tener dos consecuencias, ambas conducen a la reducción del sobrepotencial y a una mayor densidad de corriente:

1. El mecanismo de la reacción electródica total permanece sin cambios, pero aumenta su rapidez, permitiendo lograr una mayor densidad de corriente.
2. El electrocatalizador aumenta la rapidez de la reacción global, abriendo un nuevo camino para que ocurra la reacción. Esto generalmente se manifiesta por un cambio en el coeficiente de transferencia de electrones, que usualmente aumenta, lo que conduce a un menor sobrepotencial y a mayores densidades de corriente.

La electrocatálisis no difiere mucho de la catálisis, ya que el paso más lento de las reacciones electroquímicas es el que determina la rapidez global de todo el proceso. Esta etapa determinante puede ser la transferencia de carga, el transporte de materia, la adsorción o la desorción de especies químicas [3].

De manera análoga, en un electrocatalizador y en un catalizador, existen diferentes partes que los componen. Estos materiales están conformados por la fase activa, que es la que realiza la actividad catalítica, y el soporte, que es donde se deposita la fase activa [3]. Estos elementos tienen que ser buenos conductores de la corriente eléctrica, generalmente porosos, por lo que el área de contacto por gramo es grande.

Existen muchos tipos de electrocatalizadores, pero el más utilizado es el Pt, ya que produce la mayor densidad de corriente en relación con la entalpía del hidrógeno adsorbido, que es una manera común de medir la actividad catalítica de los electrocatalizadores.

Este catalizador ha sido utilizado en diversos procesos, tanto en electroquímica como en química, pero existe un problema al utilizarlo con compuestos orgánicos. Conforme pasa el tiempo, el catalizador pierde eficiencia y reduce su actividad catalítica. Esto se debe a que el Pt se envenena con compuestos como el CO, y con intermediarios como (-COH) y (-COOH), que son difíciles de desorber, lo que impide seguir con la oxidación de los compuestos orgánicos.

En el caso de la presente tesis, donde se busca oxidar metanol, el Pt tiene un gran efecto catalítico en esta reacción, pero como se ha mencionado anteriormente, el Pt se envenena, por lo que es necesario buscar la manera de evitar este efecto. Existen trabajos previos donde se manifiesta que la utilización de otro elemento que ayude al Pt a completar la reacción, aumenta la densidad de corriente y disminuye el sobrepotencial. Por este motivo se decidió utilizar Pt y Mo soportados sobre carbón como electrocatalizadores en la oxidación anódica de metanol.

Se han obtenido resultados interesantes al combinar platino con molibdeno. Shropshire [8] reportó la adsorción de molibdatos en un electrodo de negro de Pt y pudo observar, a partir de experimentos de polarización lineal, que la adición de Na₂MoO₄ al electrolito antes de agregar el combustible (HCHO o CH₃OH) tuvo como resultado un decremento en 0.3 V en el potencial de inicio con respecto al observado en sólo Pt.

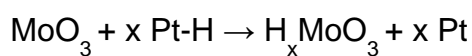
Algunos experimentos de XPS han ayudado a identificar la formación de un oxohidróxido de molibdeno (MoO(OH)₂) en la superficie de materiales Pt-Mo y Pt-Mo/C a potenciales en los cuales se realiza la oxidación de metanol. Un comportamiento electroquímico similar fue observado tanto en los materiales de bulto como en aquellos soportados [9].

Otros trabajos como el de Olivera Neto [10] no han mostrado una disminución importante en el potencial de inicio de la oxidación de metanol por la presencia del Mo, sin embargo, la densidad de corriente registrada fue mayor en los materiales Pt-Mo con respecto a Pt solo. Esto reflejó una mayor tolerancia a los

intermediarios. Resultados similares fueron presentados por Pinheiro [7], quien además realizó experimentos de oxidación de etanol encontrando que con la presencia del Mo se registran densidades de corriente mucho mayores que en la oxidación de metanol. Esto plantea que la presencia del Mo promueve el rompimiento del enlace C-C. Ambos grupos de investigación proponen que el Mo actúa de acuerdo al mecanismo de doble efecto descrito por Watanabe [11,12].

Se ha reportado que el molibdeno no presenta afinidad alguna para adsorber CO. Se ha propuesto que en los catalizadores Pt-Mo, los sitios del Mo pueden estar disponibles a bajos potenciales para electro-disociar el agua y poder aportar especies OH⁻ a los sitios de Pt adyacentes en los cuales se ha adsorbido el CO.

Ánodos preparados por la deposición electroquímica simultánea de MoO₃ y Pt sobre laminillas de oro, ha mostrado, con respecto de los catalizadores de Pt y Pt-Ru una mayor actividad para la electro-oxidación de metanol [9]. En estos estudios se ha comprobado que el MoO₃ no presentó afinidad por la electro-oxidación de metanol. Después de un tratamiento electroquímico de 30 h a -0.25 V, se identificó por DRX la presencia de hidratos del trióxido de Molibdeno. Se propuso que los catalizadores Pt/MoO₃ podría limpiar continuamente la superficie del Pt para poder quimisorber metanol por medio de la formación y oxidación de bronce de tungsteno. De acuerdo a las siguientes reacciones:



1.10 Elementos del grupo 6.

En la tabla 3 se indican algunas características de los elementos del grupo 6 como son abundancia, usos y producción.

Tabla 3. Información sobre abundancia, usos y producción de elementos del grupo 6.

	Cromo	Molibdeno	Tungsteno
Descubierto por:	L.N. Vauquelin 1797	Scheele 1778 Hjelm 1781	ElHuyar 1779
Abundancia	122 ppm	1,2 ppm	1,2 ppm
Materias prima	Cromita $FeCr_2O_4$	Molibdenita MoS_2	Scheelita $CaWO_4$ Wolframita $(Fe, Mn)WO_4$
Países productores	África del Sur, Filipinas	USA, Canadá, Chile	China, Corea, Portugal, Austria
Usos	Aleaciones Cromados	Catálisis en procesos petroquímicos	Usos Aleaciones Cromados
Producción	12 millones de TM	130.000 Tm	31.000 Tm

1.10.1 Óxidos.

En la tabla 4 se exponen los diferentes estados de oxidación y óxidos que forman los elementos del grupo 6.

Tabla 4. Estados de oxidación y óxidos que forman los elementos del grupo 6.

Estado de oxidación	+6	+4	+3
Cr	CrO_3	CrO_2	Cr_2O_3
Mo	MoO_3	MoO_2	—
W	WO_3	WO_2	—
Intermedios			
Cr_3O_8 , Cr_2O_5 , Cr_5O_{12} , etc. Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} , Mo_5O_{14} , $Mo_{17}O_{47}$, Mo_4O_{11} $W_{49}O_{119}$, $W_{50}O_{148}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{18}O_{49}$			

1.10.2 Mo y W.

P.F.

• Mo: 795°C

• W: 1473°C

• La estructura de MoO₃ es una serie de capas de MoO₆.

• La de WO₃ es una red tridimensional de WO₆ compartiendo vértices, tiene siete formas alotrópicas, con transiciones que ocurren a temperatura ambiente.

Estas formas alotrópicas se pueden observar en la figura 2.

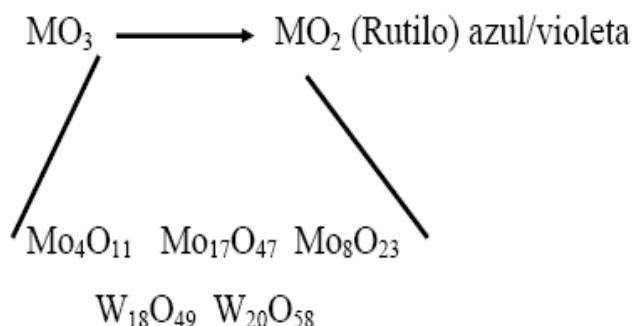


Figura 2. Formas alotrópicas de MoO₃ y WO₃.

Las estructuras son complejas, conteniendo átomos en entornos octaédricos y tetraédricos:

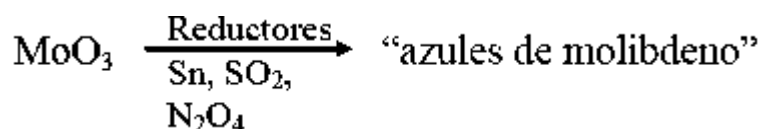


Figura 3. Formación de azules de molibdeno.

Como se puede observar en la figura 3 los “azules de molibdeno” son óxidos o hidróxidos con mezclas de valencia comprendidas entre Mo^{VI}O₃ y Mo^VO(OH)₃.

La aparición de color azul se utiliza como prueba de la presencia de agentes reductores tal como se muestra en la figura 4, así como el carácter oxidante en la figura 5.

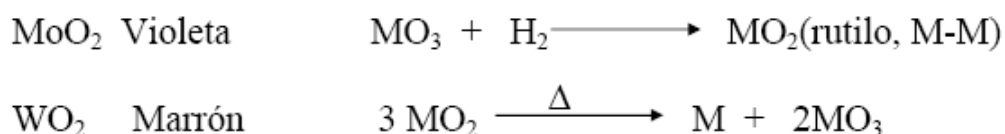


Figura 4. Reacciones de óxidos metálicos como Mo y W.

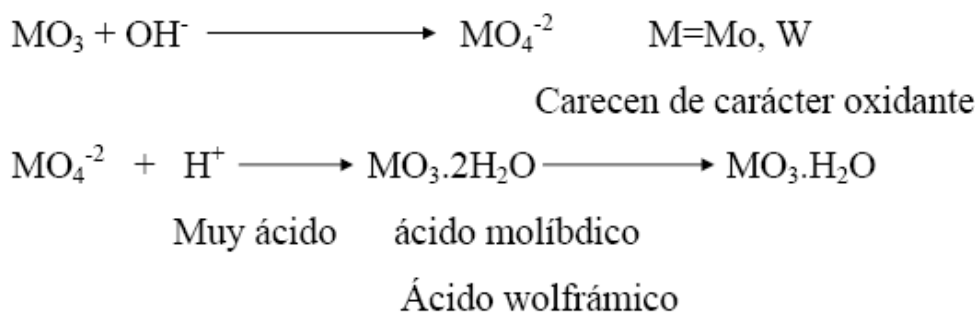


Figura 5. Carácter ácido de óxidos metálicos de Mo y W.

Entre esos extremos tiene lugar la condensación de la sal a través de unidades que son octaédricas como se presenta en la figura 6, de todos el más importante es el $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$ que se forma a partir de:

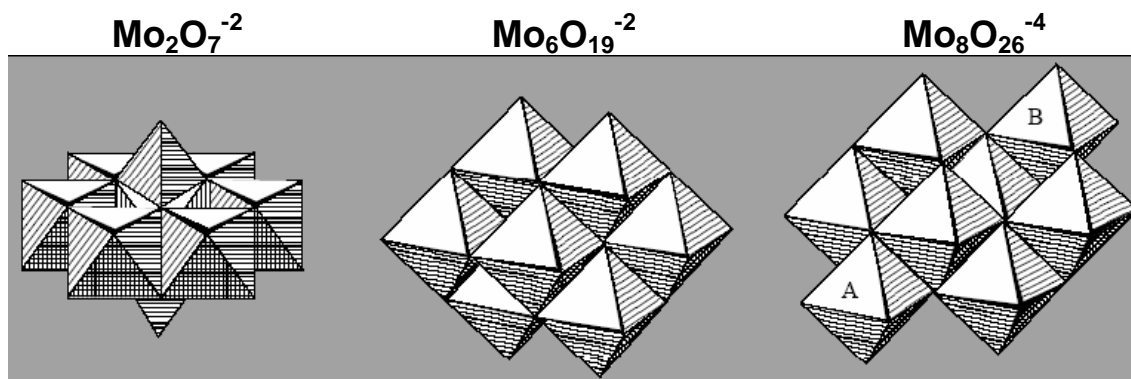
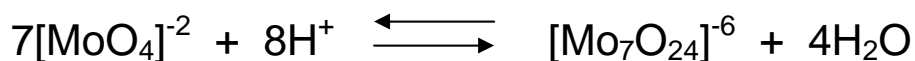
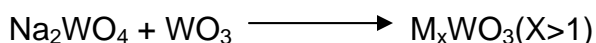


Figura 6. Diferentes estructuras de óxidos de Molibdeno.

Ajustando, la acidez, concentración y temperatura se pueden obtener sólidos conteniendo iones que aparentemente no están en la disolución.

1.10.3 Bronces de Molibdeno o Tungsteno

El primer compuesto de esta familia fue preparado en 1823



M= metal alcalino

EO \approx 5-6

- Los análogos de Molibdeno se produjeron a partir de 1960 y requieren condiciones más exigentes.

1) El color varia según la proporción M/ Mo ó W

Na_xWO_3 X= 0.9 amarillo dorado

 X = 0.3 naranja –negro

2) Son conductores de la electricidad. Su conductividad disminuye con la temperatura.

1.11 Voltamperometría.

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un programa de potencial en función del tiempo y se observa el gráfico resultante corriente vs potencial o voltamperograma [13].

Las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo. A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica. Cuando se cambia el potencial de electrodo aparece una corriente transitoria de carga, o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención, signo negativo y la corriente de oxidación (anódica) signo positivo.

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. El método se suele denominar voltamperometría. Las curvas intensidad-potencial aportan una primera información acerca del proceso del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla [13].

El dispositivo experimental para obtener las curvas de corriente-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior incluido en el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. El electrodo auxiliar puede ser un electrodo de grafito ya que es útil en un intervalo de potenciales negativos menor que el del electrodo de mercurio y mayor que el del electrodo de platino y su intervalo positivo es bastante amplio [13].

También se puede aplicar al electrodo una variación cíclica de potencial, de modo que el potencial vuelve a su valor original. Este método, que se conoce como voltamperometría cíclica, tiene gran interés por sus numerosas aplicaciones y es muy útil para estudiar los productos de la reacción y detectar la presencia de intermediarios.

1.11.1 Voltamperometría cíclica.

Esta técnica resulta de gran importancia en el campo de la electroquímica, especialmente para estudios de procesos redox, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, estudio de intermediarios de reacción, etc. No tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones [13].

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura 7. Este programa de potencial se inicia en un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

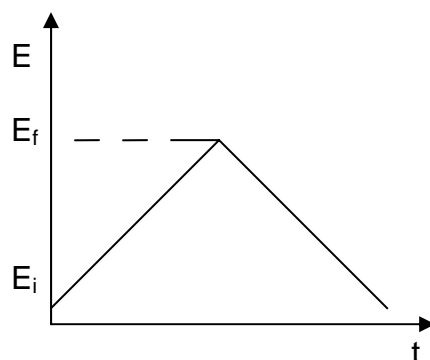


Figura 7. Barrido triangular de potencial.

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "rapidez de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial E_o , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (hacia potenciales positivos o negativos con respecto a E_o) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la figura 8. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Cuando la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que aumenta el potencial.

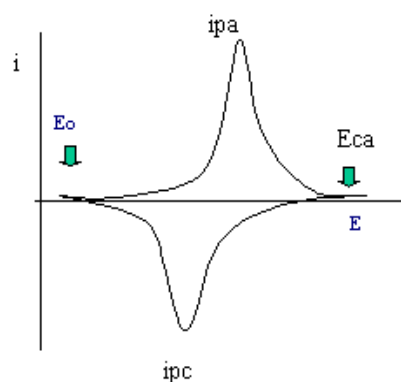


Figura 8. Diagrama corriente-potencial para un sistema reversible.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las densidades de corriente obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}) en la figura 8, respectivamente.

1.11.2 Voltamperometría por muestreo de corriente

Cuando se pone en contacto un electrodo con un electrolito, se genera una capa de cargas positivas y negativas, asociadas a átomos polarizados, moléculas polares, electrones o iones, conocida como la doble capa capacitiva. La cual prácticamente es un almacén de carga eléctrica y energía. Al realizar un barrido de potencial en una celda electroquímica, además de la generación de corrientes faradaicas asociadas con cambios químicos o procesos de adsorción, se observan corrientes capacitivas asociadas con la acumulación de carga en la doble capa capacitiva. Por esta razón, con la finalidad de estudiar la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado estacionario en la cual se reduzca el efecto de la alteración en la carga de la doble capa capacitiva, se realizan escalones fijando el potencial cada 50 mV, y esperando en cada uno de ellos a que la corriente se estabilice (muestreo de corriente).

1.11.3 Instrumentos voltamperométricos.

Comúnmente en la voltamperometría de barrido lineal se emplea una celda de tres electrodos sumergidos en una solución que contiene analito y un exceso de un electrolito de soporte [13].

- El potencial del electrodo de trabajo, se varía de manera lineal con el tiempo.
- El segundo electrodo es un electrodo de referencia cuyo potencial permanece sin cambio durante el experimento.
- El tercer electrodo es el electrodo auxiliar o contraelectrodo que por lo general es una espiral de alambre de platino.

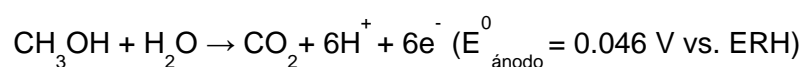
El potestostato consiste de un circuito electrónico con un amplificador operacional conectado de manera que la salida de corriente depende de la diferencia de potencial aplicada entre sus dos entradas. El potencial programado entre el potencial del electrodo de trabajo respecto al electrodo de referencia está conectado a la entrada del amplificador operacional, cuya salida alimenta el circuito que contiene los electrodos de trabajo y auxiliar con la corriente resultante. Si en el curso del ensayo la diferencia de potencial V entre las terminales de trabajo y control varía respecto al valor impuesto V^* , el dispositivo ajusta electrónicamente la corriente de salida hasta $V^* - V = 0$ y queda restituida la diferencia de potencial programada entre los electrodos de trabajo y referencia [13].

1.12 Oxidación del metanol.

La DMFC es un dispositivo de potencia electroquímica basado en un principio simple: la oxidación electroquímica directa del metanol a CO_2 en la superficie de un electrodo de metal noble (ánodo) generando CO como subproducto, mientras en el cátodo ocurre la reducción de oxígeno para producir agua. El concepto está basado en una membrana de intercambio protónico como electrolito, el cuál simultáneamente actúa como una barrera entre los reactivos alimentados [9].

En principio, el sistema DMFC es menos complicado que la celda de hidrógeno ya que necesita menos componentes. Reformador, quemador catalítico y combustible limpio de CO no son necesarios. Pueden evitarse procesos a altas temperaturas y condiciones severas a altas temperaturas, como los de un reformador. La DMFC no necesita humidificación de gases externa adicional, una solución líquida es suficiente para mantener la membrana húmeda, como consecuencia, los costos periféricos son más bajos [9].

Por otro lado hay distintas desventajas en las DMFC. El voltaje de celda, la eficiencia y la densidad de potencia son bajos comparados con las celdas de hidrógeno, la densidad de potencia es relativamente baja y tiende a ser la principal desventaja de la DMFC. El metanol suele atravesar la membrana y pasar al cátodo donde puede envenenar al catalizador catódico. Existe una pérdida de potencial de celda conforme el potencial del cátodo decrece debido al envenenamiento por metanol. La difusión de metanol al cátodo provoca una pérdida de combustible y por lo tanto reduce la eficiencia faradaica [9].



Considerando solamente la termodinámica, alcanzado un potencial de 0.046 V vs. Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH), el metanol debería oxidarse, pero esto no ocurre en Pt sino hasta potenciales arriba de 0.5 V vs. ERH. Este comportamiento electrocatalítico limitado indica que la cinética es más compleja, involucrando la formación de especies intermediarias relativamente estables. Se han realizado experimentos de espectroscopia de infrarrojo y se ha determinado la formación de especies como: $\text{CO}_{\text{lineal}}$, $\text{CO}_{\text{puente}}$, $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ad}}$, grupo formil $(-\text{COH})_{\text{ad}}$, carboxil $(-\text{COOH})_{\text{ad}}$, o dímeros del ácido fórmico [9]. Estos compuestos se adsorben químicamente en la superficie del platino disminuyendo así el área activa efectiva del catalizador. De acuerdo con la determinación de estas especies intermediarias, se ha propuesto que el mecanismo de oxidación de metanol sobre platino ocurre en varias etapas que se pueden resumir en las siguientes funcionalidades:

1) Electro-adsorción del metanol en la superficie de platino. Etapa en la que el metanol adsorbido en la superficie va perdiendo protones y se van

formando las especies intermediarias que contienen carbón (Pt-CH₃OH), las cuales eventualmente se convertirán en CO linealmente adsorbido (Pt-CO).

2) Adición de oxígeno a los intermediarios que contienen Carbono para producir CO₂. Esta etapa ocurre cuando el platino se encuentra en un potencial mayor a 0.7 E vs. ERH y puede electro-disociar agua para formar especies Pt(OH)₂ en la superficie del catalizador (Pt_(s) + 2H₂O → Pt-(OH)₂ + 2H⁺ + 2e⁻). Estas especies oxidan a los intermediarios para formar dióxido de carbono (Pt(OH)₂ + 2Pt-CO → 3Pt + 2CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻). La tabla 5 muestra las diferentes etapas intermedias mediante las que ocurre la electro-oxidación de metanol.

Tabla 5. Etapas intermedias en la electro-oxidación de metanol [14].

Electro-adsorción de metanol	
CH ₃ OH + Pt(s) → Pt-CH ₂ OH + H ⁺ + e ⁻	
Pt-CH ₂ -OH + Pt(s) → Pt ₂ -CHOH + H ⁺ + e ⁻	
Pt ₂ -CHOH + Pt(s) → Pt ₃ -COH + H ⁺ + e ⁻	
Pt ₃ -COH → Pt-CO + 2Pt(s) + H ⁺ + e ⁻	
Pt(s) + 2H ₂ O → Pt-(OH) ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	E > 0.7 V vs. ERH
Oxidación de especies intermediarias	
Pt(OH) ₂ + 2Pt-CO → 3Pt + 2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	
Reacciones adicionales	
Pt(OH) ₂ + 2Pt-CO → 2Pt-COOH	
Pt-CO + H ₂ O → Pt-COOH + H ⁺	
Pt-COOH → Pt(s) + CO ₂ + H ⁺ + e ⁻	
Pt-CH ₂ OH → Pt(s) + HCHO + H ⁺ + e ⁻	
2Pt ₂ CHOH + Pt(OH) ₂ → 5Pt(s) + 2HCOOH + 4H ⁺ + 4e ⁻	
Pt-CH ₂ OH + H ₂ O → Pt(s) + HCOOH + 2H ⁺ + e ⁻	
2Pt ₃ C-OH + Pt(OH) ₂ → 5Pt(s) + 2Pt-COOH + 2H ⁺ + 2e ⁻	
Pt ₃ C-OH + H ₂ O → 2Pt(s) + Pt-COOH + 2H ⁺ + 2e ⁻	

1.13 Envenenamiento con CO.

Los sistemas de celda de combustible son dispositivos prometedores en la conversión de energía con una alta eficiencia, bajas emisiones contaminantes y baja temperatura de operación. Estos pueden operar con hidrógeno puro en laboratorios y demostraciones. Pero actualmente el hidrógeno a gran escala sólo es producido por reformación de combustibles fósiles o alcoholes. Este hidrógeno de baja pureza puede contener grandes cantidades de CO, que es un veneno para el catalizador anódico [15].

El uso del metanol ha sido considerado atractivo porque este combustible es fácil de almacenar y transportar. Sin embargo, en la oxidación completa del metanol, el CO es formado como subproducto y adsorbido en la superficie del catalizador, usualmente materiales a base de platino. Bloquea la actividad disminuyendo la eficiencia de conversión de energía de la celda. El desarrollo de nuevos materiales electrocatalizadores con significativamente más baja afinidad al CO es esencial en el avance de la tecnología de las celdas [15].

Un material anódico ideal debe ser completamente tolerante al CO manteniendo su actividad hacia la oxidación de hidrógeno o de metanol a los potenciales más bajos posibles. Platino, el material más activo en reacciones con hidrógeno y la oxidación del metanol, es desafortunadamente muy susceptible al CO, por esta razón el Pt ha sido combinado con materiales oxofílicos como el Ru, Sn, Mo, etc. [5]. En este, la electrodisociación de agua produce grupos OH⁻ en la superficie y ocurre a más bajos potenciales que con Pt solo.

Los grupos OH⁻ contribuyen a oxidar hasta CO₂ las especies orgánicas adsorbidas en sitios adyacentes al Pt. Este mecanismo llamado doble efecto catalítico, fue propuesto por Watanabe y Motoo [11,12]. Se ha sugerido también que la presencia de un segundo metal puede debilitar el enlace Pt-CO resultando en una alta tolerancia del catalizador hacia el envenenamiento por CO. Los experimentos de Voltamperometría Cíclica (VC) y Espectrometría de Masas Electroquímica Diferencial (DEMS, por sus siglas en inglés) realizados sobre la oxidación de CO en materiales de Pt con depósitos de Mo, revelan que

el CO presenta dos picos de oxidación. El primero alrededor de 0.55 V vs. ERH correspondiente a la oxidación del CO débilmente adsorbido. El segundo pico fue encontrado a 0.72 V vs. ERH y resulta de la oxidación del CO fuertemente adsorbido. La presencia de Mo provoca un desplazamiento de 0.15 V del primer pico a bajos potenciales [14]. De acuerdo con el mecanismo bifuncional, el estado de oxidación intermedio del Mo (Mo(III) y Mo (IV)) trabaja como donador de especies OH⁻ [14]. Las especies Mo (VI) no parecen ser oxidantes eficientes, entonces el pico correspondiente al CO adsorbido fuertemente no cambia de posición. La Espectroscopía de Fotoelectrones X (XPS por sus siglas en inglés) permite la identificación de la formación de MoO(OH)₂ sobre Pt-Mo y Pt-Mo/C en los mismos potenciales de oxidación del metanol [14].

En otro trabajo reportado, se encontró un decremento despreciable en los sobrepotenciales para la reacción de oxidación del metanol. Sin embargo, la densidad de corriente fue más alta, indicando buena tolerancia a las especies intermediarias debido a la presencia de Mo en el catalizador. También ha sido reportado que el molibdeno no presenta afinidad hacia el CO y por lo tanto, más sitios sobre la superficie del Mo pueden estar disponibles sobre un amplio rango de potencial de electrodisociación de agua, contribuyendo a la generación de especies OH⁻ y oxidar los intermediarios orgánicos adsorbidos en sitios adyacentes al Pt [14].

1.14 Estudio cinético de la oxidación del metanol sobre electrocatalizador bimetalico soportado en carbón.

El metanol es un combustible atractivo para celdas de combustible debido a su bajo precio y fácil manejo, almacenaje y transporte. Hay dos maneras de usar el metanol como combustible. La primera es descomponiéndolo catalíticamente y usar gas de hidrógeno reformado como alimentación a la celda. La segunda y más desafiante opción es la oxidación directa del metanol en el ánodo, es decir, usar como alimentación metanol directo [14].

El catalizador que puede ser aplicado en el ánodo para DMFC y utilizarse como una PEM debe ser estable en medio ácido, oxidar el metanol a bajos potenciales, y no perder actividad con el tiempo [16]. La oxidación del metanol

es una reacción lenta que requiere múltiples sitios activos para la adsorción de metanol y sitios que pueden donar especies OH^- para desorción de los residuos de metanol adsorbidos [16]. Una opción aceptada ampliamente en la literatura es que sólo el catalizador bimetalico cumple con ambas demandas y entre muchas combinaciones que han sido probadas, Pt-Ru es reconocido como la mejor opción hasta ahora [16]. Diferentes tipos de catalizadores Pt-M han sido investigados con respecto de la oxidación del metanol: aleaciones bien definidas, superficies de Pt policristalino, cristales modificados por deposición espontánea del metal, catalizadores dispersos sin soporte, catalizadores dispersos incorporados en una matriz polimérica, y catalizadores dispersos soportados en papel carbón y sobre carbón de gran área. Las investigaciones se han enfocado en el mecanismo de promoción de la reacción por el segundo metal, la detección de intermediarios y productos finales, la composición óptima del ensamble bimetalico, efectos estructurales, etc [16].

Dos modelos han sido propuestos para explicar los efectos del segundo metal en este tipo de catalizadores:

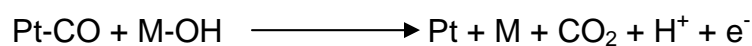
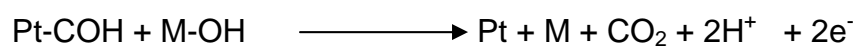
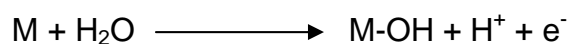
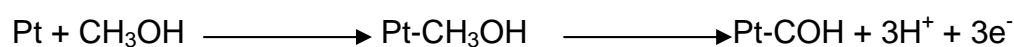
1. Modelo bifuncional, según el cual, en los sitios de Pt hay adsorción y oxidación de especies orgánicas, mientras sobre el segundo metal se forman especies OH^- que son adsorbidas en potenciales entre 0.2 y 0.3 V menores que en la superficie de Pt puro.
2. Modelo ligante, que está basado en la modificación de la estructura electrónica del enlace Pt-intermediario por la presencia del segundo metal, resultando en átomos de Pt más susceptibles para la adsorción de OH^- o aún adsorción disociativa de metanol.

Los enlaces lineales de CO han sido detectados sobre superficies Pt-M, pero en mucha menor cantidad que en Pt, así como pequeñas cantidades de especies adsorbidas conteniendo grupos carbonilo, y probablemente formaldehído. En el producto final de la oxidación de metanol en Pt-M está predominantemente el CO_2 aunque fueron encontrados también aldehído y ácido fórmico [16].

La más alta actividad másica sin soporte en catalizadores Pt-M de alta área superficial, a bajos potenciales y temperatura ambiente se dio para catalizadores de igual proporción Pt:M. Una actividad alta similar fue encontrada para catalizadores que contienen de 15 a 47% mol de M [16]. El catalizador Pt-Ru mostró un máximo en ambas masas y una actividad específica por encima del 50% mol de Ru a una Temperatura de 60 ° C y un rango de potencial entre 0.4 y 05 V.

1.15 Mecanismo.

La oxidación del metanol en el catalizador Pt-M en comparación con Pt es atribuida a la capacidad del segundo metal para adsorber radicales OH⁻ a menor potencial que el Pt. Entonces el Pt es más activo para la adsorción del metanol que el segundo metal. En general la reacción Pt-M obedece al mecanismo bifuncional.



2. Desarrollo experimental.

2.1 Montaje de la celda. (Descripción del proceso)

El punto de partida en el montaje de la celda de combustible es un recipiente donde pueda controlarse la temperatura del combustible (metanol) que se bombea mediante un equipo MASTERFLEX modelo 7524-40 a través de tubing Tygon Lab L/S 16 $D_e = 0.125$ in y $D_i = 0.12$ in, con una válvula se acopla a un tubing de polipropileno con las mismas dimensiones de los diámetros externo e interno, que llega a la entrada de la celda tipo PEM que cuenta con una membrana de Nafion™ 112 y 5 cm^2 de catalizador Pt/C (ánodo). La salida de subproductos de oxidación de metanol y combustible que no reacciona se lleva a través de tubing de polipropileno a una altura aproximada de 30 cm por encima de la celda (para asegurar el aprovechamiento del área total de catalizador) y posteriormente se recircula al tanque de almacenamiento de metanol. Por otra parte, de un tanque de aire comprimido se establece una presión hasta el otro extremo de la celda (cátodo) con tubing de acero inoxidable y se acopla a tubing de polipropileno con las dimensiones antes mencionadas hasta la entrada de la celda. Esta corriente se alimenta a contraflujo con respecto del combustible. A la salida del cátodo los gases son descargados a la atmósfera. El diagrama de flujo de este proceso es presentado en la figura 9.

El combustible es calentado en un enchaquetado que cuenta con un baño de temperatura controlada. En la celda se regula la temperatura por medio de resistencias de 120 V y 60 W de potencia, controladas por un termopar a la temperatura del combustible.

En ambos extremos, la celda cuenta con platos metálicos en los que se colecta el flujo de electrones producto de la reacción de oxidación del metanol, los cuales a su vez están conectados a un multímetro para obtener las mediciones de diferencia de potencial de la celda.

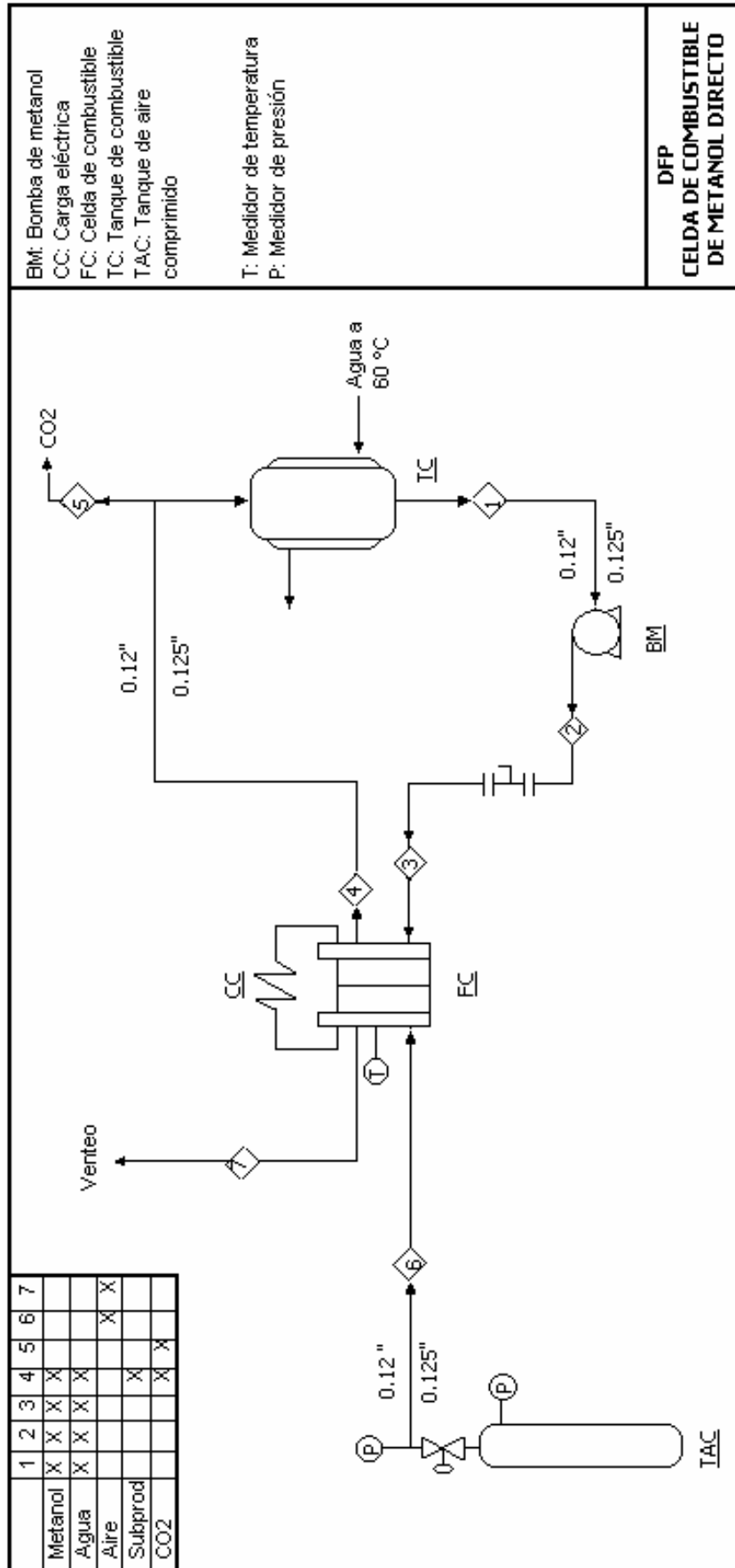


Figura 9. Diagrama de flujo de proceso de una celda de combustible de metanol directo.

2.2 Síntesis de catalizadores Pt-Mo/C.

2.2.1 Preparación de carbonilos de Platino.

En este estudio, la síntesis de los carbonilos de Pt se realizó a temperatura ambiente, burbujeando CO a razón de 25 cm³/minuto durante 24 h, en un volumen de 30 ml de una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆) con agitación vigorosa, como se muestra en la figura 10. A medida que ocurre la reacción se forman dianiones [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ con $n \leq 3$. Al final se formó un precipitado de color negro que corresponde a la existencia de [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ $n \approx 10$ [5,17,18].

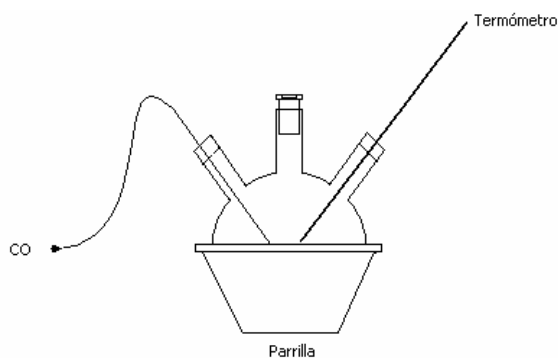


Figura 10. Diagrama de la preparación de carbonilos de Pt.

2.2.2 Síntesis de catalizador Pt-Mo/C 50% w.

La síntesis de los catalizadores Pt-Mo/C se realizó mediante el método de termólisis de carbonilos de platino y molibdeno. Se utilizaron como precursores hexacarbonilo de molibdeno Mo(CO)₆ y las cadenas de carbonilos sintetizadas de la manera descrita en la sección 2.2.1.

La síntesis de los catalizadores Pt-Mo/C se realizó en el mismo matraz con la solución en que se preparó el carbonilo de Pt. Después de haber obtenido [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ con números $n \leq 3$ (solución color cereza), se añadieron al sistema las proporciones necesarias de Mo(CO)₆, carbón vulcan XC72R y 100 mL de o-Xileno. Se hizo fluir CO con un flujo de 25 cm³/minuto durante 1h. A continuación, se montó un sistema de reflujo y la temperatura se elevó hasta una temperatura aproximada de 110 °C como se representa en la figura 11. En

estas condiciones se mantuvo la reacción por 4 horas con agitación vigorosa con la finalidad de romper los enlaces CO metal y obtener de esta manera partículas de platino metálico y partículas de molibdeno con bajos estados de oxidación. Una vez transcurrido el tiempo de contacto entre los carbonilos de Pt y Mo con el carbón vulcan, el disolvente se filtró y se realizó un lavado con éter etílico para posteriormente mantener a vacío por 24 horas para extraer los remanentes de disolvente [5,17,18,]. Por último, se colocó el catalizador lavado en un reactor tubular de vidrio con un flujo constante de nitrógeno de 25 cm³/minuto y se realizó un tratamiento térmico calentando con una rapidez de 20 °C/minuto hasta 400 °C. Se mantuvo esta temperatura durante 4 h y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente.

La mezcla del catalizador fue 20% Mo, 20% Pt para preparar 1 gr de catalizador.

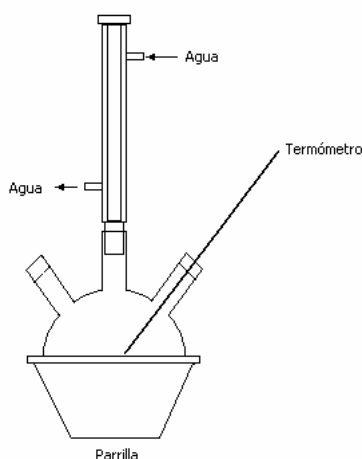


Figura 11. Diagrama de preparación del catalizador de Mo-Pt/C.

2.3 Caracterización del catalizador.

2.3.1 Preparación de electrodo.

Se preparó una tinta dispersando 1 mg de catalizador en 10 µL de 2-propanol y 10 µL de resina de Nafion, la mezcla fue colocada en un baño ultrasónico durante 15 minutos. Con una micropipeta, se colocaron 5 µL de la tinta sobre la superficie de grafito de una punta de electrodo disco rotatorio comercial con un diámetro de 0.5 cm. La cantidad de catalizador colocada, asumiendo mezclado

homogéneo, fue de 2.54 mg/cm^2 referida al área geométrica de la superficie del disco.

2.3.2 Voltamperometría cíclica (VC).

Los experimentos de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos como se presenta en la figura 12 a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se utilizó un electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Sat. KCl}$) como electrodo de referencia y como contraelectrodo una barra de grafito [13]. El material electrocatalítico fue el electrodo de trabajo. Se utilizó como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.5 M . La solución de trabajo fue: metanol 1.0 M y H_2SO_4 0.5 M . El aire disuelto fue desplazado burbujeando Nitrógeno por 15 min antes de cada experimento.

Los experimentos de VC se realizaron a temperatura ambiente a distintas rapidezces de barrido ($5, 20, 100 \text{ mV/s}$). Los voltamperogramas fueron obtenidos en un equipo Voltalab 50 controlado por el software Voltmaster 4.0. Todos los potenciales reportados son referidos al electrodo reversible de hidrógeno (ERH).

Antes de realizar los experimentos de voltamperometría cíclica utilizando las distintas soluciones de estudio, los electrodos de trabajo se activaron en H_2SO_4 0.5 M , dando ciclos de potencial en un rango de -0.2 a 0.8 V vs. ERH con una rapidez de barrido de 50 mV/s . Este proceso se realizó hasta que no se observaron cambios en el voltamperograma.

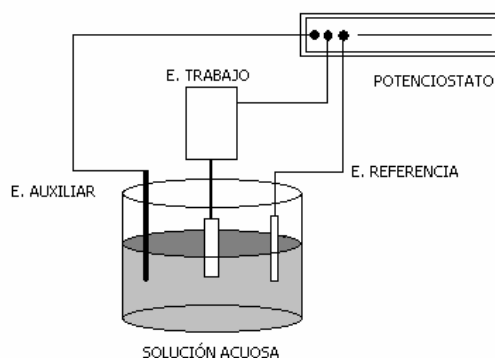


Figura 12. Celda electroquímica de tres electrodos.

2.3.3 Muestreo de corriente.

Cuando se pone en contacto un electrodo con un electrolito, se genera una capa de cargas positivas y negativas, asociadas con átomos polarizados, moléculas polares, electrones o iones, conocida como la doble capa capacitiva, que prácticamente es un almacén de carga eléctrica y energía. Al realizar un barrido de potencial en una celda electroquímica, además de la generación de corrientes faradaicas asociadas con cambios químicos, se observan corrientes capacitivas asociadas con la acumulación de carga en la doble capa capacitiva. Por esta razón, con la finalidad de estudiar la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado estacionario en la cual se reduzca el efecto de la alteración en la carga de la doble capa capacitiva, se realizaron escalones fijando el potencial cada 50 mV, y esperando en cada uno de ellos a que la corriente se estabilice.

En los experimentos de muestreo de corriente, se realizó una serie de escalones de potencial desde 200 mV hasta 1000 mV, fijando el potencial durante 3 minutos cada 50 mV. El objetivo de este experimento fue el de realizar el estudio de la reacción de electro-oxidación de metanol en un estado estacionario donde la participación de corrientes capacitivas no sea importante y las corrientes observadas correspondan solamente a los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo, los resultados se pueden observar en la figura 17.

2.3.4 Electrodo de disco rotatorio.

El electrodo de disco rotatorio es una de las técnicas en que el transporte al electrodo se produce por difusión y cuyo uso en estudios electródicos es muy frecuente. Consiste de un disco con una cara expuesta a la solución que, al girar, pone en movimiento el líquido por debajo de él, que fluye hacia la superficie del disco [19].

Con los experimentos de electrodo de disco rotatorio (figura 13) es posible distinguir la corriente asociada con procesos de difusión, de aquellas que corresponden a la oxidación o reducción del material del electrodo. Cuando la

densidad de corriente varía con la velocidad de rotación, puede asumirse que el proceso es influenciado por la difusión.

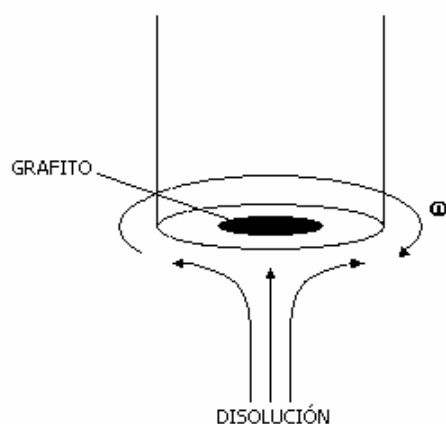


Figura 13. Representación de la difusión del fluido en el electrodo de disco rotatorio.

2.4 Optimización de celda de combustible.

2.4.1 Potencial de circuito abierto.

Se llevaron a cabo distintas pruebas con un multímetro para medir el potencial de la celda considerando estado estacionario a diferentes concentraciones de combustible (mol:mol) y aire a presión atmosférica, después se hicieron las mismas mediciones cambiando el flujo de combustible con las concentraciones más favorables o con los potenciales más altos medidos en mV, se elige un flujo con el cual se obtuvo la mejor diferencia de potencial y se hace otra medición aumentando la presión de aire, esto para saber cuáles son las condiciones óptimas para el funcionamiento de la celda (todo esto a T_{amb}), los resultados pueden observarse en la tabla 6.

2.4.2 Cronopotenciometria.

Este experimento se realizó conectando a la celda de combustible un potenciostato modelo 263 A de la marca *Princeton Applied Research*, de la forma convencional: electrodo de trabajo es conectado en el ánodo de la celda, el electrodo auxiliar en el cátodo y la celda cuenta con una referencia de platino

metálico. Un multímetro fue conectado en paralelo con el potencióstato como se muestra en la figura 14.

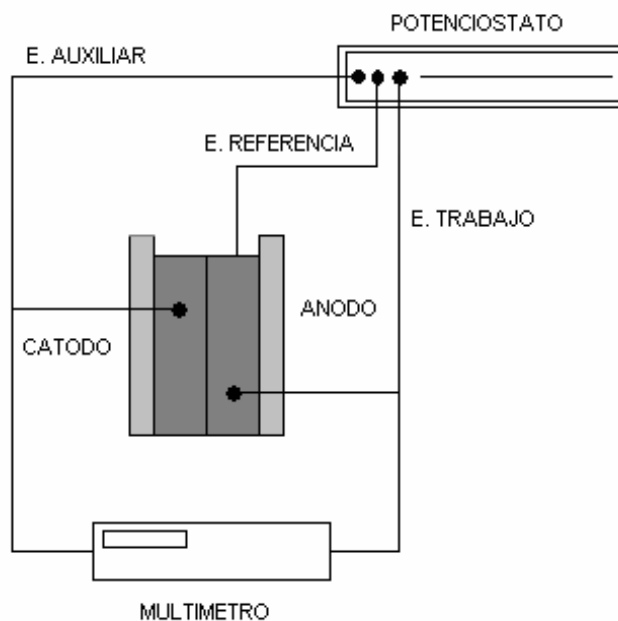


Figura 14. Diagrama potenciostato-celda-multímetro.

Se demanda respuesta de la celda alimentada con metanol 1 M y un flujo de 1.3 ml/min en ánodo y aire a 2 bar de presión en cátodo, todo esto a temperatura ambiente, fijando escalones de corriente y observando el comportamiento del potencial en el ánodo durante 5 minutos mientras que con el multímetro se mide el potencial total de la celda. El experimento se repite a 40 °C y 60 °C.

La variable dependiente aquí es el potencial. Se aplican escalones de corriente constante en un tiempo determinado y se observa el cambio de potencial como se puede apreciar en la figura 24.

2.4.3 Operación en estado estacionario.

La figura 15 muestra una curva típica corriente-voltaje para seleccionar las condiciones de operación.

Hay tres regímenes distintos: a bajas corrientes de celda, el voltaje de celda es controlado por la cinética electroquímica de la oxidación anódica del metanol

(A). Por incremento en la carga de corriente, el potencial de celda decrece debido a las limitaciones del transporte de masa del metanol a la capa catalítica del ánodo y la resistencia eléctrica de la membrana (B). En la región (C) el sistema llega a una densidad de corriente limitante en el cual el potencial de celda cae [20,21].

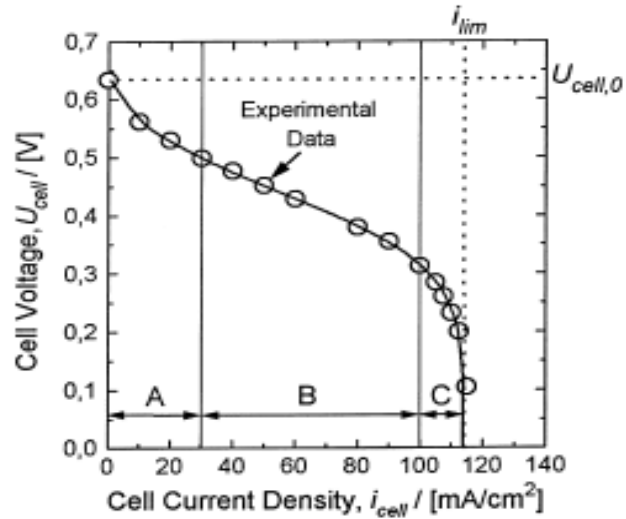


Figura 15. Curva típica corriente-voltaje para una celda de combustible de metanol directo [20].

3. Resultados y discusión.

3.1. Caracterización de catalizador Pt-Mo/C.

3.1.1. Voltamperometría cíclica.

En la figura 16 se observa el comportamiento del catalizador en el experimento de voltamperometría cíclica en soluciones de H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 1 M.

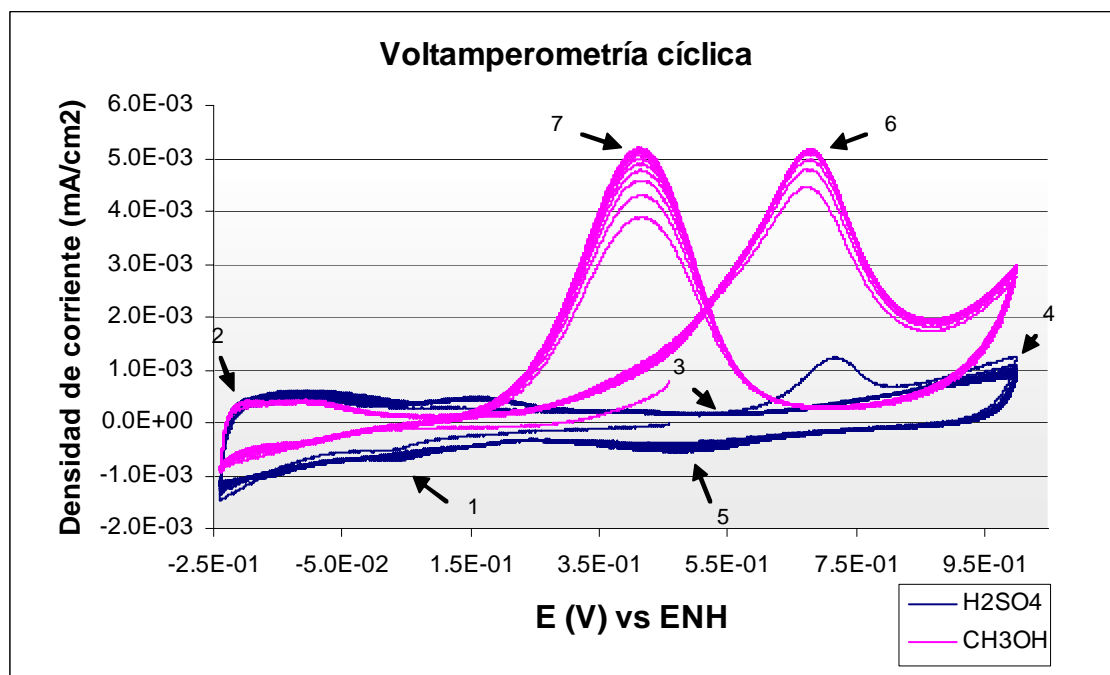
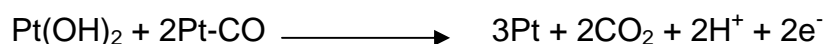


Figura 16. Curvas experimentales de voltamperometría cíclica del catalizador Pt-Mo/C en H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 1.0 M.

En los puntos de la figura 16 que se señalan en la curva de H_2SO_4 podemos observar las diferentes etapas por las que pasa el catalizador a distintos rangos de potencial en una VC, en el punto (1) existe una adsorción de H^+ que comienza a los 0.1 V aproximadamente hasta los -0.2 V vs. ENH. Al iniciar el barrido hacia potenciales positivos, comienza la desorción de H^+ (2). En (3) se observa el inicio de la oxidación del electrodo, con formación de $\text{Pt}(\text{OH})_2$. En (4) comienza la descarga de oxígeno (electrólisis de agua para liberar oxígeno gas). En este caso, el barrido llega hasta 1 V vs. ENH y el ciclo regresa hacia potenciales negativos donde, en (5) se observa que los óxidos formados se reducen hasta llegar al estado inicial del catalizador (Pt^0).

En la curva de Metanol, en el punto (6) se sitúa el pico de inicio de oxidación de metanol, en 0.7 V vs. ENH cuando en un catalizador de Pt/ C al 50 % se

localiza en 0.9 V vs. ENH. En (7), durante el barrido de regreso, se oxidan especies orgánicas intermediarias producto de la oxidación de metanol:



La figura 17 muestra el comportamiento del catalizador en la oxidación de orgánicos.

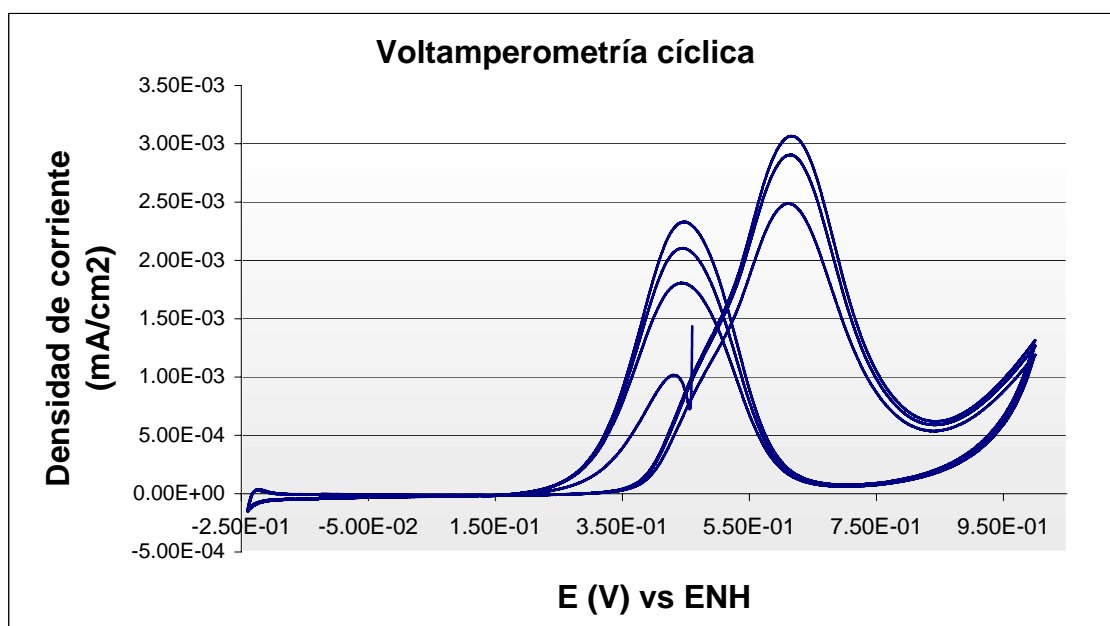


Figura 17. Curva experimental de voltamperometría cíclica del catalizador Pt-Mo/C en HCOH.

La curva de VC presentada en la figura 17 muestra el comportamiento del catalizador en HCHO que es uno de los intermediarios de la reacción de oxidación de metanol y se puede observar que el catalizador sigue oxidando esta especie en potenciales bajos. Los picos de oxidación de orgánicos se encuentran en 0.6 V y 0.4 V vs. ENH.

3.1.2. Cronoamperometría.

La figura 18 permite ver el comportamiento del catalizador en el experimento de cronoamperometría dando escalones de potencial cada 50 mV en un rango de 200 -1000 mV.

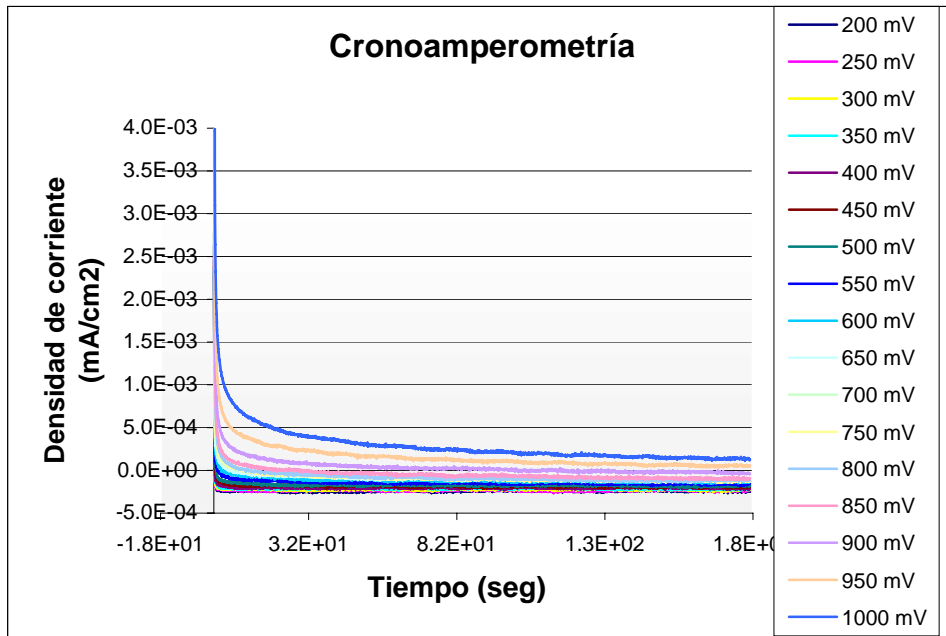


Figura 18. Cronoamperometrías de 200 mV a 1000 mV haciendo escalones cada 50 mV.

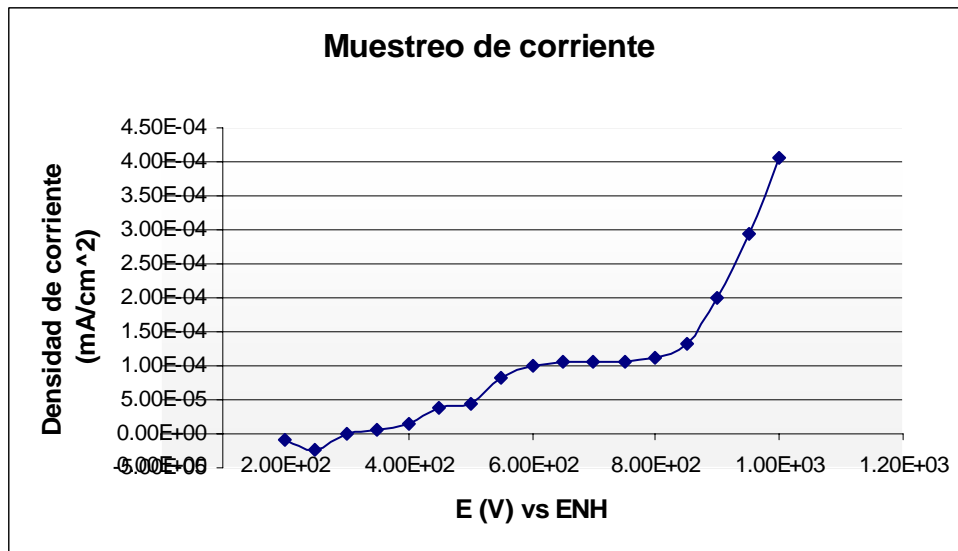


Figura 18 A. Muestreo de corriente de 200 mV a 1000 mV haciendo escalones cada 50 mV.

En la figura 18 A se observa el comportamiento típico de una batería al graficar densidad de corriente vs. potencial correspondiente al experimento de cronoamperometría en un tiempo de 130 segundos de barrido.

Esta es una curva de polarización en estado estacionario, y proporciona información más cercana de lo que será la operación de una celda de combustible, que la obtenida mediante la voltamperometría cíclica, pues esta última es una técnica potenciodinámica en que no se busca observar el sistema en un estado estacionario.

En la figura 18A se puede observar una meseta de corriente eléctrica a partir de un potencial de aproximadamente 500 mV vs. ENH, que corresponde a la oxidación de metanol.

3.1.3. Voltamperometría lineal en electrodo de disco rotatorio (EDR).

En las figuras 19, 20 y 21 se observa la influencia de la difusión que es provocada por la velocidad de rotación del EDR como se expone en la figura 13 lo que resulta en una disminución en la corriente de pico para voltamperometría lineal haciendo un barrido hacia potenciales positivos y negativos en H₂SO₄ 0.5 M y CH₃OH,

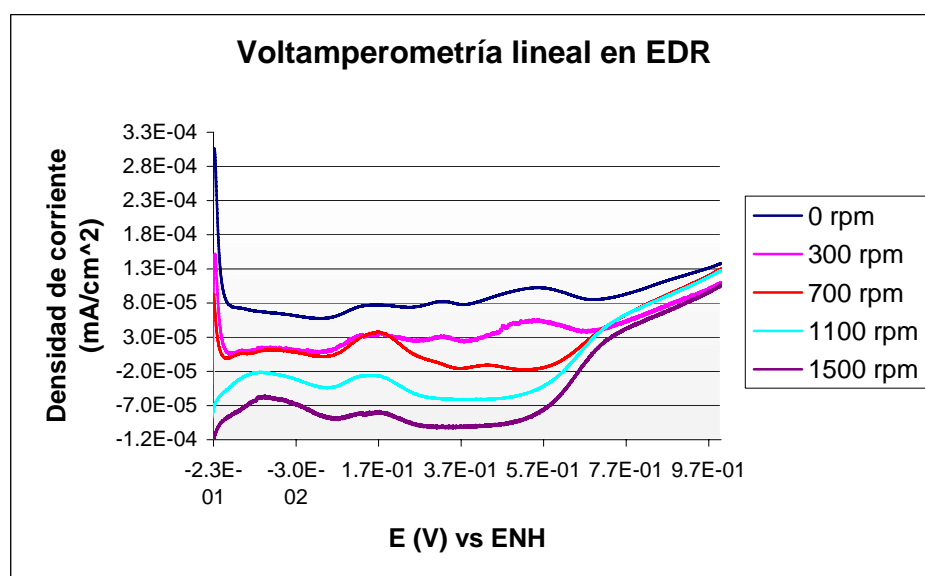


Figura 19. Voltamperometría lineal a diferentes velocidades de rotación en H₂SO₄.

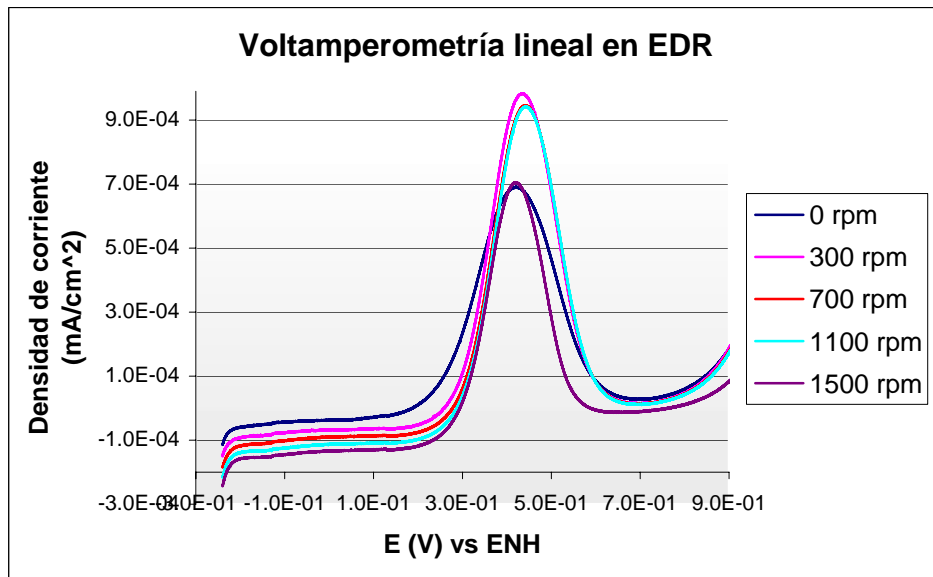


Figura 20. Voltamperometría lineal con barrido hacia potenciales negativos, en metanol.

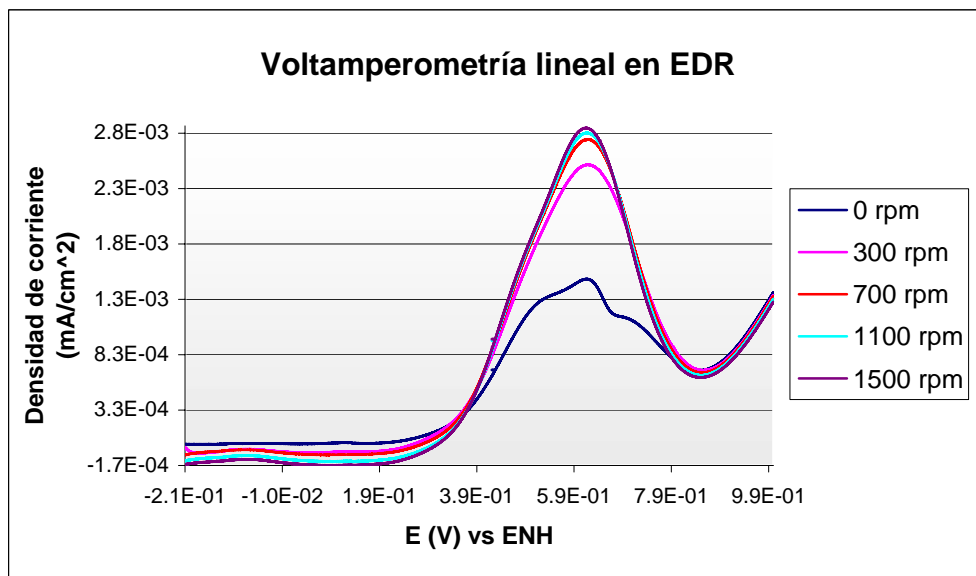


Figura 21. Voltamperometría lineal con barrido hacia potenciales positivos, en metanol.

Este experimento se llevó a cabo haciendo barridos lineales de potencial, en un rango de -250 a 1000 mV. Se puede observar, aunque de manera no muy marcada, la influencia de la velocidad de rotación (en rpm) del electrodo de disco en el transporte por difusión.

3.1.4. Comparación de materiales Pt vs. Pt-Mo.

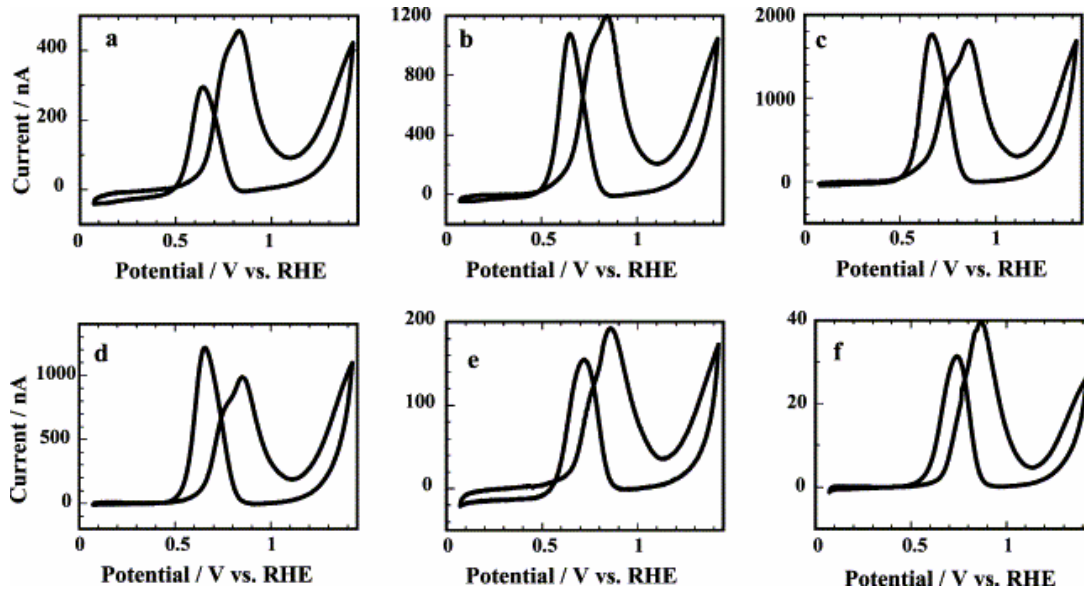


Figura 22. CV de un catalizador que contiene a) 10 %w Pt/C, b) 20 %w Pt/C, c) 30 %w Pt/C, d) 40 %w Pt/C, e) 50 %w Pt/C y f) electrodo de disco de Pt en 0.5 M CH_3OH + 1 N H_2SO_4 . [19]

Este experimento se realizó en condiciones similares a las empleadas en este trabajo. Se puede observar que los potenciales de pico de oxidación de metanol que muestra la figura 22 se dan entre los 0.8 y 0.9 V, en comparación con la curva experimental de nuestro catalizador Pt-Mo/C (figura 23) con potenciales de pico entre 0.6 y 0.7 V vs. ENH. La oxidación del metanol a bajos potenciales así como la oxidación de productos intermedios es un resultado que demuestra la mayor eficiencia de los catalizadores empleados para este trabajo.

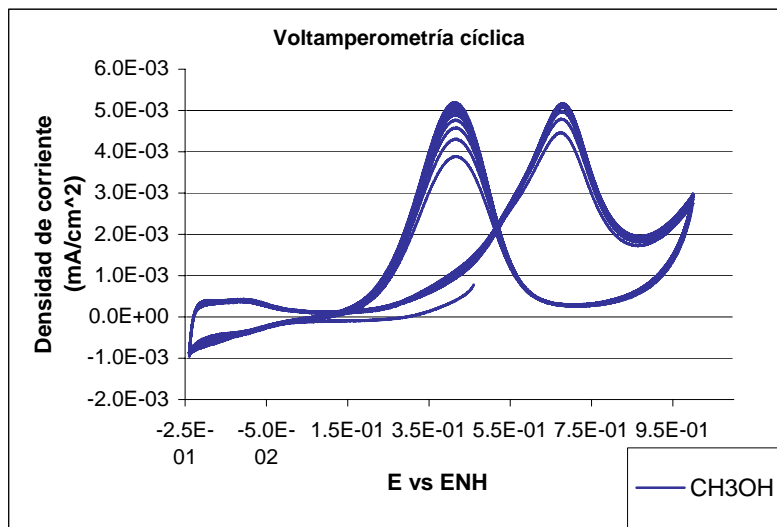


Figura 23. Curvas experimentales de voltamperometría cíclica del catalizador Pt-Mo/C en H_2SO_4 0.5 M y CH_3OH 1.0 M.

3.2. Condiciones óptimas de la celda.

3.2.1. Potencial de circuito abierto.

En la tabla 6 se aprecian los resultados del potencial de circuito abierto de la celda a diferentes condiciones de operación.

Tabla 6. Mediciones de potencial de circuito abierto (mV) con diferentes concentraciones en la alimentación de CH₃OH.

Corrida	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Flujo (ml/min)	10	1.3	5	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Presión manométrica (bar)	Atmosférica				1	2	2	2	2	2	2
Conc. (mol:mol) MeOH:H ₂ O	Potencial de circuito abierto (mV)										
1:1	129	161				312					320
1:2	223	190		169		456					416
1:3	265	289		182		539					427
1:4	266	295		200		542					465
1:5	265	326	237	260	450	545					562
1:10	258	330		179		550	538				473
1:15	263	336		226	509	604	596	496			544
1:20		335		240		604	609	568	594	544	585
1:30		344		247		623		575	628	734	623
1:40										650	685
1:50	294	354		325		756				752	765

Se puede apreciar que mientras más diluido esté el metanol, mayor es la diferencia de potencial de circuito abierto de la celda, alcanzando un valor máximo de 765 mV cuando se tiene una relación molar de CH₃OH:H₂O de 1:50, presión de 2 bar y flujo de 1.3 ml/min.

También se aprecia que un flujo volumétrico elevado (10 ml/min) lleva a menores diferencias de potencial que cuando se alimenta un flujo de menor valor (1.3 ml/min). Esto puede deberse a que, al tener un tiempo de residencia corto dentro del reactor, los electrodos no alcanzan un potencial de estado estacionario.

Se realizaron tres experimentos más elevando la temperatura de la celda y del combustible manteniendo las condiciones de flujo y presión de aire con una concentración de metanol 1.0 M obteniendo los resultados en la tabla 7.

T (°C)	U° (mV)
60	808
70	800
80	759

Tabla 7. Mediciones de potencial de circuito abierto (mV) a diferentes temperaturas manteniendo la concentración de alimentación de CH₃OH en 1.0 M.

U°: Voltaje de circuito abierto de la celda.

En la figura 24 se observa el comportamiento del potencial de la celda a diferentes concentraciones de combustible a temperatura ambiente (corridas 6 y 11 de la tabla 6).

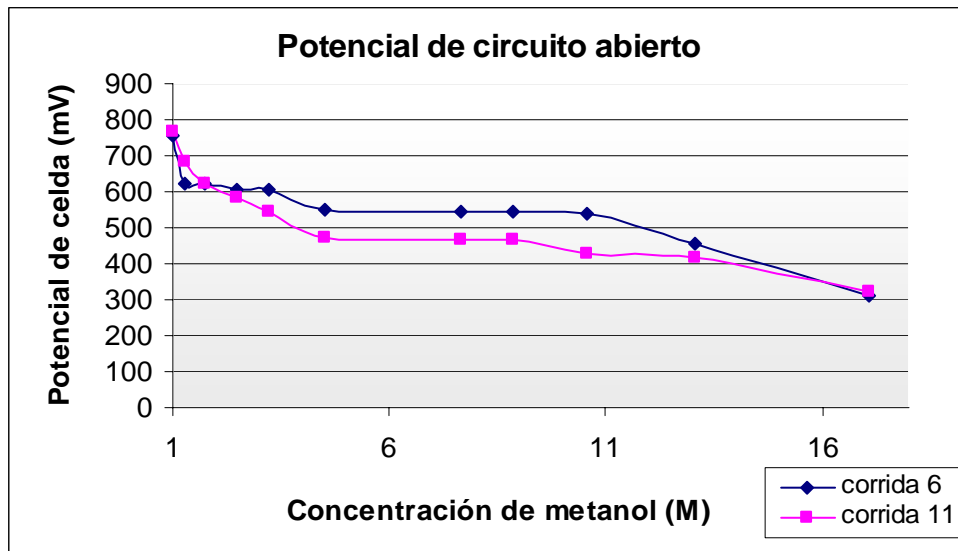


Figura 24. Curvas experimentales concentración-voltaje de una DMFC a circuito abierto para diferentes concentraciones de alimentación de metanol (corridas 6 y 11).

3.2.2. Cronopotenciometría

La figura 25 permite ver el comportamiento de la celda en la prueba de cronopotenciometría en un rango de $100 \mu\text{A}$ a $25000 \mu\text{A}$.

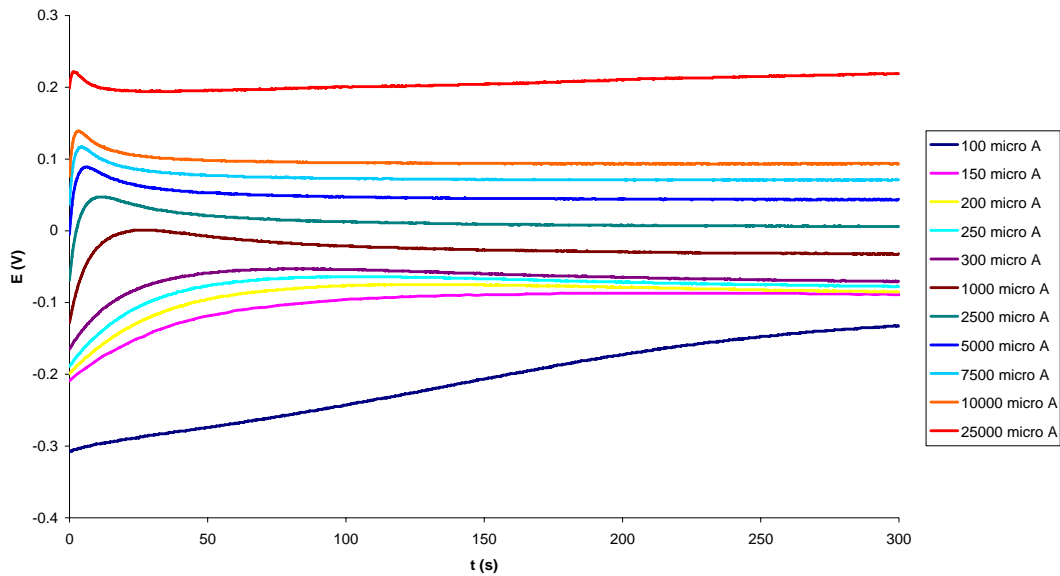


Figura 25. Curvas E (V) vs. tiempo (s) a temperatura ambiente dando escalones de corriente.

El experimento se realizó usando una DMFC con un área de electrodo de 5 cm^2 , la celda fue ensamblada de la forma convencional con una membrana de Nafion™ 112 comercial, la alimentación en el ánodo fue de metanol 1.0 M con un flujo de 1.3 ml/min y en cátodo aire a 2 bar todo esto a temperatura ambiente para obtener la curva patrón de la celda como se muestra en la figura 26.

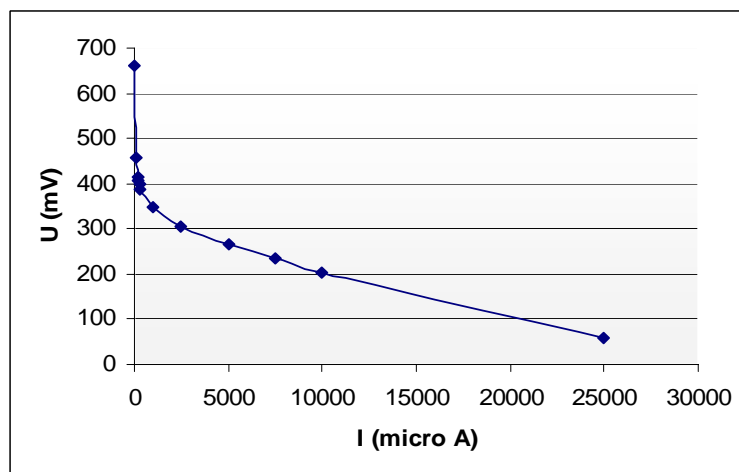


Figura 26. Curva experimental corriente-voltaje a temperatura ambiente.

Posteriormente se obtiene la potencia máxima de la celda multiplicando el potencial de la celda por la corriente correspondiente para tener la potencia en Watts como se observa en la figura 27.

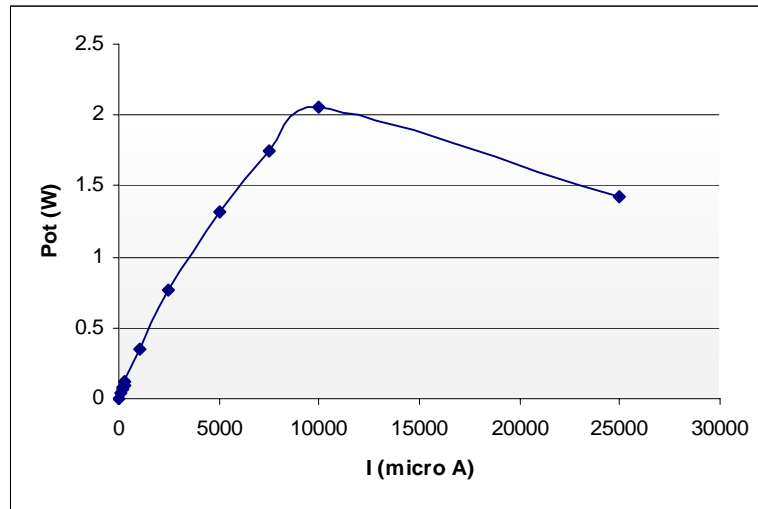


Figura 27. Curva Potencia (W) vs. I (μA) a temperatura ambiente.

En la figura 28 se observa el comportamiento que provoca el incremento de la temperatura en la celda.

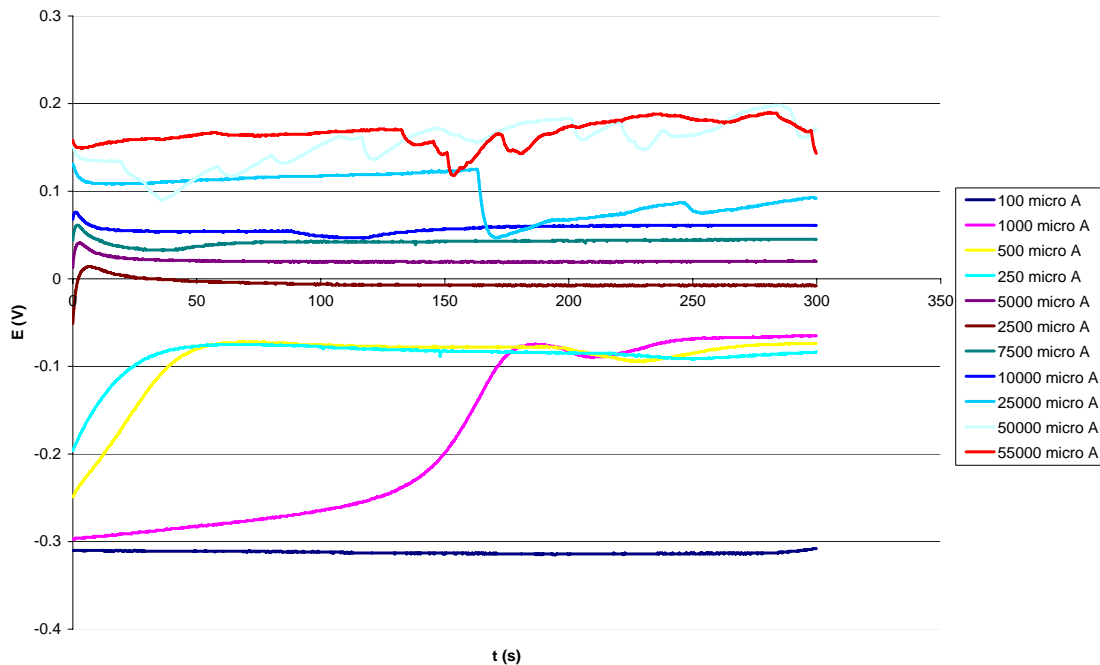


Figura 28. Curvas E (V) vs. tiempo (s) a 40 °C dando escalones de corriente.

Se puede observar que a 40°C, cuando se demandan corrientes de 250000 μA y superiores, los transientes de potencial presentan un comportamiento

irregular. Lo mismo se encontró a 60 °C para todos los valores de corriente, pero el potencial final, estabilizado, sigue una tendencia continua, lo que permitió obtener las curvas tensión – corriente y potencia – corriente, presentadas en las figuras 29 y 30.

Las irregularidades en estas curvas pueden deberse a diferentes razones, por ejemplo, una distribución y un flujo de combustible irregulares en el lecho catalítico del ánodo, y a que el electrodo de referencia es un alambre de platino, que por tener un área superficial pequeña puede ser muy sensible a variaciones en la rapidez puntual de reacción y a la mencionada irregularidad en la percolación del combustible. También es posible que la difusión de metanol a través de la membrana, hacia el cátodo (crossover) pueda estar relacionado con el comportamiento de potencial observado, aunque en este trabajo no fue posible cuantificar la magnitud de este fenómeno.

3.2.3 Curva típica y potencia máxima.

En las siguientes figuras 29 y 30 se observa la curva típica de la celda a diferentes temperaturas y la curva de potencia máxima respectivamente.

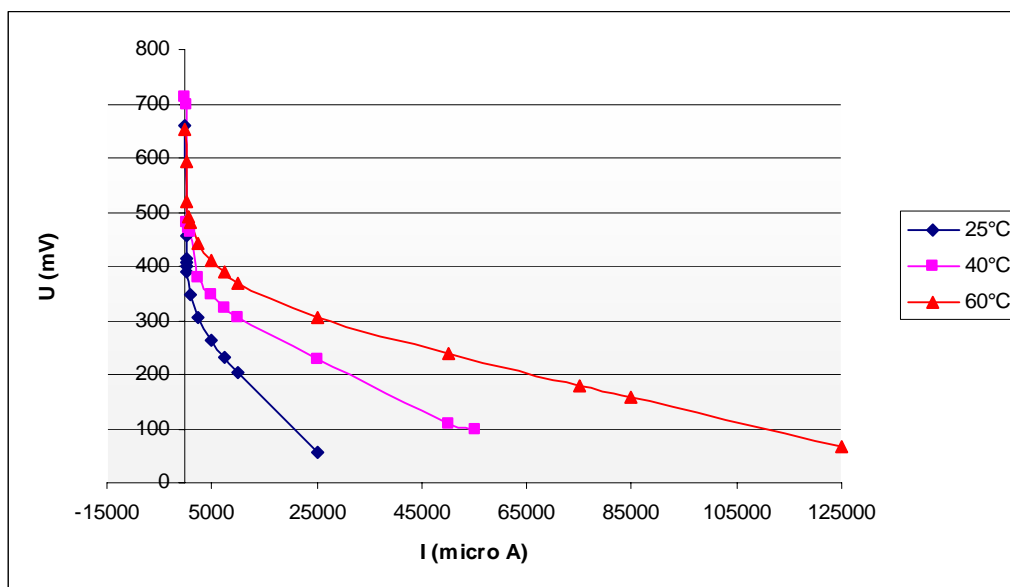


Figura 29. Curvas experimentales de U de la celda vs. corriente a diferentes temperaturas.

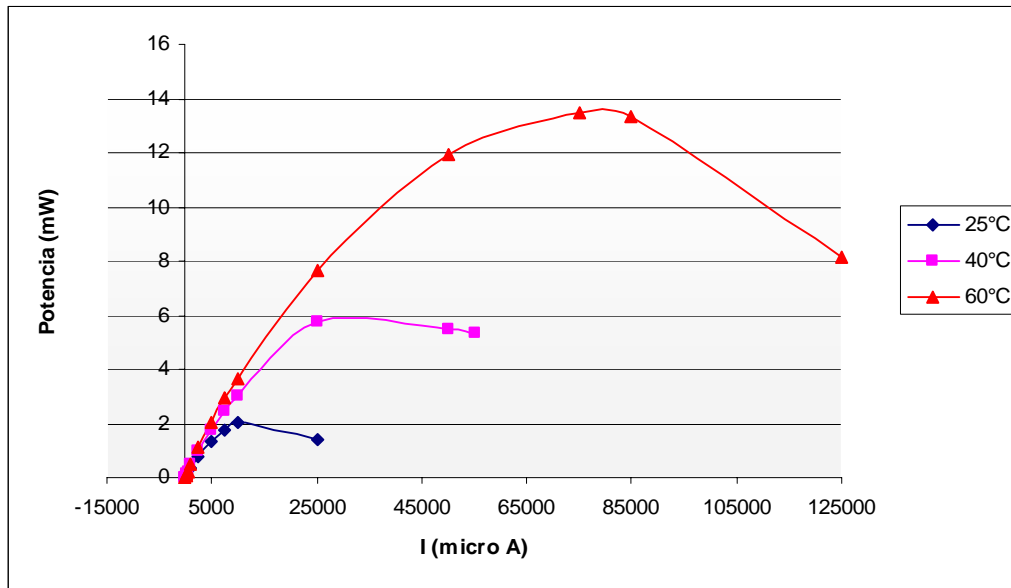


Figura 30. Curvas experimentales de potencia vs. corriente a diferentes temperaturas.

4. Conclusiones.

4.1. Conclusión sobre la caracterización de catalizador Pt-Mo/C.

Diferentes autores han propuesto varios mecanismos sobre el papel que desempeña el molibdeno en el incremento de la actividad catalítica de la oxidación de metanol y CO. Algunos proponen que la oxidación directa del metanol se lleva a cabo por el Mo(IV). Otros concluyen que la oxidación de metanol se da por la presencia del par redox Mo(IV)/Mo(III). En comparación con el mecanismo de doble efecto catalítico propuesto para el sistema Pt-Ru, se ha planteado que el incremento en la actividad de la reacción de oxidación de metanol por parte de los catalizadores de platino modificado con molibdeno se debe a la oxidación de especies intermediarias adsorbidas en sitios de platino por grupos OH⁻ localizados en sitios de Mo necesariamente adyacentes. Mencionan que a lo largo de un barrido de potencial, el molibdeno se encuentra en distintos estados de oxidación. Proponen que el Mo(IV) actúa de acuerdo al mecanismo de doble efecto catalítico disminuyendo la barrera de activación por un mecanismo spillover de oxígeno, lo cual disminuye el inicio del pico de oxidación del CO [22].

En los bronceos de molibdeno (H_xMoO₃) el Mo tiene su esfera de coordinación saturada, lo que impide la absorción de CO y otros orgánicos, estos resultados claramente indican que el Mo sólo participa como un promotor de la oxidación de metanol y sus intermediarios.

El efecto promotor del molibdeno se debe a que el H_xMoO₃ intercambia protones con especies Pt-H dando como resultado más sitios de platino disponibles para oxidar otras moléculas. Este intercambio es debido a un mecanismo de difusión superficial de protones conocido como “spillover de protones” [22].

En los experimentos de oxidación de metanol, nuevamente la presencia del molibdeno ayuda a reducir los potenciales en los cuales se llevan a cabo la oxidación del metanol y principalmente los intermediarios adsorbidos en la superficie del Pt.

4.2. Conclusión sobre la optimización de la celda.

El voltaje de celda a circuito abierto de una DMFC se encuentra entre 0.6 y 0.7 V estos son más bajos que los esperados termodinámicamente que son de 1.2 V. Este efecto es provocado por el establecimiento de potenciales mixtos como consecuencia de la reacción del lado indeseado en ambos electrodos, así como por las pérdidas de potencial por activación de la reacción. En el ánodo se forman grupos -COH los cuales están fuertemente adsorbidos en la superficie del Pt esto limita la conversión de metanol y resulta en un incremento considerable en el sobrepotencial anódico, en el cátodo algo de metanol que se permea a través de la membrana (fenómeno cross-over) se oxida. Aunque el valor absoluto de cross-over es pequeño puede afectar considerablemente en el potencial del cátodo, dicho fenómeno se refleja en el potencial total de la celda.

Después del estudio de las características de una DMFC, esta investigación se basó en el funcionamiento de una celda con un área catalítica de 5cm^2 a diferentes condiciones de operación. Se demuestra cómo la concentración de metanol afecta el funcionamiento de la celda así como los flujos de alimentación en cátodo. El potencial más alto se obtuvo cuando la alimentación de metanol fue de 1 M, el catalizador de la celda se deteriora rápidamente cuando las concentraciones de metanol son altas por lo que se necesita diluir la solución en agua. El flujo de aire también influye en el funcionamiento de la DMFC en la que se observó un potencial máximo con aire a 2 bar de presión.

Se demostró también que los cambios en la temperatura afectan en el funcionamiento de la celda en la cual se incrementa el potencial junto con la temperatura que se fue elevando en el combustible y en la celda obteniendo datos de tensión de celda y potencia que aumentaban considerablemente aunque sólo se pudo trabajar hasta los $60\text{ }^\circ\text{C}$ por las características del combustible y la posibilidad de degradación de la membrana.

Es importante hacer notar que el comportamiento de las curvas a $40\text{ }^\circ\text{C}$ que se observan en la figura 27, a corrientes bajas, en el intervalo de $100\text{ }\mu\text{A}$ a $1000\text{ }\mu\text{A}$, se tiene una tendencia uniforme. Después hay una relación entre las

siguientes de 2500 μA a 10000 μA que mantienen un potencial relativamente constante con el mismo tipo de comportamiento que las curvas a temperatura ambiente. A corrientes altas no llevan una tendencia en todo el barrido pero el potencial final sí sigue un orden, este desorden en el comportamiento de las curvas puede deberse a que al perturbar el sistema aumentando su temperatura tanto el combustible como el oxidante (aire) sufran fenómenos no contemplados en la operación de la celda, ya sea evaporación de combustible dentro de la celda, el fenómeno de “cross-over” al cátodo o formación de niebla dentro de la celda producido por el aire caliente.

El funcionamiento óptimo de la celda depende fuertemente de las condiciones de operación, especialmente del suministro de los reactivos, la concentración de metanol, el flujo de metanol-aire que debe ser un suministro uniforme que está ligado enormemente con la temperatura.

Por consiguiente, confirmamos que el potencial del sistema DMFC puede utilizarse como una fuente de potencia portátil aunque aún hay mucha experimentación por hacer antes de que estos dispositivos puedan manejarse comercialmente a gran escala.

5. Bibliografía.

1. Hoogers G., Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press LLC. EUA. 2002.
2. Jhon O´M Bockris & K.N. Reddy Amulya, Modern Electrochemistry 1.Ionics 2a. edition, Flenum Press. New York. 1998.
3. Omar Rosas Camacho, Caracterización de materiales utilizados en electrodos de celdas de combustible, Tesis de maestría UNAM 2005.
4. Joakim Nordlund, Cyril Picard, Erik Birgersson, Michael Vynnycky, G. Lindbegh, The design and usage of a visual direct methanol fuel cell, Journal of Applied Chemistry, 34 (2004) 763-770.
5. M. Gotz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn, and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas, Electrochimica Acta, 43, 1998 3637-3644.
6. G.T. Burstein, C.J. Barnett, A.R. Kucernek, K.R. Williams, Aspects of the anodic oxidation of methanol, Catalysis Today, 1997; 38, 425-437.
7. A.L.N. Pinheiro, A. Oliveira Neto, E.C. de Souza, J. Perez, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli and E.R. Gonzalez, Electrocatalysis on noble metal and noble metal alloys dispersed on high surface area carbon, Journal of new materials for Electrochemical Systems, (2003) 1-8.
8. J.A. Shropshire, The catalysis of electrochemical oxidation of formaldehyde and methanol by molibdates, Journal of the Electrochemical Society, 112,5 (1965) 465-469.
9. L.C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastián, J. Ramírez, Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation, Catalysis Today 107-108 (2005) XXX-XXX.
10. A. Olivera Neto, E.G. Franco, E. Aricó, M. Linerdi and E.R. Gonzalez, Electro-oxidation of methanol and etanol on P-Ru/C and Pt-Ru-Mo/C electrocatalists prepared by Bönemann´s method, Journal of European Ceramic Society, (2003) 2287-2992.
11. M. Watanabe and S. Motoo, Part II. Enhancement of the oxidation of methanol, on platinum, ruthenium ad-atoms, Journal of Electrolytical Chemistry, (1975) 267-273.

12. M. Watanabe and S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, (1975) 275-283
13. J.M. Costa, Fundamentos de electródica, ed. Alambra, (1981) 173-286.
14. Luis Carlos Ordóñez López, Desarrollo de catalizador PtMo/C para la electro-oxidación de metanol, Tesis doctoral UNAM 2006.
15. N.P. Lebedeva and G.J.M. Janssen, CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported PtW bimetallic catalysts, *Electrochimica Acta*, 2006.
16. S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst, *Electrochimica Acta*, 48(2003) 3607-3614.
17. A.J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3733-3739.
18. G. Longoni, P. Chini, Synthesis and Chemical Characterization of Platinum Carbonyl Dianions [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ (n=10,6,5,4,3,2,1). A New Series of Inorganic Oligomers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 2614-2616.
19. Minoru Umeda, Mitsuhiro Kokubo, MohamedMohamedi, Isamu Uchida, Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta* 48(2003) 1367-1374.
20. K. Sundmacher, T. Schultz, S. Zhou, K. Scott, M. Ginkel, E.D. Gilles, Dynamics of the direct methanol fuel cell (DMFC): experiments and model-based analysis, *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 333-391.
21. K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, Material aspects of the liquid feed direct methanol fuel cell, *Journal of Applied Chemistry*, 28(1998) 1389-1397.
22. A.C.C Tseung, K.Y. Chen, Hydrogen spill-over effect on Pt/WO₃ anode catalysts, *catalysis today* 38 (1997) 439-443.