



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio del catalizador Pt-W/C para
la electrooxidación de metanol en celdas de
combustible**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DANIEL CÍNTORA JUÁREZ



MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Profesor: Antonio Reyes Chumacero
VOCAL Profesor: José Manuel Méndez Stivalet
SECRETARIO Profesor: Pedro Roquero Tejeda
1 er. SUPLENTE Profesor: David Morales Morales
2º SUPLENTE Profesora: Ana Lilia Ocampo Flores

SITIO EN DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio de Ingeniería Electroquímica, Conjunto E, L-222, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Pedro Roquero Tejeda

SUPERVISORA TÉCNICA:



Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

SUSTENTANTE:



Daniel Cíntora Juárez

DEDICATORIAS

Dedicato con tutto il cuore a la mia famiglia, grazie mille per il suo affetto e per tutti gli insegnamenti, sarà sempre per me un smisurato privilegio fare parte della nostra singulare e eccezionale famiglia.

我并且想感谢所有我的朋友, 谢谢 *Ragazzo Tlatelpa*, 谢谢 *Titania*,
谢谢 *Kollega Licon* , 谢谢 *Adrianifera bereniciae*,
谢谢 *amigos de primer semestre y degeneración*,
谢谢 *Hexel*, 谢谢 *Meretsolei* ...

Wie eine Hommenage erwise ich diese Tesis meinen guten und schlechten Profesoren. Da sie viel mit ihrer Kenntnisse zu meiner Bildung als Chemicher beigeträgt haben, möchte ich allen einen ganz großen Dank aussprechen!

Certes sur le couverture cette thèse, le nom d'une seule personne apparaît écrit, mais il y a beaucoup d'autres personnes qui m'ont aidé à terminer ces travaux. Pour partager avec moi leur connaissance, appui et remarques, je remercie Pedro, Ana Lilia et mes autres compagnons de laboratoire.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado con fondos otorgados para el macroproyecto “La Ciudad Universitaria y la Energía”, de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al grupo de trabajo del Dr. Ulises Cano Castillo, del Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), por el apoyo en la preparación de ensambles membrana-electrodo.

Al M.I.M. Iván Puente Lee, por la obtención de las imágenes de microscopía y a la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna, por la obtención de patrones de difracción de rayos X de polvos.

A cada uno de los destacables miembros del jurado les agradezco su participación y críticas acerca de este trabajo.

*„Haben wir ein galvanisches Element, welches aus Kohle und dem Sauerstoff der Luft unmittelbar elektrische Energie liefert [...], dann stehen wir vor einer technischen Umwälzung, gegen welche die bei der Erfindung der Dampfmaschine verschwinden muss. Denken wir nur, wie [...] sich das Aussehen unserer Industrieorte ändern wird! **Kein Rauch, kein Ruß, keine Dampfmaschine, ja kein Feuer mehr...**“*

(W. Ostwald, Zeitschrift für Elektrotechnik und Elektrochemie, 1(4) (1894) 122-125)

*“Si contamos con una celda galvánica que libera energía eléctrica de manera espontánea, a partir de carbón y del oxígeno presente en el aire [...], estamos entonces ante una revolución técnica, la cual debe eclipsar a la revolución provocada por la invención de la máquina de vapor. Imaginemos tan solo, cómo [...] se modificará la visión de nuestras industrias! **Nada de humo, nada de carbón, nada de máquinas de vapor y por supuesto, no más fuego**”*

ÍNDICE

Resumen	i
Summary	ii
Objetivos	iii
Planteamiento del problema, justificación e hipótesis	iv
Lista de abreviaciones y símbolos	v
Capítulo 1. Introducción y antecedentes	1
Capítulo 2. Marco teórico	6
2.1. Celdas de combustible	7
2.2. Celda de combustible de metanol directo	8
2.3. Oxidación de metanol catalizada por platino	10
2.4. Reducción de oxígeno catalizada por platino	14
2.5. Efecto del tungsteno en la oxidación de metanol	15
catalizada por platino	
2.6. Otros procesos fisicoquímicos que influyen el desempeño	16
de la celda de combustible	
2.7. Aspectos termodinámicos de la oxidación de metanol	18
en una celda de combustible	
2.8. Evaluación del desempeño de una celda de combustible	21
Capítulo 3. Trabajo experimental	23
3.1. Síntesis	24
3.1.1. Síntesis del precursor de platino	24
3.1.2. Síntesis de los catalizadores Pt-W/C	25
3.2. Caracterización de los catalizadores mediante	26
métodos físicos	
3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)	
3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	

3.3. Análisis de los catalizadores mediante técnicas electroquímicas de corriente directa	26
3.3.1. Preparación del electrodo de trabajo	27
3.3.2. Oxidación de CO y determinación del área electroactiva de los catalizadores	27
3.3.3. Voltamperometría cíclica (VC)	28
3.3.4. Polarización y voltamperometría lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio	28
3.3.5. Muestreo de la corriente de oxidación de metanol	28
3.3.6. Influencia de la temperatura en la oxidación de metanol	29
3.4. Oxidación de metanol en una celda de combustible	29
Capítulo 4. Resultados y su interpretación	33
4.1. Caracterización de los catalizadores mediante métodos físicos	34
4.1.1. Difracción de rayos X	34
4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión	41
4.2. Análisis de los catalizadores mediante técnicas de electroquímica	50
4.2.1. Oxidación de CO y determinación del área electroactiva de los catalizadores	50
4.2.2. Voltamperometría cíclica	54
4.2.3. Polarización y voltamperometría lineal en electrodo de disco rotatorio	63
4.2.4. Muestreo de la corriente de oxidación de metanol	68
4.2.5. Influencia de la temperatura en la oxidación de metanol	69
4.3. Representación de posibles etapas de la oxidación de metanol catalizada por Pt-W/C.	78
4.4. Evaluación de los catalizadores Pt-W/C en una celda de combustible	80
Capítulo 5. Conclusiones	84

Referencias	87
Anexos	93
A.1. Técnicas electroanalíticas de corriente directa	94
Cronoamperometría	
Voltamperometría	
A.2. Técnicas para análisis de la estructura	96
Difracción de rayos X	
Microscopía electrónica de barrido	
A.3. Cálculos estequiométricos para la preparación de	98
los catalizadores Pt-W/C y el compuesto W/C	
A.4. Referencias adicionales de consulta	99

Resumen

Se sintetizaron catalizadores que contienen especies de platino y tungsteno soportadas en distintas proporciones sobre carbón ultra fino (Pt-W/C). La actividad de los catalizadores Pt-W/C para oxidar metanol en medio ácido fue estudiada mediante técnicas electroquímicas en configuración de media celda. De entre los catalizadores sintetizados, el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ muestra la mayor actividad para oxidar metanol en pruebas potencioestáticas, mientras que el catalizador $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$ muestra la mayor actividad en pruebas potenciodinámicas. Por otro lado, el compuesto $W_{0.2}/C_{0.2}$ no cataliza la oxidación de metanol.

La energía aparente de la oxidación de metanol catalizada por Pt-W/C se calculó a partir de experimentos de cronoamperometría a diferentes valores de temperatura. Los valores menores de este parámetro cinético se determinaron para los catalizadores $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ y $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$ cuando el potencial aplicado es de 0.6 V, valor al cual la oxidación de metanol es más cuantitativa.

El análisis estructural mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión permitió identificar fases del catalizador Pt-W/C, a las cuales se puede atribuir algunos de los efectos catalítico y promotor que facilitan la oxidación de metanol en medio ácido. Con base en las especies de tungsteno identificadas y en las características generales de los materiales sintetizados, se representó en forma de ciclo catalítico la secuencia de reacciones que posiblemente ocurren entre los componentes del catalizador Pt-W/C y los intermediarios de la oxidación de metanol.

Con los catalizadores sintetizados se prepararon ensambles membrana-electrodo y se evaluó su actividad catalítica para la oxidación de metanol en una celda comercial de combustible. El material que mostró el mejor desempeño como ánodo en configuración de celda de combustible fue el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$.

Summary

Electrocatalysts formulated with different proportions of platinum and tungsten species supported on ultra-fine carbon were synthesized. Potentiostatic and potentiodynamic electrochemical measurements in half-cell configuration were performed to test the activity of the catalysts toward the electrooxidation of methanol in acidic media. Among the synthesized materials, the $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ catalyst showed the highest activity toward the methanol electrooxidation reaction in potentiostatic tests, whereas the $(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$ catalyst showed the highest activity in potentiodynamic tests. No activity was found for the $\text{W}_{0.2}/\text{C}_{0.2}$ compound, neither in potentiostatic nor in potentiodynamic tests.

Apparent activation energy values for the catalyzed methanol oxidation reaction were calculated from chronoamperometric measurements at different temperatures, using the Pt-W/C catalysts. The highest values of this kinetic parameter were found for the $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ and $(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$ catalysts at 0.6 V vs. SCE, potential at which the methanol electrooxidation is most quantitative.

XRD and TEM measurements revealed the structural nature of the components of the Pt-W/C catalysts. It was possible to relate the electrochemical activity and the structural characteristics of the Pt-W/C materials to explain the catalytic and promoting effects of their components toward the methanol electrooxidation reaction in acidic media. A catalytic cycle that considers the nature of the identified tungsten species and the general characteristics of the synthesized materials was proposed. The cycle describes possible reaction stages that the components of the Pt-W/C catalysts may undergo with known intermediates of the methanol electrooxidation reaction.

The different Pt-W/C materials were used as anodes in membrane electrode assemblies and their performance toward the methanol oxidation in a commercial fuel cell was tested and compared with a commercial Pt/C material. The best performance was found when using our $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ material as anode.

Objetivos generales:

- Sintetizar catalizadores que contengan especies de platino y tungsteno soportadas sobre carbón ultra fino, mediante la reducción de Pt(IV) y la oxidación de W^0 en medio heterogéneo.
- Comparar la actividad de los catalizadores Pt-W/C en la oxidación de metanol, por medio de pruebas electroquímicas en configuración de media celda y pruebas de descarga en una celda de combustible.

Objetivos Particulares:

- Identificar, mediante pruebas de voltamperometría cíclica y lineal, los procesos redox que ocurren durante la oxidación de metanol.
- Identificar aquellos componentes del catalizador Pt-W/C, cuya reactividad sea relevante durante la oxidación de metanol en configuración de media celda y en la celda de combustible
- Describir posibles reacciones elementales que conforman el mecanismo de la oxidación de metanol empleando catalizadores Pt-W/C en medio ácido.
- Hallar la formulación del catalizador Pt-W/C que manifieste la mayor actividad en la oxidación de metanol.

Planteamiento del problema:

Durante la oxidación de metanol empleando platino como catalizador en el ánodo de una celda de combustible, se producen intermediarios que envenenan al catalizador y provocan la disminución progresiva de su desempeño. Una estrategia para disminuir el efecto de envenenamiento es la adición de un elemento oxofílico a la formulación del catalizador de platino, sin embargo; son varias las formas en que este segundo elemento promueve la reacción. El entendimiento de las reacciones predominantes al emplear W en la formulación del catalizador Pt-W/C para oxidar metanol, permitirá diseñar y seleccionar adecuadamente los componentes del catalizador, con el objetivo de minimizar el efecto envenenante e incrementar su actividad.

Hipótesis de trabajo:

La reactividad de los componentes del catalizador Pt-W/C frente a los intermediarios de la oxidación de metanol, modifica de manera positiva al mecanismo de reacción operante para el catalizador Pt/C, facilitando la oxidación completa de metanol en medio ácido.

Justificación:

En trabajos anteriores^[1,2] fueron sintetizados catalizadores con fases activas, Pt-Mo y Pt-W, soportadas sobre carbón. En dichos trabajos se comparó la actividad de los catalizadores al variar las cantidades de los metales y mantener fija la cantidad del soporte, encontrándose que pequeñas cantidades de Mo y W mejoran el desempeño de los catalizadores. En este trabajo se buscó confirmar ese comportamiento promotor del segundo metal, pero en este caso manteniendo constante la cantidad de platino como fase activa y variando las cantidades de tungsteno y carbón, para no sólo comparar su actividad en configuración de media celda, sino también en configuración de celda de combustible.

Lista de abreviaciones y símbolos

cps	Cuentas por segundo (s^{-1})
DRX	Difracción de rayos X
E	Potencial eléctrico (V)
E_{Aap}	Energía aparente de activación ($kJ \cdot mol^{-1}$)
E°	Potencial normal (V vs. ENH)
E_o	Potencial a circuito abierto (V)
ECS	Electrodo de calomel saturado
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
DMFC	Direct methanol fuel cell
dE/dt	Rapidez de barrido de potencial ($V \cdot s^{-1}$)
h-WO ₃	Fase hexagonal del trióxido de tungsteno
I	Corriente eléctrica(A)
j	Densidad de corriente eléctrica ($A \cdot cm^{-2}$)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
m-WO ₃	Fase monoclinica del trióxido de tungsteno
η_a	Sobrepotencial del ánodo (V)
η_c	Sobrepotencial del cátodo (V)
o-WO ₃	fase ortorrómbica del trióxido de tungsteno
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Pt/C	Catalizador de platino soportado sobre carbón
Pt-W/C	Catalizador de platino y tungsteno soportado sobre carbón
Q	Carga eléctrica (C)
R	Resistencia eléctrica (Ω)
rpm	Revoluciones por minuto ($(60 s)^{-1}$)
SAED	Selected Area Electron Diffraction
TEM	Transmision electron microscopy
u.a.	unidades arbitrarias
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría lineal



CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Introducción

La producción, administración y distribución de los insumos energéticos forman parte de los principales factores que determinan el desarrollo y crecimiento de la economía de un país. En el panorama actual de México, no es concebible satisfacer la demanda de energía a partir de la extracción y conversión de combustibles fósiles sin fomentar el deterioro ambiental, el incremento de su precio debido al empobrecimiento paulatino de las reservas y la necesidad de importación de energéticos. Por tales motivos, para incrementar la eficiencia y competitividad del sector energético en México, se requiere desarrollar y aplicar estrategias que contemplen el aprovechamiento del alto potencial de los recursos renovables como fuentes de energía.

Respecto a la generación de corriente eléctrica (una de las principales fuentes secundarias de energía), las proyecciones internacionales indican que los combustibles de mayor utilización seguirán siendo el carbón y el gas natural, mostrando este último el mayor crecimiento hacia 2016. En el caso del carbón, dada la menor volatilidad en sus precios, se espera que su utilización aumente en diversos países, mientras que el empleo de gas natural continuará creciendo de manera inversa al comportamiento esperado en el consumo de derivados del petróleo^[3].

Por razones de sustentabilidad ambiental, la participación de los combustibles fósiles en la generación mundial de corriente eléctrica está obligada a disminuir frente a sistemas más prácticos, eficientes y limpios. Uno de los sistemas para la generación de energía eléctrica que más ventajas ofrece es la celda de combustible. Este sistema aprovecha la energía química liberada por la oxidación catalizada de un combustible (p. Ej. hidrógeno, metanol, etanol, etc) para obtener corriente eléctrica. Si bien las celdas de combustible ofrecen una buena alternativa frente al problema de demanda de energía a nivel global, aún se requiere mejorar la actividad de sus catalizadores, así como reducir su contenido de metales nobles e incrementar su estabilidad a largo plazo.

Antecedentes

Se ha demostrado que los catalizadores que contienen platino son aquellos que presentan la mayor actividad para oxidar metanol en celdas de combustible, sin embargo; el envenenamiento del catalizador de platino por adsorción de CO provoca la disminución progresiva de su desempeño. Para lidiar con ese problema se han propuesto diversas estrategias^[4] como son; (i) imponer al ánodo, durante un tiempo corto, un potencial positivo suficiente para oxidar CO a CO₂, (ii) suministrar al ánodo una pequeña cantidad de aire (1-6%) u oxígeno, junto con la corriente de combustible para que el CO adsorbido sobre el platino sea oxidado por el O₂ y (iii) el empleo de un elemento oxofílico, “M”, que junto con el platino sea capaz de formar, a valores bajos de potencial, especies M-OH que aporten el oxígeno requerido para oxidar al CO hasta CO₂, y así liberar sitios activos de la superficie del platino. Respecto a la última estrategia se han publicado estudios en que se describe la efectividad del rutenio^[5], del molibdeno^[6] y del tungsteno^[7] al ser empleados junto con platino para oxidar metanol. Otros elementos que han sido probados para promover la misma reacción son: Sn, V, Ni, Pd, Fe, entre otros. De entre estos elementos, el rutenio ha mostrado la mayor tolerancia a CO en experimentos de oxidación de metanol e hidrógeno (contaminado con CO), sin embargo; su poca abundancia es una desventaja para su uso.

L. C. Ordóñez y colaboradores^[1, 6] describieron el efecto promotor del molibdeno en el catalizador Pt-Mo/C para la oxidación de metanol. El efecto se manifiesta en la disminución del potencial de oxidación de metanol y se atribuye al cambio de estado de oxidación de Mo(IV) a Mo(VI). El grupo de investigación observó que el efecto promotor es mayor cuando se disminuye la cantidad de molibdeno, y que el molibdeno no cataliza por si solo la reacción.

El material más empleado como soporte para los catalizadores “Pt-M” es el carbón. Este material posee propiedades únicas como: (i) extensa área superficial, (ii) porosidad, (iii) alta conductividad eléctrica y (iv) reactividad dependiente de oxocomplejos y otros grupos funcionales presentes sobre su superficie. El grupo de C. Moreno Castilla y colaboradores^[8] ha publicado una serie de trabajos en los que

describen cómo la presencia de oxocomplejos sobre la superficie de carbón influye en la acidez superficial y en la actividad catalítica del WO_3 en diversas reacciones de deshidratación y deshidrogenación. Otros materiales de carbón que han sido empleados debido a sus propiedades de conducción eléctrica y transporte de masa son: fulerenos, nano fibras de carbón, nano tubos de carbón y micro esferas de carbón.

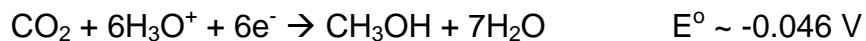
Respecto al empleo de tungsteno como promotor de la oxidación de metanol, varios autores coinciden en que los catalizadores Pt- WO_3 contienen especies electroactivas a los valores de potencial del ánodo (0.2 a 0.4 V v.s ENH) de las celdas de combustible de electrolito de membrana polimérica. Tal electroactividad se manifiesta por la capacidad del catalizador Pt- WO_3 para oxidar hidrógeno y promover la adsorción disociativa del agua, esta última reacción ha sido considerada una de las reacciones elementales del mecanismo bifuncional; mecanismo de reacción propuesto por M. Watanabe^[9] para explicar la actividad del catalizador Pt-Ru para la oxidación de metanol.

En la literatura especializada se han descrito distintos métodos para la preparación de catalizadores que contienen especies de Pt y elementos "M" dispersos sobre carbón, como son: (i) la reducción de cloruros derivados del elemento "M" en presencia de etilenglicol, (ii) oxidación y posterior reducción de sulfitos derivados del elemento "M" y (iii) mediante reducción electroquímica (limitado por el gran tamaño de partícula que se obtiene). A. J. Dickinson y colaboradores^[4] propusieron un método de síntesis que consiste en la preparación de un carbonilo precursor de Pt(II), el cual puede ser reducido a Pt^0 mediante termólisis y posteriormente combinarse con otros elementos y carbón para obtener catalizadores soportados.

Con el auge en las investigaciones acerca del empleo de metanol como fuente de energía, se espera que su demanda se incremente en el futuro. Por tal motivo se ha buscado no solo mejorar el rendimiento de sus métodos convencionales de síntesis, sino también desarrollar nuevos procesos que contemplen el aprovechamiento de productos de desecho como los son la biomasa y el CO_2 .

La producción convencional de metanol y otros alcoholes alifáticos se basa en la hidrogenación de monóxido de carbono sobre un catalizador de cobre soportado sobre un óxido poroso de gran superficie, p Ej.: Cu/MgCeO_x, Cu/ZnO o Cu/Al₂O₃. La reacción requiere temperaturas de 200 a 300° C y valores de presión de 5 a 10 MPa y puede ser inhibida por presencia de CO₂ y de agua en el gas de síntesis^[10].

Un método alternativo a la síntesis en fase gas es la síntesis electroquímica^[11] a partir de CO₂ y agua sobre un cátodo de cobre a presión elevada para mejorar la solubilidad del CO₂. El esquema de reacción de la síntesis electroquímica, muestra justamente la reacción inversa que ocurre en el ánodo de la celda de combustible de metanol directo:



Por otra parte, la biosíntesis de metanol mediante el empleo de microorganismos metanótrofos ofrece la posibilidad de reducir CO₂ empleando el poder reductor de NADH (Nicotinamida adenina dinucleótido) o el del poli-β-hidroxiutarato (no hay necesidad de adición externa de hidrógeno como en el caso de la producción de metanol a partir de biomasa^[12]) mediante rutas metabólicas que operan a temperatura y presión estándar y que no afectan al ambiente^[13]



CAPÍTULO 2.

MARCO TEÓRICO

2.1. Celdas de combustible

La celda de combustible (algunos autores españoles prefieren el término “célula de combustible”, sin embargo, desde un punto de vista semántico, esta designación implica la idea de un micro dispositivo^[14]) es un reactor electroquímico dentro del cual, a partir de reacciones químicas y de transferencia de carga, es posible transformar la energía contenida en las moléculas de un combustible en corriente eléctrica de manera eficiente. En el caso de una batería primaria o secundaria, los reactivos, cuya energía química es convertida en electricidad, se encuentran almacenados en su interior y una vez que éstos se han agotado, la batería debe ser desechada o recargada. En cambio, la conversión de energía en una celda de combustible es continua, siempre que los reactivos sean continuamente suministrados. El compartimiento donde ocurre la transformación de energía en una celda de combustible está compuesto por dos electrodos (ánodo y cátodo), separados mediante un electrolito que permite la migración hacia el cátodo de los iones H_3O^+ producidos durante la oxidación del combustible en el ánodo. La diferencia entre los distintos tipos de celdas de combustible es establecida por el tipo de electrolito y combustible empleados (Tabla 1).

Tabla 1. Distintos tipos de celda de combustible de hidrógeno/aire actualmente en desarrollo.

	Molten carbonate fuel cell (MCFC)	Phosphoric acid fuel cell (PAFC)	Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)	Solid oxide fuel cell (SOFC)
Electrolito	Carbonato fundido	Ácido fosfórico	Membrana intercambiadora de protones	Óxido sólido
Temperatura de operación	600 -1000 °C	150 - 200 °C	60 - 100 °C	600 - 1000 °C
Reformación del combustible	Interna/externa	Externa	Externa	Interna/externa
Oxidante	CO ₂ /O ₂ /aire	O ₂ /aire	O ₂ /aire	O ₂ /aire
Eficiencia	45 - 60 %	35- 50 %	35 - 50 %	45 -60 %
Eficiencia máxima	85 %	80 %	60 %	85 %
Potencia	2 MW	1 MW	250 KW	220 KW

2.2. Celda de combustible de metanol directo

La celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés) es clasificada como una celda de combustible de electrolito de membrana polimérica (PEMFC, por sus siglas en inglés). El diseño de los componentes de la PEMFC tiene gran impacto sobre la eficiencia del funcionamiento de la celda de combustible y su estabilidad. En la figura 1 son presentados los componentes de una PEMFC, ejemplificando la oxidación de metanol.

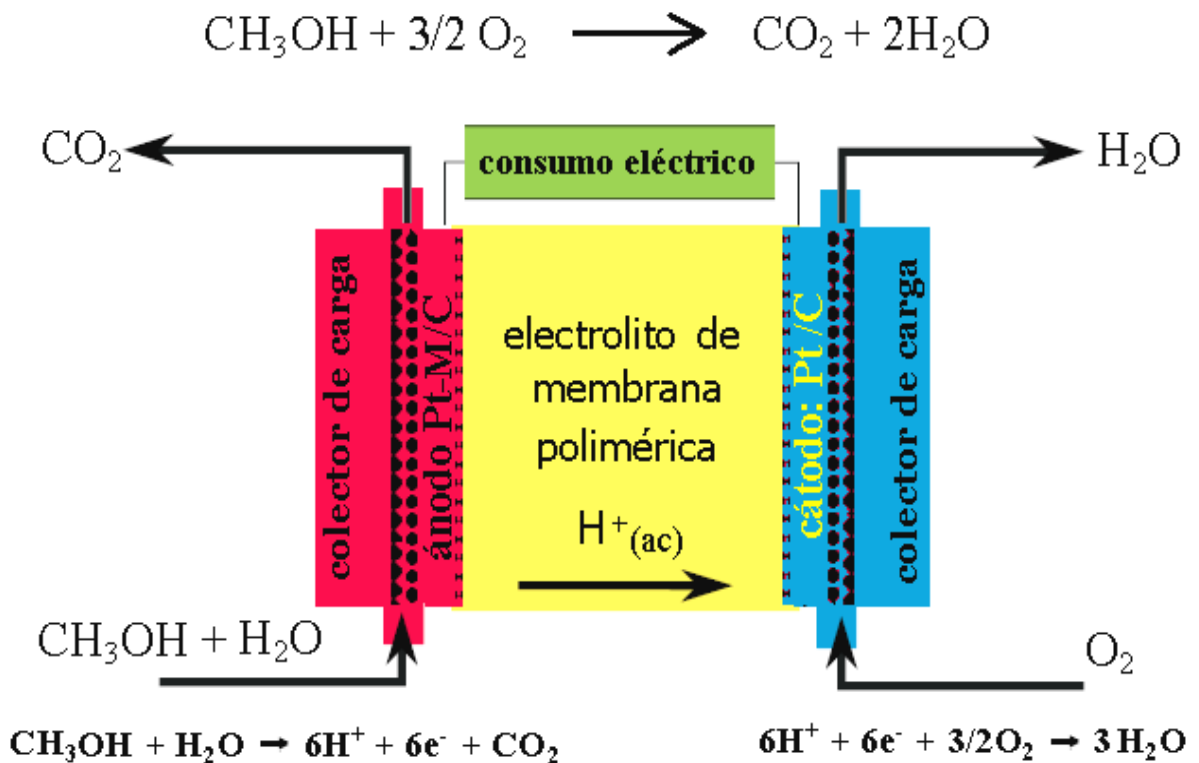


Figura 1. Reacciones y componentes de la celda de combustible de electrolito de membrana polimérica, se ejemplifica la oxidación de metanol. Figura adaptada de: "Stand und Zukunft der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle", Jörissen von L., Stimming U., Themen 2000.

El funcionamiento de la celda de combustible puede ser descrito, en forma simplificada de la siguiente manera:

- la solución acuosa de combustible (líquida o evaporada) es suministrada de manera continua en el compartimiento del ánodo, sobre el catalizador, el metanol es oxidado espontáneamente y los protones liberados por la reacción de deshidrogenación migran hacia el cátodo a través del electrolito de membrana polimérica, mientras que los electrones fluyen hacia el cátodo a través de una placa colectora de carga y un contacto eléctrico
- durante el trayecto hacia el cátodo, el flujo de electrones es aprovechado para hacer un trabajo externo mediante un dispositivo eléctrico
- en el compartimiento del cátodo, el oxígeno continuamente suministrado es reducido y reacciona con protones para formar agua.

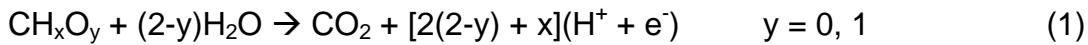
Una de las principales ventajas de la DMFC es su baja temperatura de trabajo (60 a 120° C), por lo cual son apropiadas tanto para aplicaciones portátiles como también para aplicaciones estacionarias. En comparación con el hidrógeno, el metanol presenta ventajas técnicas al poder ser fácilmente almacenado y distribuido. Una desventaja del empleo de metanol como combustible es su toxicidad. Los efectos tóxicos del metanol en humanos son bien conocidos, pero simples medidas de seguridad deben ser atendidas para prevenir accidentes y daños a la salud. Por otro lado, en el ambiente, el metanol es rápidamente degradado mediante fotooxidación y otros procesos biológicos que requieren la participación de microorganismos que lo consumen como nutriente en ambientes diversos^[15].

Para mayor información acerca de los posibles riesgos asociados al empleo de metanol como combustible se recomienda la consulta del documento: “Methanol Fuels and Fire Safety” ^[16].

2.3. Oxidación de metanol catalizada por platino

Nota: La mayor parte de la información contenida en este apartado está basada en el capítulo 3 del libro: "Electrocatalysis", editado por J. Lipkowski y P. N. Ross^[17].

El resultado final de cualquier reacción entre un derivado oxigenado de hidrocarburo y oxígeno es la producción de CO₂ y H₂O, tal transformación puede ser descrita según la ec. 1:



Es importante mencionar que en la ec. 1 los iones H⁺ provienen del combustible, por lo que el catalizador debe ser capaz de efectuar reacciones sucesivas de deshidrogenación. Un catalizador capaz de lograrlo es el platino (ec. 2):



En una etapa posterior a la reacción 2, el agua es descompuesta sobre platino, produciendo especies OH adsorbidas (ec. 3) que aportan el oxígeno requerido para completar la oxidación de CO_{ads} hasta CO₂ (ec. 4):



Cómo se observa en la ec. 4, el producto final, CO₂, puede ser formado en etapas que no involucran transferencia neta de electrones, lo cual puede ser considerado como reformación del combustible y constituye el principio de un método de obtención de hidrógeno a partir de derivados de hidrocarburos.

Es claro entonces que la corriente empleada para hacer un trabajo o para el estudio de la cinética de la reacción, es generada por la oxidación de hidrógeno sobre la superficie del catalizador (ec. 5):



Bagotzky y colaboradores^[18] propusieron una secuencia de reacciones en forma de matriz (Fig. 2) para describir posibles etapas e intermediarios del mecanismo de oxidación de metanol sobre platino.

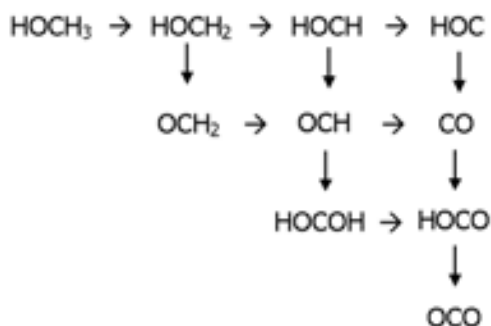


Figura 2. Representación de posibles etapas e intermediarios del mecanismo de oxidación de metanol. Esquema adaptado de [18].

En la figura 2, los productos estables están situados en la parte inferior de cada columna, las flechas horizontales representan reacciones de deshidrogenación y la oxidación mediante especies OH procede de arriba hacia abajo, se asume que los átomos de carbono con exceso o deficiencia de densidad electrónica interactúan con grupos funcionales del soporte para formar enlaces estables. Cada una de las reacciones incluidas en la matriz representa la transferencia de 1 mol de electrones mediante la oxidación de H_{ads} (ec. 5) y las especies OH_{ads} son formadas a partir de la descomposición del agua (ec. 3).

Los estudios de la adsorción y descomposición de metanol en condiciones de alto vacío, indican que el metanol se adsorbe sin reaccionar sobre platino a 100 K. La forma en que el alcohol interactúa con la superficie de platino ha sido investigada mediante métodos espectroscópicos y se ha encontrado que la interacción tiene lugar mediante el fragmento -OH y además, que es posible la interacción de moléculas de metanol a través

de puentes de hidrógeno. La descomposición de metanol sobre platino ocurre entre 200 a 300 K, siendo el monóxido de carbono junto con el hidrógeno los principales productos identificables sobre la superficie de platino (Fig. 3).



Figura 3. Posibles intermediarios formados a partir de la deshidrogenación de metanol adsorbido sobre la superficie de platino mediante el fragmento -OH en condiciones de alto vacío. Esquema adaptado de [17].

El fenómeno de adsorción, y en consecuencia el mecanismo de oxidación de metanol sobre una superficie polarizada (“ambiente electroquímico”) es diferente a la situación observada en condiciones de alto vacío. Con base a determinaciones del efecto de la sustitución isotópica (empleando CH_3OD y CD_3OH) sobre la constante de rapidez de reacción, mediciones de la pendiente de las curvas $\log j = f(E)^{[19]}$ y cálculos teóricos^[20, 21], se ha planteado la posibilidad de que el metanol se adsorba sobre platino mediante interacción del fragmento -CH_3 , y por lo tanto, que la oxidación de metanol inicie con la ruptura de una unión C-H (Fig. 4).

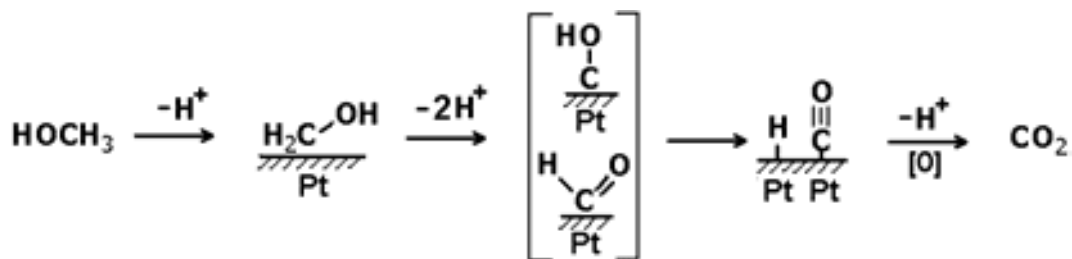


Figura 4. Posibles intermediarios formados a partir de la ruptura inicial de la unión C-H de una molécula de metanol que interactúa con la superficie de platino mediante el fragmento -CH_3 en un ambiente electroquímico. Esquema adaptado de [17].

La conexión de una celda electroquímica a un espectrómetro de masas o a un interferómetro de rayos infrarrojos de reflectancia difusa, ofrece la posibilidad de detectar e identificar las especies (adsorbidas, volátiles o presentes en solución) generadas durante la polarización de un electrodo de trabajo por modulación del potencial en tiempo real^[22-24]. De esa manera ha sido posible identificar al formaldehído, ácido fórmico, metil formato, monóxido de carbono y al dióxido de carbono como productos de la oxidación de metanol sobre una interfase polarizada.

La formación preferente de cualquiera de los productos identificables durante la oxidación de metanol depende de la temperatura, de la concentración del alcohol (relación estequiométrica H₂O:CH₃OH) y naturalmente, del potencial eléctrico y de las características de la superficie del electrodo. En la tabla 2 son presentados valores de potenciales estándar para la formación de productos estables de la oxidación de metanol.

Tabla 2. Valores de potenciales estándar para la formación de productos estables de la oxidación de metanol.

REACCIÓN	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	E° (V, ENH)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	-17.3	+0.046
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-37.2	+0.096
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	-55.6	+0.144
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	-44.8	+0.232

2.4. Reducción de oxígeno catalizada por platino

La reducción de oxígeno en medio ácido, sobre un cátodo que contiene platino, puede proceder mediante dos mecanismos distintos, el primero de ellos es la reducción directa hasta H₂O mediante transferencia de 4 mol de electrones (ec. 6):



El segundo mecanismo de reducción de oxígeno consiste en la formación de peróxido de hidrógeno, mediante un mecanismo que implica transferencia de 2 mol de electrones (ec. 7). La reducción posterior del peróxido produce agua (ec. 8):



Otra posible ruta de descomposición del peróxido de hidrógeno es su desproporción (ec. 9):



Para la reacción de reducción de oxígeno sobre platino en medio ácido, a valores de potencial mayores que 0.3 V vs. ENH, predomina el mecanismo que involucra transferencia de 4 mol de electrones, mientras que la formación de peróxido de hidrógeno ocurre solo en pequeña proporción. Ambas reacciones son inhibidas por la oxidación de la superficie de platino (ec. 10):



Al incrementar el potencial, la actividad catalítica del Pt disminuye y a partir de ~ 1.0 V vs. ENH, la superficie del catalizador está prácticamente oxidada, volviéndose inactiva para la reducción de oxígeno. El platino es empleado como catalizador en todas las

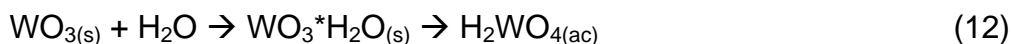
celdas de combustible de baja temperatura, pues hasta ahora no se ha identificado algún otro material con actividad análoga que sea estable en el intervalo de potencial de 0.8 a 0.13 V vs. ENH, bajo las siguientes condiciones; T: 80 a 100° C, atmósfera de oxígeno, medio ácido y presencia de pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno formado in-situ^[25].

2.5. Efecto del tungsteno en la oxidación de metanol catalizada por platino

Se ha demostrado en diversos estudios^[26-30] que el electrocatalizador Pt-WO₃/C es más activo que el catalizador Pt/C o incluso tan activo como el catalizador Pt-Ru/C, y menos susceptible al envenenamiento con CO durante la oxidación de metanol en medio ácido, en parte, debido a que el CO no se adsorbe sobre WO₃^[30]. El efecto promotor del WO₃ en la oxidación de metanol en medio ácido ha sido atribuido principalmente a que el WO₃ tiende a reaccionar con el agua para formar especies OH sobre su superficie a valores de potencial más bajos (E: ~0.3 V vs. ENH) que en el caso del platino (E: ~0.7 V vs. ENH), este hecho repercute directamente en la rapidez de la oxidación de CO (ec. 4).

Otra propiedad del WO₃ es la adsorción oxidativa de hidrógeno mediante formación de compuestos H_xWO₃ (conocidos como bronce de tungsteno, donde x<1), tales compuestos son formados en medio ácido a valores de potencial cercanos al valor de potencial de trabajo del ánodo de la celda de combustible de metanol directo. La formación de los bronce de tungsteno a partir del hidrógeno formado por deshidrogenación de metanol sobre platino, ha sido propuesta como una de las causas de la actividad observada al emplear el catalizador Pt-WO₃, pues se ha planteado que el hidrógeno adsorbido sobre platino migra hacia el interior de las unidades WO₆ que forma el WO₃, de manera que la superficie de platino presente más sitios activos para la adsorción y deshidrogenación de metanol. Sin embargo, debido a que la oxidación de hidrógeno adsorbido sobre platino ocurre rápidamente (I_o ~ 800μA), es poco probable que la oxidación del hidrógeno mediada por el WO₃ determine la rapidez de la reacción y sea la única causa del efecto promotor del WO₃ para la oxidación de metanol.

Un posible inconveniente del empleo del WO_3 como promotor en la oxidación de metanol, es que en medio acuoso, a valores de $\text{pH} < 1.0$, ocurre la disolución anódica del WO_3 asistida por iones H_3O^+ (ec. 11), mientras que la disolución del óxido es asistida por el agua a valores de $1.0 < \text{pH} < 2.5$ (ec. 12)^[31]:



La notable estabilidad del WO_3 en el catalizador Pt- WO_3 , observada durante la operación a potencial del circuito abierto (E_o) y voltamperometría cíclica con barridos de potencial prolongados, ha sido atribuida al recubrimiento de la superficie del catalizador con resina de NafionTM^[32].

2.6. Otros procesos fisicoquímicos que influyen el desempeño de la celda de combustible

La cinética de la oxidación de metanol está influenciada por diversos procesos fisicoquímicos que ocurren entre los distintos componentes y las diferentes fases presentes en el ánodo y cátodo de la celda de combustible, como son: adsorción de reactivos, desorción de intermediarios y productos, oxidación de hidrógeno y monóxido de carbono, así como el transporte de electrones y protones, entre otros.

La membrana de electrolito polimérico empleada en las DMFCs es permeable a algunos líquidos y gases, y a través de ella puede ocurrir el transporte de metanol desde el ánodo hasta el cátodo. Se ha observado que no sólo la composición y espesor de la membrana influyen la difusión de metanol hacia el cátodo, sino que también la concentración y temperatura del metanol, así como la velocidad del flujo de los reactivos a través de los compartimentos de la celda de combustible y el valor de la corriente de descarga de la celda.

El uso de platino como catalizador en el cátodo de celdas de combustible de metanol directo presenta el problema de oxidación del metanol sobre el cátodo. Al efectuarse la oxidación de metanol junto con la reducción de oxígeno de forma simultánea sobre el cátodo, una fracción del platino se vuelve inactiva para la reducción de oxígeno, lo cual se manifiesta como una disminución del potencial del cátodo, y en consecuencia, provoca que el potencial de la celda disminuya (Fig. 5).

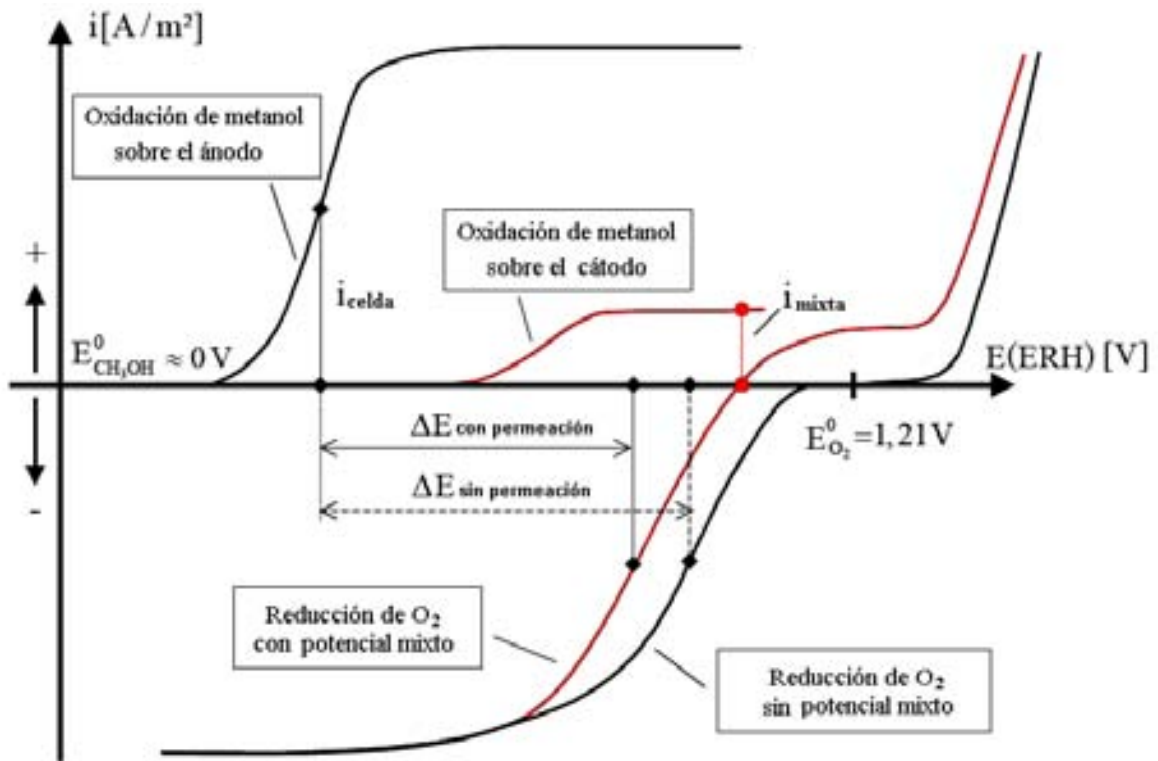
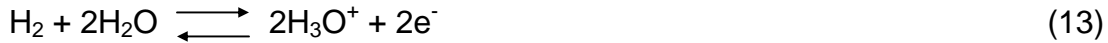


Figura 5. Representación gráfica de la disminución del potencial de celda debido a la oxidación de metanol en el cátodo.

Otro fenómeno que ha sido observado es el desprendimiento de hidrógeno sobre el ánodo de la celda de combustible en condición de circuito abierto ($I = 0.0 \text{ A}$) y cuando el flujo de aire u oxígeno a través del cátodo disminuye hasta un valor crítico^[33]. El fenómeno puede ser explicado con base al principio de Le Chatelier. La deshidrogenación de metanol sobre platino ocurre en forma espontánea, por lo tanto, el

efecto de la acumulación de protones y electrones no consumidos (respectivamente, por la reacción sobre el cátodo y por el cierre del circuito), debe ser el desplazamiento del equilibrio químico hacia la formación de hidrógeno molecular (ec. 13):



2.7. Termodinámica de la oxidación de metanol en una celda de combustible

Mediante la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica, es posible demostrar que un proceso de conversión de energía efectuado en condiciones isotérmicas es más eficiente que un proceso realizado mediante etapas a diferentes temperaturas. Las celdas de combustible idealmente operan a temperatura constante, generando productos que salen del sistema a valores de temperatura muy cercanos al que se encontraban los reactivos, de manera que la mayor parte de la energía de los reactivos es transformada a energía eléctrica, en lugar de ser consumida al incrementar la temperatura de los productos, siendo así más reversible el proceso electroquímico de conversión de energía que la conversión mediante una reacción de combustión.

La máxima eficiencia (y en consecuencia el trabajo máximo) de una máquina térmica está definida por la segunda ley de la termodinámica aplicada al ciclo de Carnot, y se representa como:

$$\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_{\min}}{T_{\max}} \quad (14)$$

donde T_{\min} corresponde generalmente a la temperatura ambiente y T_{\max} a la temperatura máxima alcanzada durante el ciclo. Según la ec. 14, mientras mayor sea la temperatura final del ciclo, mayor será su eficiencia.

Para una celda de combustible, el trabajo realizado por el movimiento de electrones con carga $n_e F$ a través de una diferencia de potencial eléctrico, E , está definido a las condiciones estándar como:

$$W_{celda} = n_e F E^o = \Delta G^o \quad (15)$$

donde n_e se sustituye por el equivalente de electrones que se intercambian en la reacción, E^o corresponde al potencial normal de la reacción y F es la constante de Faraday ($96,485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La eficiencia termodinámica para una celda electroquímica está definida como:

$$\eta_{cel} = \frac{n_e F E^o}{\Delta H^o} \quad (16)$$

Los datos de entalpía y energía libre de Gibbs necesarios para el cálculo de la eficiencia termodinámica de la oxidación de metanol en una celda de combustible son^[34]:

	$\Delta H_R [=] \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_R [=] \text{kJ mol}^{-1}$	$E^o [=] \text{V (ENH)}$
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}^+$	238.7	166.3	0.028
$1.5\text{O}_{2(g)} + 6e^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-857.5	711.4	1.228
$\text{CH}_3\text{HO}_{(l)} + 1.5\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-726.4	545.1	1.20

Al sustituir los términos requeridos en la ec. 16, la eficiencia termodinámica máxima que se calcula para la oxidación de metanol en condiciones de máxima reversibilidad es:

$$\eta_{cel} = \frac{n_e F E^o}{\Delta H^o} \times 100\% = \frac{6 \times 96485 \times 1.2}{726400} \times 100\% \approx 96\%$$

En realidad, una celda de combustible no opera en condiciones reversibles y las limitaciones impuestas por la cinética de reacción, el transporte de reactivos y el diseño de sus componentes, producen entropía, lo cual provoca desviaciones que generan un aumento del potencial de trabajo del ánodo y una disminución del potencial del cátodo. Tales situaciones provocan la disminución del potencial de celda y por lo tanto una disminución de la corriente que ésta genera.

La desviación medida del valor de potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial (representado mediante la letra η), considerando dicha desviación, la diferencia de potencial real de la celda de combustible se expresar como:

$$\Delta E = (E_{red}^o - |\eta_c|) - (E_{ox}^o + \eta_a) - I \times \sum R_{int} \quad (17)$$

donde E_{red}^o corresponde al potencial normal de la reacción de reducción, η_c al sobrepotencial del cátodo, E_{ox}^o al potencial normal de la reacción de oxidación, η_a al sobrepotencial de ánodo y el producto $I \cdot \sum R_{int}$ da cuenta de la pérdida de potencial por resistencia ($\sum R_{int}$ representa la resistencia de los componentes de la celda). La eficiencia de la celda, considerando los términos de sobrepotencial del ánodo y cátodo, y despreciando la pérdida de potencial por resistencia, se expresa como:

$$\eta_{cel} = \frac{\Delta E}{\Delta E^o} = \frac{(E_{red}^o - |\eta_c|) - (E_{ox}^o + \eta_a)}{\Delta E^o} \quad (18)$$

Suponiendo un valor de 0.2 V como sobrepotencial del cátodo y 0.5 V como sobrepotencial del ánodo, al sustituir en la ec. 18 los valores necesarios se obtiene:

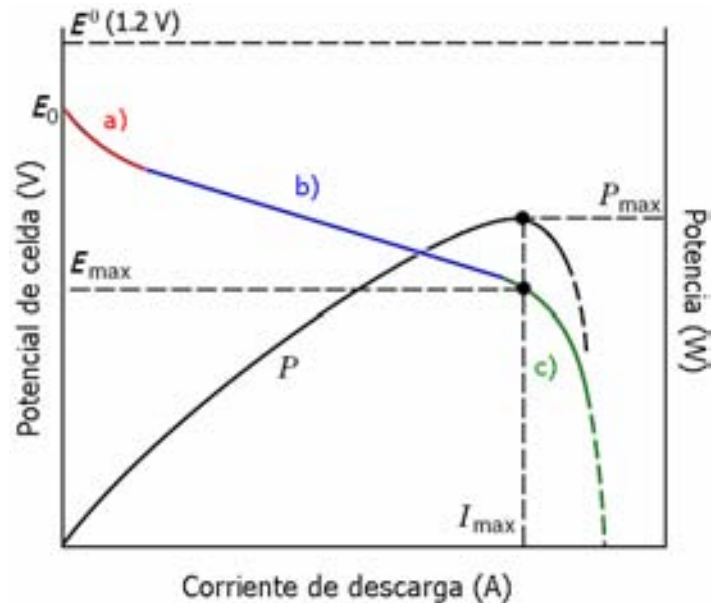
$$\eta_{cel} = \frac{\Delta E}{\Delta E^o} \times 100\% = \frac{(1.228V - 0.2V) - (0.028V + 0.5V)}{1.2V} \times 100\% \approx 40\%$$

Al haber considerado los valores de sobrepotencial del cátodo y ánodo, la eficiencia de la celda disminuye del valor cercano a 96% en condiciones reversibles, hasta casi 40%. Lo anterior indica que ineficiencias como la polarización de los electrodos o la liberación de calor en la celda, provocan que más de la mitad de la energía liberada por la reacción no esté disponible para efectuar un trabajo.

2.8. Evaluación del desempeño de una celda de combustible

El valor del potencial a circuito abierto (E_0) de una celda de combustible depende del sistema electroquímico seleccionado y es afectado por el tipo y cantidad de electrolito, el grado de descarga de la celda y la temperatura, entre otros factores durante su operación. Una vez que los parámetros determinantes del E_0 han sido ajustados, es posible obtener valores de E_0 reproducibles. Sin embargo, debido a caídas óhmicas de potencial y a la polarización de los electrodos, el potencial de descarga de una celda de combustible es menor que el potencial a circuito abierto y su valor depende del valor de la corriente de descarga^[35]. La gráfica que muestra el perfil típico de la curva de descarga de una celda de combustible es mostrada en la figura 6.

Figura 6. Perfil típico de la curva de descarga y potencia de una celda de combustible.



La gráfica $E_{\text{celda}} = f(I_{\text{descarga}})$ contiene información útil para comparar el efecto de modificaciones de ciertos componentes de la celda de combustible sobre su desempeño, además de parámetros técnicos como la potencia máxima ($P_{\text{max}} = E_{\text{max}} \cdot I_{\text{max}}$).

La curva de descarga está compuesta por tres zonas: a) activación, b) óhmica y c) transporte (Fig. 6). Cuando se demandan valores pequeños de corriente a la celda (región de activación), el potencial de ésta es determinado por la rapidez de las reacciones de transferencia de carga en la interfase polarizada que contiene al catalizador. En una celda de combustible (como en cualquier sistema en el que se establece una diferencia de potencial) la resistencia interna de sus componentes

conductores internos (electrolito, colectores de carga y contactos eléctricos) provoca una caída de potencial, $I \cdot R$, que disminuye el potencial de la celda. Como es posible apreciar en la figura 6, la región óhmica puede ser descrita por la ecuación de una recta, cuyo valor de pendiente, dE/dI , es cercano al valor de la resistencia interna de la celda. La porción lineal de la gráfica desaparece conforme más corriente es demandada a la celda (región de transporte) y su valor de potencial disminuye debido a que la rapidez de consumo de reactantes sobrepasa la rapidez de su transporte hacia la superficie porosa de los electrodos.

Existen varias ecuaciones que se ajustan al comportamiento no lineal, $E_{\text{celda}} = f(I_{\text{descarga}})$, de los datos experimentales de la curva de descarga de una celda de combustible, una de ellas es la ecuación empírica (ec. 19) propuesta por S. Srinivasan y colaboradores^[36]:

$$E = E_o - b \cdot \log(I) - R \cdot I \quad (19)$$

donde:

- E: potencial de celda al valor de corriente I
- E_o : potencial a circuito abierto, $E_o = E_r + b \log(I_o)$
- b: pendiente de Tafel para la reducción de oxígeno
- R: resistencia de la celda
- E_r : potencial reversible de la celda
- I_o : corriente de intercambio para la reducción de oxígeno

La utilidad de las ecuaciones empíricas como la ec. 19, radica en la identificación de parámetros críticos que determinan el desempeño de la celda de combustible. Una vez identificados dichos parámetros, es posible proponer modificaciones con el objetivo de optimizar el funcionamiento de la celda. Las modificaciones operatorias y de diseño que han sido propuestas a partir del análisis empírico, se enfocan en:

- el empleo de catalizadores más activos y de mayor área activa
- el incremento de la temperatura de operación de la celda
- la optimización del transporte de reactantes

el incremento de la conductividad iónica y eléctrica



CAPÍTULO 3.

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis

A continuación se describe la síntesis de los catalizadores estudiados, se tomó como base el método de propuesto por Dickinson y colaboradores^[4]. Se realizaron modificaciones acerca del orden de adición de reactivos y tratamiento térmico posterior de purificación.

Nota: Los subíndices escritos en las fórmulas del catalizador Pt/C y del compuesto W/C, se refieren a las proporciones en peso entre los elementos Pt o W y el soporte. Por otro lado, en las fórmulas de los catalizadores Pt-W/C, los subíndices de los elementos encerrados entre paréntesis representan la proporción en peso entre los componentes de la fase activa (Pt y W), mientras que los subíndices fuera de los paréntesis se refieren a la proporción en peso entre la fase activa (Pt-W) y el soporte.

3.1.1. Síntesis del precursor de platino

La cantidad necesaria (ver anexo A.3.) de H_2PtCl_6 (ácido hexacloroplatínico, pureza: 99.9+%, Aldrich) se disolvió en 35.0 mL de agua desionizada y la solución resultante fue vertida en un matraz redondo de dos bocas, a éste se le adaptó una tubería para flujo de gas, mediante la cual se burbujeó CO (pureza mínima 99,5%, Praxair) a través de la solución de H_2PtCl_6 , agitada mediante una barra magnética. El flujo de CO (habiendo supuesto exceso estequiométrico de este reactivo) se mantuvo por 24 hrs. Durante ese tiempo el color de la solución cambió sucesivamente de anaranjado a rojo cereza y posteriormente a verde esmeralda. Finalmente, se obtuvo una solución morada con un precipitado oscuro.

Para la síntesis del catalizador $\text{Pt}_{0,2}/\text{C}_{0,8}$ se siguió el procedimiento que a continuación se describe para los catalizadores Pt-W/C, omitiéndose solamente la adición de $\text{W}(\text{CO})_6$.

Las referencias 1, 6, 37-39, contienen información detallada acerca de las propiedades químicas y de estructura del precursor carbonílico de platino.

3.1.2 Síntesis de los catalizadores Pt-W/C

Una vez sintetizado el complejo carbonílico precursor del platino, sobre éste se agregó la cantidad necesaria (ver anexo A.3.) de $W(CO)_6$ (hexacarbonilo de tungsteno, pureza: 97%, Aldrich) y de carbón Vulcan (Vulcan XC72R, Cabot), junto con 100.0 mL de 1,2-diclorobenceno (pureza: 99%, Aldrich). La mezcla heterogénea resultante fue agitada mediante una barra magnética y calentada a reflujo durante 24 hrs. (termólisis), transcurrido ese tiempo, el calentamiento se suspendió y la mezcla fue filtrada por succión mediante vacío. El producto obtenido en forma sólida fue lavado tres veces con 40.0 mL de dietiléter y posteriormente colocado dentro de una mufla a 50° C para terminarlo de secar. Para la síntesis del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ se siguió el mismo procedimiento descrito en este párrafo, omitiendo solamente la adición de precursor carbonílico de platino.

Todos los catalizadores sintetizados fueron sometidos un tratamiento térmico a 400° C en atmósfera de nitrógeno durante 3 horas, dentro de un reactor cilíndrico de vidrio. En la figura 7 se presenta un diagrama de flujo de los pasos seguidos para la síntesis de todos los catalizadores y del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$.

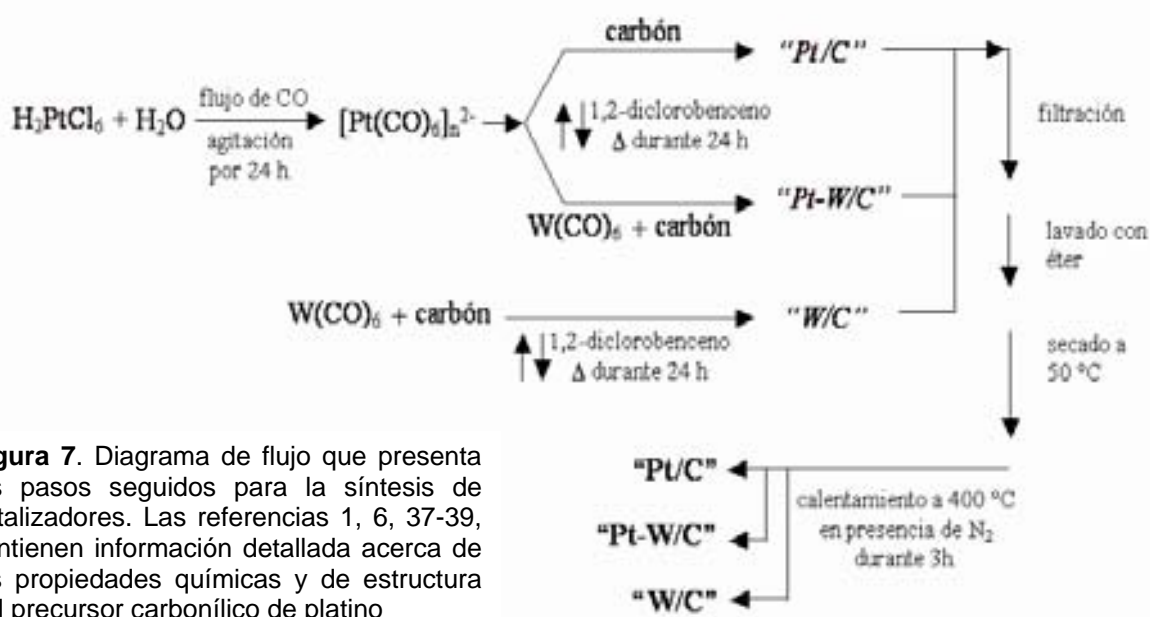


Figura 7. Diagrama de flujo que presenta los pasos seguidos para la síntesis de catalizadores. Las referencias 1, 6, 37-39, contienen información detallada acerca de las propiedades químicas y de estructura del precursor carbonílico de platino

3.2. Caracterización de los catalizadores mediante métodos físicos

3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de la estructura de los catalizadores se efectuó mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro de polvos *SIEMENS D5000* (disponible en la USAI, FQ UNAM) con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.540562 \text{ \AA}$). El intervalo 2θ estudiado fue $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ y el incremento $\Delta 2\theta$ de 0.02° , a $5^\circ/\text{min}$. La ecuación de Scherrer^[40] fue utilizada para estimar el tamaño de las partículas a partir de datos del patrón de difracción (ver anexo A.2.).

3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Muestras de los catalizadores $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$, Pt-W/C y del compuesto $\text{W}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ fueron dispersadas en ciclohexano y colocadas sobre rejillas de cobre para analizarlas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio *JEOL JEM-2010* (disponible en la USAI, FQ UNAM), empleando un valor de voltaje de aceleración de 200 kV. A partir de las imágenes obtenidas de los experimentos de TEM fue posible determinar el tamaño promedio de partícula, mientras que la identificación de fases se hizo a partir de difracción de electrones de áreas seleccionadas (SAED).

3.3. Análisis de los catalizadores mediante técnicas electroquímicas de corriente directa

La evaluación electroquímica de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo en una celda de tres electrodos; electrodo de trabajo: Superficie de carbón vítreo cubierta con catalizador, electrodo de referencia: Electrodo de calomel saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{SAT}}$, -0.242 V vs. ENH), electrodo auxiliar: Barra de grafito. Todas las pruebas fueron realizadas empleando un potenciostato/galvanostato *Voltalab*[®] *PST050* y programadas mediante el software *Voltmaster 4.0 Version 7.02694.1*, instalado en una PC. Todos los experimentos se realizaron, a manera de comparación, en soluciones acuosas de

H₂SO₄(0,5 M) (electrolito soporte) y CH₃OH (1,0 M)/H₂SO₄ (0,5 M) (medio de reacción). Los valores de potencial mostrados en las gráficas son referidos al electrodo de calomel saturado (-0.242 V vs. ENH), mientras que los valores de corriente son reportados como densidad de corriente, con base en los valores de área activa obtenidos mediante experimentos de oxidación de CO para cada catalizador.

3.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

En un frasco vial se mezclaron: 1.0 mg de catalizador (aproximadamente 200.0 µg de Pt), 10.0 µL de Nafion™ (solución de Nafion™ al 5% en mezcla de H₂O(15-20%) y alcoholes alifáticos, Aldrich) y una gota de isopropanol (2-propanol, pureza: 99.5%, Aldrich). La mezcla fue agitada mediante ondas de ultrasonido en un baño de agua durante 15 minutos, posteriormente se tomó 5.0 µL de la mezcla líquida obtenida (aproximadamente **100.0 µg de Pt**) y este volumen se colocó sobre la superficie de un cilindro de carbón vítreo (0.785 cm² de superficie). Antes de emplear la superficie como electrodo, se permitió que la capa de catalizador se secase durante 10 minutos.

3.3.2. Oxidación de CO y determinación del área electroactiva de los catalizadores

El área electroactiva de los catalizadores fue estimada mediante el método de adsorción de CO en solución y su posterior oxidación^[41] mediante voltamperometría cíclica. Para efectuar la adsorción de CO, la superficie impregnada con el catalizador en cuestión fue sumergida dentro de una celda de tres electrodos con solución de ácido sulfúrico (0.5 M) saturada con CO y se polarizó a -0.144 V durante una hora. Transcurrido el tiempo de adsorción de CO, la solución saturada con CO fue sustituida por solución de H₂SO₄ (0.5 M) y la oxidación de CO adsorbido se realizó al ejecutarse una secuencia de voltamperometría cíclica a 10mV/s, en el intervalo de -0.144 a 0.8 V. Los experimentos se efectuaron por duplicado (en caso del catalizador Pt_{0.2}/C_{0.8} por cuadruplicado) a 25° C, procurando mantener las mismas condiciones experimentales de temperatura y saturación del CO. El valor de la carga promedio de oxidación de CO, ($Q_{ox} = \int I \times dt$), se utilizó para estimar el valor de área activa del Pt⁰ en los catalizadores, suponiendo que para la

oxidación de una monocapa de CO adsorbido sobre platino policristalino (1.3×10^{15} átomos/cm²) se requieren 0.42 mC/cm² [42, 43].

3.3.3. Voltamperometría cíclica (VC)

Se efectuaron pruebas de VC a distintos valores de temperatura y rapidez de barrido de potencial, en el intervalo de -0.244 V a 1.0 V. Estos experimentos fueron llevados a cabo sin agitación de la solución.

3.3.4. Polarización y voltamperometría lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio

Se ejecutaron secuencias de cronoamperometría para imponer al electrodo de trabajo, durante 5 minutos, un potencial de reducción $E_{RED} = -0.24$ V. Transcurridos los 5 minutos de polarización, la rotación del electrodo fue activada a distintas velocidades: 300, 700, 1100 y 1500 rpm y, manteniendo al electrodo en rotación, se ejecutó una secuencia de voltamperometría lineal (desde $E_1 = -0.24$ V hasta $E_2 = 1.0$ V, a 5 mV/s) para cada velocidad de rotación. Otra serie de experimentos consistió en polarizar al electrodo a un potencial de oxidación, $E_{OX} = 1.0$ V, durante 5 minutos y ejecutar secuencias de voltamperometría lineal (desde $E_1 = 1.0$ V hasta $E_2 = -0.24$ V, a 5 mV/s) para cada una de las velocidades de rotación antes mencionadas.

3.3.5. Muestreo de la corriente de oxidación de metanol

Se ejecutaron secuencias de cronoamperometría que iniciaban en un valor de potencial $E_{ini} = 0.2$ V, fijaban el potencial durante 3 minutos y luego lo incrementaban en 0.005 V sucesivamente (fijándolo cada vez durante 3 minutos) hasta alcanzar el potencial final $E_{fin} = 1.0$ V. A partir de los datos obtenidos de tales experimentos (sin agitación), se seleccionaron los valores de corriente medida a 5s para cada valor de potencial y se trazaron gráficas $j=f(E)_t$, conocidas también como gráficas de muestreo de corriente.

3.3.6. Influencia de la temperatura en la oxidación de metanol

La influencia de la temperatura sobre la cinética de oxidación de metanol fue estudiada mediante experimentos de cronoamperometría a 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 V, y voltamperometría cíclica en el intervalo de temperatura de 10 a 50° C. Con el objetivo de limpiar la superficie del electrodo, antes de polarizarlo al valor de potencial de estudio, se aplicó la siguiente serie de pulsos de potencial: p1 a -0.244 V durante 2s, p2 a 0.8 V durante 2s, p3 a -0.244 V durante 2s. A partir de los datos de cronoamperometría a 5 s y a diferentes valores de temperatura, se trazaron rectas $\ln(j)=f(T^{-1})_{E,t}$ cuyo valor de pendiente contiene al término de energía aparente de activación: $E_{Aap} = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot d\ln(j)/dT^{-1}$.

3.4. Oxidación de metanol en una celda de combustible

Cuatro ensambles membrana-electrodo (Fig. 8) fueron preparados con el objetivo de comparar la actividad de los cuatro catalizadores en una celda de combustible, mediante pruebas de descarga. El catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ fue empleado como material del cátodo en todos los ensambles, mientras que los catalizadores Pt-W/C fueron empleados como materiales del ánodo. La cantidad de platino en el cátodo y ánodo de los ensambles fue fijada en $1.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$. El área geométrica de los electrodos fue 5.0 cm^2 .

Las membranas de Nafion 117™ (electrolito de membrana polimérica), empleadas para la preparación de los ensambles, fueron activadas previamente. La activación de las membranas consistió en sumergirlas en solución acuosa de H_2O_2 al 3 % a ebullición durante una hora, posteriormente fueron enjuagadas con agua desionizada y sumergidas en solución acuosa de H_2SO_4 (1.0 M) a ebullición durante una hora. Finalmente, las membranas fueron calentadas en agua desionizada a ebullición y almacenadas en agua desionizada.

Para impregnar al catalizador sobre la membrana activada de Nafion 117™, se preparó una solución de catalizador en agua con isopropanol y resina de Nafion™. La solución de catalizador fue agitada mediante ultrasonido en un baño de agua a temperatura ambiente durante 1 hora. La solución resultante fue entonces impregnada

sobre la membrana de Nafion 117™, empleando un aerógrafo. Luego de haber impregnado al catalizador sobre las respectivas caras de la membrana, se colocaron difusores de papel carbón sobre las capas secas de catalizador. La membrana con capas de catalizador y difusores fue prensada a una temperatura de 135° C, durante 2 minutos, empleando 2000 Kg de presión. Estas etapas se realizaron en el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE).

Los ensambles membrana-electrodo preparados se probaron en una celda de combustible de la marca *Electrochem FC05-MPR* (Fig. 8) de canales paralelos de flujo con forma de serpiente que cubren 5.0 cm².

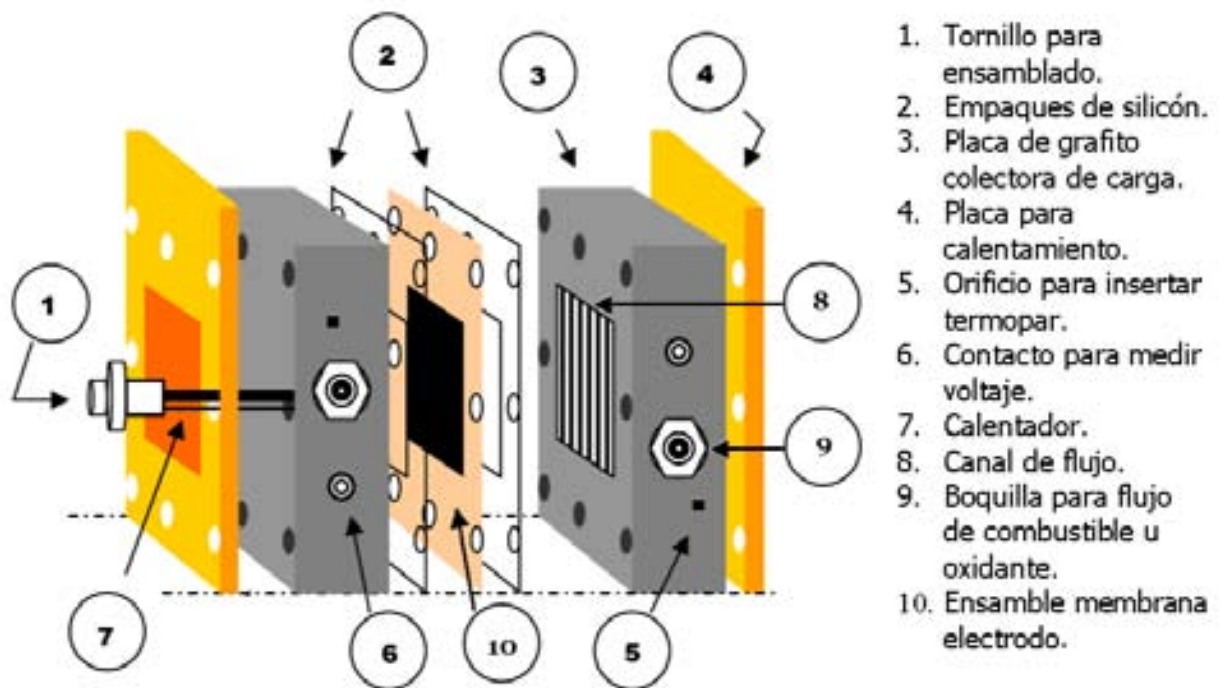


Figura 8. Componentes de la celda de combustible comercial *Electrochem FC05-MPR*. Imagen adaptada de www.fuelcell.com.

Las condiciones de operación durante las pruebas de descarga de la celda de combustible se indican en la tabla 3:

Tabla 3. Condiciones de operación durante los experimentos en la celda de combustible.

	Alimentación	Flujo	Temperatura
Ánodo	[CH ₃ OH] = 2.0 M	1.3 mL/min	40° C
Cátodo	Aire	presión atmosférica	40° C

La temperatura de la celda de combustible fue controlada mediante un regulador de temperatura y un termopar insertado dentro de una de las placas de grafito y fue mantenida a 40° C durante la operación. En la figura 9 son presentados los componentes del banco para pruebas y el instrumental necesarios para obtención de datos para el trazado de las curvas de descarga de la celda.

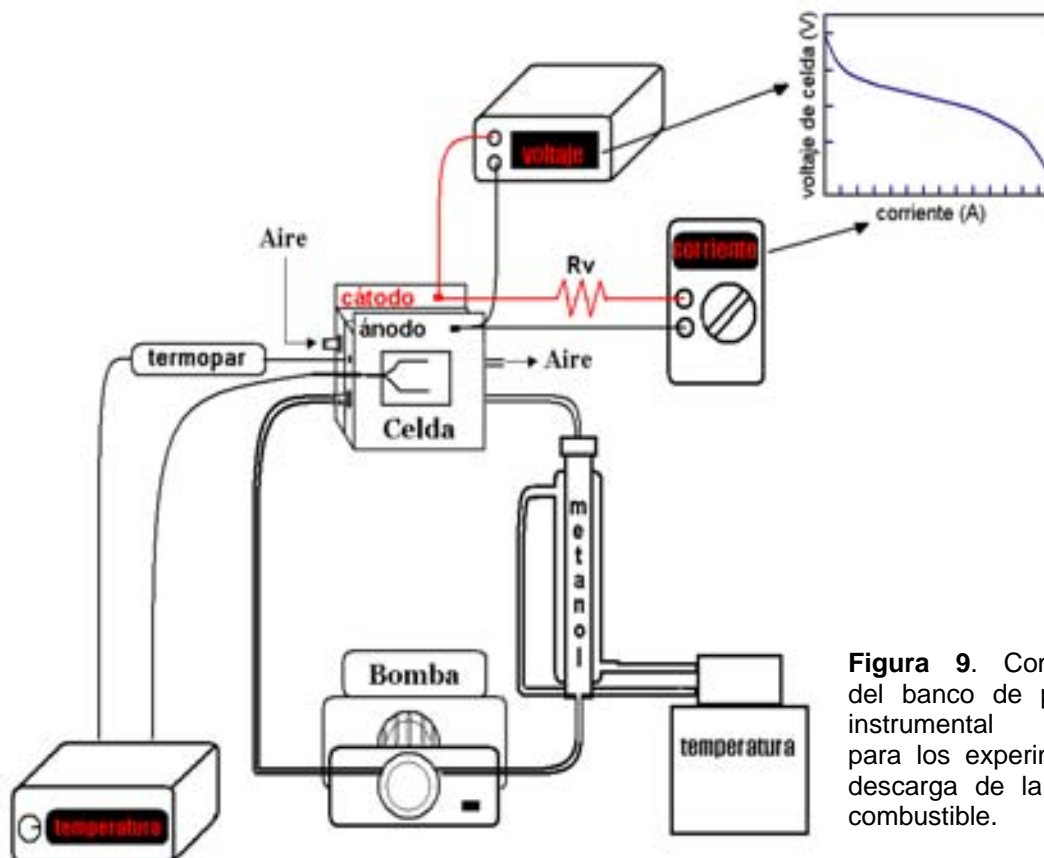


Figura 9. Componentes del banco de pruebas e instrumental necesario para los experimentos de descarga de la celda de combustible.

El procedimiento para obtener los datos para el trazado de las curvas de descarga, $E_{\text{celda}} = f(I_{\text{descarga}})$, en experimentos con los diferentes ensambles es descrito a continuación:

1. El ensamble membrana-electrodo fue montado en la celda y ésta fue puesta en operación a circuito abierto durante 60 minutos
2. transcurridos 60 minutos de operación a circuito abierto, con ayuda del reóstato (Rv, Fig. 9), se demandó a la celda 1.0 mA durante 30 minutos
3. transcurridos los 30 minutos de operación de la celda a 1.0 mA, el reóstato fue desconectado del circuito y se permitió que el valor del potencial a circuito abierto se estabilizara, el valor estable de potencial a circuito abierto constituye el primer dato de potencial de la curva de descarga
4. los siguientes datos son obtenidos luego de conectar al reóstato en serie con la celda y modular su valor de resistencia, siendo registrados los pares de datos de potencial y corriente cada cinco minutos, para permitir que el potencial de descarga se estabilice.



CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y SU INTERPRETACIÓN

4.1. Caracterización de los catalizadores mediante métodos físicos

4.1.1. Difracción de rayos X

En la figura 10 se muestran los patrones de difracción de rayos X de todos los catalizadores sintetizados y sometidos a tratamiento térmico. En las gráficas es posible distinguir la señal característica de carbón ($2\theta \approx 25$) y cuatro de las señales características del Pt⁰ del sistema cúbico centrado en la cara (Tarjeta JCPDS No. 4-802). El ancho de la señal correspondiente al plano (220) de Pt⁰ fue empleado para calcular el tamaño de las partículas mediante la ecuación de Scherrer^[40] (ver ejemplo del cálculo en el anexo A.2.).

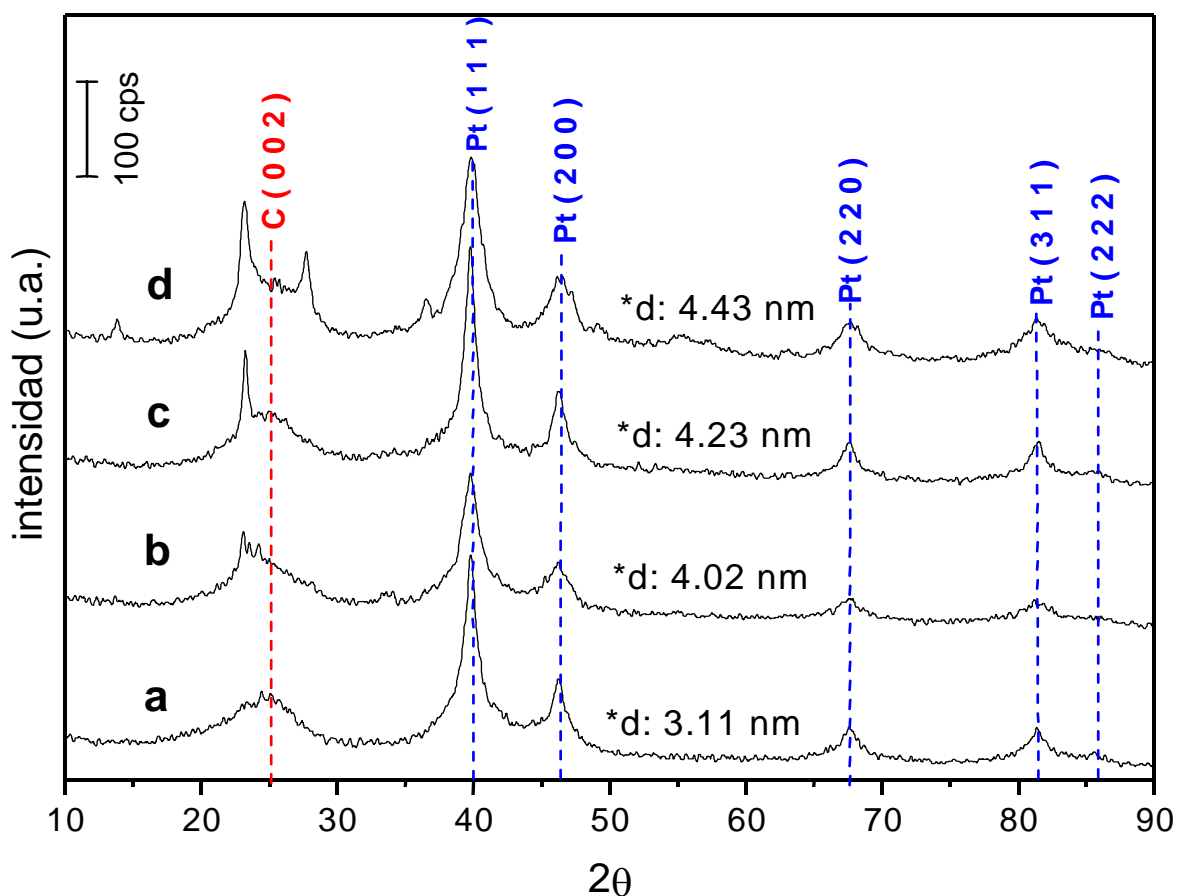


Figura 10. Patrones de difracción de los catalizadores; a: Pt_{0.2}/C_{0.8}, b: (Pt_{0.75}W_{0.25})_{0.25}/C_{0.75}, c: (Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}, d: (Pt_{0.5}W_{0.5})_{0.4}/C_{0.6}. Los índices fueron asignados según información obtenida de la tarjeta JCPDS 4-802. *d corresponde al diámetro de partícula calculado.

En la figura 11 el patrón de difracción de rayos X del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ es comparado contra el patrón de difracción del WO_3 comercial, ambos patrones de DRX fueron obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales.

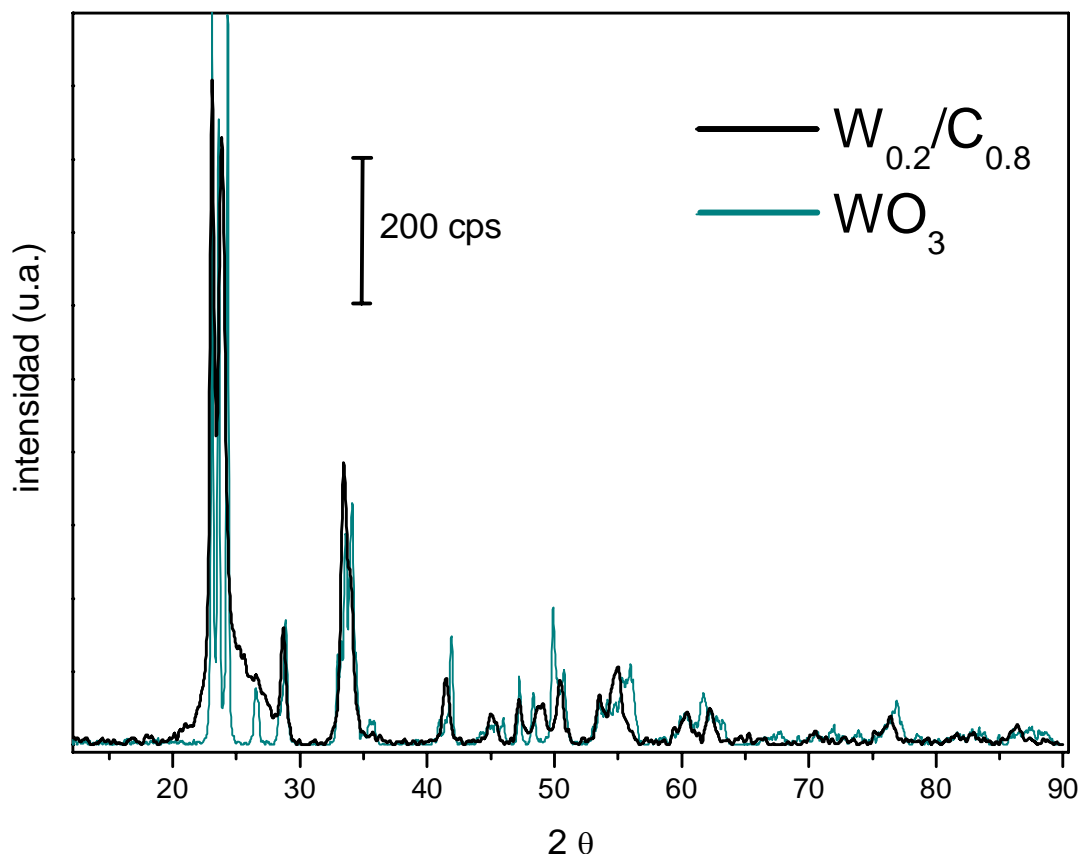


Figura 11. Identificación de WO_3 en el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$

En la figura 11 puede observarse que casi todas las señales del patrón de difracción del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ coinciden con las del patrón de DRX del WO_3 , lo que indica, *a priori*, que el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ contiene tungsteno en forma de WO_3 . En cuanto a las señales que no coinciden o que se presentan desplazadas en el patrón de DRX del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$, respecto a las señales del patrón del WO_3 , puede ser un indicio de la presencia de otras fases de WO_3 o compuestos no estequiométricos en el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$.

La presencia de WO_3 en el compuesto $\text{W}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ puede ser explicada bajo la hipótesis de que mediante el método de síntesis por termólisis de $\text{W}(\text{CO})_6$ es posible obtener tungsteno elemental (ec. 20), que en presencia de oxígeno y agua, tiende a formar principalmente WO_3 (ec. 21 y 22):



El trióxido de tungsteno es conocido en al menos seis fases (polimorfos) y representa un caso particular entre los óxidos de elementos metálicos, pues sufre diversas transiciones de estructura cristalina en un intervalo de entre -43° a 1225°C ^[44-48]. Las transformaciones que sufre el WO_3 en función de la temperatura han sido estudiadas mediante difracción de neutrones y microscopía electrónica de transmisión^[46, 48]. A partir de tales estudios se han propuesto diversas secuencias de transformación de su estructura y fases (Fig. 12).

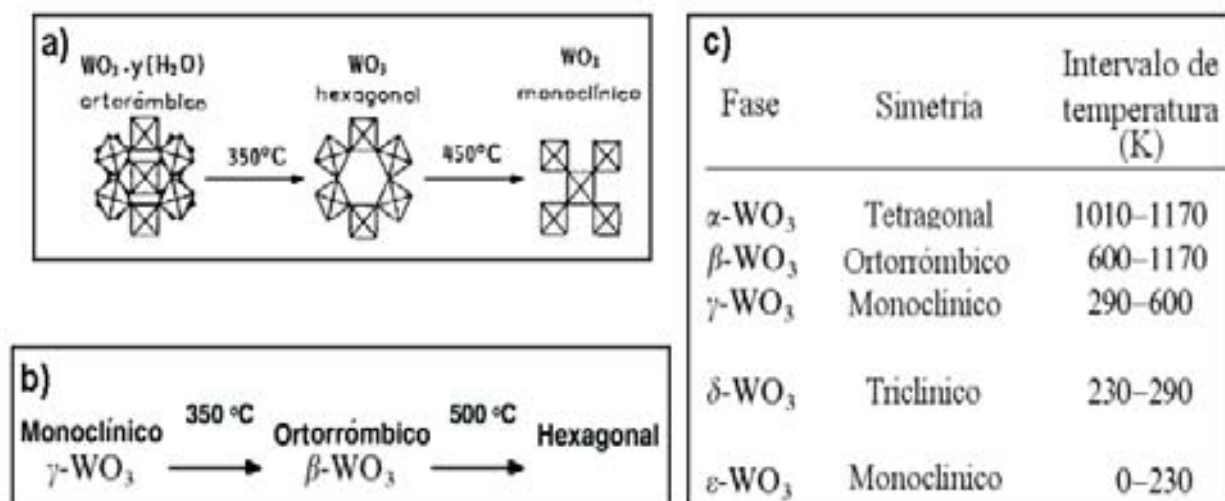


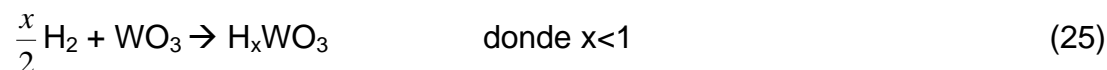
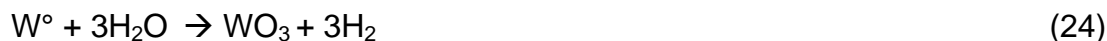
Figura 12. Propuestas de distintos autores para las transformaciones de fase del WO_3 en función de la temperatura. a) [49], b) [48], c) [47].

Aparte de las transformaciones de fase, el WO_3 puede perder oxígeno de manera progresiva en un ambiente reductor y como consecuencia formar compuestos no estequiométricos de valencia mixta del tipo $\text{W}_n\text{O}_{3n-x}$ (ec. 23):



Las transformaciones de fase y la formación de los distintos compuestos no estequiométricos del WO_3 provocan que su estructura original, caracterizada por estar formada de unidades WO_6 octaédricas que comparten esquinas de manera análoga a la estructura del ReO_3 , sea distorsionada al generarse, por ejemplo: vacantes dentro de la red, tuneles o huecos^[44, 46]. La distorsión de la estructura cristalina provoca entonces variaciones de las propiedades magnéticas, de conducción iónica y eléctrica, así como de las propiedades ópticas del WO_3 .

Por otro lado, la formación de compuestos del tipo H_xWO_3 puede ser favorecida y justificada por la oxidación del tungsteno elemental por acción del agua (ec. 24) y posterior incorporación del hidrógeno dentro la estructura del WO_3 (ec. 25).



Sin embargo, la composición del medio de la reacción para la síntesis de los catalizadores Pt-W/C no contiene especies de carácter reductor fuerte (como p. Ej. Sn, Fe o Zn en HCl), además de que el flujo continuo de CO y el carácter heterogéneo del medio de reacción podría disminuir la probabilidad de que el hidrógeno se inserte dentro de la estructura del WO_3 .

Es probable también que, debido a la presencia de iones Cl^- (provenientes del H_2PtCl_6) se formen compuestos que contengan tungsteno, cloro y oxígeno (p. Ej. WO_2Cl , WOCl_4 o WO_2Cl_2), y que ciertas cantidades de tales compuestos permanezcan en el

producto aún después del tratamiento térmico e influyan en la actividad de los catalizadores Pt-W/C.

El efecto positivo del empleo de carburo de tungsteno (WC) como soporte y componente del ánodo de la celda de combustible de metanol directo ha sido descrito en varios estudios^[50-52]. La posible presencia de pequeñas cantidades de carburo de tungsteno en el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ y en los catalizadores Pt-W/C puede ser explicada mediante las siguientes ecuaciones:



En la figura 13 se muestran los patrones de DRX de los catalizadores Pt-W/C y son comparados contra el patrón de DRX del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$.

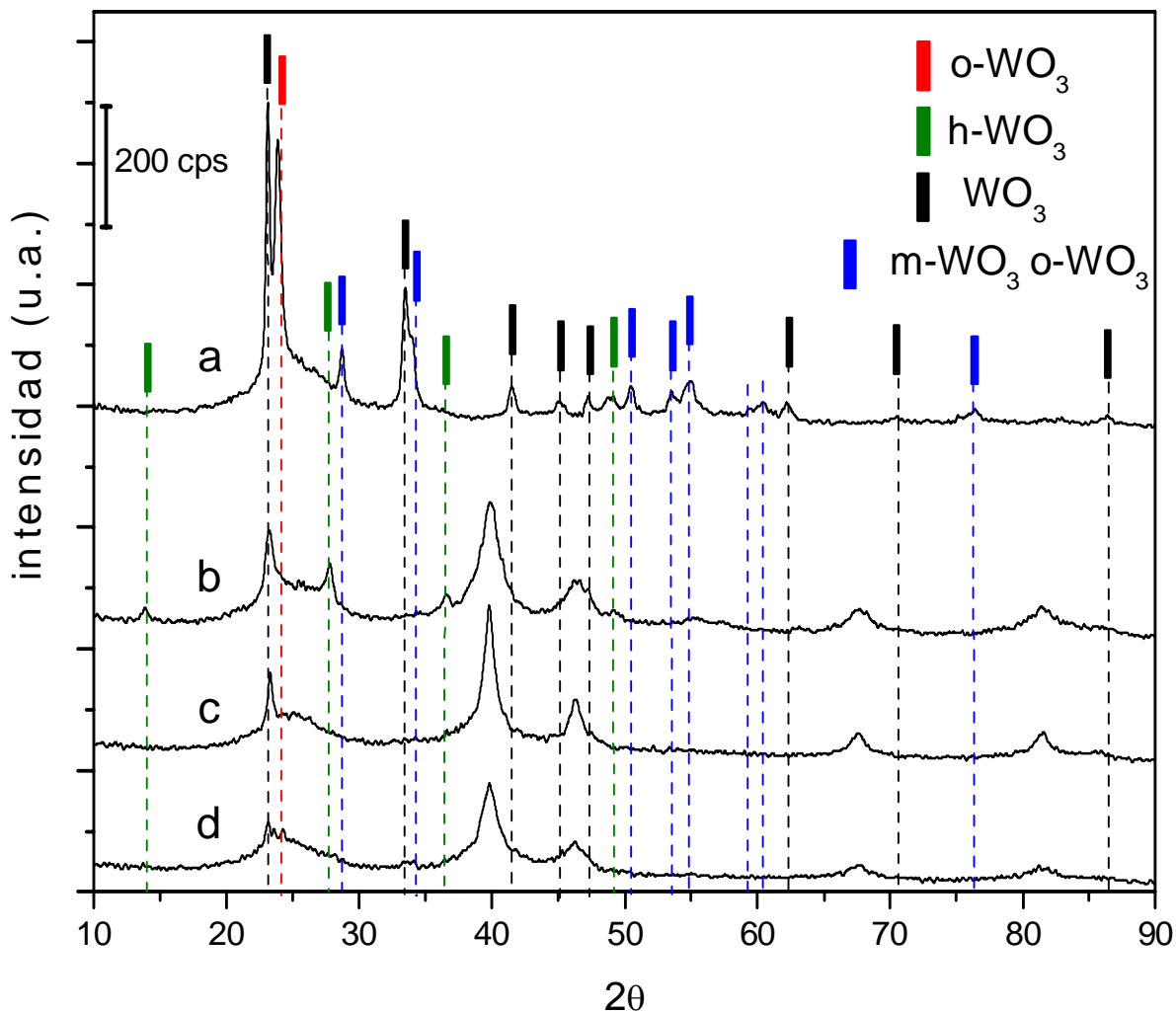


Figura 13. Identificación de fases de WO_3 presentes en los catalizadores Pt-W/C. a: $W_{0.2}/C_{0.8}$ b: $(Pt_{0.5}W_{0.5})_{0.4}/C_{0.6}$, c: $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$ d: $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$. Los rectángulos en negro indican la posición de señales que son características de varias de las fases del WO_3 .

La presencia de diversos compuestos de W(IV), W(V) y W(VI), tales como WO_{3-x} , H_xWO_{3-x} , $WO_{3-x}Cl_{2x}$, WO_2 , y WC fue verificada mediante el método de refinamiento de Rietveld con ayuda del software *Match V 1.8*, sin embargo; se encontró que las fases $m-WO_{2.92}$, $m-WO_3$, $h-WO_3$ y $o-WO_3$ son por mucho las que predominan, de entre ellas $m-WO_{2.92}$ es la más abundante. Respecto a las otras posibilidades no se puede asegurar

que el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ contenga H_xWO_{3-x} o $WO_{3-x}Cl_{2x}$, pues sus señales características de DRX se traslapan con señales asignables a las fases del WO_3 . Por otro lado, en los patrones de DRX de los catalizadores Pt-W/C y del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ hay señales de baja intensidad, no traslapadas en el intervalo de $2\theta \sim 48$ a 90° , que pueden ser atribuibles al carburo de tungsteno (WC y W_2C), por lo cual su presencia, aunque en pequeñas proporciones, no se descarta.

Con base en los resultados mostrados en los párrafos anteriores, parecería más correcto referirse a los catalizadores Pt-W/C como catalizadores Pt- WO_{3-x}/C , sin embargo, el estudio llevado a cabo no contempló efectuar el análisis cuantitativo exhaustivo de los compuestos de tungsteno o fases presentes en los catalizadores, motivo por lo que la designación “catalizadores Pt-W/C” resulta más adecuada, siempre que se recuerde que la fase de tungsteno predominante en los catalizadores Pt-W/C corresponde a m- $WO_{2.92}$.

4.1.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En la figura 14 es mostrada una imagen de TEM en donde se pueden observar partículas de platino depositadas sobre la superficie de carbón Vulcan en el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$. Es apreciable cómo hay partículas que están distribuidas de manera uniforme, mientras que en algunas regiones aparecen formando aglomerados. En la misma figura se incluye la gráfica de distribución de tamaño (diámetro) de partícula. Para la medición del tamaño de partícula fueron contabilizadas solamente aquellas partículas que aparecen aisladas y se consideró que su forma es circular.

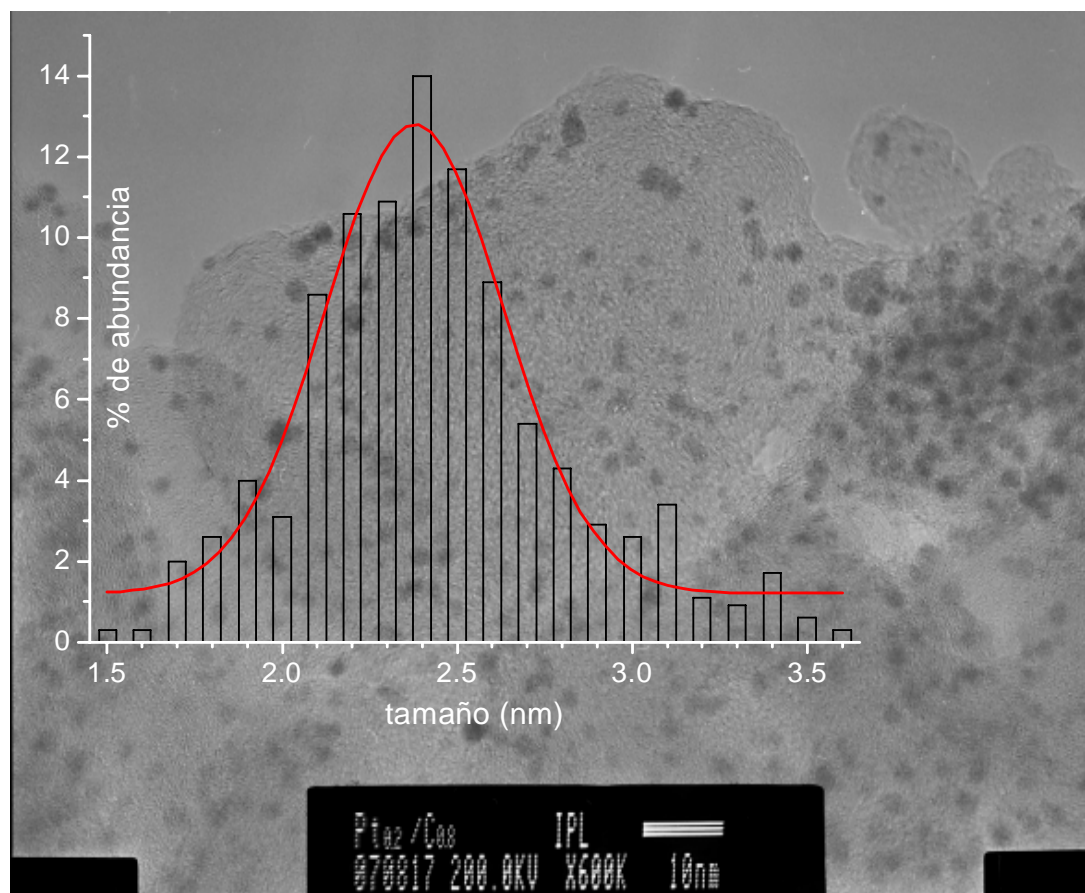


Figura 14. Partículas del platino dispersas sobre carbón en el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$. La gráfica insertada corresponde al histograma de distribución de tamaño de las partículas de Pt (N = 250).

En la figura 15 es presentada una imagen que muestra la dispersión de partículas de platino sobre el soporte del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$, así como la ampliación de dos de ellas y el patrón de difracción de electrones. La asignación de índices a los anillos del patrón de difracción de electrones se llevo a cabo luego de medir los diferentes radios y compararlos contra los valores de distancia interplanar reportados en las tarjetas de DRX. La presencia de anillos en el patrón de difracción de la partícula de platino indica la presencia de una gran cantidad de granos de tamaño pequeño en el área enfocada^[53].

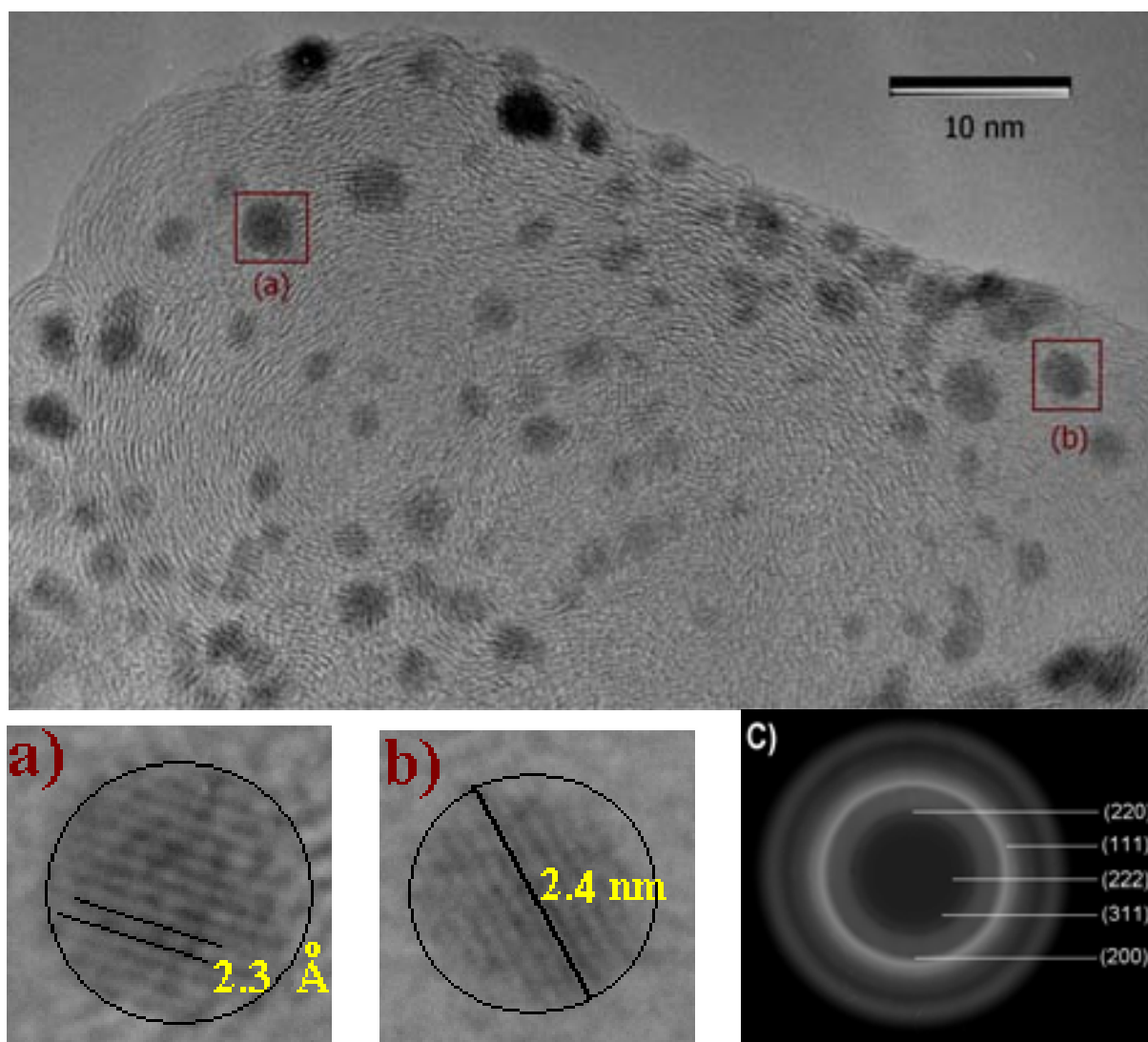


Figura 15. Partículas de platino aisladas y dispersas sobre el soporte de carbón en el catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$. a) medida de la distancia interplanar, b) partícula de tamaño promedio, c) patrón de difracción de electrones de una partícula de platino y asignación de sus índices.

En la figura 15a la distancia indicada corresponde al plano (111) del platino elemental del sistema cúbico centrado en la cara (JCPDS No. 4-802). En los dos acercamientos es posible observar que las partículas no son completamente circulares, sino que presentan bordes. Varios autores sugieren que tales bordes contienen átomos con densidad electrónica no dispersada y que éstos juegan un papel importante en la reactividad de la fase activa del catalizador en diversas reacciones heterogéneas.

En la figura 16 es presentada una imagen obtenida del análisis mediante TEM del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$. En la figura se observan cristales aglomerados de tamaño variable, y mediante el aumento de dos secciones de la imagen, es posible distinguir tres planos.

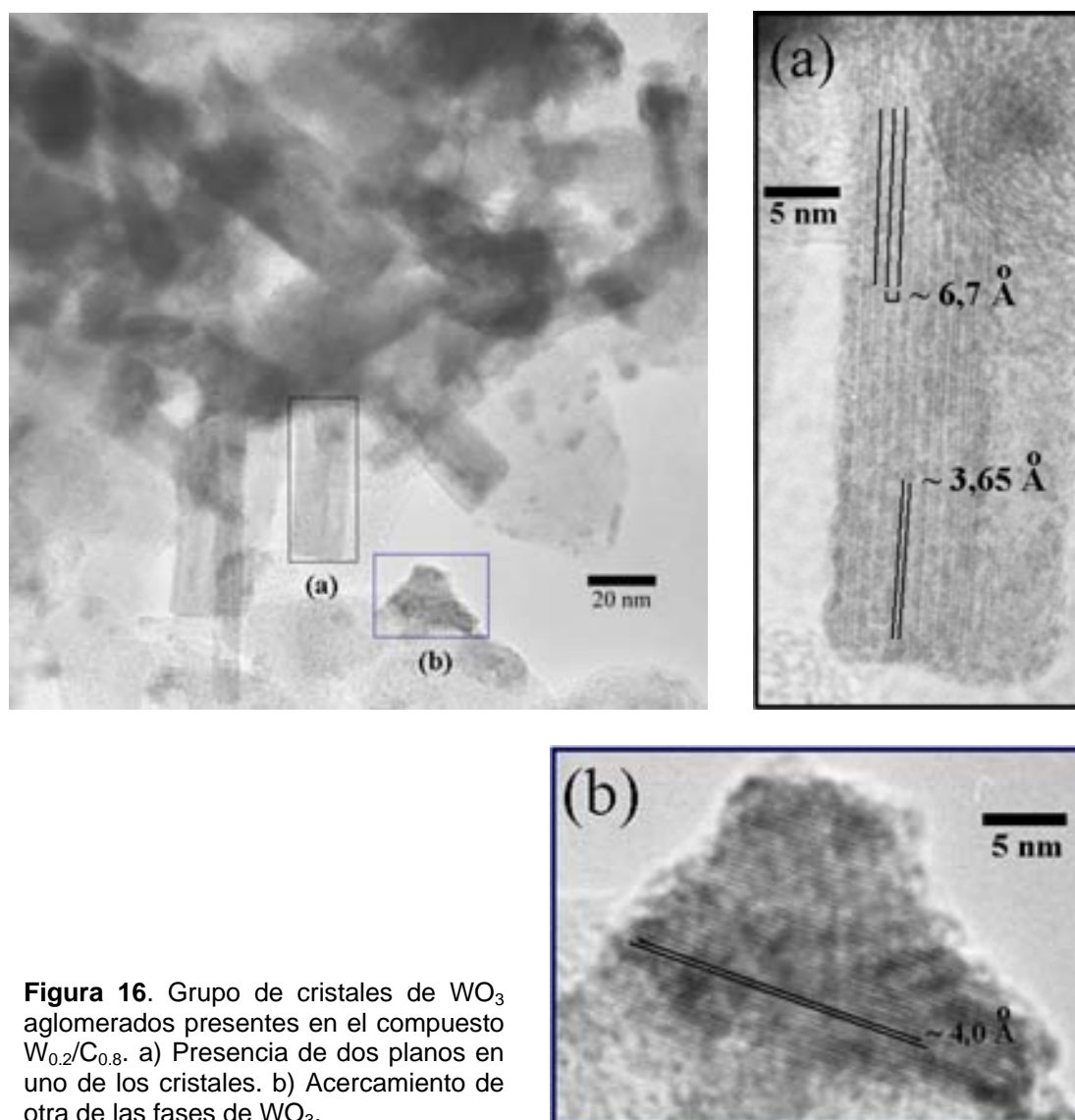


Figura 16. Grupo de cristales de WO_3 aglomerados presentes en el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$. a) Presencia de dos planos en uno de los cristales. b) Acercamiento de otra de las fases de WO_3 .

La medida de distancia interplanar es un criterio para identificar la composición y fase de una sustancia cristalina. En la figura 16a los dos planos visibles podrían corresponder al $\text{WO}_{2.92}$ (JCPDS No. 30-1387) o al WO_3 (JCPDS No. 43-1035), ambos del sistema monoclinico primitivo, mientras que el plano apreciable en la figura 16b podría corresponder al WO_3 hexagonal (JCPDS No. 33-1387). Ambas fases (monoclinica y hexagonal) presentan señales identificables en el patrón de DRX (Fig. 13).

La figura 17 muestra la imagen de otro grupo de cristales de WO_3 de tamaño variable junto con el patrón de difracción de electrones de una superficie enfocada sobre el cristal de mayores dimensiones.

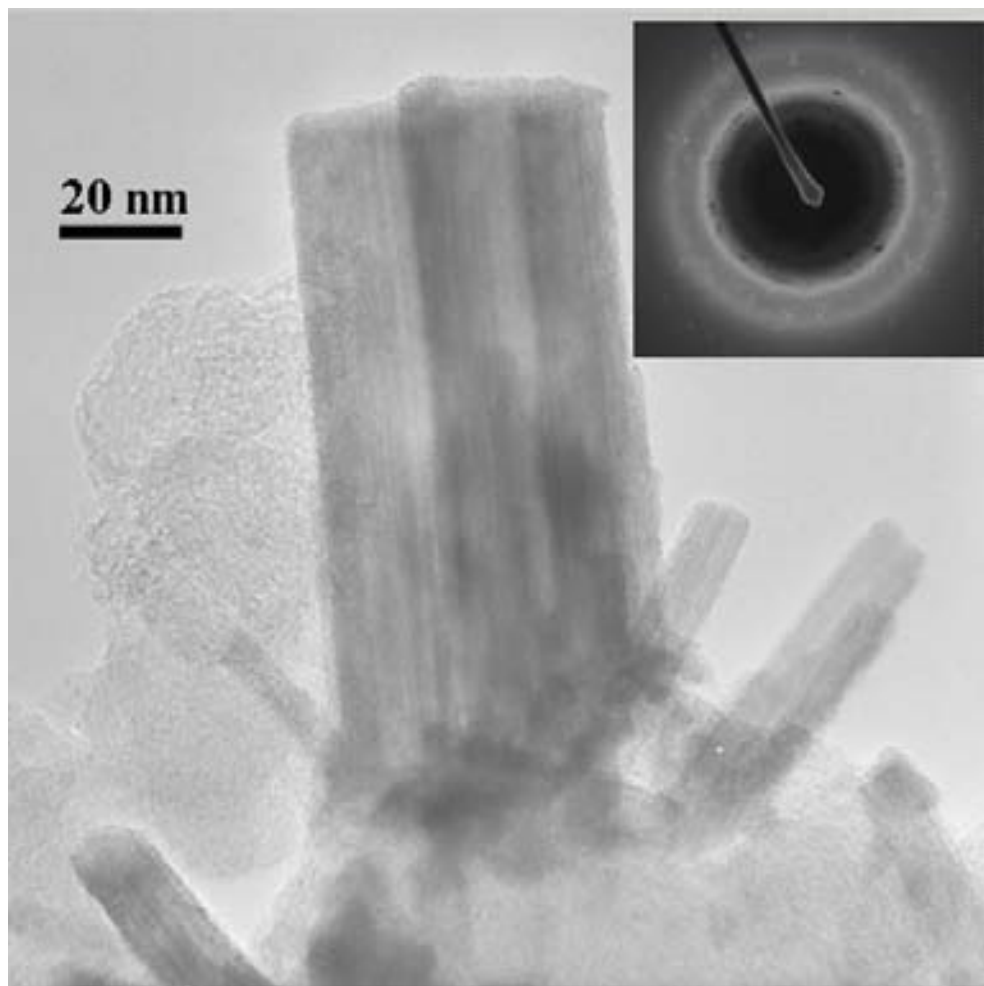


Figura 17. Cristal de WO_3 y su patrón de difracción de electrones

El patrón de difracción de la figura 17 presenta anillos y puntos, lo cual indica que se trata de una sustancia policristalina que contiene granos más grandes en comparación con lo observado para las partículas de platino. En la figura 18 se presenta otro patrón de difracción de electrones obtenido del cristal mostrado en la Fig. 17, los valores medidos de sus radios se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Valores de distancia radial medidos del patrón de difracción de la Fig. 18.

Distancia radial	
(cm)	(Å)
0.570	1.097
0.716	1.379
0.782	1.506
0.801	1.542
0.834	1.606
0.920	1.772
1.044	2.010
1.100	2.118
1.130	2.176
1.140	2.196
1.400	2.696
1.50	2.900

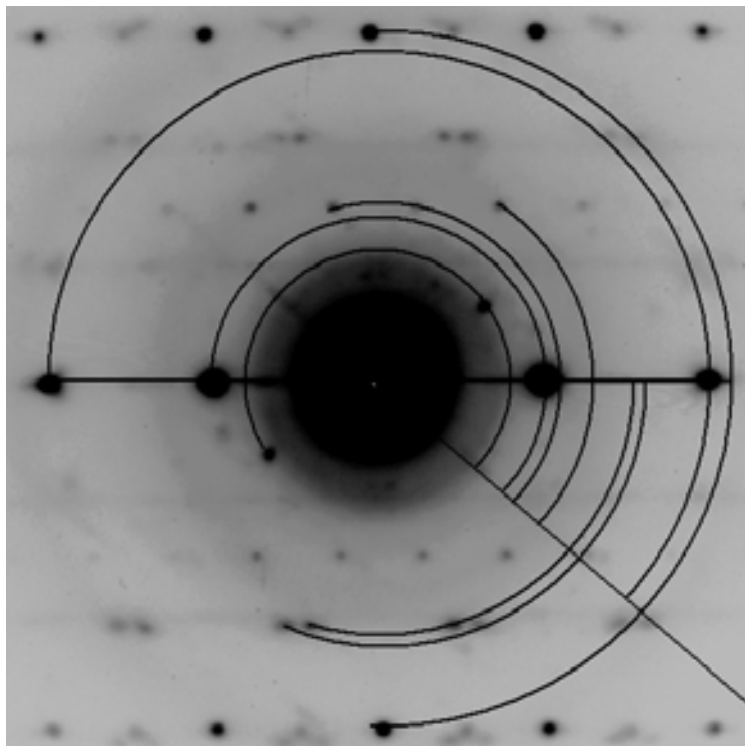


Figura 18. Patrón de difracción de electrones (SAED) de un área seleccionada del cristal de WO_3 de la Fig. 17.

Al comparar los valores de distancia radial indicados en la tabla 4 contra los valores de distancia interplanar de varios polimorfos de WO_3 y otros óxidos no estequiométricos, es posible asignar al menos cinco de los planos al WO_3 y al $\text{WO}_{2.92}$ monoclinicos.

En la figura 19 es presentada una de las imágenes del análisis mediante TEM del catalizador $(Pt_{0,5}W_{0,5})_{0,4}/C_{0,6}$. En la figura aparecen partículas de platino individuales dispersas de manera uniforme (marco rojo) y otras cuantas están sobre capas de WO_3 (marco amarillo).

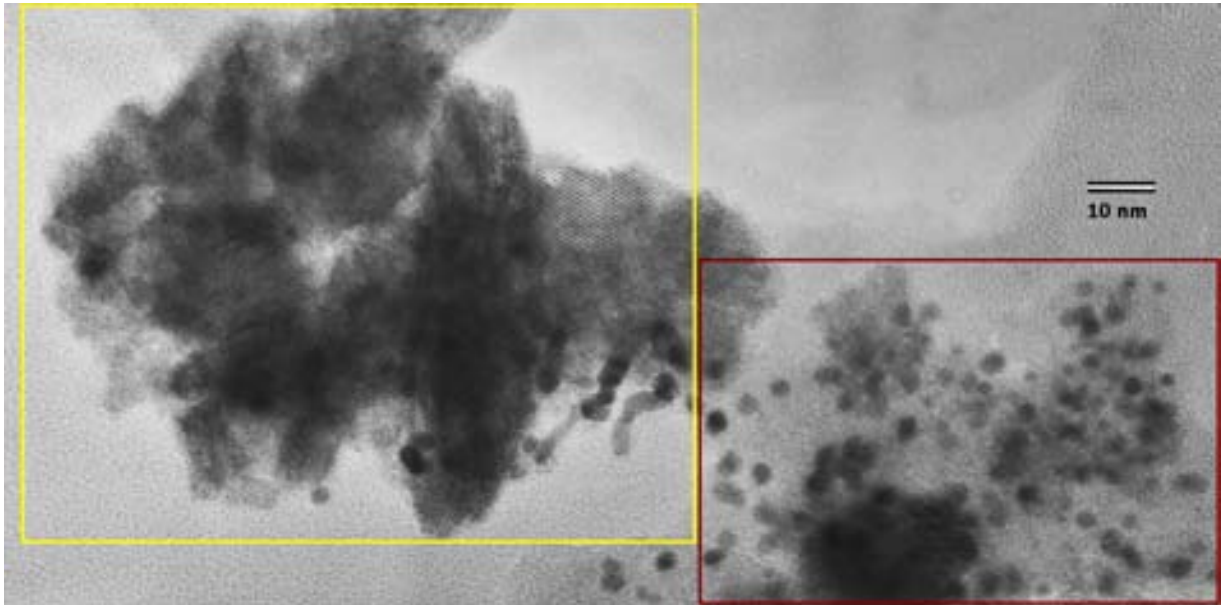
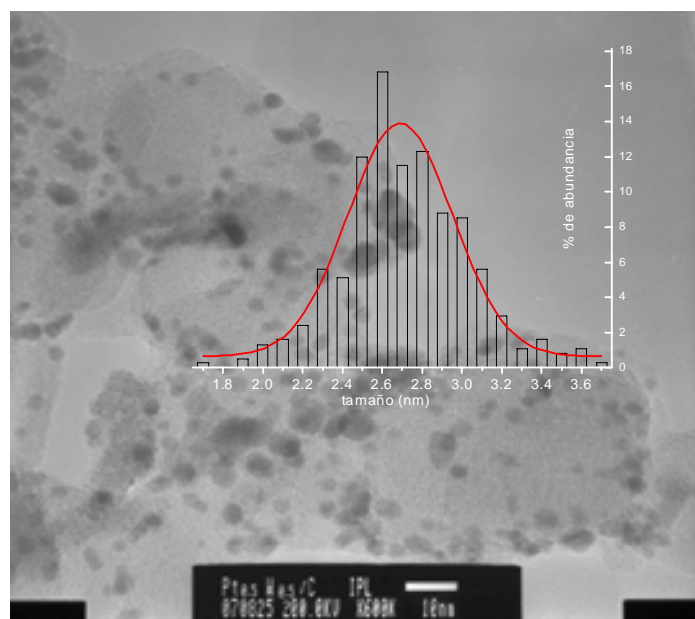


Figura 19. Imagen que muestra como están distribuidas las partículas de platino sobre el carbón en presencia de WO_3 , en el catalizador $(Pt_{0,5}W_{0,5})_{0,4}/C_{0,6}$.

En las figuras 19 y 20 se observa que el tamaño promedio de las partículas de platino en el catalizador $(Pt_{0,5}W_{0,5})_{0,4}/C_{0,6}$ es ligeramente mayor al de las partículas de platino del catalizador $Pt_{0,2}/C_{0,8}$.

Figura 20. Partículas del platino dispersas sobre carbón en el catalizador $(Pt_{0,5}W_{0,5})_{0,4}/C_{0,6}$, la gráfica insertada corresponde al histograma de distribución de tamaño de las partículas (N = 350)



La variación del tamaño de las partículas de platino es uno de los factores que pueden influir en la actividad de los catalizadores que contienen WO_3 , pues la presencia del WO_3 puede provocar que el área activa para la adsorción y oxidación de metanol disminuya por la formación de aglomerados de partículas de platino y distribución no homogénea de las mismas.

En la figura 21 es presentada una imagen que muestra la apariencia cristalina de las fases de WO_3 presentes en el catalizador $(\text{Pt}_{0,5}\text{W}_{0,5})_{0,4}/\text{C}_{0,6}$.

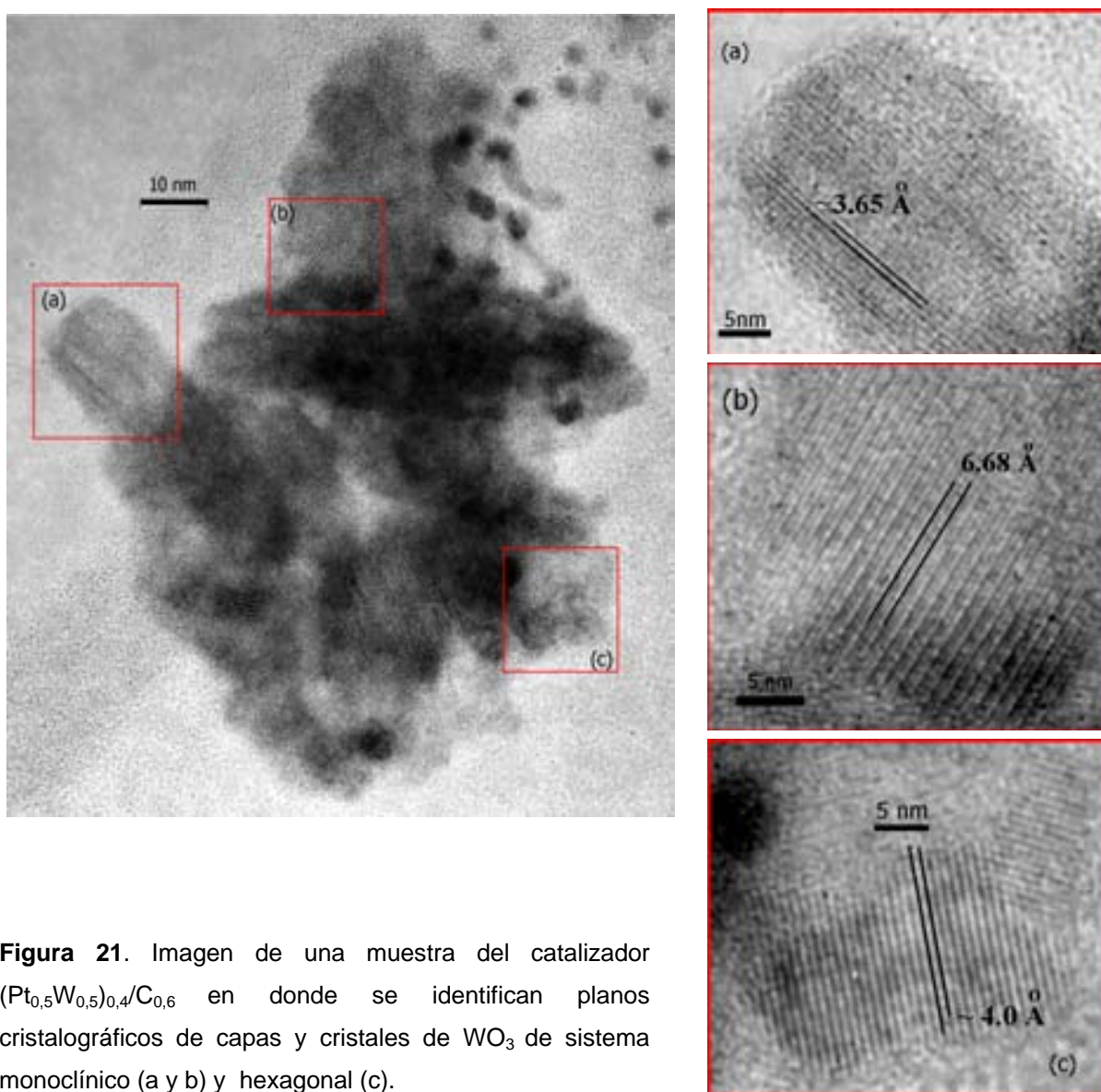


Figura 21. Imagen de una muestra del catalizador $(\text{Pt}_{0,5}\text{W}_{0,5})_{0,4}/\text{C}_{0,6}$ en donde se identifican planos cristalográficos de capas y cristales de WO_3 de sistema monoclinico (a y b) y hexagonal (c).

La medición de los valores de distancia interplanar, presentados en las tres ampliaciones de la imagen principal de la Fig. 21, permitió identificar la presencia de las fases monoclinica (Fig. 21a y 21b) y hexagonal (Fig. 21c) en el catalizador $(Pt_{0,5}W_{0,5})_{0,4}/C_{0,6}$. A partir de estas observaciones, y a partir de los datos disponibles del análisis mediante rayos X, es posible verificar que este catalizador, al igual que el compuesto $W_{0,2}/C_{0,8}$, contiene WO_3 del sistema monoclinico y hexagonal.

En imágenes de TEM de los catalizadores $(Pt_{0,67}W_{0,33})_{0,3}/C_{0,7}$ y $(Pt_{0,8}W_{0,2})_{0,25}/C_{0,75}$ (Figs. 22a y 22b) también se observan cristales con planos atribuibles a las fases monoclinica y hexagonal de WO_3 , así como también partículas de platino de tamaño entre 1.6 y 3.6 nm.

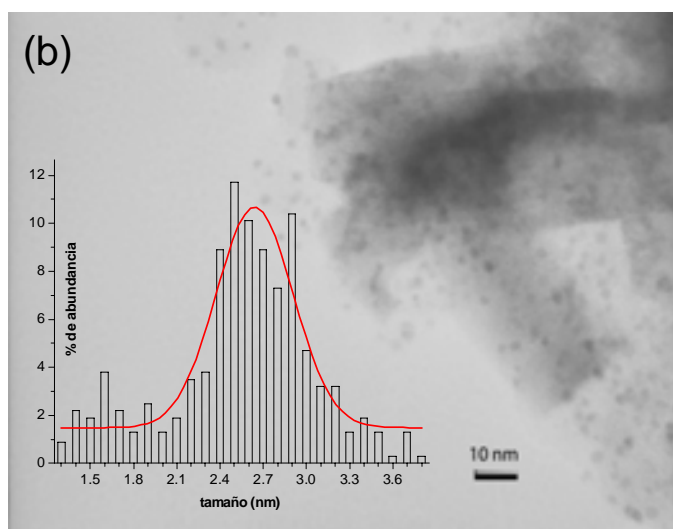
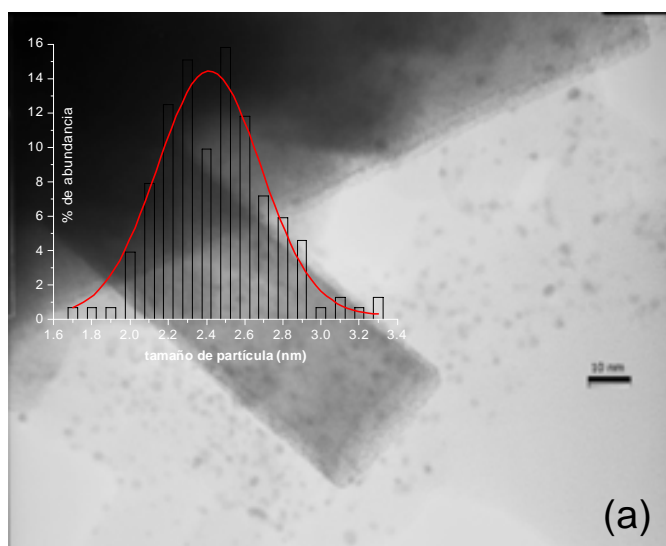


Figura 22. Partículas del platino dispersas sobre carbón en el catalizador a) $(Pt_{0,67} W_{0,33})_{0,3}/C_{0,7}$ y b) $(Pt_{0,8} W_{0,2})_{0,25}/C_{0,75}$. Las gráficas insertadas corresponden a los histogramas de distribución de tamaño de las partículas (N=350).

En la tabla 5 son presentados datos comparativos obtenidos a partir del análisis físico de los catalizadores mediante DRX y TEM.

Tabla 5. Valores de tamaño de partícula de los catalizadores obtenidos del análisis mediante DRX y TEM.

Catalizador	DRX	TEM	
	Tamaño promedio de partícula (nm)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (nm)
Pt _{0.2} /C _{0.8}	3.11	2.4	0.26
(Pt _{0.8} W _{0.2}) _{0.25} /C _{0.75}	4.02	2.6	0.31
(Pt _{0.67} W _{0.33}) _{0.3} /C _{0.7}	4.23	2.4	0.26
(Pt _{0.5} W _{0.5}) _{0.4} /C _{0.6}	4.43	2.7	0.43

El tamaño de partícula estimado a partir de las señales de DRX, comparado contra los valores de tamaño de partícula promedio medidos de imágenes de TEM, indica que el grado de aglomeración de partículas de platino es pronunciado. La presencia de aglomerados es apreciable en las imágenes obtenidas mediante el análisis de TEM, sin embargo, éstos fueron excluidos para la determinación del tamaño promedio de las partículas.

Durante la operación de la celda de combustible será deseable que las propiedades de transporte iónico y eléctrico, así como el efecto promotor de la fase más estable de WO₃ influyan de manera positiva en las reacciones de deshidrogenación del combustible y demás fenómenos fisicoquímicos asociados, de manera que la actividad del catalizador del ánodo sea máxima.

4.2. Análisis de los catalizadores mediante técnicas de electroquímica

4.2.1. Oxidación de CO y estimación del área electroactiva de los catalizadores

La necesidad de conocer el área activa de la superficie que será empleada como electrodo en una reacción electroquímica, radica en que parámetros como la rapidez de reacción y varios parámetros de la doble capa están definidos con base en propiedades extensivas y deben ser referidos a la unidad de área del electrodo. Por otro lado, la comparación de resultados experimentales entre grupos de investigación o la comparación de resultados obtenidos al variar la composición de la superficie del electrodo, carecería de sentido sin la normalización de la corriente con base en el área electroactiva^[41].

En la figura 23 son presentadas las gráficas obtenidas de experimentos de voltamperometría cíclica (VC), efectuados para estimar los valores de área activa de los catalizadores mediante oxidación de CO previamente adsorbido (CO_{ads}).

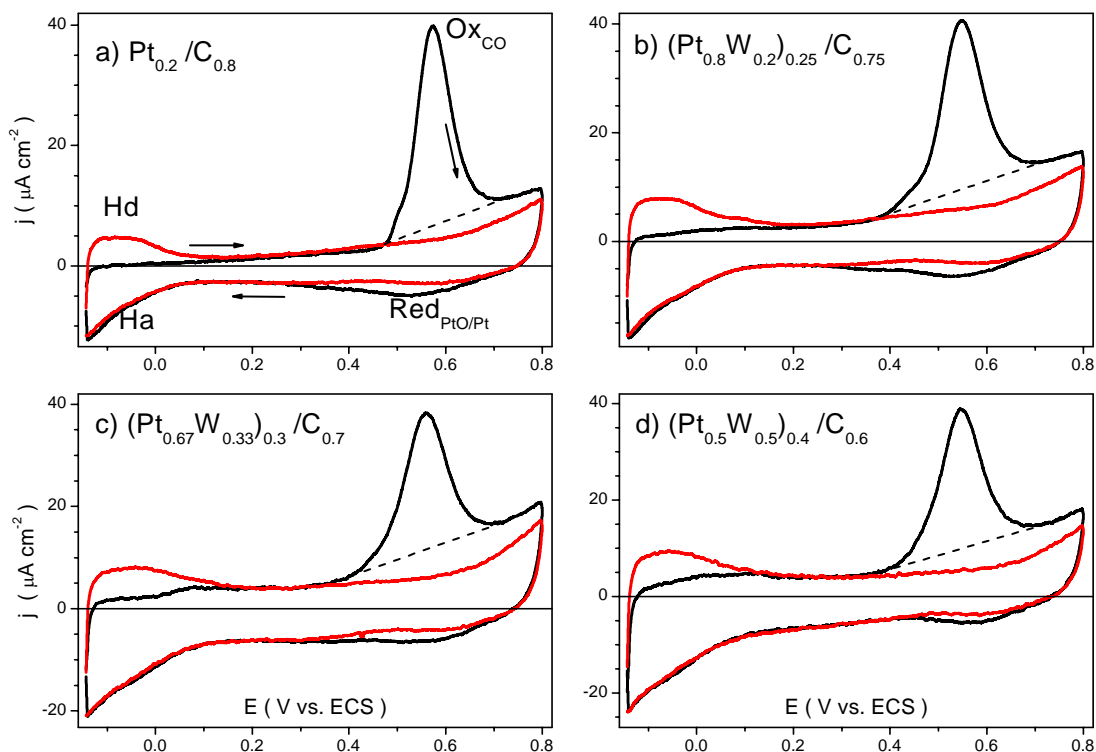


Figura 23. Gráficas de VC obtenidas a partir de experimentos de oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 (0.5 M) a 25°C , $dE/dt = 10\text{ mV/s}$.

En la figura 23 las señales Hd, registradas durante el primer ciclo (línea negra), en el intervalo de -0.144 a 0.2 V, son atribuibles a procesos de oxidación de hidrógeno sobre platino, mientras que en el intervalo de 0.2 a 0.4 V la corriente medida es debida a procesos de carga y descarga de la doble capa. A valores de potencial mayores de 0.4 V comienza a aparecer la señal Ox_{CO} debida a la oxidación de CO_{ads} . Durante el barrido hacia valores negativos, conforme el potencial disminuye, la señal $Red_{PtO/Pt}$ aparece debido a la reducción del platino (oxidado junto con el CO durante el barrido hacia valores positivos de potencial). A partir de ~ 0.1 V comienza a registrarse la señal Ha, provocada por la reducción de protones sobre platino. En la misma figura, la línea en rojo corresponde al segundo ciclo, durante el barrido hacia potenciales positivos, la corriente debida a la oxidación de hidrógeno se presenta más intensa debido a que el CO_{ads} , que ocupaba sitios de la superficie de platino activos para la adsorción de protones, fue oxidado durante en el primer ciclo. Al incrementar el valor del potencial, se puede apreciar la ausencia de la señal Ox_{CO} en el intervalo de 0.4 a 0.7 V, intervalo en el cual ocurre la oxidación del platino (comparar con la Fig. 27).

En la figura 24 son comparadas las señales de corriente de oxidación de CO_{ads} de los cuatro catalizadores. La corriente medida a partir de experimentos con la superficie libre de CO_{ads} (corriente de fondo) ha sido restada en todos los casos y se ha efectuado ajuste de la línea de base.

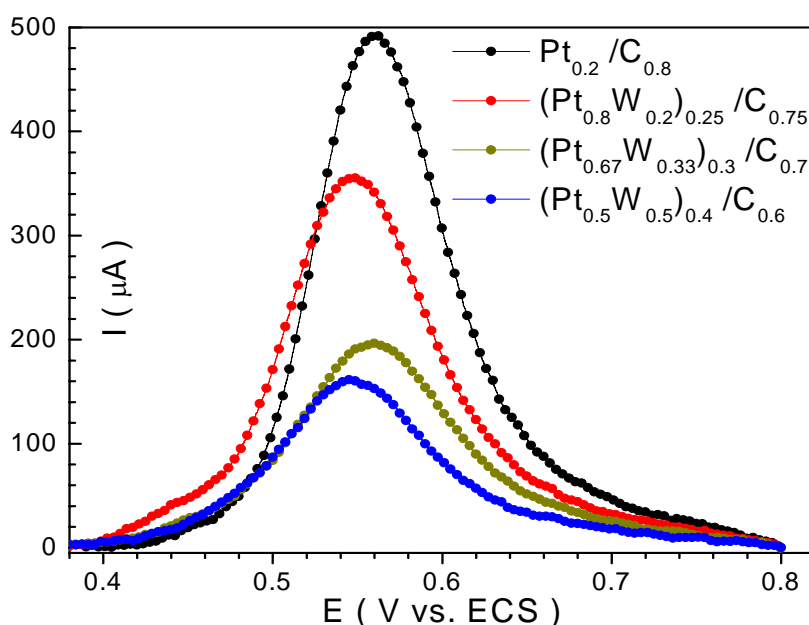


Figura 24. Gráficas obtenidas a partir de experimentos de oxidación de CO_{ads} en H_2SO_4 (0.5 M), $T: 25^\circ C$, $dE/dt = 10$ mV/s.

En la figura 24 los valores de corriente no están normalizados, mientras que en la figura 25 los mismos valores de corriente están normalizados con base en el valor de carga eléctrica medido por integración de la señal de oxidación de CO_{ads} (Tabla 6) y son entonces reportados como densidad de corriente (j). En las gráficas mostradas en la figura 25 puede apreciarse como la presencia de tungsteno en los catalizadores Pt-W/C provoca disminución en el potencial de inicio de oxidación de CO_{ads} (ver los valores en la tabla 6).

En la figura 25 y en la tabla 6 es posible observar que la cuantitatividad (valor de densidad de corriente máxima) de la reacción disminuye conforme la cantidad de tungsteno en el catalizador aumenta, aunque no es posible asegurar esta observación, pues el valor de densidad de corriente máxima obtenido en experimentos efectuados

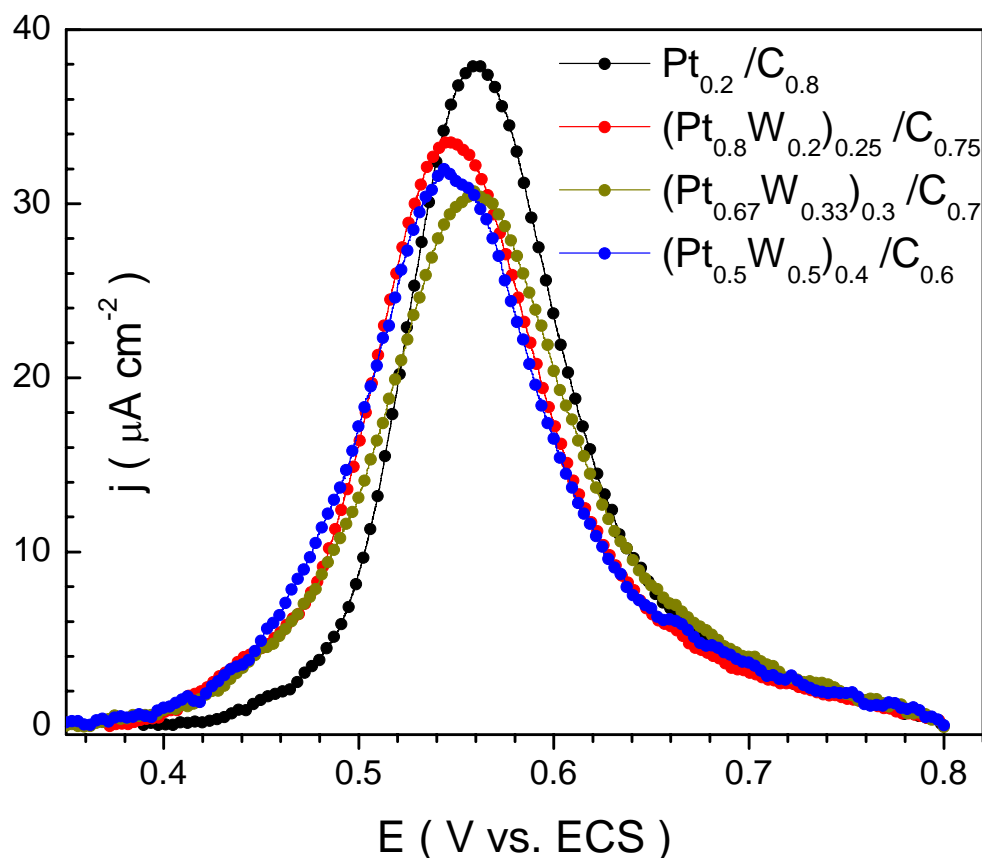


Figura 25. Comparación de la actividad de los catalizadores para la oxidación de CO previamente adsorbido, T: 25° C, $dE/dt = 10$ mV/s

bajo las mismas condiciones es variable con el mismo catalizador. El hecho de que la densidad de corriente máxima para la oxidación de CO_{ads} disminuya al incrementar el contenido de tungsteno en los catalizadores Pt-W/C, puede ser explicado con base en que la presencia de tungsteno provoca que las partículas de platino dispongan de menor área del soporte para depositarse, lo cual provoca que las partículas formen aglomerados y en consecuencia disminuyan su área activa para la adsorción y oxidación de CO (o de metanol).

Tabla 6. Datos obtenidos a partir de los experimentos de VC efectuados para estimar el área electroactiva de los catalizadores.

Catalizador	*Área electroactiva ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)	Carga de oxidación de CO_{ads} ($Q_{\text{CO}}(\text{mC})$)	Potencial de inicio de oxidación (V vs. ECS)	Potencial a densidad de corriente máxima (V vs. ECS)	Densidad de corriente máxima ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
$\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$	13.0	5.45	0.390	0.560	38
$(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$	10.6	4.45	0.368	0.545	34
$(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$	6.4	2.69	0.320	0.557	30
$(\text{Pt}_{0.5}\text{W}_{0.5})_{0.4}/\text{C}_{0.6}$	5.0	2.12	0.315	0.545	32

$$* \text{Área electroactiva} = Q_{\text{CO}} \times \frac{1.0 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}}{0.42 \text{ mC}} \times \frac{0.0001 \text{ m}^2}{1.0 \text{ cm}^2} \times \frac{1}{0.0001 \text{ g}_{\text{Pt}}}$$

A diferencia de lo que ocurre con los valores de densidad de corriente máxima, los valores de potencial de inicio de oxidación de CO_{ads} , medidos por duplicado (cuadruplicado en el caso del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$), no varían. La disminución del potencial de inicio de oxidación de CO_{ads} encontrada para los catalizadores Pt-W/C puede ser explicada con base en lo observado mediante TEM (figuras 19-22), pues si las partículas de platino se depositan próximas a las fases de WO_3 , es más probable que el contacto entre CO_{ads} y las especies oxigenadas de W(V) o W(VI), formadas durante la polarización de la superficie del electrodo, promuevan la oxidación de CO_{ads} a valores de potencial menores respecto de lo observado con el catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$.

4.2.2. Voltamperometría cíclica

En la figura 26 son presentados voltamperogramas en los que se observa cómo el tratamiento térmico modifica la actividad del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$. En experimentos hechos en el electrolito soporte (figura 26a), se observa que después del tratamiento térmico desaparecen señales detectadas en el intervalo de ~ 0.2 a ~ 0.7 V, que son atribuibles a procesos redox de grupos funcionales (p. Ej. $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ de quinona) de compuestos orgánicos presentes en el carbón. En la figura 26b es posible observar el aumento de la actividad del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ en el medio de reacción, evidenciado por el incremento de la densidad de corriente de oxidación de metanol en el intervalo de 0.2 a 0.8 V. Un comportamiento análogo fue observado en experimentos similares para todos los catalizadores luego del tratamiento térmico. También se observó que los valores de corriente de oxidación alcanzan más rápido un valor constante y que el potencial de inicio de oxidación de metanol disminuye ligeramente y presenta mayor definición.

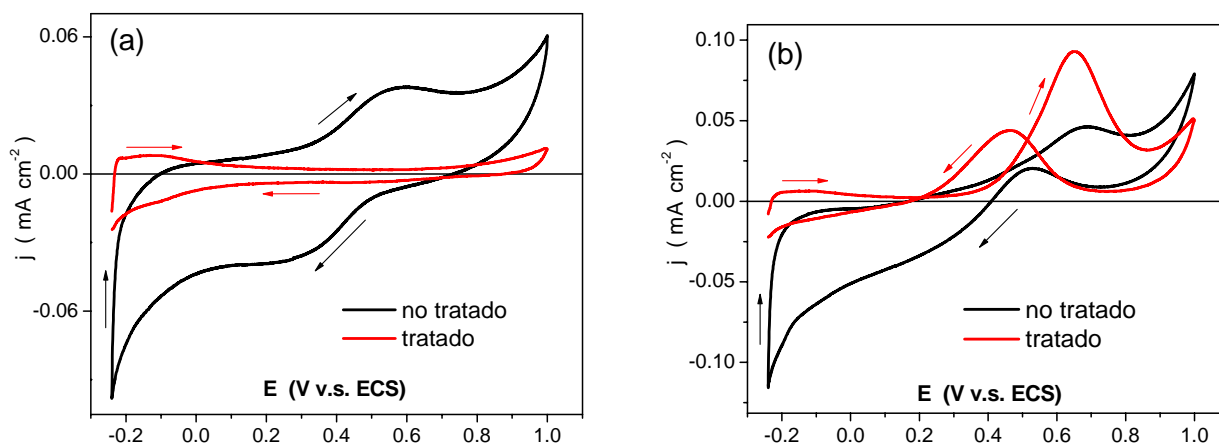


Figura 26. Efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ en ambos medios: a) electrolito soporte y b) medio de reacción, $dE/dV = 20$ mV/s. El intervalo de potencial abarca de -0.244 a 1.0 V.

Las observaciones anteriores indican que luego del tratamiento térmico se obtienen catalizadores de superficie más activa para la adsorción y oxidación de metanol, pues se logra eliminar remanentes de disolvente y precursores que incrementaban la

resistencia eléctrica, disminúan el área y la reactividad de la fase activa de los catalizadores crudos.

En el la figura 27 se presentan los voltamperogramas obtenidos a distintas rapidezces de barrido de potencial, empleando al catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ en medio ácido. Las tres señales de oxidación: Hd_1 , Hd_2 y Hd_3 , que aparecen en el intervalo de -0.22 V a 0.05 V, son atribuidas a procesos de oxidación de hidrógeno adsorbido sobre distintos sitios de la superficie de platino policristalino. Las señales Ha_1 , Ha_2 y Ha_3 son atribuidas a la reducción de protones sobre platino policristalino. En la figura 27 la oxidación de platino es evidente a partir de ~ 0.6 V durante el barrido hacia valores positivos de potencial, tal proceso es reversible y durante el barrido hacia valores de potencial

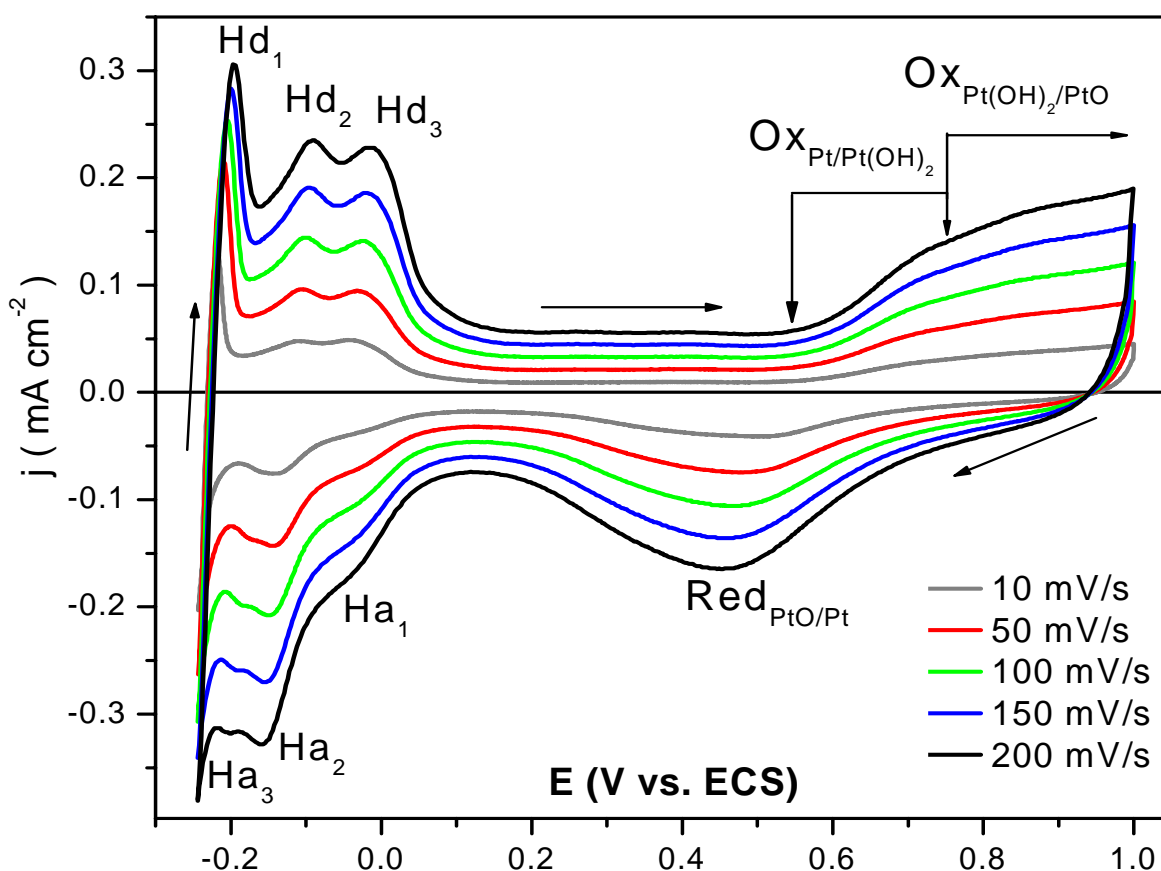


Figura 27. Comportamiento de los procesos redox del catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ en función de la rapidez de barrido de potencial en el electrolito soporte. El intervalo de potencial abarca de -0.244 a 1.0 V.

negativos puede observarse la señal a ~ 0.48 V, correspondiente a la reducción de la superficie oxidada de platino. En el mismo voltamperograma es posible observar desplazamiento de los valores de potencial a los que algunas de las señales de corriente son registradas en función de la rapidez de barrido. La relación lineal (no mostrada) entre los valores de corriente máxima y la raíz cuadrada de la rapidez de barrido, indica que los procesos redox Hd_1 y Ha_2 son controlados por difusión, mientras que los demás procesos que presentan un máximo definido de corriente, parecen ser controlados por procesos locales en la superficie del electrodo^[54].

En la figura 28 son mostrados voltamperogramas obtenidos a distintas rapidezces de barrido de potencial, empleando el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ en el medio de reacción. Para mayor claridad se muestra solo el primer barrido hacia potenciales positivos.

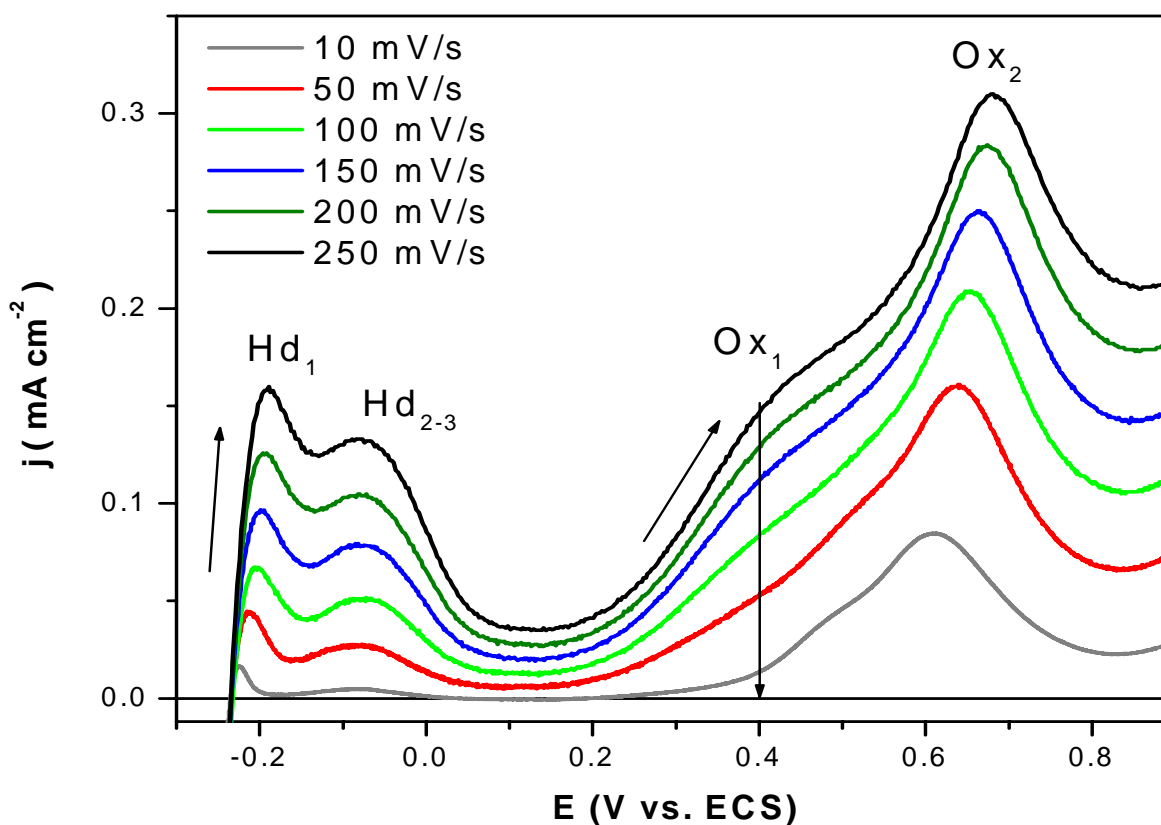


Figura 28. Comportamiento de los procesos redox en función de la rapidez de barrido para el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ en el medio de reacción. El intervalo de potencial abarca de -0.244 a 1.0 V.

La señal Hd_{2-3} en la figura 28 se presenta distorsionada con respecto de lo observado en experimentos similares en medio ácido (Fig. 27 señales Hd_2 y Hd_3), esto es debido a la adsorción de metanol sobre platino a valores bajos de potencial y quizás también a la variación del nivel de acidez provocada por la presencia del metanol. En la misma figura se observa que, conforme la rapidez de barrido de potencial es incrementada, un proceso lento de oxidación, (OX_1), en el intervalo de potencial de aproximadamente 0.25 a 0.50 V, se vuelve evidente antes de registrarse la señal principal de oxidación de metanol, (OX_2), en el intervalo de 0.5 a 0.7 V.

Un fenómeno similar a la multiplicidad de la señal (Ox_1 - Ox_2) observada durante la oxidación de metanol sobre platino en medio ácido (Fig. 28) ha sido observado en experimentos de oxidación de CO sobre electrodos que también contienen platino (ver Figs. 23a y 23b). Para explicar tal fenómeno las siguientes hipótesis han sido postuladas^[30, 55]:

- Oxidación de CO sobre diferentes planos cristalográficos presentes en el platino policristalino.
- Oxidación de CO sobre dominios de la superficie que presentan defectos (escalones, terrazas) formados como consecuencia de la rapidez de nucleación o por aglomeración.
- Oxidación de CO adsorbido en forma de capas de diferente espesor sobre platino policristalino.
- Oxidación de CO adsorbido sobre defectos de una superficie de platino oxidada.

Las hipótesis arriba mencionadas tienen presente el hecho de que la energía de adsorción y el orden de enlace debido al modo de coordinación (lineal o como puente) del CO, están fuertemente influenciados por el grado de cristalinidad del platino y por la presencia de otros adsorbatos sobre su superficie (p. Ej. aniones o especies OH). Debido a que el CO y otros compuestos que contienen al fragmento $-CO$ son formados durante la oxidación de metanol catalizada por platino, y debido también al carácter heterogéneo de la reacción (fuertemente influenciado por las características de la superficie del

platino), es posible que alguna (u otra) de las hipótesis antes mencionadas expliquen la multiplicidad de la señal observada durante la oxidación de metanol para rapidezces de barrido mayores de 100 mV/s.

La figura 29 presenta las señales que son registradas durante el barrido hacia valores negativos de potencial del mismo experimento de VC con el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ en el medio de reacción (Fig. 28). En la figura 29 son apreciables las señales de corriente debidas al proceso de reducción de la superficie de platino ($Red_{PtO/Pt}$) y, conforme el valor de potencial disminuye, es evidente cómo el valor de la corriente se incrementa (señal Ox_3) debido a la oxidación de metanol e intermediarios de su oxidación incompleta (p. Ej. HCO o HCOH), formados durante el primer barrido hacia potenciales positivos.

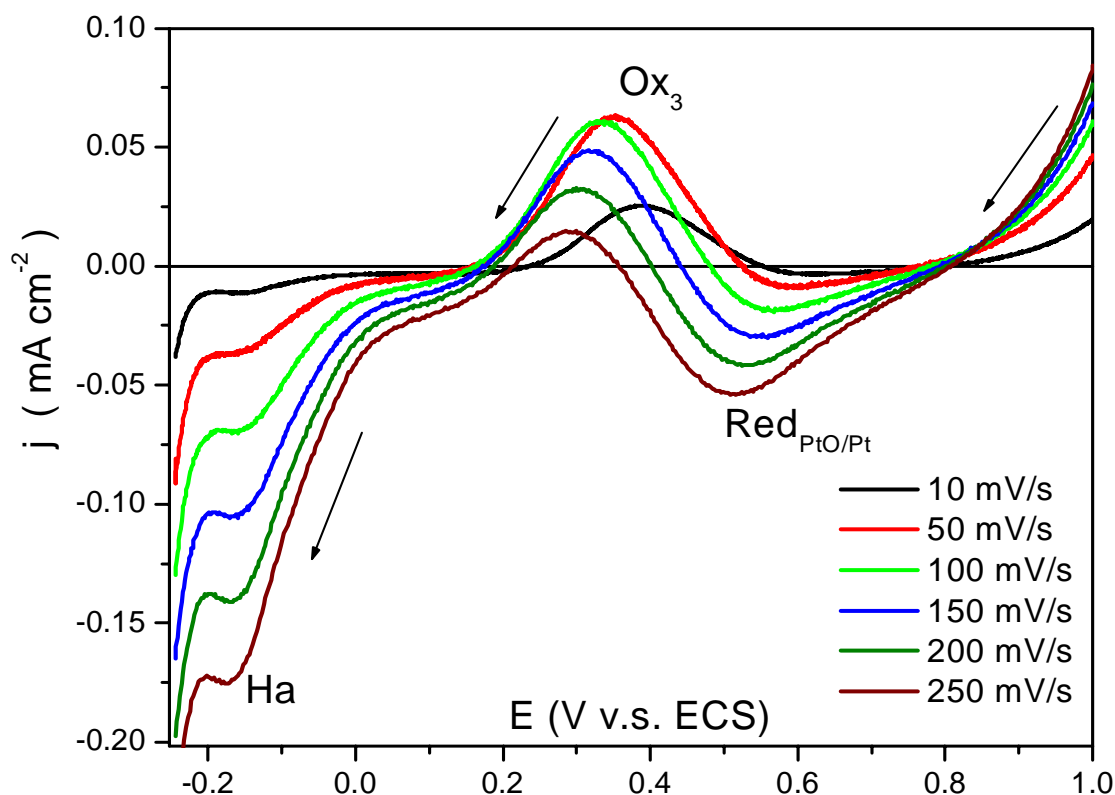


Figura 29. Comportamiento de los procesos redox en función de la rapidez de barrido para el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ en el medio de reacción, durante un barrido hacia potenciales negativos. El intervalo de potencial abarca de 1.0 V a -0.244 V.

En la figura 30 son presentados los voltamperogramas obtenidos a partir de pruebas de VC empleando el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ en el electrolito soporte y en el medio de reacción. El comportamiento electroquímico del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ en el electrolito soporte y en el medio de reacción es caracterizado por presentar señales en el intervalo de -0.244 a $0,6$ V atribuidas a procesos redox que involucran especies de W(IV), W(V) y W(VI). En la tabla 7 se presentan valores de potencial normal para procesos redox que tienen lugar en soluciones ácidas.

Figura 30. Gráficas de VC obtenidas de experimentos efectuados con el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ en medio ácido y en el medio de reacción a 5.0 mV/s. El intervalo de potencial abarca de -0.244 a 1.0 V.

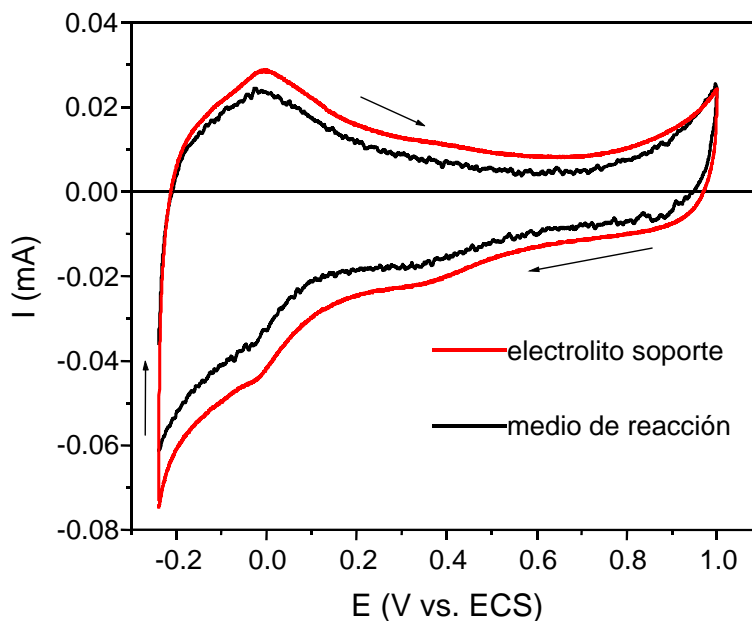


Tabla 7. Valores calculados de potencial estándar para procesos redox que involucran especies oxidadas de tungsteno^[56].

Reacción	Potencial estándar (V vs. EHN)
$WO_3 + 2H^+ + 2e^- = WO_2 + H_2O$	-0.09
$WO_3 + 4H^+ + 4e^- = WO + 2H_2O$	-0.08
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = WO + 4H_2O$	0.003
$WO_4^{2-} + 6H^+ + 4e^- = WO + 3H_2O$	0.07
$WO_4^{2-} + 2H^+ = WO_3 + H_2O$	0.128
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = WO_2 + 2H_2O$	0.218
$WO_3 + 2H^+ + 2e^- = W_2O_5 + H_2O$	0.26

En la Fig. 30 se observa que el tungsteno es electroactivo en todo el intervalo de potencial analizado y más específicamente, en el intervalo en el que ocurre la oxidación de metanol (0.2 a 0.7 V vs. ECS). Este hecho tiene un efecto positivo en las reacciones de deshidrogenación de metanol, pues como puede apreciarse en los equilibrios presentados en la tabla 7, hay especies de tungsteno que aceptan hidrógeno y forman especies reducidas, las cuales reaccionan con el medio y forman especies potencialmente donadoras de oxígeno (especies OH). El carácter promotor del tungsteno en la oxidación de metanol se justifica entonces con base en los equilibrios que presentan las especies W(IV), W(V) y W(VI) en el medio de reacción.

Los voltamperogramas obtenidos de pruebas de VC, empleando catalizadores de diferente composición en el electrolito soporte y en el medio de reacción, son mostrados en la figura 31. En la figura se observa que, en el sentido cualitativo, la presencia de tungsteno no modifica la forma de las gráficas obtenidas en experimentos con los catalizadores Pt-W/C, respecto de lo observado para el catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$. Para todos los catalizadores, el valor de corriente de la señal principal de oxidación OX_2 es mayor que el valor de corriente de la señal de oxidación OX_3 , esta última corresponde a la oxidación de metanol e intermediarios que permanecen sobre la superficie del catalizador después del barrido hacia potenciales positivos.

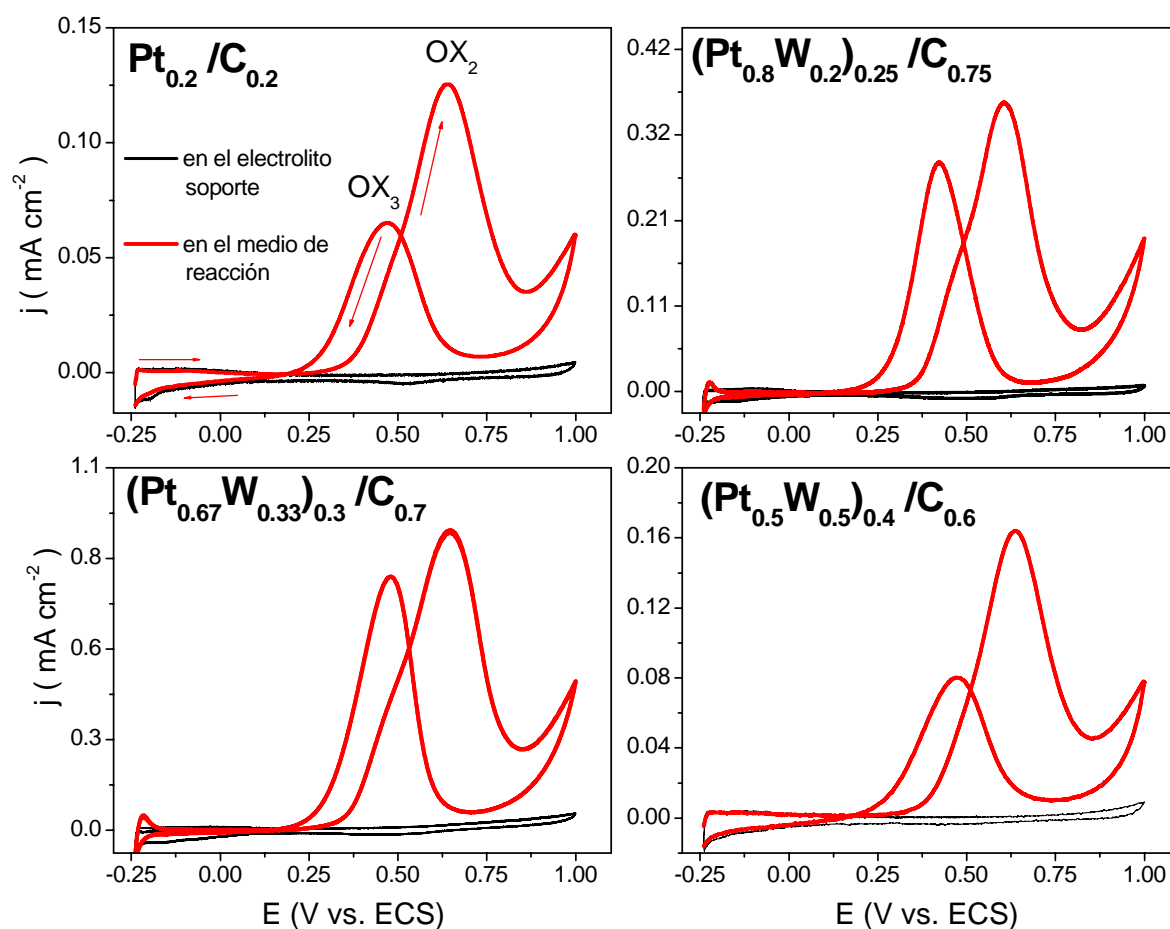


Figura 31. Voltamperogramas obtenidos de ensayos con catalizadores Pt-W/C en el electrolito soporte y en el medio de reacción a 5.0 mVs^{-1} . El intervalo de potencial abarca de -0.25 a 1.0 V .

En la figura 32 son comparadas las gráficas de VC obtenidas de experimentos empleando a los cuatro catalizadores en el medio de reacción (gráficas en rojo de la Fig. 31), para mayor claridad son mostrados solamente los datos del barrido hacia valores positivos de potencial. En la figura es posible apreciar que el catalizador que contiene 33% de tungsteno es el más eficiente, pues provoca el mayor valor de corriente de oxidación y, en comparación con el catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$, disminuye en ~ 50 mV el potencial de inicio de la oxidación de metanol.

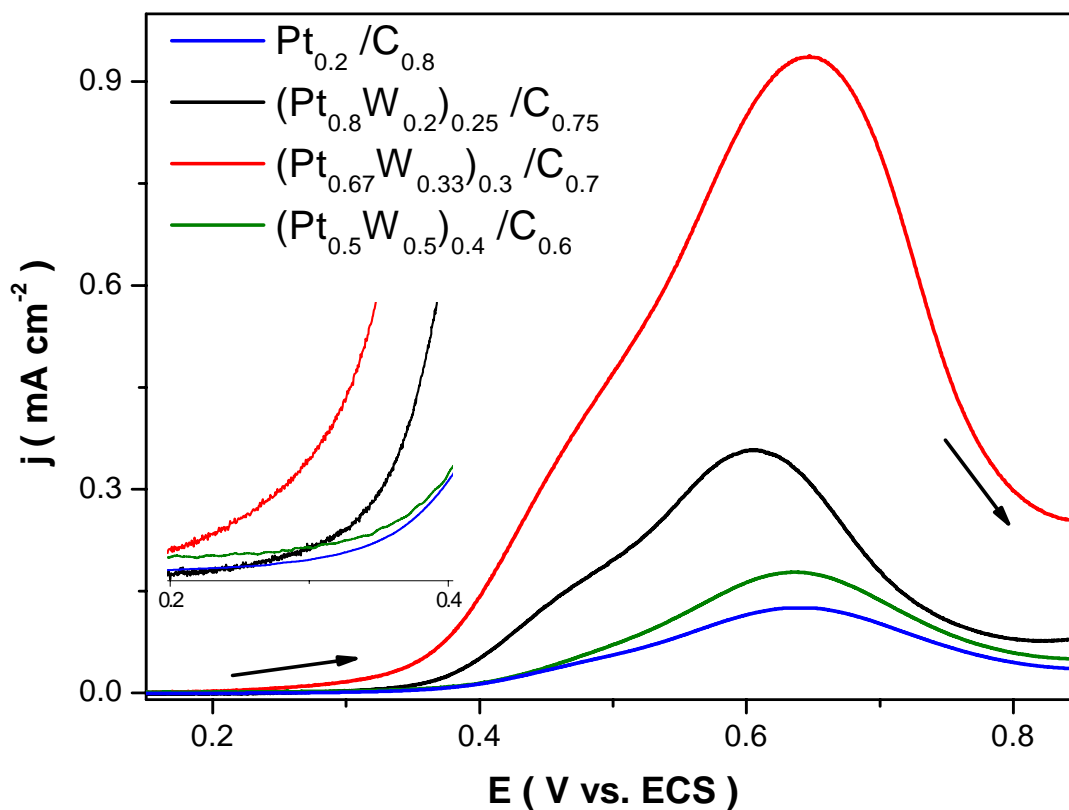


Figura 32. Comparación de las gráficas de VC obtenidas de experimentos empleando los cuatro catalizadores en el medio de reacción, $dE/dt = 5.0$ mV/s.

La información de las gráficas $j=f(E)$, obtenidas a partir de experimentos de voltamperometría cíclica no debe ser considerada como el único parámetro para comparar la eficiencia de los catalizadores, pues el valor de la corriente medida no corresponde a la corriente de estado estacionario y algunos procesos superficiales,

determinantes de la actividad de los catalizadores, pudieran no estar influyendo en la magnitud de la corriente faradéica, por tal razón es necesario obtener la respuesta $j=f(E)$ a partir de experimentos potencioestáticos a tiempos de muestreo más prolongados, tal como lo es el muestreo de corriente.

4.2.3. Polarización y voltamperometría lineal (VL) con electrodo de disco rotatorio

En la figura 33 son presentadas gráficas $j=f(E)$ del análisis del catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ sobre el electrodo en rotación a diferentes rapidezces y polarizado previamente a $-0,244$ V en el electrolito soporte (Fig. 33a) y en el medio de reacción (Fig. 33b).

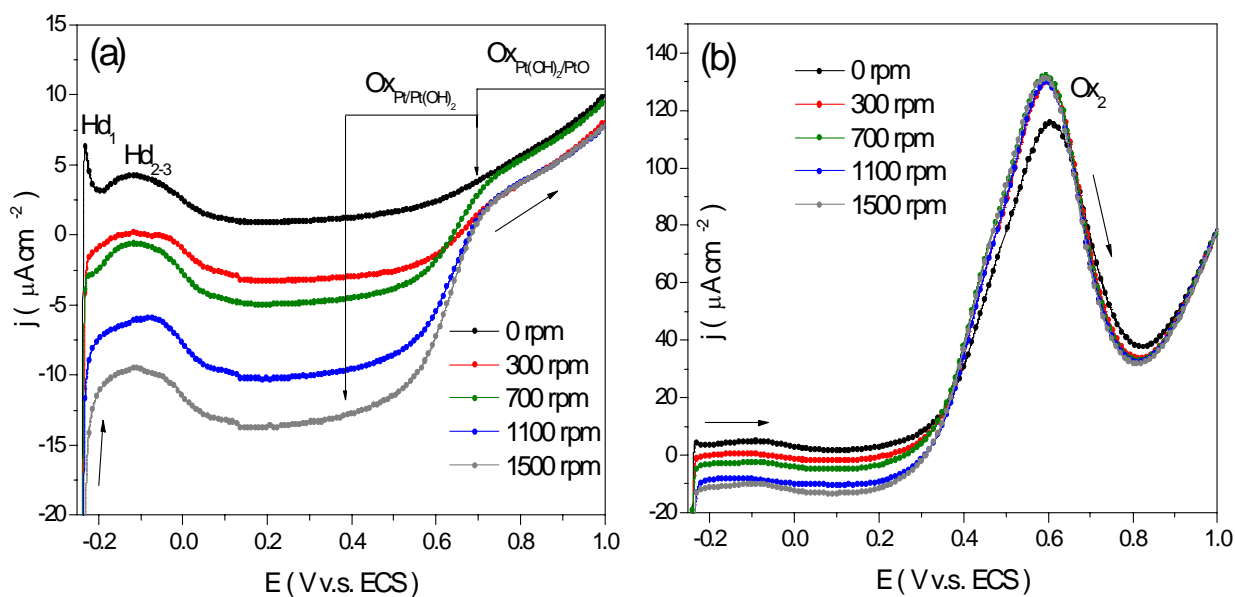
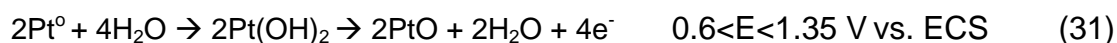
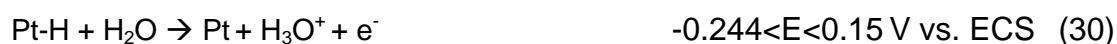


Figura 33. Gráficas $j=f(E)$ obtenidas de experimentos de VL efectuados con el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ con rotación del electrodo a distintas velocidades de rotación. a) en el electrolito soporte, b) en el medio de reacción. Las flechas indican el sentido del barrido de potencial (-0.244 a $1.0V$). $dE/dt = 5mV/s$.

El perfil de las gráficas mostradas en las figuras 33a y 33b es muy similar al observado durante el barrido de potencial hacia valores positivos en experimentos de voltamperometría cíclica (Figs. 27 y 28), pues en ambas se observa la señal de corriente de oxidación de hidrógeno sobre la superficie de platino en el intervalo de -0.24 a ~0.15 V (Hd₁ y Hd₂₋₃). En el intervalo de ~0.45 a 1.0 V y de ~0.3 a 0.8 V de las figuras 33a y 33b, respectivamente, se observan la oxidación de platino y la oxidación de metanol (Ox₂). Con respecto de la velocidad de rotación, se observa en las figuras 33a y 33b dependencia proporcional entre ésta y la corriente de oxidación en casi toda la ventana de potencial para ambos medios.

El hecho de que la corriente aumente en función de la velocidad de rotación del electrodo, implica que la cuantitatividad de las reacciones se incrementa debido al transporte convectivo y difusivo de reactivos^[54] (H₂O principalmente) desde el seno de la solución hasta la interfase polarizada. Las reacciones de oxidación sobre la superficie del platino en el electrolito soporte, pueden ser representadas mediante las ecuaciones 30 y 31 en el intervalo de potencial indicado:



En la figura 33b, las señales de oxidación de platino se traslapan con la señal de oxidación del metanol (Ox₂). La señal de oxidación de metanol también se intensifica debido al transporte de reactivos hacia la superficie del electrodo, además de que la formación de la especie Pt(OH)₂ promueve la oxidación de metanol y de especies CH_{2-n}OH intermediarias, solo hasta que el grado de oxidación de la superficie de platino es tal, que el catalizador se vuelve inerte para la adsorción u oxidación de metanol e intermediarios (p. Ej. H₂CO o HCOOH). En experimentos similares efectuados con el resto de los catalizadores se observó un comportamiento análogo al descrito en los párrafos anteriores para el catalizador Pt_{0.2}/C_{0.8}.

Las figuras 34a y 34b muestran las gráficas $j=f(E)$, obtenidas luego de haber polarizado la superficie a 1.0 V durante y ejecutar una secuencia de VL hacia valores negativos de potencial en el electrolito soporte y en el medio de reacción, empleando al catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$.

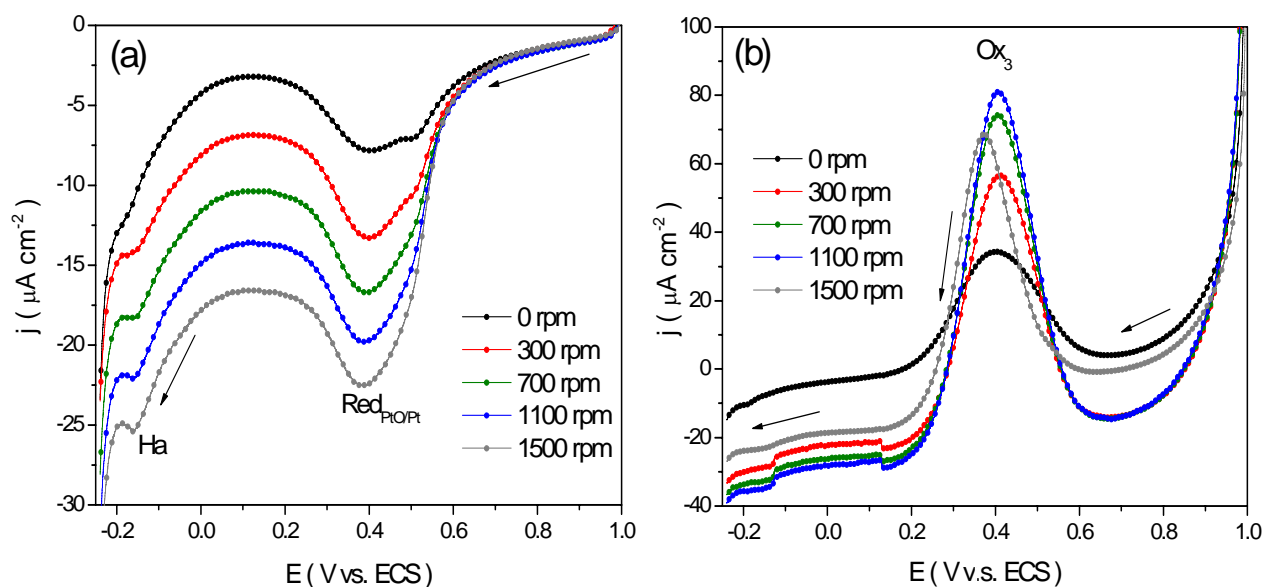


Figura 34. Gráficas obtenidas de experimentos de VL efectuados con el catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ con rotación del electrodo a distintas velocidades y polarizado previamente a 1.0 V. a) en el electrolito soporte, b) en el medio de reacción.

En la figura 34a, a partir de ~ 0.6 V y hacia valores negativos de potencial, los valores de corriente de reducción del óxido e hidróxido de platino (ec. 31), así como también de la reducción de protones (ec. 30) se incrementan al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, esto es debido a que el transporte de reactivos por convección hacia la interfase polarizada se maximiza. En la figura 34b, se observa como el incremento en la velocidad de rotación del electrodo provoca que la corriente de oxidación de metanol (Ox_3) se incremente, sin embargo la rotación del electrodo a 1500 rpm provoca que la corriente disminuya e incluso que el potencial a corriente máxima se desplace a la izquierda. La disminución de la corriente y el desplazamiento del potencial a corriente máxima a 1500 rpm podría ser indicativo de que la agitación mecánica

intensa repercute negativamente sobre la adsorción de metanol, o que los intermediarios de la reacción se desorben de la superficie del catalizador disminuyendo así la concentración de especies oxidables sobre el electrodo.

En la figura 35 son presentadas gráficas $j=f(E)$ del análisis con el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ en medio ácido y en el medio de reacción, sobre el electrodo en rotación a diferentes velocidades y polarizado previamente a $-0,244$ V.

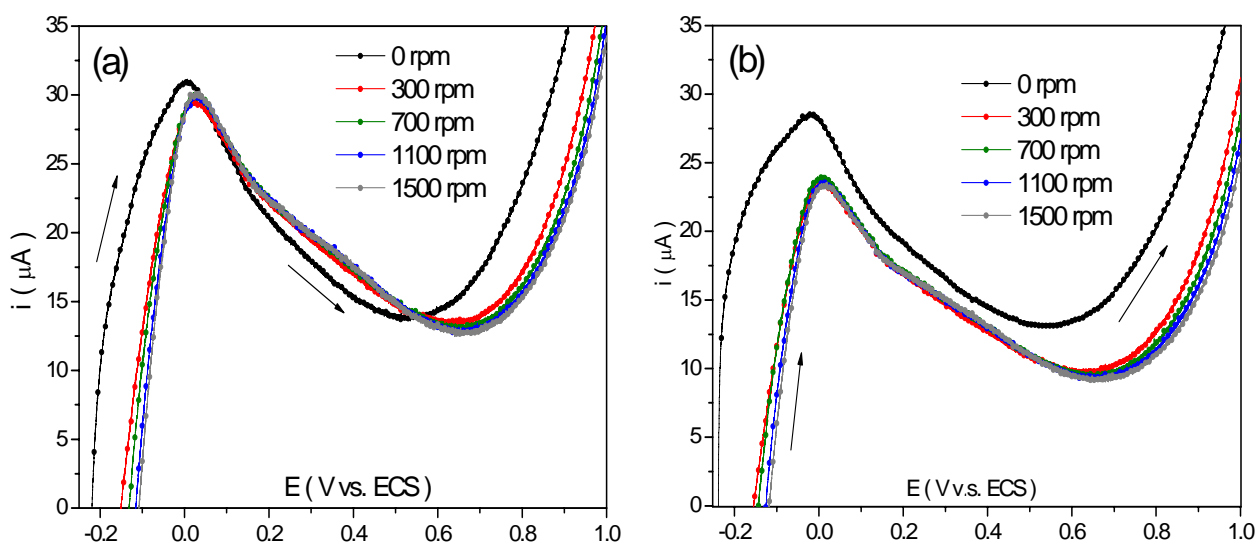


Figura 35. Gráficas $j=f(E)$ obtenidas de experimentos de VL, efectuados con el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ con rotación del electrodo a distintas velocidades y polarizado previamente a -0.244 V a) en el electrolito soporte, b) en el medio de reacción. Las flechas indican el sentido del barrido de potencial. $dE/dt = 5$ mV/s.

En la figura 35 las señales que son registradas durante los experimentos de VL con el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ corresponden a los mismos procesos redox registrados mediante voltamperometría cíclica en ambos medios (Fig. 30). En las figuras 35a y 35b puede observarse que el transporte convectivo de reactivos hacia la superficie del compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$ aparentemente no ejerce influencia sobre la cuantitatividad de los procesos de oxidación en el intervalo de potencial de ~ 0.0 a ~ 0.7 V, a velocidades de

rotación de 300 a 1500 rpm. Por otro lado, las variaciones de los valores de densidad de corriente y potencial que se observan al pasar de una superficie sin agitación a una superficie con agitación, indican que la composición de la interfase varía por acción del transporte convectivo de reactivos, pues posiblemente ocurre disolución del WO_3 , debida a la formación de HWO_3^+ o H_2WO_4 .

En la figura 36 son presentadas las gráficas $j=f(E)$ del análisis de VL para el compuesto $\text{W}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ sobre el electrodo en rotación a diferentes velocidades y polarizado previamente a 1.0 V en medio ácido y en el medio de reacción, la dirección del barrido de potencial es hacia valores negativos. En ambas figuras puede observarse que el transporte de masa por convección y difusión hacia la interfase polarizada, incrementa la cuantitatividad de los procesos de reducción de las especies W(VI) y W(V) , a partir de ~ -0.4 V.

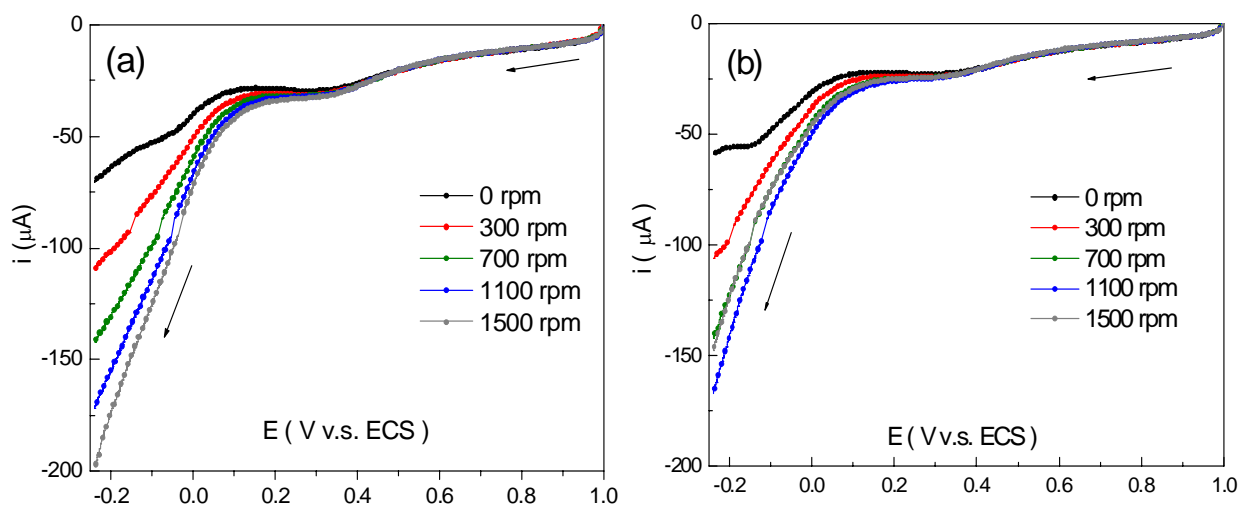


Figura 36. Gráficas obtenidas de experimentos de VL, efectuados para el catalizador $\text{W}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$ con rotación del electrodo a distintas velocidades y polarizado previamente a 1.0 V. a) en el electrolito soporte, b) en el medio de reacción.

4.2.4. Muestreo de la corriente de oxidación de metanol

La figura 37 muestra la comparación, efectuada a 5.0 s, entre los datos de muestreo de corriente de los cuatro catalizadores. Comparado con el catalizador $\text{Pt}_{0.2}/\text{C}_{0.8}$, se observa que el catalizador $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ disminuye en ~ 0.110 V el potencial de inicio de oxidación de metanol. Pese a que el valor de la corriente medida a partir de ~ 0.5 V para el catalizador $(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$ es mayor, el hecho de que el proceso de oxidación catalizada por $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ sea registrado a un menor potencial, indica que mediante el empleo de una proporción en peso 80:20 (Pt:W), la oxidación de metanol se ve favorecida en el sentido termodinámico, lo cual aumenta la eficiencia de la oxidación del alcohol y resulta práctico al emplearlo como material del ánodo en una celda de combustible.

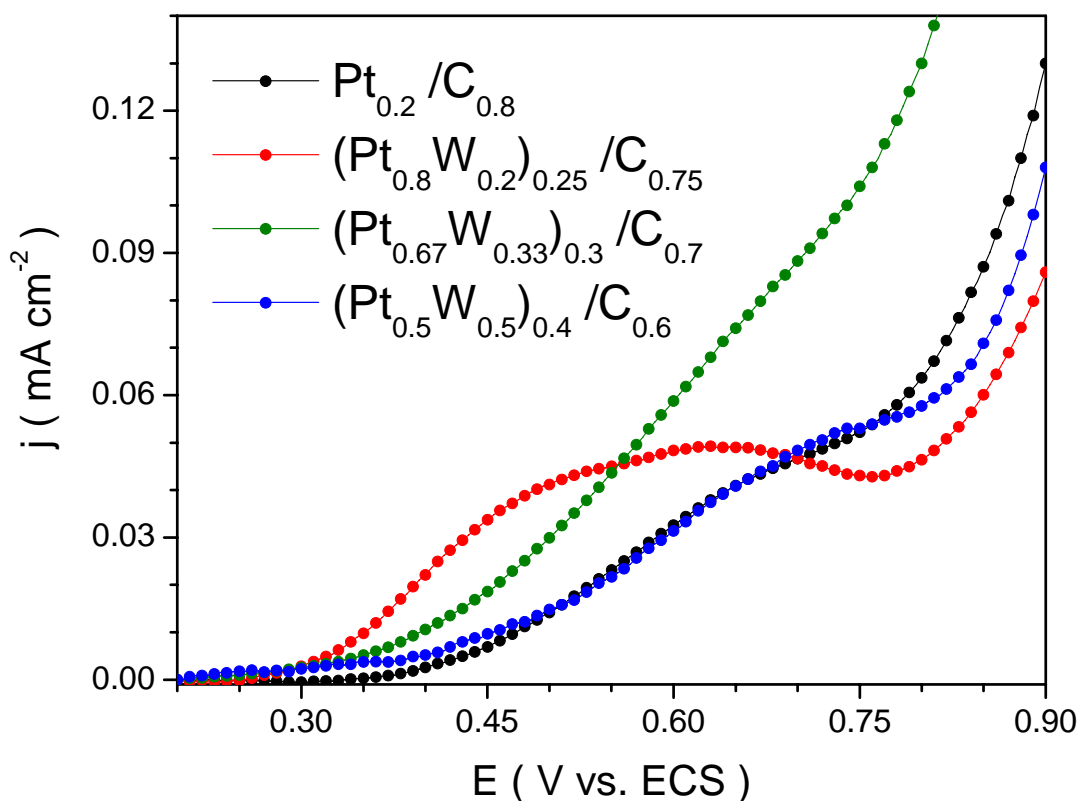


Figura 37. Comparación de las gráficas de muestreo de la corriente de oxidación de metanol al emplear los catalizadores Pt-W/C.

4.2.5. Influencia de la temperatura en la oxidación de metanol

En la figura 38 son presentadas las gráficas $j=f(E)$, obtenidas de experimentos de VC empleando al catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ y efectuados a diferentes temperaturas en el medio de reacción.

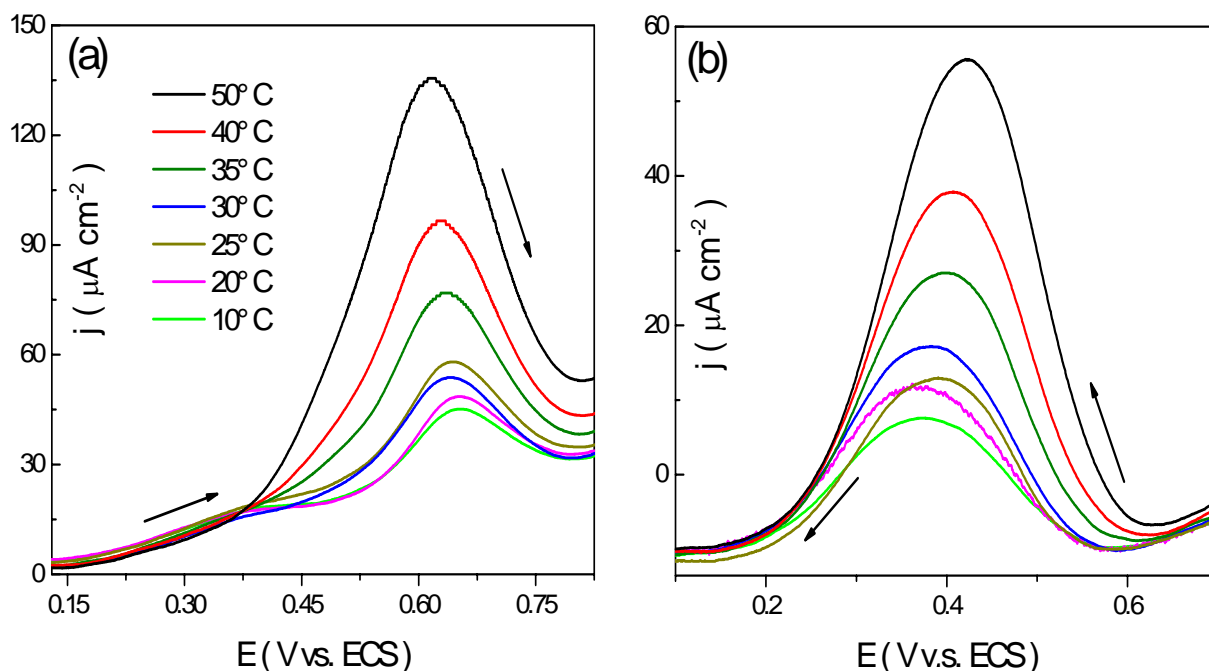


Figura 38. Influencia de la temperatura sobre la cuantitatividad de la oxidación de metanol catalizada por $Pt_{0.2}/C_{0.8}$. $dE/dt = 50$ mV/s. a) barrido hacia valores positivos de potencial, b) barrido hacia valores negativos de potencial.

En la figura 38a puede apreciarse que durante el barrido hacia valores positivos de potencial, la reacción es más cuantitativa (la densidad de corriente es mayor) conforme la temperatura es incrementada, además de que el valor de potencial a corriente máxima disminuye. El aumento en la cuantitatividad durante el barrido hacia valores negativos de potencial (Fig. 38b) también es apreciable. En experimentos similares empleando a los catalizadores Pt-W/C se observó el mismo comportamiento.

En figura 39 se compara la actividad de los cuatro catalizadores a 10 y 50° C. En la figura 39a, en el intervalo de 0.2 a 0.5 V, es posible distinguir el proceso de oxidación, Ox_1 , que antecede a la señal de oxidación principal de metanol, Ox_2 . El proceso Ox_1 no se presenta únicamente durante la reacción catalizada por $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ (ver Figs. 28 y 32), sino también durante la reacción con los catalizadores $Pt-W/C$, y es atribuido a la reacción lenta de formación de intermediarios estables de la oxidación de metanol. Se observó que posiblemente la señal Ox_1 tiene correspondencia con el mismo proceso redox que define la señal Ox_3 (ver Figs. 29 y 34b), registrada después de la señal de reducción de la superficie oxidada de platino durante el barrido hacia valores negativos de potencial, pues los valores de potencial a densidad máxima de corriente son muy próximos (ver tabla 8).

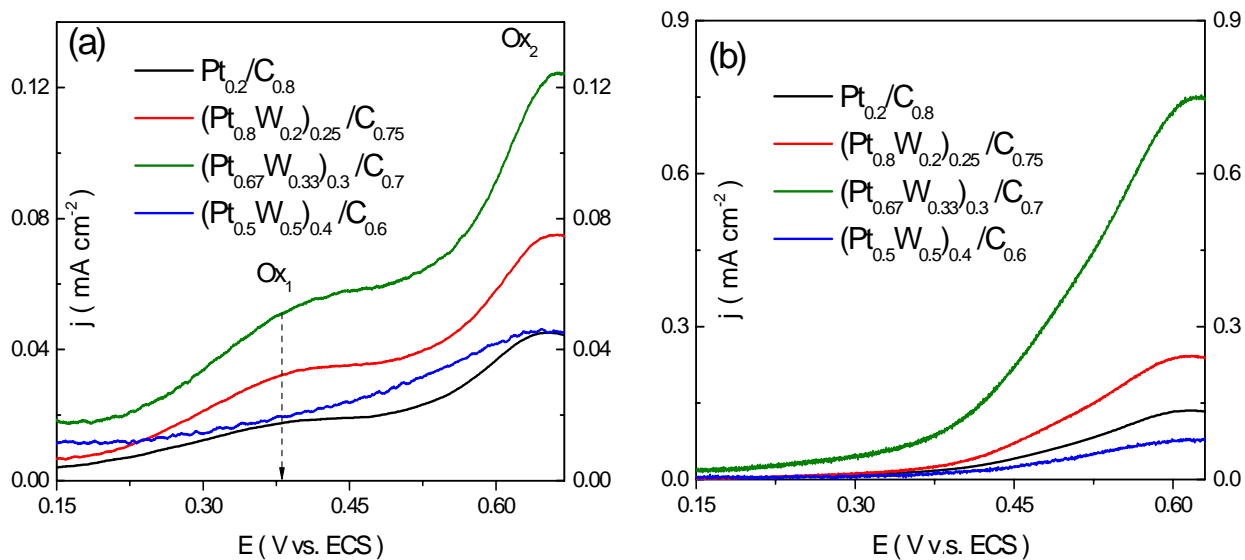


Figura 39. Comparación del incremento en la cantidad de la oxidación de metanol al emplear los cuatro catalizadores. a) 10° C y b) 50°C.

En la tabla 8 son presentados los datos obtenidos del análisis de las gráficas de VC, obtenidas a partir de experimentos de oxidación de metanol con los cuatro catalizadores a 10 y 50° C (Fig. 39).

Tabla 8. Datos obtenidos de experimentos de VC en el medio de reacción a dos valores de temperatura, empleando los cuatro catalizadores.

Catalizador	10°C			50° C	
	$E_{i\max}$ de Ox ₁	$E_{i\max}$ de Ox ₂	$E_{i\max}$ de Ox ₃	$E_{i\max}$ de Ox ₂	$E_{i\max}$ de Ox ₃
Pt _{0.2} /C _{0.8}	0.376	0.653	0.374	0.616	0.422
(Pt _{0.8} W _{0.2}) _{0.25} /C _{0.75}	0.398	0.663	0.393	0.617	0.443
(Pt _{0.67} W _{0.33}) _{0.3} /C _{0.7}	0.380	0.667	0.410	0.624	0.437
(Pt _{0.5} W _{0.5}) _{0.4} /C _{0.6}	---	0.653	0.455	0.628	0.473

$E_{i\max}$ = Potencial a corriente máxima

El desplazamiento de los valores de potencial a corriente máxima, observados al incrementar la temperatura, podría indicar la activación o desactivación de procesos sobre la superficie del catalizador, como son:

- incremento del grado de adsorción del metanol sobre el catalizador
- formación facilitada de especies OH_{ads} sobre Pt y WO₃
- disminución de la concentración de CO sobre el catalizador
- menor grado de adsorción de aniones (HSO₄⁻ SO₄²⁻)

La figura 40 muestra gráficas $j=f(t)$ obtenidas a partir de experimentos de cronoamperometría a cuatro valores de potencial, empleando los cuatro catalizadores en el medio de reacción a 25° C. En todas las gráficas de la figura 40 la corriente de fondo, medida en el electrolito soporte, se ha restado de la señal de corriente medida en el medio de reacción. En las figuras 40a-40d puede observarse cómo los valores de densidad de corriente decaen de manera exponencial en función del tiempo de polarización (los valores de densidad de corriente alcanzan un valor estable transcurridos 60s), también se aprecia que con el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ se registran los valores más altos de densidad de corriente a los cuatro valores de potencial de trabajo, y que el decaimiento de corriente de oxidación al emplear este mismo catalizador, es el menos pronunciado.

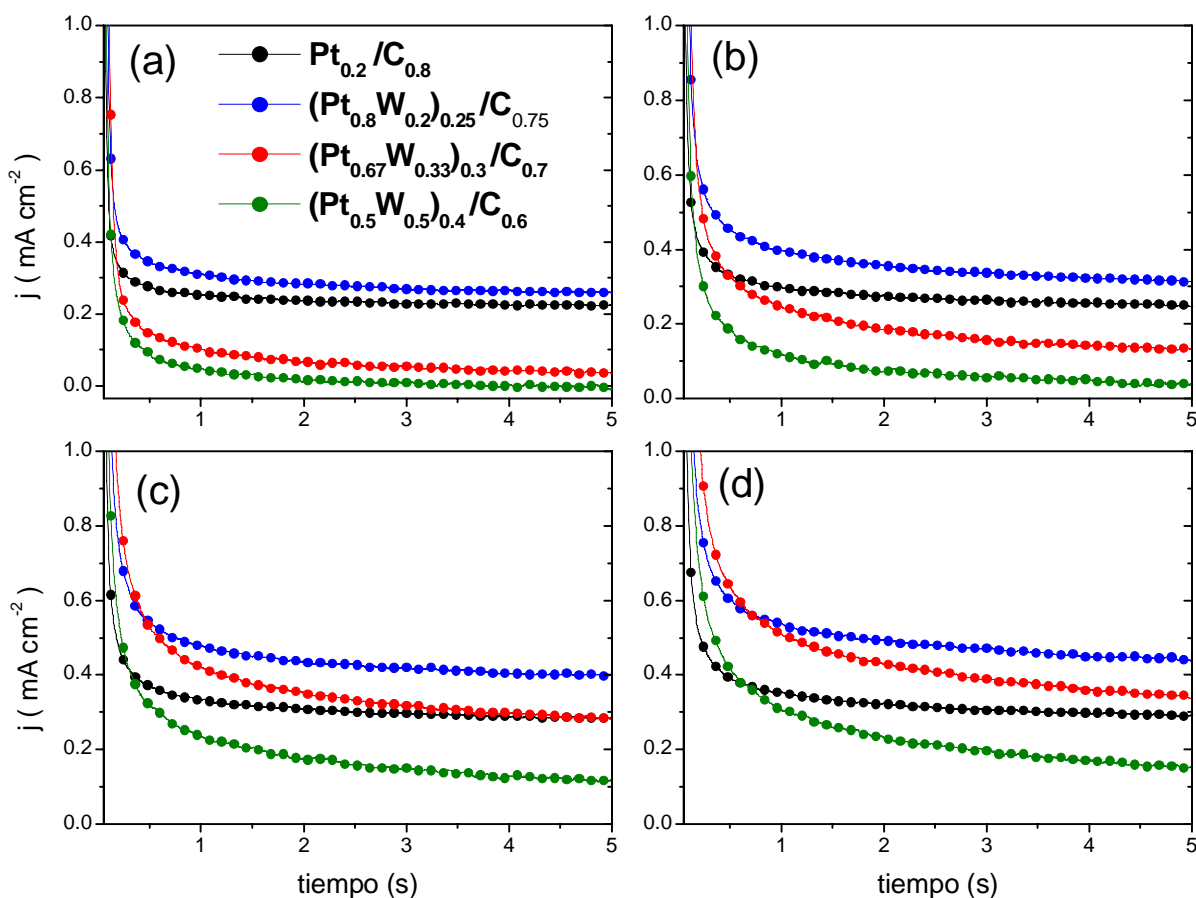


Figura 40. Graficas $j = f(t)$ obtenidas de experimentos de cronoamperometría a cuatro valores de potencial en el medio de reacción, empleando a los cuatro catalizadores. a) 0.3 V, b) 0.4 V, c) 0.5 V y d) 0.6 mV. T: 25° C

El comportamiento descrito en el párrafo anterior se observa no sólo a 25° C, sino en el intervalo de temperatura de 10 a 50° C. Las observaciones anteriores para el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ brindan indicios de que este catalizador es el más activo para la oxidación de metanol y es el menos susceptible a envenenamiento por adsorción de especies que contiene al fragmento $-CO_{ads}$.

A partir de los datos de cronoamperometría (a 5s), en el medio de reacción y a valores de temperatura de 10 a 50° C, fue posible obtener gráficas $\ln(j)=f(T^{-1})$ (gráficas de Arrhenius) a cuatro valores de potencial (Fig. 41) y a partir de estas gráficas se obtuvieron valores de energía de activación aparente (tabla 9).

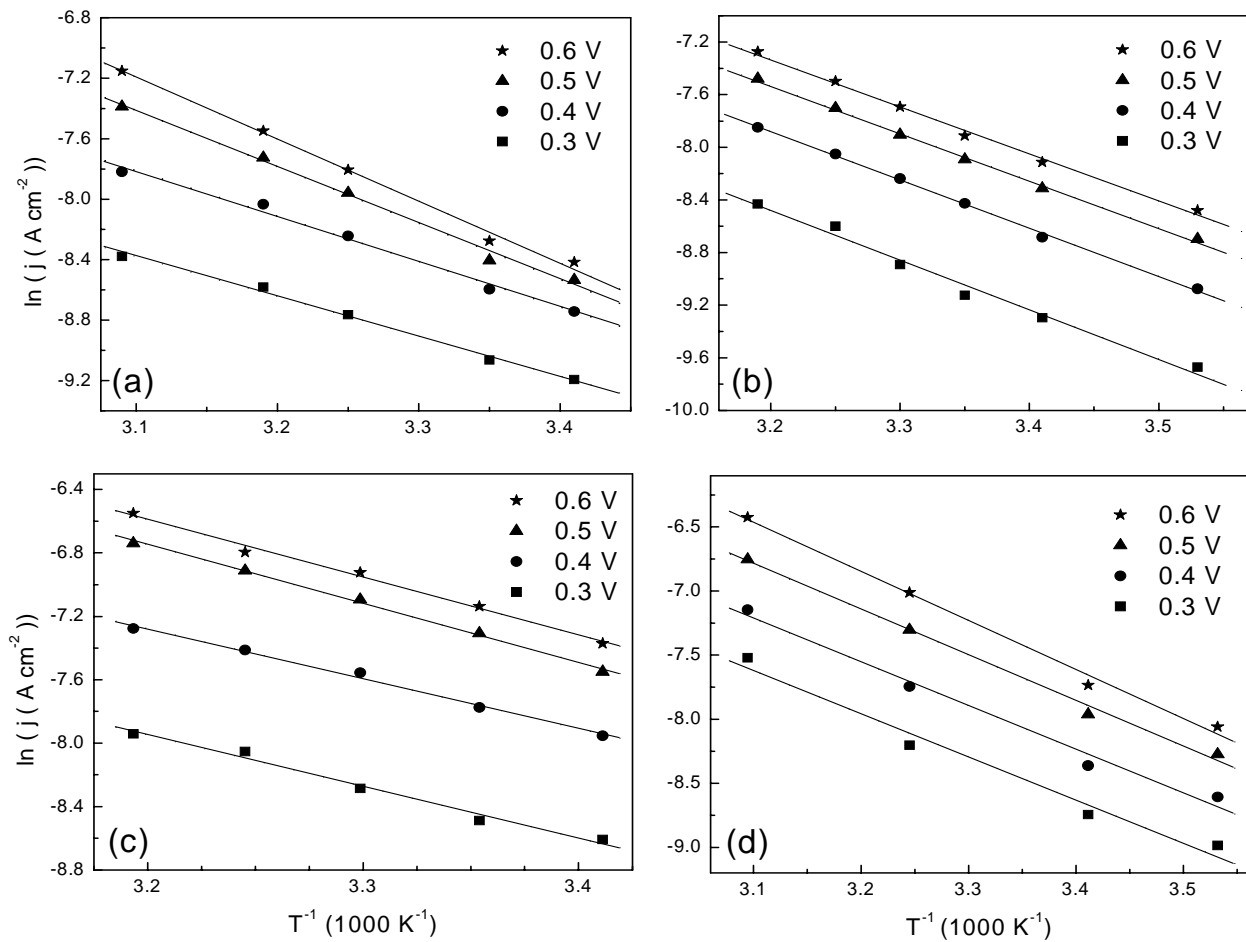


Figura 41. Gráficas de Arrhenius para la oxidación de metanol con catalizadores Pt-W/C a diferentes valores de potencial. a: $Pt_{0.2}/C_{0.8}$, b: $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$, c: $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$, d: $(Pt_{0.5}W_{0.5})_{0.4}/C_{0.6}$.

Tabla 9. Datos obtenidos de la gráficas de Ahrrenius (Fig. 41) a diferentes valores de potencial. “A” corresponde al factor de frecuencia.

Catalizador	0.3 V		0.4 V		0.5 V		0.6 V	
	E_{Aap} (kJ mol ⁻¹)	ln A	E_{Aap}	ln A	E_{Aap}	ln A	E_{Aap}	ln A
Pt _{0.2} /C _{0.8}	21.93 ± 1	-----	24.97 ± 1	1.50	31.02 ± 2	4.15	34.00 ± 2	5.48
(Pt _{0.8} W _{0.2}) _{0.25} /C _{0.75}	31.22 ± 2	3.53	30.54 ± 1	3.87	29.98 ± 1	4.00	29.87 ± 1	4.16
(Pt _{0.67} W _{0.33}) _{0.3} /C _{0.7}	27.01 ± 2	2.44	26.26 ± 1	2.83	30.83 ± 1	5.12	30.28 ± 2	5.06
(Pt _{0.5} W _{0.5}) _{0.4} /C _{0.6}	27.95 ± 3	2.79	28.34 ± 2	3.35	29.54 ± 2	4.22	31.81 ± 2	5.39

Cabe recordar que para las reacciones heterogéneas, el valor de energía de activación obtenido a partir de la pendiente de la gráfica $\ln(k) = f(T^{-1})$ no corresponde a la energía de activación real requerida para activar a los reactivos sobre la superficie, sino a una energía aparente de activación (E_{Aap}) que incluye la aportación de los calores de adsorción de reactivos, entre otros fenómenos en la interfase^[57].

Los valores de E_{Aap} obtenidos al emplear catalizadores Pt-W/C muestran clara variación en función del potencial, además, es interesante el hecho de que, a los valores de potencial de 0.3 y 0.4 V, los valores de E_{Aap} para la reacción catalizada con Pt_{0.2}/C_{0.8} son los más bajos, mientras que a 0.6 V, valor cercano al potencial a corriente máxima, ocurre la situación contraria.

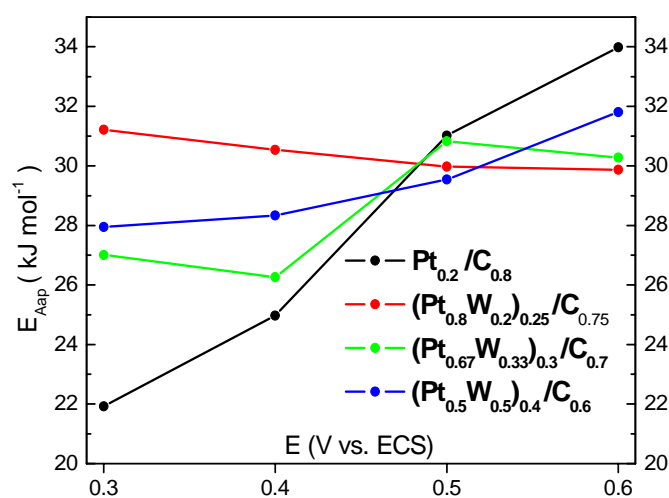


Figura 42. Variación de la energía de activación para la oxidación de metanol con los cuatro catalizadores.

En la mayoría de estudios experimentales acerca de la influencia de la temperatura en la oxidación de metanol en medio ácido, se reportan valores de E_{Aap} obtenidos a partir de la variación de la densidad de corriente en función de la temperatura, dichos experimentos son obtenidos mediante voltamperometría cíclica (tiempo de muestreo corto) o cronoamperometría (tiempo de muestreo prolongado)^[58]. Si el valor de E_{Aap} ha sido determinado a un valor específico de potencial, el valor de E_{Aap} puede ser relacionado con la etapa determinante de la rapidez de la reacción al valor de potencial en cuestión.

El hecho de que el valor de E_{Aap} a 0.3 V sea menor para la reacción catalizada por $Pt_{0.2}/C_{0.8}$ puede ser indicativo de que, en ausencia de tungsteno, el metanol se adsorba mediante interacción inicial de los átomos de hidrógeno y en consecuencia se forme CH_2OH como primer intermediario (ruta 1), mientras que el valor mayor de E_{Aap} obtenido al mismo potencial para la reacción con los catalizadores Pt-W/C sería indicativo de que la interacción inicial del metanol ocurre a través del fragmento $-OH$ y en consecuencia se forme el intermediario CH_3O (ruta 2). Mediante cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad, Greeley y Mavrikakis^[20, 21] han estudiado la termoquímica de la descomposición de metanol en platino monocristalino (Pt(111)). Los autores reportaron en dos de sus trabajos, que la diferencia entre los valores de energía de activación de la primera etapa de las rutas 1 y 2 es de $\sim 13.5 \text{ kJ mol}^{-1}$, así mismo ellos calcularon que el valor de E_{Aap} para la deshidrogenación del intermediario CH_3O para producir CH_2O es de $\sim 25 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Si se considera que el potencial a corriente máxima es el potencial al que todos los factores que determinan la cinética de la reacción intervienen para maximizar la rapidez de conversión de reactivos en productos, entonces el valor de E_{Aap} al potencial a corriente máxima constituye un parámetro valioso para comparar la efectividad de los catalizadores. En la figura 42 se observa que los valores de E_{Aap} a 0.6 V para la reacción con los catalizadores Pt-W/C es menor que el valor de E_{Aap} obtenido al emplear al catalizador $Pt_{0.2}/C_{0.8}$. De entre los catalizadores Pt-W/C el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ disminuye en mayor grado la energía de activación, lo cual es congruente con los experimentos de muestreo de corriente (Fig. 37) y cronoamperometría (Fig. 40), e indica

que es el mejor catalizador bajo condiciones que se ajustan más a las condiciones de operación de una celda de combustible.

En la tabla 10 son recopilados los datos más importantes obtenidos del análisis estructural y de los experimentos en configuración de media celda.

Tabla 10. Recopilación de datos estructurales y de electroactividad de los

Catalizador	#Tamaño de partícula de Pt (nm)	*Área electroactiva (m ² /g _{Pt})	&Potencial de inicio de oxidación de metanol (V)	*Potencial a corriente máxima (V)	**Frecuencia de intercambio $\nu = \frac{j}{6 \times F \times M_{Pt}}$ (s ⁻¹)	E _{Aap} a 0.6 V (kJ mol ⁻¹)
Pt _{0.2} /C _{0.8}	3.11	13.0	0.43	0.64	0.036	34.00 ± 2
(Pt _{0.8} W _{0.2}) _{0.25} /C _{0.75}	4.02	10.6	0.31	0.60	0.088	29.87 ± 1
(Pt _{0.67} W _{0.33}) _{0.3} /C _{0.7}	4.23	6.4	0.34	0.65	0.170	30.28 ± 2
(Pt _{0.5} W _{0.5}) _{0.4} /C _{0.6}	4.43	5.0	0.39	0.63	0.052	31.81 ± 2

Obtenido a partir de DRX.

& Obtenido mediante muestreo de corriente.

* Obtenido mediante VC a 25° C, dE/dT: 50 mV/S

** Obtenida mediante VC a 25° C, dE/dT: 50 mV/S. Se supuso que la reacción implica transferencia de 6 mol de electrones y que una mol de CH₃OH interactúa con una mol de sitios activos de Pt. $M_{Pt} = 2.16E^{-9} \text{ mol}_{Pt} \text{ cm}^{-2}$ [42, 43].

En la tabla 10 se reporta el parámetro cinético de frecuencia de intercambio (ν). Este parámetro se ha empleado para medir y comparar la actividad entre electrocatalizadores basados en Pt, para la oxidación de metanol. El valor mínimo de frecuencia de intercambio para que un electrocatalizador sea considerado como potencialmente aplicable, se ha estimado en $\nu \sim 0.1$ a 0.2 s^{-1} , para valores de potencial de 0.2-0.4 V vs. ENH y densidades de corriente de 100-250 mA/mg_{Cat} [17, 59].

Los datos mostrados en la tabla 9 indican claramente que el catalizador $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ muestra el mejor desempeño en experimentos potencioestáticos (cronoamperometría), lo que indica que es tolerante al envenenamiento y por lo tanto estable al transcurso del tiempo. Por otra parte, el catalizador $(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$ muestra el mejor desempeño en experimentos potenciodinámicos (voltamperometría), y por tanto provoca que la oxidación de metanol sea rápida en periodos cortos de tiempo. Estas observaciones se pudieron corroborar al emplear a ambos catalizadores durante los experimentos de descarga en la celda de combustible (Ver tabla 11).

4.3. Representación de posibles etapas de la oxidación de metanol catalizada por Pt-W/C

La disminución del valor de potencial de oxidación de metanol, observada para el catalizador $(\text{Pt}_{0.8}\text{W}_{0.2})_{0.25}/\text{C}_{0.75}$ a partir del experimento de muestreo de corriente (Fig. 37), así como también los altos valores de corriente de oxidación de metanol obtenidos para el catalizador $(\text{Pt}_{0.67}\text{W}_{0.33})_{0.3}/\text{C}_{0.7}$ en experimentos de voltamperometría (Figs. 32 y 39), son hechos que demuestran que la actividad de los catalizadores Pt-W/C es superior a la del catalizador Pt/C. La actividad de los catalizadores Pt-W/C se pueden explicar con base a una combinación sinérgica entre sus propiedades físicas (área activa, el tamaño y dispersión de las partículas) y el efecto promotor del WO_3 en varias de las etapas de la oxidación de metanol, representadas en forma de ciclo catalítico en la figura 43.

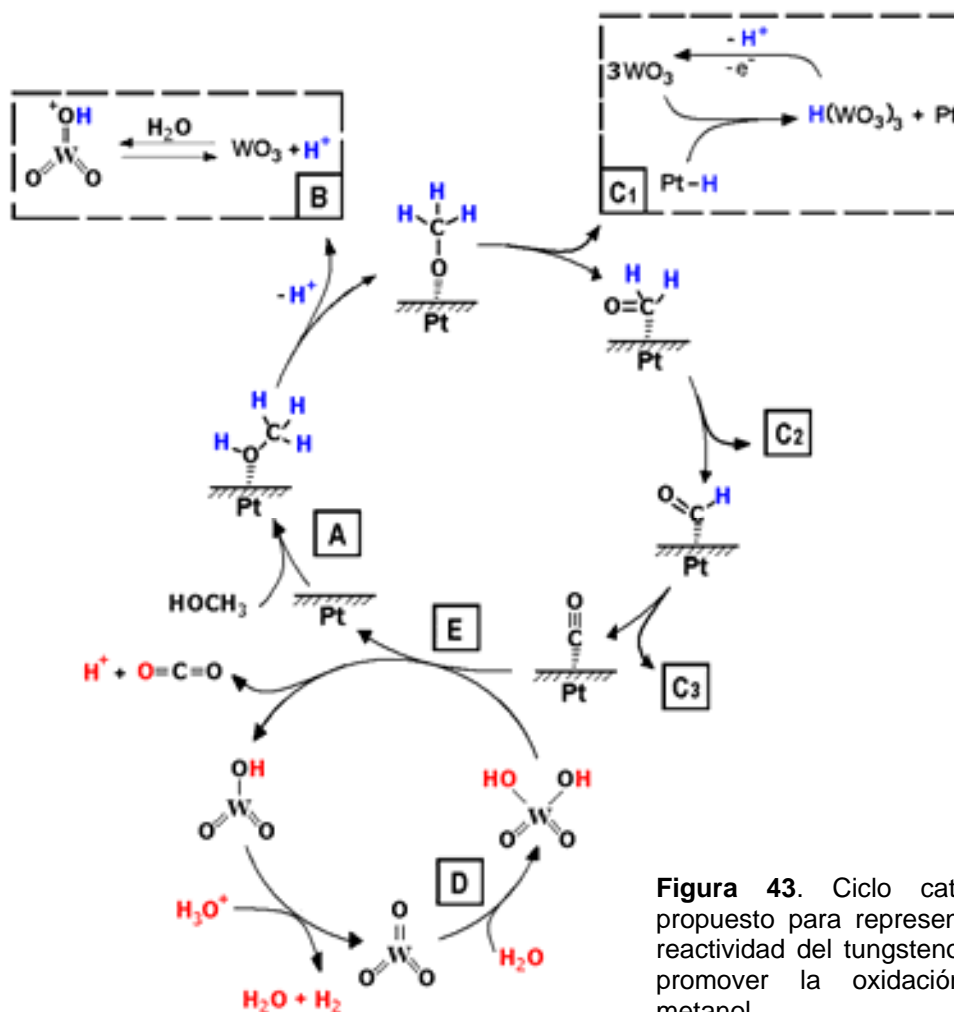


Figura 43. Ciclo catalítico propuesto para representar la reactividad del tungsteno para promover la oxidación de metanol.

El ciclo catalítico que se propone, considera que alguna fracción del metanol en solución puede adsorberse sobre platino por interacción inicial del fragmento $-OH$ (etapa A). El metanol presenta un equilibrio ácido base en medio acuoso y por influencia del WO_3 (etapa B) este equilibrio puede desplazarse hacia la formación de metóxido, el cual sufre deshidrogenación sobre platino. Conforme procede la deshidrogenación sobre platino, la proximidad entre WO_3 y Pt-H facilita la transferencia de hidrógeno, lo que resulta en la formación de un bronce de tungsteno ($H_{0.3}WO_3$) y en la renovación de la superficie del platino. La velocidad de deshidrogenación se incrementa al haber más platino libre para adsorber metanol (etapas C1, C2 y C3). Si la deshidrogenación del metanol es rápida y completa, entonces se obtendrá CO adsorbido como intermediario. La reacción entre éste intermediario y la especie H_2WO_4 , formada por disolución de WO_3 asistida por el agua a valores de potencial cercanos a 0.3 V vs. ENH (etapa D), promueve la oxidación de CO hasta CO_2 , en una etapa que determina la rapidez de la oxidación de metanol (etapa E).

Con base en la secuencia de reacciones descritas en el párrafo anterior, se observa que es posible que la actividad del catalizador Pt-W/C en una celda de combustible disminuya debido a la disolución del WO_3 . Sin embargo la resina de Nafion™ desempeña dos funciones: actúa como intercambiador de protones y como estabilizador mecánico de la película de catalizador. Además, en la celda de combustible los protones producidos por la deshidrogenación de metanol migran constantemente hacia el cátodo para producir agua, por lo que su acumulación no debe ser significativa durante la operación de la celda de combustible.

Si bien no ha sido posible verificar experimentalmente esta propuesta de mecanismo de reacción, es plausible que pueda describir las etapas de reacción con base en la identificación lograda de las especies que componen a los catalizadores sintetizados, y en la reactividad reportada por diferentes autores para dichas especies^[7,8,26-32,52,55].

4.4. Evaluación de los catalizadores Pt-W/C en una celda de combustible

En la figura 44 son presentadas las curvas de descarga de la celda operando con los ensambles preparados y el ensamble comercial. El valor máximo de corriente de descarga está limitado por el valor máximo de la resistencia aplicable con el reóstato empleado ($R_{\max} \sim 4.5 \text{ k}\Omega$). Los datos experimentales fueron ajustados con la ecuación empírica propuesta por Srinivasan y colaboradores^[36].

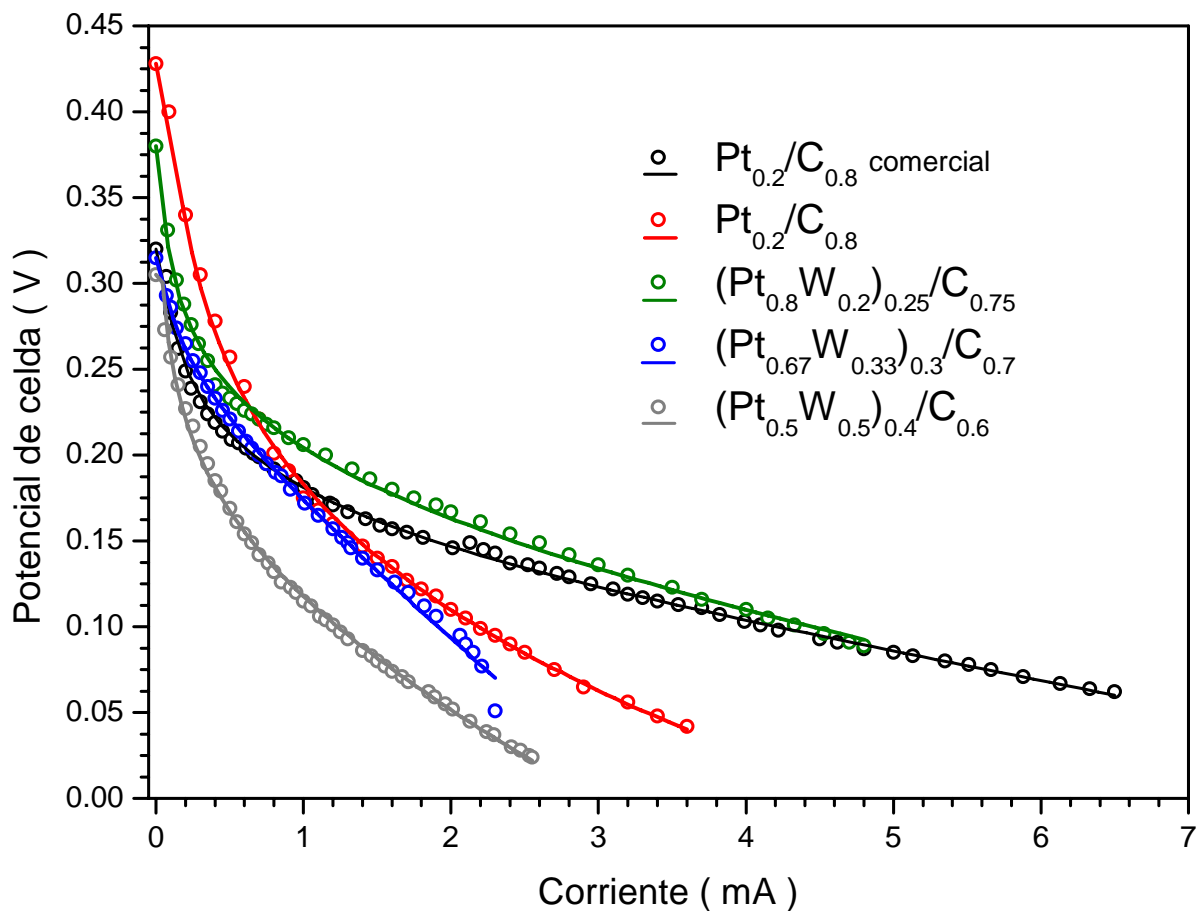


Figura 44. Curvas de descarga de la celda de combustible obtenidas al emplear los ensambles preparados y el ensamble comercial.

En la figura 44 se observa que todas las curvas de descarga presentan las regiones de activación y Óhmica, sin embargo; en ninguna de las curvas se alcanza la región de transporte, excepto para la obtenida con el catalizador $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$.

En la figura 45 son presentadas las curvas de potencia de la celda operando con los distintos ensambles preparados y el ensamble comercial.

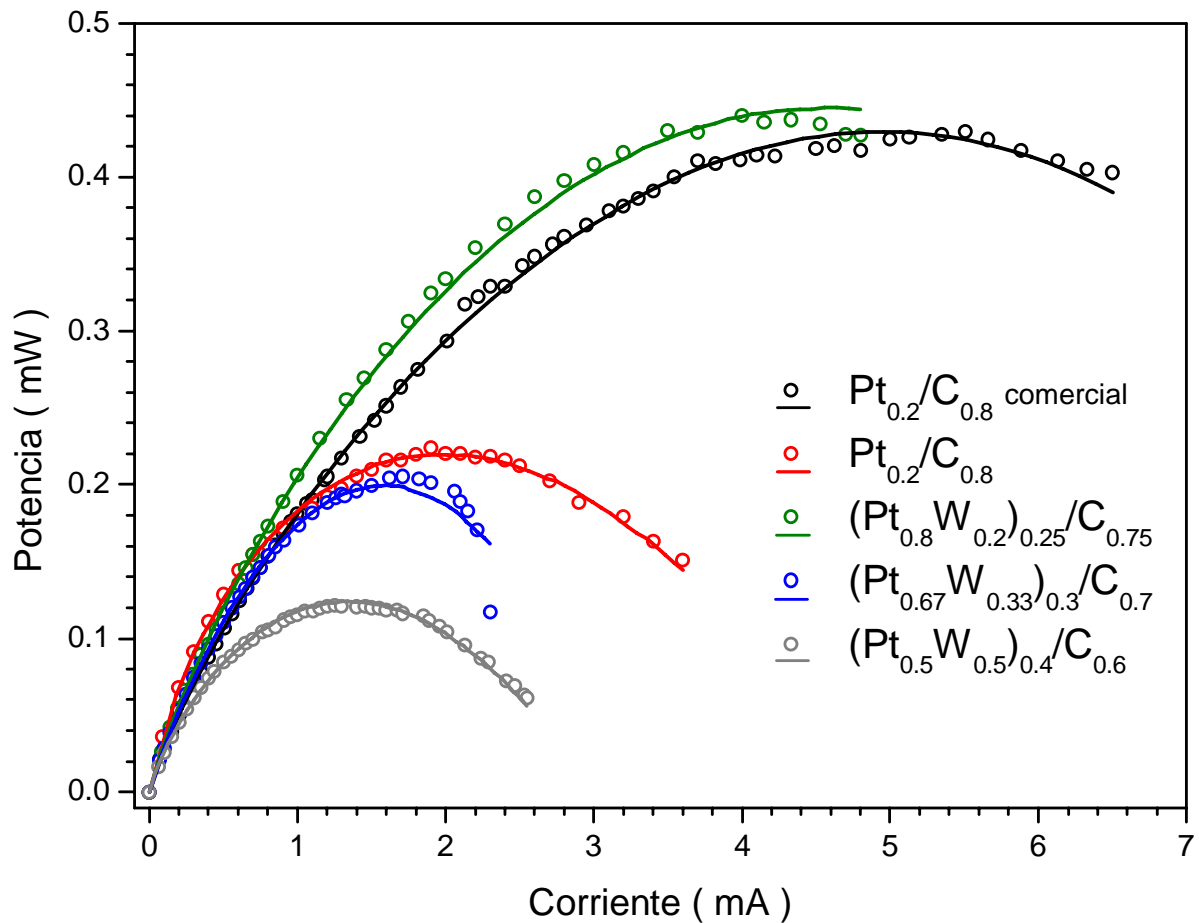


Figura 45. Curvas de potencia de la celda de combustible obtenidas al emplear los ensambles preparados y el ensamble comercial.

En la tabla 11 se presentan los datos extraídos de los experimentos de descarga y potencia de la celda.

Tabla 11. Datos obtenidos de las curvas de descarga y potencia de la celda.

Catalizador	E_o (V)	* ΔE de activación (V)	Resistencia (Ω)	Potencia máxima (mW)	Potencial a máxima potencia (V)	Corriente a máxima potencia (mA)
Pt _{0.2} /C _{0.8} comercial	0.32	0.20	18	0.430	0.085	5.07
Pt _{0.2} /C _{0.8}	0.43	0.33	41	0.220	0.103	2.14
(Pt _{0.8} W _{0.2}) _{0.25} /C _{0.75}	0.38	0.22	23	0.446	0.098	4.56
(Pt _{0.67} W _{0.33}) _{0.3} /C _{0.7}	0.32	0.14	80	0.200	0.122	1.64
(Pt _{0.5} W _{0.5}) _{0.4} /C _{0.6}	0.31	0.16	60	0.124	0.095	1.30

$$*\Delta E = E_o - E_{IR}$$

dónde E_o representa al potencial a circuito abierto y E_{IR} representa al potencial al que la zona óhmica comienza a distinguirse.

En las figuras 44 y 45, y en la tabla 11 es posible observar que, según los valores de E_o , resistencia y potencia máxima, el desempeño general del ensamble con catalizador (Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75} es comparable con el del catalizador comercial y superior al de los demás ensambles preparados con los catalizadores Pt-W/C.

Al comparar al ensamble preparado con el catalizador Pt_{0.2}/C_{0.8} contra el ensamble con catalizador (Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}, en base a sus valores de ΔE de activación, potencia máxima y resistencia, es evidente que la presencia de tungsteno afecta de manera positiva al desempeño general del catalizador (Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}.

Los datos presentados en la tabla 11 indican que el desempeño de los catalizadores en los ensambles fabricados con 0, 30 y 50% de tungsteno es inferior al desempeño del catalizador del ensamble comercial, pues el valor de resistencia de éste último es menor, mientras que su valor de potencia máxima es más alto. Sin embargo, cabe aclarar que el contenido de platino del catalizador del ensamble comercial (0.2 g/cm²) es del doble del contenido nominal de los catalizadores preparados, situación que provoca que la actividad y el desempeño del catalizador del ensamble comercial sean mayores. Por otro lado, considerando la carga de platino y los datos de E_o ,

resistencia y potencia máxima presentados en la tabla 11, se puede asegurar que el desempeño del ensamble fabricado con el catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ es superior al del ensamble comercial en el intervalo de corriente analizado.

Por otra parte, el valor de resistencia de todos los ensambles fabricados es mayor al valor de resistencia del ensamble comercial, lo que indica que las condiciones de impregnación del catalizador, prensado y activación de los ensambles deben ser optimizadas con el fin de lograr mejor contacto entre el catalizador, la membrana y el difusor, de manera que la caída Óhmica de potencial sea menor.



CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES

Conclusiones

Fueron sintetizados catalizadores Pt-W/C mediante la reducción de Pt(IV) y la oxidación de W^0 en presencia de carbón, en medio heterogéneo. Las especies activas para la oxidación de metanol sobre los catalizadores Pt-W/C, identificadas mediante las técnicas de DRX y TEM, fueron Pt^0 y WO_3 principalmente. Los componentes activos (Pt^0 y WO_3) de los catalizadores Pt-W/C presentan dimensiones de escala nanométrica y alta cristalinidad, sin embargo, comparado contra el catalizador Pt/C, su tamaño de partícula es mayor y su área electroactiva es menor.

El estudio mediante técnicas potenciodinámicas de corriente directa, permitió identificar que el tungsteno contenido en los catalizadores Pt-W/C es electroactivo en el intervalo de potencial en el que la oxidación de metanol en medio ácido es cuantitativa. La electroactividad del tungsteno se manifiesta por la formación de las especies H_xWO_3 , HWO_3^+ y H_2WO_4 , cuya reactividad frente a los intermediarios de la oxidación de metanol es responsable del efecto promotor del tungsteno.

Los resultados obtenidos a partir de pruebas potenciodinámicas y potencioestáticas coinciden en el hecho de que la oxidación de metanol es favorecida en el sentido termodinámico al emplear tungsteno en la formulación de los catalizadores Pt-W/C, pues los valores de potencial de inicio de oxidación y potencial a corriente máxima se desplazan hacia valores menores que los observados durante las mismas pruebas con el catalizador Pt/C, no sólo en el medio de reacción, sino también en presencia de CO.

Con base en la reactividad conocida para el WO_3 en medio acuoso ácido, se propuso un ciclo catalítico con la intención de describir algunas de las etapas del mecanismo de oxidación de metanol operante al emplear el catalizador Pt-W/C. El ciclo catalítico propuesto considera que la adsorción de metanol ocurre por interacción inicial del fragmento $-OH$ y que la proximidad entre el Pt y el WO_3 favorece las reacciones de deshidrogenación, de manera que la oxidación de CO constituye el paso lento del mecanismo de oxidación de metanol.

El mejor desempeño del catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$ en la celda de combustible, comparador contra el desempeño del resto de los catalizadores, concuerda con los resultados obtenidos en experimentos potencioestáticos en configuración de media celda, e indica que el efecto promotor del tungsteno frente a la oxidación de metanol se maximiza al emplear 20% (p/p) de tungsteno en la formulación del catalizador Pt-W/C.

Estudios a futuro

- Verificar la propuesta de mecanismo de reacción mediante identificación de intermediarios y especies de tungsteno, empleando estándares y técnicas espectroscópicas *in-situ*, como son: espectrometría de masas, espectroscopía de infrarrojo y espectroscopía Raman.
- Comparar la actividad de los catalizadores Pt-W/C para la oxidación de hidrógeno en una celda de combustible.
- Agregar Ru a la composición del catalizador Pt-W/C y evaluar la influencia de las dos fases promotoras (W y Ru) sobre la actividad del catalizador en la reacción de oxidación de metanol en una celda de combustible.



REFERENCIAS

- [1] L. C. Ordóñez López, “Desarrollo de catalizadores PtMo/C para la electro-oxidación de metanol”, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2005 (tesis de doctorado).
- [2] O. E. Herrera Hernández, “Síntesis y caracterización de electrocatalizadores anódicos Pt-W/C para la oxidación de metanol”, Universidad Nacional Autónoma de México, México 2004 (tesis de licenciatura).
- [3] SENER, “Prospectiva del sector eléctrico 2007-2016”, (www.sener.gob.mx).
- [4] A. J. Dickinson, L.P.L. Carrette, J.A. Collins, K.A. Friedrich, U. Stimming, “Preparation of a PtRu/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications”, *Electrochimica Acta*, 47 (22) (2002) 3733-3739.
- [5] P. Waszczuk, G. Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R. I. Masel, “UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis”, *Electrochimica Acta*, 47(22-23) (2002) 3637-3652.
- [6] L. C. Ordóñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez, “Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation”, *Catalysis Today*, 107-108 (2005) 46-52.
- [7] J. Zeng, J. Yang Lee, “Ruthenium-free, carbon supported cobalt and tungsten containing binary & ternary Pt catalysts for the anodes of direct methanol fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(17) (2007) 4389-4396.
- [8] C. Moreno-Castilla, A. F. Pérez-Cadenas, F. J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, J. L. G. Fierro, “Influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons”, *Carbon*, 41 (2003) 1157-1167.
- [9] M. Watanabe, S. Motoo, “Part II. Enhancement of the oxidation of methanol, on platinum ruthenium ad-atoms”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 601 (1975) 267-273.
- [10] X. Mingting, M. J. L. Gines, A. M. Hilmen, B. L. Stephens, E. Iglesia, “Isobutanol and Methanol Synthesis on Copper Catalysts Supported on Modified Magnesium Oxide”, *Journal of Catalysis*, 171 (1997) 130-147.
- [11] J. Li, G. Prentice, “Electrochemical Synthesis of Methanol from CO₂ in High-Pressure Electrolyte”, *J. Electrochem. Soc.*, 144(12) (1997) 4284-4288.
- [12] J. Xin, Y. Zhang, S. Zhang, C. Xia, S. Li, “Methanol production from CO₂ by resting cells of the methanotrophic bacterium Methylosinus trichosporium IMV 3011”, *Journal of Basic Microbiology*, 47 (2007) 426-435.
- [13] M. Specht, A. Bandi, F. Baumgart, C. N. Murray, J. Gretz, “Synthesis of methanol from biomass/CO₂ resources”, *Greenhouse Gas Control Technologies, Pergamon* 723 (1999).

- [14] S. J. Lee ; A. Chang-Chien, S.W. Cha, R. O'Hayre, Y.I. Park, Y. Saito, F.B. Prinz, "Design and fabrication of a microfuel cell array with 'flip-flop' interconnection", *Journal of Power Sources*, 112(2) (2002) 410-418.
- [15] WORLD HEALTH ORGANIZATION, "Methanol health and safety guide", GENEVA 1997
- [16] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY EPA 400-F-92-010, "Methanol Fuels and Fire Safety", OFFICE OF MOBILE SOURCES.
- [17] J. Lipkowski, P. N. Ross, "Electrocatalysis", *Wiley-VCH*, USA, 1998.
- [18] V. S. Bagotsky, Y. B. Vassiliev, O. A. Khazova, "Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals" *J. Electroanal. Chem.*, 81 (1977) 229.
- [19] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, R. I. Masel, "A comparison of electrochemical and gas-phase decomposition of methanol on platinum surfaces", *J. Phys. Chem.*, 96(21) (1992) 8509.
- [20] J. Greeley, M. Mavrikakis, "A First-Principles Study of Methanol Decomposition on Pt(111)", *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2001) 7193-7201.
- [21] J. Greeley, M. Mavrikakis, "Competitive Paths for Methanol Decomposition on Pt(111)", *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 3910-3919.
- [22] Q. Fan, C. Pu, E. S. Smotkin, "In Situ Fourier Transform Infrared-Diffuse Reflection Spectroscopy of Direct Methanol Fuel Cell Anodes and Cathodes", *J. Electrochem. Soc.*, 143(10) (1996) 3053-3057.
- [23] T. Housmans, A. Wonders, M. Koper, "Structure Sensitivity of Methanol Electrooxidation Pathways on Platinum: An On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Study", *J. Phys. Chem.*, 110 (2006) 10021-10031.
- [24] G. A. Planes, G. Gracia, E. Pastor, "High performance mesoporous Pt electrode for methanol electrooxidation. A DEMS study", *Electrochem Comm.*, 9 (2007) 839-822.
- [25] P.A. Christensen, A. Hamnett, "Techniques and mechanism in electrochemistry", *Blackie Academic & Profesional*, UK, 1994.
- [26] N.P. Lebedeva, G. J. M. Janssen, "CO oxidation and CO₂ reduction on carbon supported PtW", *ECN Hydrogen and Clean Fossil Fuels*, 2006.
- [27] R. Ganesan, J. S. Lee, "An electrocatalyst based on tungsten trioxide microspheres and platinum", *Journal of Power Sources*, 157 (2006) 217-221.
- [28] T. Maiyalagan, B. Viswanathan, "Catalytic activity of platinum/tungsten oxide-nanorod electrodes towards electro-oxidation of methanol", *Journal of Power Sources*, 175 (2008) 789-793.

- [29] Minoru Umedaa, Hiroyuki Ojima, Mohamed Mohamed, Isamu Uchida, "Methanol electrooxidation at Pt-Ru-W sputter deposited on Au substrate", *Journal of Power Sources*, 13 (2004) 10-15.
- [30] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure, "Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material?", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 1958-1967.
- [31] M. Anik, "Effect of concentration gradient on the anodic behaviour of tungsten", *Corrosion Science* 48 (2006) 4158-4173.
- [32] M. Anik, T. Cansizoglu, "Dissolution kinetics of WO₃ in acidic solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 603-608.
- [33] Ye Qiang, "Spontaneous Hydrogen Evolution in Direct Methanol Fuel Cells", The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, 2005 (Tesis de doctorado).
- [34] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Handbook", *CRC Press LLC.*, USA, 2002.
- [35] V.S. Bagotsky, "Fundamentals of electrochemistry", 2a Ed., *Wiley Interscience*, Cap. 19, USA, 2006.
- [36] J. Kim, S. M. Lee, S. Srinivasan, "Modeling of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance with an Empirical Equation", *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2670-267.
- [37] A. L. Ocampo Flores, "Desarrollo y caracterización de catalizadores sintetizados a partir de compuestos carbonílicos y su estudio en la electrooxidación de metanol para aplicaciones de celdas de combustible", Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2006 (tesis de doctorado).
- [38] J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, "Synthesis and structural characterization of platinum carbonyl cluster dianions. [Pt₃(CO)₃(μ₂-CO)₃]_n²⁻ (n=2,3,4,5). A new series of inorganic oligomers", *Journal of the American Chemical Society*, 96(8) (1974) 2614-2618.
- [39] 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", *Journal of the American Chemical Society*, 98(23) (1976) 7225-7231.
- [40] P. Scherrer, "Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen", *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl.*, 1918, vol. 2, pp. 98-100. (Determinación del tamaño y estructura interna de partículas coloidales mediante rayos X)
- [41] S. Trasatti, A. Petrii, "Real Surface Area Measurements in Electrochemistry", *Pure & Appl. Chem.*, 63(5) (1991) 711-734.

- [42] W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, A. P. Leite C., F. Galembeck, E.R. Gonzalez, "Catalysts for DMFC: relation between morphology and electrochemical performance", *Electrochimica Acta*, 483 (2003) 3869-3878.
- [43] Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, "Effects of the surface area of carbon support on the characteristics highly-dispersed Pt-/Ru particles as catalysts for methanol oxidation", *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 3861-3868.
- [44] N. N. Greenwood, "Chemistry of elements", *Pergamon Press Ltd*, 1a edición, Cap. 23. Chromium, Molybdenum, and Tungsten, USA, 1984.
- [45] E. Lassner, W.D. Schubert, "Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds", *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, Cap. 3 y 4, USA, 1999.
- [46] P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt, "Ferroelectric Tungsten Trioxide", *J. Solid State Chem.*, 131 (1997) 9-17.
- [47] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter, "The High-Temperature Phases of WO₃", *Journal of Solid State Chemistry*, 144 (1999) 209-215.
- [48] C. V. Ramana, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, C. M. Julien, U. Becker, "Electron microscopy investigation of structural transformations in tungsten oxide (WO₃) thin films", *Phys. Stat. Sol.*, 202(10) (2005) 108-110.
- [49] N. Kumagaia, N. Kumagai, Y. Umetzu, K. Tanno, J. P. Pereira-Ramos, "Synthesis of hexagonal form of tungsten trioxide and electrochemical lithium insertion into the trioxide", *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1443-1449.
- [50] H. Okamoto, G. Kawamura, A. Ishikawa, T. Kudo, "Characterization of Oxygen in WC Catalysts and its Role in Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation", *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 134(7) (1987) 1645-1649.
- [51] G. Kawamura, H. Okamoto, A. Ishikawa, T. Kudo, "Tungsten Molybdenum Carbide for Electrocatalytic Oxidation of Methanol", *J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 134(7) (1987) 1653-1658.
- [52] R. Ganesan, J. S. Lee, "Tungsten Carbide Microspheres as a Noble-Metal-Economic Electrocatalyst for Methanol Oxidation", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 6557-6560.
- [53] David B. Williams & Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy, Basics I", Tomo 1, *Plenum Press*, Cap. 2, USA, 1996.
- [54] P. Monk, "Fundamentals of electroanalytical chemistry", *John Wiley & Sons*, Cap. 6, UK, 2001.

- [55] F. Maillard, E. R. Savinova, U. Stimming, "CO monolayer oxidation on Pt nanoparticles: Further insights into the particle size effects", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 599(2) (2007) 221-232.
- [56] A. J. Bard, "Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements", *Marcel Dekker*, Vol. V, USA, 1973-1980.
- [57] S. H. Maron, C. F. Prutton, "Fundamentos de fisicoquímica", *Limusa*, Cap. 20, México, 1978.
- [58] J. L. Cohen, D. J. Volpe, H. D. Abruña "Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 49-77.
- [59] A. Wieckowski, "Interfacial electrochemistry, theory, experiments and applications", *Marcel Decker Inc.*, USA, 1999.



ANEXOS

A.1. Técnicas electroanalíticas de corriente directa

Cronoamperometría.

El experimento de cronoamperometría consiste en la medición de la variación de la corriente, provocada por la imposición de un potencial constante entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, en función del tiempo. Durante el experimento, tanto el electrodo como la solución permanecen inmóviles, de manera que la única forma de transporte de masa desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo consiste en difusión. Debido a lo anterior, la relación entre corriente y tiempo refleja el cambio de concentración en la vecindad de la superficie del electrodo.

La ecuación que describe el comportamiento de la gráfica $i = f(t)$ (Fig. 46) es la ecuación de Cottrell:

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

Donde

n: número de electrones transferidos

F: constante de Faraday ($C \cdot mol^{-1}$)

A: área del electrodo (cm^2)

C: concentración de la especie electroactiva ($mol \cdot cm^{-3}$)

D: coeficiente de difusión ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

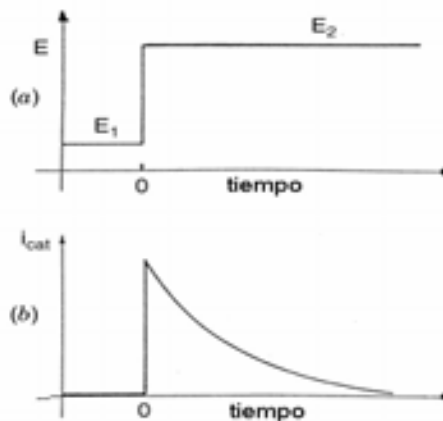


Figura 46. a) programa de perturbación de corriente a potencial constante. b) respuesta $i=f(t)$.

Voltamperometría

Durante un experimento de voltamperometría lineal en una celda de tres electrodos el potencial del electrodo de trabajo es variado a una rapidez constante dE/dt , desde un potencial inicial E_1 , hasta un valor E_2 , y la señal de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, generada por la variación del potencial, es registrada. El programa de perturbación de un experimento de voltamperometría cíclica se diferencia de aquel de voltamperometría lineal en que al alcanzarse el valor E_2 el barrido de potencial es invertido y se efectúa hacia el valor de potencial inicial u otro.

Para el análisis de reacciones redox la voltamperometría cíclica proporciona información valiosa acerca de la termodinámica de los procesos que ocurren en la interfase polarizada. De manera fácil y rápida, permite la identificación de reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga, así como la identificación de procesos de adsorción y el estudio de la influencia de las variaciones del medio de reacción, o la composición del electrodo sobre la respuesta $i=f(E)$. En la figura 47 son presentados el programa de perturbación de un experimento de voltamperometría cíclica y la gráfica $i=f(E)$ obtenida para un par redox O/R reversible.

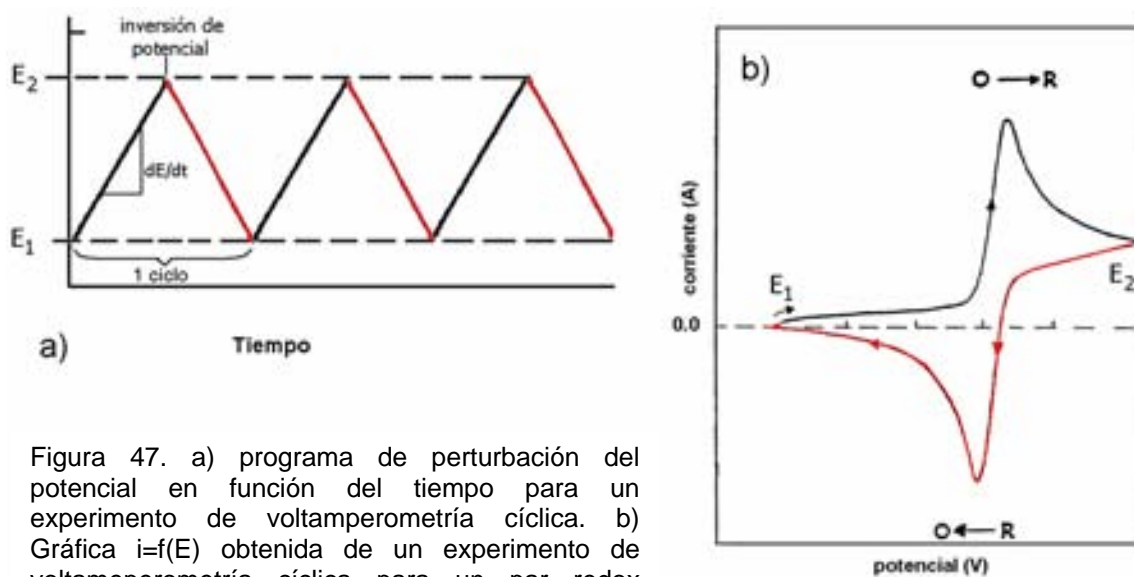


Figura 47. a) programa de perturbación del potencial en función del tiempo para un experimento de voltamperometría cíclica. b) Gráfica $i=f(E)$ obtenida de un experimento de voltamperometría cíclica para un par redox reversible.

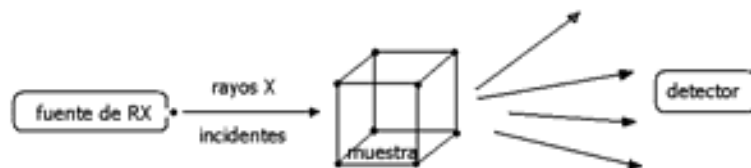
A.2. Técnicas para análisis de la estructura

Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva para el análisis de sustancias cristalinas. Comúnmente la técnica es empleada para la identificación de fases, el análisis cuantitativo (p. Ej. tamaño de partícula, proporción de fases o grado de aleación entre metales) y la determinación de defectos de la estructura cristalina. El patrón obtenido de un experimento de DRX de polvos consta de distribuciones de intensidad I en función del ángulo de reflexión 2θ , tales distribuciones están definidas por la posición y distancia entre planos de átomos en el cristal (ley de Bragg $\lambda=2d*\sin\theta$), entre otros parámetros.

En términos generales el experimento de DRX de polvos requiere una fuente monocromática de rayos X, la muestra a estudiar y un detector para coleccionar los rayos X difractados por la muestra (Fig. 48).

Figura 48. Elementos del experimento de difracción de rayos X.



La muestra cristalina en polvo finamente dividido contiene cristales distribuidos al azar con sus planos de átomos distribuidos en diferentes orientaciones posibles, cuando los rayos X de una fuente monocromática impactan la muestra, al menos una porción de los cristales y planos de átomos están orientados con el haz de rayos X en un ángulo que satisface la ley de Bragg y en consecuencia ocurre el fenómeno de difracción.

La identificación de fases, composición y estructura es llevada a cabo mediante la comparación del patrón de DRX de la muestra problema contra los datos de distancia interplanar e intensidad (comúnmente calculados) de materiales cristalinos compilados con bases de datos (p.Ej. The Powder Diffraction File).

Si la muestra estudiada mediante DRX contiene cristales cuyo tamaño no sea mayor a 1000Å, es posible estimar su diámetro promedio mediante la ecuación de Scherrer^[40]:

$$D = \frac{K \times \lambda}{B \times \cos \theta} \quad (32)$$

Donde:

D: Diámetro promedio de la partícula (Å)

K: Constante numérica ($\ln(2/\pi)^{0.5} \sim 0.9$)

λ : longitud de onda de los rayos X incidentes (Å)

*B: ancho de la señal (rad), medido al valor de intensidad máxima, $\frac{I_{\max}}{2}$.

θ : ángulo de difracción (°)

*Se debe considerar el aporte del instrumento al ensanchamiento de la señal. Para ello se adiciona un estándar a la muestra, p. Ej. KCl.

Los datos obtenidos a partir del patrón de difracción del catalizador Pt_{0.2}/C_{0.8} (Fig. 10) son:

$$\theta_{(220)} = 23.13^\circ$$

$$B = 0.00485 \text{ rad}$$

Al sustituir en la ec. 32 se obtiene: $D = \frac{0.9 \times 1.5418}{0.00485 \times 0.9196} = 311.12 \text{ \AA} \approx 3.11 \text{ nm}$

Microscopía electrónica de transmisión

El experimento de microscopía electrónica de transmisión es comúnmente llevado a cabo para el estudio de la forma, el arreglo, distribución de tamaño y dispersión de las partículas presentes en un material. La presencia de defectos de la estructura, la composición elemental y la determinación de fases cristalinas a escala nanométrica, son otras aplicaciones de la técnica de TEM.

En el microscopio electrónico de transmisión un haz de electrones es producido por calentamiento de un filamento de tungsteno ubicado en la parte superior de una columna al alto vacío, y es acelerado (empleando valores de potencial de 100 a 300 kV) hacia la parte inferior de la columna. El haz de electrones es condensado por medio de serpentines electromagnéticos y dirigido hacia la muestra colocada sobre un soporte.

Conforme los electrones del haz penetran a la muestra, una fracción de estos es absorbida o transmitida, mientras que otra es dispersada a causa de los diferentes arreglos cristalinos de la muestra. Luego de que el haz de electrones interactúa con la muestra, este es enfocado con el serpentín del objetivo, es amplificado y proyectado sobre una pantalla fluorescente.

La imágenes pueden ser formadas ya sea reuniendo electrones transmitidos o dispersados, la elección requiere de la manipulación de la apertura en el plano focal del objetivo. Si un haz de electrones directos es seleccionado, entonces la imagen obtenida es denominada imagen en campo brillante, mientras que si son seleccionados los electrones dispersados, la imagen producida es de campo oscuro.

A.3. Cálculos estequiométricos para la preparación de los catalizadores Pt-W/C y el compuesto $W_{0.2}/C_{0.8}$

Cantidad de H_2PtCl_6 necesaria para 0.2 g de platino en los catalizadores :

$$0.2 \text{ g Pt} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.09 \text{ g Pt}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} \times \frac{408.816 \text{ g } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol } H_2PtCl_6} = 0.42 \text{ g } H_2PtCl_6$$

Cantidades necesarias de tungsteno:

Catalizador $(Pt_{0.8}W_{0.2})_{0.25}/C_{0.75}$

$$0.05 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.096 \text{ g } W(CO)_6$$

Catalizador $(Pt_{0.67}W_{0.33})_{0.3}/C_{0.7}$

$$0.1 \text{ g W} \times \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol } W(CO)_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g } W(CO)_6}{1 \text{ mol } W(CO)_6} = 0.191 \text{ g } W(CO)_6$$

Catalizador (Pt_{0.5}W_{0.5})_{0.4}/C_{0.6}

$$0.2 \text{ g W} \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol W(CO)}_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g W(CO)}_6}{1 \text{ mol W(CO)}_6} = 0.382 \text{ g W(CO)}_6$$

Compuesto W_{0.2}/C_{0.8}

$$0.2 \text{ g W} \frac{1 \text{ mol W}}{183.85 \text{ g W}} \times \frac{1 \text{ mol W(CO)}_6}{1 \text{ mol W}} \times \frac{351.85 \text{ g W(CO)}_6}{1 \text{ mol W(CO)}_6} = 0.382 \text{ g W(CO)}_6$$

A.4. Referencias adicionales de consulta

(Todas las siguientes referencias están disponibles en internet)

Tesis:

- M. Nölke, "Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystem der Leistungsklasse kleiner 5kW", Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Deutschland, 2006. ("Desarrollo de un sistema de celdas de combustible de 5kW de potencia").
- G. Bender, "Characterizing Spatial Conditions Within A Hydrogen and Direct Methanol Polymer Electrolyte Fuel Cell Using The Segmented Electrode Approach" Technische Universität München, Deutschland, 2006.
- M. Williams, "Characterization of platinum-group metal nanophase electrocatalysts employed in the direct metanol fuel cell and solid-polymer electrolyte electrolyser", University of the Western Cape, South Africa, 2005.
- N. Martz, "Strukturelle und electrochemische Charakterisierung von Pt/X-Katalysatoren für Membran-Brennstoffzellen", Technischen Universität Darmstadt, Deutschland, 2004. ("Caracterización estructural y electroquímica de catalizadores Pt-X para celdas de combustible de membrana").
- T. Schultz, "Experimental and Model-based Análisis of the Steady-state and Dynamic Operating Behaviour of the Direct Metanol Fuel Cell (DMFC)" Otto-von-Guericke-Universität Magdenburg, Deutschland, 2004.
- M. D. Ruge, "Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW", Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Die Schweiz, 2003. ("Desarrollo de un sistema refrigerado de celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico de 6,5 kW de potencia").

- W. Sung, "A Metanol and Hydrogen Peroxide Fuel Cell Using non-Noble Catalysts in Alkaline Solution", Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, USA, 2003.
- K. Geissler, "Wasserstoffgewinnung aus Metanol für PEM-Brennstoffzellen", École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Die Schweiz, 2002. ("Obtención de hidrógeno a partir de metanol para celdas de combustible tipo PEM").
- C. Roth, "Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung rußgeträgerter Pt-Ru und Pt-Ru-W Katalysatoren für die Anwendung in Membran-Brennstoffzellen", Technische Universität Darmstadt, Deutschland, 2002. ("Caracterización estructural y electroquímica de catalizadores soportados Pt-Ru y Pt-Ru-W" para aplicación en celdas de combustible de membrana).
- M. Götz, "Katalysatorentwicklung für die anodische Oxidation von Methanol und CO-haltigem Wasserstoff in Membranbrennstoffzellen", Technischen Universität Darmstadt, Deutschland, 2000. ("Desarrollo de catalizadores para la oxidación anódica de metanol e hidrógeno/CO en celdas de combustible de membrana").

Artículos:

- J. Ramírez-Salgado, J. Marín-Cruz, A. Estrada-Martínez, "The future of fuel cell in Mexico in the third millennium", *Journal of Power Sources*, 117 (2003) 102-109.
- J. J. Baschuk, Xianguo Li, "Carbon monoxide Poisoning of proton exchange membrane fuel cells", *Int. J. Energy Res.*, 25 (2001) 695-713.
- H. K. Kim, "Passive direct metanol fuel cells fed with methanol vapor", *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1232-1235.
- C. Lamy, E. M. Belgsir, J-M Léger, "Electrocatalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell (DAFC)", *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 799-809.
- G.J. La O, H.J. In, E. Crunlin, G. Barbastathis, Y.S. Horn, "Recent advances in microdevices for electrochemical energy conversion and storage", *Int. J. Energy Res.* 31 (2007)548–575.
- G.-Q. Lu, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, "Catalytic Methanol Decomposition Pathways on a Platinum Electrode", *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 5566-5572.
- T. Vidakovic, M. Christov, K. Sundmache, "Rate expression for electrochemical oxidation of metanol on a direct methanol fuel cell anode", *J. Electroanal. Chem.*, 580 (2005) 105-121.
- A. Aramata, M. Masuda, T. Kodera, "Determination of Possible Reaction Mechanisms of Metanol Electro-oxidation in Aqueous Acidic Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, 136(11) (1989) 3288-3296.