



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES DE RUTENIO ASISTIDA POR
MICROONDAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA

MIGUEL TLAHUILCOL BERNAL LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

JULIO DE 2013



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: AURORA DE LOS ÁNGELES RAMOS MEJÍA

VOCAL: JUAN CARLOS HERNÁNDEZ CHACÓN

SECRETARIO: EDGAR JESÚS BORJA ARCO

1er. SUPLENTE: GLORIA GARCÍA RAMÍREZ

2do SUPLENTE: JUAN MANUEL MARTÍNEZ NÚÑEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LAB. 103, EDIFICIO F. FACULTAD DE QUÍMICA, CD. UNIVERSITARIA, COL. COPILCO, DEL. COYOACÁN, MÉXICO, D.F. C.P. 04510

ASESOR DEL TEMA:

DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO

SUSTENTANTE (S):

MIGUEL TLAHUILCOL BERNAL LÓPEZ

RESUMEN

En esta tesis se presenta la síntesis de materiales de rutenio con propiedades electrocatalíticas, para la reducción de oxígeno en presencia de metanol; así como su caracterización estructural.

Mediante un proceso asistido por microondas se sintetizaron dos materiales de rutenio a diferentes temperaturas (180 °C y 210 °C), partiendo de dodecacarbonil trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%, Aldrich) como precursor; utilizando agua desionizada ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$) como medio de reacción. En ambas síntesis se obtuvo un único producto, insoluble en agua. A 180 °C se obtuvo un polvo negro suspendido en el medio de reacción; mientras que a 210 °C se obtuvo un polvo gris que precipitó por completo.

La actividad catalítica de los materiales hacia la reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de metanol (ROM), fue evaluada con las técnicas de voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (VBL) con electrodo de disco rotatorio. La VC mostró que ninguno de los dos materiales sintetizados tiene actividad catalítica para la ROM. Los experimentos de VBL confirmaron que ambos materiales de rutenio llevan a cabo la RRO, en presencia y ausencia de metanol.

La caracterización estructural se realizó mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR) y de dispersión de energía (EDS), y microscopía electrónica de barrido (SEM). En IR se observa que los materiales sintetizados fueron descarbonilados, mientras que con EDS se confirma que el principal componente de estos materiales es rutenio. Los estudios con SEM revelan que la morfología de los materiales es principalmente porosa. Los resultados obtenidos indican que los materiales sintetizados son candidatos para ser utilizados como cátodos en una celda tipo PEM que utilice metanol como combustible.

ÍNDICE

PÁGINA

1. INTRODUCCIÓN	7
2. ANTECEDENTES	9
2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	9
2.2 DEFINICIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	13
2.3 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	14
2.3.1 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE ELECTROLITO	14
2.3.2 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE ION TRANSFERIDO	16
2.3.3 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE REACTIVOS USADOS	16
2.3.4 CLASIFICACIÓN POR LA FORMA DE TRANSFORMAR EL COMBUSTIBLE	17
2.3.5 CLASIFICACIÓN POR LA TEMPERATURA DE TRABAJO	17
2.3.6 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL (DMFC)	19
2.4 COMPONENTES DE UNA CELDA TIPO PEM	21
2.5 EFICIENCIA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE	23
2.6 PÉRDIDAS IRREVERSIBLES DE VOLTAJE	27
2.7 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS ANÓDICAS Y CATÓDICAS	30
2.7.1 PROCESOS EN EL ÁNODO	30
2.7.2 PROCESOS EN EL CÁTODO	31
2.7.3 MECANISMO DE ELECTROOXIDACIÓN DEL METANOL EN CELDAS DE COMBUSTIBLE PEM.	32
2.8 APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	33
2.8.1 GENERACIÓN ESTACIONARIA DE ENERGÍA	33
2.8.2 TRANSPORTE	34
2.8.3 DISPOSITIVOS PORTÁTILES	35
2.9 CATALIZADORES	36
2.9.1 Ánodo	37
2.9.2 Cátodo	38
2.10 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE CATALIZADORES	39
2.10.1 MÉTODOS CONVENCIONALES DE SÍNTESIS	39
2.10.2 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS	40
2.10.2.1 HISTORIA	40
2.10.2.2 CALENTAMIENTO DIELECTRICO POR MICROONDAS	42
2.10.2.3 VENTAJAS DEL CALENTAMIENTO CON MICROONDAS	44
2.10.2.4 AGUA COMO DISOLVENTE	45
3. JUSTIFICACIÓN	46
4. OBJETIVOS	47
4.1 OBJETIVOS GENERALES	47
4.2 OBJETIVOS PARTICULARES	47
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
5.1 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES	48

5.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	49
5.2.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO	49
5.2.2 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA	49
5.2.3 LIMPIEZA Y ACTIVACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO	50
5.2.4 ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE METANOL Y REDUCCIÓN DE OXÍGENO	51
5.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA	52
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
6.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	53
6.1.1 ACTIVACIÓN	53
6.1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN	57
6.1.3 GRÁFICOS DE KOUTECKY-LEVICH	60
6.1.4 GRÁFICOS DE TAFEL	61
6.1.5 PARÁMETROS CINÉTICOS	64
6.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	66
6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	66
6.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)	67
7. CONCLUSIONES GENERALES	69
8. ANEXO I	70
I.I TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS: VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL	70
I.II ECUACIÓN DE KOUTECKY-LEVICH	72
I.III ECUACIÓN DE TAFEL	75
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUCCIÓN

Muchos eventos han marcado el desarrollo de la humanidad, pero uno de los más determinantes fue el control sobre la energía. El dominio sobre el fuego permitió enfrentar los peligros de la noche y del clima, y cocinar amplió la variedad de alimentos comestibles. Con el control del fuego la humanidad pudo desarrollar procesos para trabajar materiales, algunos tan importantes que dieron nombre a las eras de los metales.

La energía mecánica también fue explotada con la fuerza de animales de tiro, con vehículos (carros, barcos) y con las primeras máquinas (como fueron molinos o grúas). Con estas tecnologías la humanidad se expandió por el mundo, construyó grandes ciudades y explotó los recursos naturales de la forma más eficiente hasta ese momento.

La revolución industrial, mezcla de energía térmica y mecánica, trajo consigo la automatización de procesos con la incansable fuerza de trabajo de las nuevas máquinas alimentadas con combustibles fósiles. En este periodo se logró dominar la electricidad. Al igual que el control del fuego, el dominio sobre la electricidad fue decisivo para la humanidad. A diferencia de cuando se dominó al fuego, en un periodo por completo primitivo, ahora la humanidad ya disponía de conocimiento para explotar en poco tiempo esta nueva energía.

El desarrollo que vino con la electricidad fue grande e inesperado. Los artefactos basados en electricidad unas décadas atrás habrían sido considerados artilugios mágicos, productos de la fantasía. En poco tiempo el mundo fue unido en una red de comunicación, primero con el telégrafo, luego el teléfono y la radio. A la par se diseñaban máquinas capaces de volar; navíos cada vez más grandes; y carros cada vez más funcionales. Con los nuevos medios de transporte y comunicación se acortaron las distancias y se pudo decir que el mundo estaba por fin unido.

El desarrollo de la tecnología avanzó a grandes pasos. En pocos años se descubrían cosas que habían permanecido miles de años desconocidas. Con cada paso, el siguiente fue más rápido. Este crecimiento desmedido ha llevado a la humanidad a tener una demanda de recursos de magnitudes devastadoras. Por la irresponsabilidad del individuo y la avaricia de los sistemas económicos la humanidad está consumiendo los recursos del mundo a gran velocidad. Si no hiciéramos algo por cambiar la forma de producción y de vida, la humanidad podría agotar recursos vitales.

El posible colapso del mundo moderno exige a quienes sean capaces, en este caso a nosotros los científicos, buscar alternativas de extracción, síntesis, producción, diseño y consumo, u optimizar los procesos con que ya contamos, para así volver nuestras actividades menos dañinas para con el mundo. Estamos comprometidos a lograr que la forma de vida humana conviva saludablemente con la naturaleza del mundo en el que vivimos.

2. ANTECEDENTES

2.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible fueron construidas durante la revolución industrial del siglo XIX [1], junto con el motor de combustión interna, el motor eléctrico, el dínamo y la turbina de gas. Su principio de funcionamiento fue la conversión directa de la energía química de combustibles fósiles en electricidad, mediante la combustión silenciosa y fría de los combustibles, producida por su oxidación electroquímica con oxígeno para obtener agua y dióxido de carbono.

En 1839, época en la que aún no había un entendimiento general de la electricidad, cuando el significado físico de voltaje, corriente y potencia no era claro, cuando la fuerza eléctrica se medía de forma sensitiva, por la distancia de un arco eléctrico, o por la cantidad de gas liberada en la electrólisis, el químico alemán Christian Friedrich Schönbein (1799-1968), profesor de la Universidad de Basel, descubrió el principio de la celda de combustible durante su estudio de la electrólisis de ácido sulfúrico diluido. Schönbein presentó su trabajo en la reunión de 1839 de la British Association for the Advancement of Sciences, en la que obtuvo 40 libras esterlinas, para sufragar los gastos de los experimentos que relacionaron fenómenos químicos y eléctricos. Su trabajo se publicó en la edición de enero de 1839 del "*Philosophical Magazine*". En otro artículo publicado en la misma revista, en febrero de ese año, Sir William R. Grove (1811-1896), un abogado y profesor de física galés, y gran amigo de Schönbein, describió una celda electrolítica, compuesta por dos alambres de platino colocados dentro de tubos cerrados que contenían hidrógeno y oxígeno, inmersos en ácido sulfúrico, que era capaz de producir electricidad por poco tiempo, Figura 1. Entre 1842 y 1845, Grove presentó su "batería de gas", que era una batería secundaria de hidrógeno-oxígeno, que producía

electricidad al consumir los gases producidos previamente por electrólisis de vapor de agua.

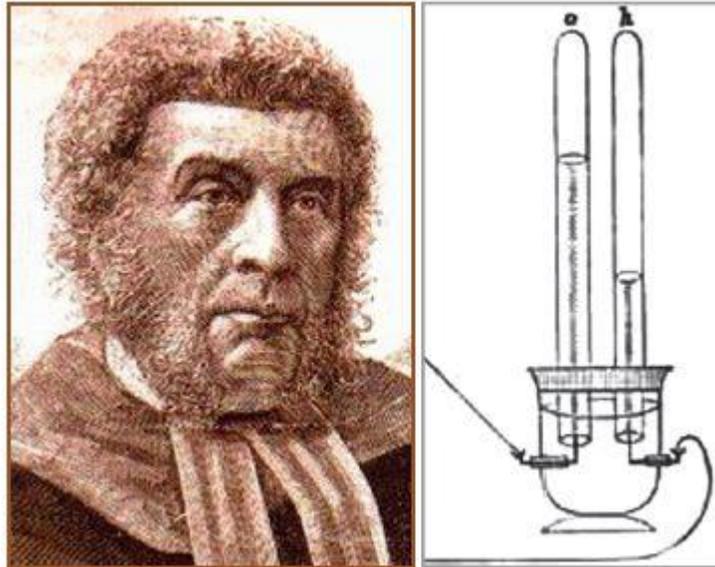


Figura 1. Grove y su primer prototipo de celda de hidrógeno-oxígeno (1839) [1].

Grove inventó dos celdas de especial importancia. Su primera celda consistió en zinc disuelto en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y platino en ácido nítrico concentrado (HNO_3), separados por un recipiente poroso. Esta primera celda fue un prototipo para la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés). Grove dedicó mucho tiempo a buscar un electrolito que produjera una corriente más constante, y a construir celdas que funcionaran con otros combustibles, como hidrógeno y cloro, alcanfor, aceites vegetales o alcoholes. También observó el potencial en la producción de energía a nivel comercial si el hidrógeno sustituyera al carbón y la madera como fuente de energía. Su segunda celda fue la predecesora de las modernas celdas de combustible. Basó sus experimentos en el hecho de que al suministrar una corriente eléctrica a través del agua esta se divide en oxígeno e hidrógeno. Así Grove trató de hacer la reacción inversa, combinar oxígeno e hidrógeno para producir electricidad y agua.

Antes de que el petróleo fuera el combustible predominante, la principal fuente de energía fue el carbón. Sin embargo, hasta la fecha no se ha logrado construir una celda de combustible que funcione, con eficacia, utilizando carbón como fuente directa de combustible. Por otra parte, en el siglo XIX, utilizar carbón de forma directa fue el ideal de científicos e inventores, como la familia Becquerel, que experimentó con electrodos de carbón, nitrato de sodio fundido como electrolito y contra electrodos de platino o hierro. En 1889 Ludwig Mond y Charles Langer descubrieron durante sus experimentos con celdas de hidrógeno-oxígeno que el monóxido de carbono envenenaba los electrodos de platino.

En 1896, el ingeniero William W. Jaques triunfó al producir electricidad a partir de electrodos de carbón en hidróxido de sodio fundido, colocados en la parte superior de hornos de carbón, mientras se inyectaba aire al electrolito. Jaques afirmó que la eficiencia de su celda era del 82%, pero no consideró el calor generado ni la energía para bombear el aire; la eficiencia real fue del 8%. Tanto Grove como Schönbein originalmente denominaron "batería de gas" a la celda de combustible. El término "celda de combustible" se cree que fue acuñado por Mond y Langer, mientras que otras fuentes atribuyen dicha expresión a Jaques.

En 1893, Friedrich Wilhelm Ostwald determinó experimentalmente la conexión entre varios componentes de la celda: electrodos, electrolito, los agentes oxidante y reductor, aniones y cationes. Grove ya había supuesto que el funcionamiento de la celda ocurría en el área de contacto entre el electrodo, el electrolito y los gases, pero fue el trabajo pionero de Ostwald, relacionado con las reacciones físicas y químicas de la celda, que confirmó esta conjetura. Su investigación en la química de las celdas de combustible se volvió la base de futuras investigaciones. En 1900, Walther Nernst fue el primero en utilizar zirconio como electrolito sólido, de gran importancia hoy día en celdas de óxidos sólidos. En 1932 el ingeniero Francis T. Bacon sustituyó el electrolito de ácido sulfúrico por

un electrolito alcalino (KOH) que lleva a cabo su función como el ácido sin ser tan corrosivo, y los electrodos de platino por unos de níquel, más baratos. Sin embargo, no fue hasta 1959 que Bacon fue capaz de demostrar un uso práctico con un sistema de 5 kW capaz de impulsar una máquina de soldar. En Octubre de 1959, Harry Karl Ihrig, un ingeniero de la Allis-Chalmers Manufacturing Company, presentó un tractor de 750 V/15 kW como el primer vehículo impulsado por celdas de combustible. El verdadero interés en celdas de combustible, como un generador práctico, no vino sino hasta comienzos de los años 60 cuando la NASA (National Aeronautics and Space Administration) decidió que el uso de reactores nucleares era un riesgo demasiado elevado y las baterías o paneles solares eran demasiado grandes, por lo que se usaron celdas de combustible en vehículos espaciales. El diseño de Bacon fue elegido por la NASA para las fuentes de alimentación en la misión Apollo y para los STS Shuttle Orbiters.

La primera celda de combustible en utilizar membranas poliméricas fue desarrollada en General Electric por el químico Willard Thomas Grubb. En la patente americana 2913511 de 1955, Grubb describe una celda que emplea combustibles gaseosos, con dos electrodos separados por una membrana hidratada, intercambiadora de iones, hecha de resina, que funciona como electrolito. En 1958, Leonard Niedrach ideó una forma de depositar platino en la membrana intercambiadora de iones. De 1962 a 1966 se utilizó la celda de combustible de Grubb-Niedrach para equipar el proyecto espacial Gemini de la NASA. Las primeras membranas fueron de poliestireno sulfonado, que se secaban con rapidez. A pesar de que la celda de Grubb-Niedrach, incluyendo el combustible y su contenedor, pesaba un sexto del peso de una batería convencional de la misma capacidad energética, su densidad de potencia era baja y la desecación y poca estabilidad de la membrana eran limitaciones críticas, por lo que la celda de membrana intercambiadora de iones fue reemplazada por la

celda alcalina de Bacon en las misiones Apollo. En 1968, Du Pont introdujo al mercado una membrana compuesta por un polímero de vinilo fluorosulfonado, registrado como Nafion. Hasta hoy día, el Nafion es el material más utilizado como electrolito (en celdas de membrana intercambiadoras de protones) debido a su capacidad de resistir el ambiente químico de la celda. United Technologies Corporation y su subsidiaria International Fuel Cells Corp. continuaron la investigación de General Electric, mejorando los catalizadores de platino soportados en carbón, la humidificación de los gases, el aumento de la presión de oxígeno y el aumento de la temperatura de operación, acelerando el desarrollo tecnológico de las celdas de membrana intercambiadora de protones. En 1989 Perry Energy Systems en colaboración con Ballard, mostraron un submarino impulsado por una celda de combustible PEM. En 1993, Ballard y Energy Partners mostraron autobuses y automóviles impulsados por celdas de combustible.

Desde entonces no se ha dejado de innovar en cuestiones de investigación e industria. El desarrollo de las nuevas celdas se ha caracterizado por la supresión de las limitaciones por difusión en el electrodo, para obtener una mayor área de acción; la disminución del costo de los catalizadores; y el aumento del tiempo de operación. Además, se ha aumentado el número de combustibles que las celdas pueden utilizar, incluyendo carbón, combustibles derivados de petróleo y materia orgánica proveniente de agua residual [1-4].

2.2 DEFINICIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte, directamente, la energía química de un combustible en electricidad (corriente directa). A diferencia de una batería (que es un dispositivo de almacenamiento de energía, con una cantidad determinada de energía

útil, y en la que se almacenan juntos una cantidad limitada de oxidante y combustible), una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía, en el que los reactivos se suministran constantemente y son almacenados fuera de él, y una vez utilizados son expulsados. Mientras se suministren reactivos y los componentes estén en buenas condiciones, la celda de combustible funcionará por tiempo ilimitado; en cambio la batería tiene un tiempo de vida definido por la cantidad de reactivos. Almacenar los reactivos por separado fuera de la celda evita fugas de energía, comunes en las baterías.

Por otra parte, los motores de combustión interna son capaces de transformar la energía química de reactivos en electricidad, pero se hace a través de numerosas etapas y diferentes formas intermediarias de energía, por lo que se obtiene una eficiencia total menor que la de las celdas de combustible [2].

2.3 CLASIFICACIÓN DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible se pueden clasificar de acuerdo a diferentes criterios, como el tipo de electrolito que usan, el tipo de ion que transportan, el tipo de combustible que necesitan, o las condiciones a las que operan. De acuerdo con la clasificación de J. Larminie [5], los tipos de celda de combustible son:

2.3.1 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE ELECTROLITO

-Celdas de combustible alcalinas (AFC, por sus siglas en inglés): utilizan hidróxido de potasio como electrolito, el cual debe ser concentrado (85%) para operar a alta temperatura (250°C), y menos concentrado (35-50%) para una menor temperatura de operación (<120°C). El electrolito es retenido en una matriz, y se pueden emplear diferentes tipos de electrocatalizadores (Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles). Tiene

por ventaja su alta eficiencia, entre 60-70%, y su rápido inicio de operación. Esta celda es intolerante al CO_2 presente, ya sea en el combustible o el oxidante, por lo que requiere de más tiempo para reaccionar. Usar un electrolito corrosivo reduce su tiempo de vida.

-Celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC, por sus siglas en inglés): utilizan una delgada membrana de un polímero conductor de protones como electrolito. El catalizador es platino soportado en carbón nanoparticulado, se utilizan aleaciones de platino, como Pt-Ru, para evitar la contaminación con óxidos de carbono presentes en el combustible. La temperatura de operación se encuentra entre 60-80 °C, lo que hace a esta celda competitiva para usos comerciales y de transporte. Otra ventaja es su alta densidad de potencia. Su desventaja es el uso de catalizadores costosos.

-Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, por sus siglas en inglés): utilizan como electrolito ácido fosfórico concentrado (100%). Usualmente se emplea carburo de silicio, SiC, como matriz para retener el ácido. El electrocatalizador utilizado en el ánodo y cátodo es platino, el costo de los catalizadores es una desventaja. La temperatura típica de operación se encuentra entre 150-220 °C, lo que vuelve a esta celda un dispositivo cogenerador de calor. Es tolerante a las impurezas del combustible.

-Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC): la composición del electrolito es una mezcla de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), que son retenidos en una matriz cerámica de LiAlO_2 . La temperatura de trabajo se encuentra entre 600-700 °C en la que los carbonatos forman una sal fundida muy conductora. A tal temperatura no se requieren catalizadores de metales nobles, ni la reformación previa del combustible, debido a que ocurre dentro de la celda. Otra ventaja es su eficiencia, que se encuentra entre 50-60%.

-Celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC, por sus siglas en inglés): utilizan como electrolito un óxido metálico nanoporoso, sólido, usualmente YSZ (itrio estabilizado con zirconio). Operan entre 800-1000 °C donde ocurre la conducción iónica de iones de oxígeno. Sus ventajas son su alta eficiencia, 50-60%, y al igual que las celdas de carbonatos fundidos, no necesita de la reformación previa del combustible; y el calor generado se puede reciclar por cogeneración. Las desventajas de esta celda son su lento inicio de operación, su alto costo y su intolerancia a azufre, y a demás de que no es adecuada para grandes fluctuaciones en la demanda de energía.

2.3.2 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE ION TRANSFERIDO

-Celdas de combustible de transferencia de cationes: estas celdas transfieren iones positivos, como PEMFC o PAFC, donde el ion transferido a través del electrolito es H^+ , también pueden llamarse celdas de combustible ácidas.

-Celdas de combustible de transferencia de aniones: son aquellas que transfieren iones con carga negativa a través del electrolito, como el ion hidroxilo OH^- en celdas alcalinas, el ion carbonato CO_3^{2-} en celdas de carbonato fundido, o el ion O^{2-} en celdas de óxido sólido. Estas celdas también pueden llamarse celdas alcalinas.

2.3.3 CLASIFICACIÓN POR EL TIPO DE REACTIVOS USADOS

-Celdas de combustible de H_2-O_2 : implican el uso de hidrógeno y oxígeno puro como reactivo, por ejemplo PEMFC.

-Celdas de combustible de H_2 -Aire: se utiliza aire en lugar de oxígeno puro.

-Existen otros ejemplos, como: C_xH_y -aire en celdas de conversión indirecta, CH_3OH-O_2 en PEMFC, NH_3 -aire, N_2H_4 -aire, H_2-Cl_2 ; H_2-Br_2 .

2.3.4 CLASIFICACIÓN POR LA FORMA DE TRANSFORMAR DEL COMBUSTIBLE

-Conversión directa: el combustible es convertido en protones y electrones por la celda. Las celdas tipo PEM son sistemas de conversión directa; cuando utilizan combustible que no sea hidrógeno, se asocia el nombre del combustible al nombre de la celda. Al utilizar metanol, la celda recibe el nombre de celda de combustible de metanol directo (DMFC por sus siglas en inglés).

-Conversión indirecta: el combustible es convertido en hidrógeno, que será convertido en protones y electrones como en una celda de hidrógeno.

2.3.5 CLASIFICACIÓN POR LA TEMPERATURA DE TRABAJO

-Celdas de alta temperatura: MCFC (650 °C) y SOFC (1000 °C) están en esta categoría.

-Celdas de combustible de baja temperatura: AFC (60-80 °C), PEMFC y DMFC (80 °C), PAFC (200 °C) están en esta categoría.

En la Tabla 1 se resumen las principales características de operación de los seis grupos más importantes de celdas de combustible.

Tabla 1. Principales características de los tipos más importantes de celdas de combustible [4].

Parámetro	Tipos de celda					
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC
Electrolito	Membrana sólida polimérica	Disolución líquida de KOH	Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	Carbonatos de litio y potasio (LiAlO ₂)	Óxidos sólidos (Y ₂ O ₃ , ZrO ₂)	Membrana sólida polimérica
Temp. de operación [°C]	50-100	50-200	200	650	800-1000	60-200
Reacción anódica	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ +2(OH ⁻) → 2H ₂ O +2e ⁻	H ₂ → 2H ⁺ + 2e ⁻	H ₂ +CO ₃ ²⁻ → H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	H ₂ +O ²⁻ → H ₂ O + 2e ⁻	CH ₃ OH+H ₂ O→ CO ₂ +6H ⁺ + 6e ⁻
Reacción catódica	½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	½O ₂ +H ₂ O +2e ⁻ →2(OH ⁻)	½O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O	½O ₂ + CO ₂ + 2e ⁻ → CO ₃ ²⁻	½O ₂ + 2e ⁻ → O ²⁻	3O ₂ +12H ⁺ +12e ⁻ → 6H ₂ O
Portador de carga	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
Combustible	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	H ₂ puro	CH ₃ OH
Oxidante	O ₂ en aire	O ₂ en aire	O ₂ en aire	O ₂ en aire	O ₂ en aire	O ₂ en aire
Eficiencia [%]	40-50	≈50	40	>50	>50	40
Cogeneración de calor	No	No	Sí	Sí	Sí	No
Reformación del combustible	Sí	Sí	Sí	No	No	No
Potencial de celda [V]	1.1	1.0	1.1	0.7-1.0	0.8-1.0	0.2-0.4
Densidad de potencia [kW m ⁻³]	3.8-6.5	≈1	0.8-1.9	1.5-2.6	0.1-1.5	≈0.6
Costo de Instalación [\$US/kW]	<1500	≈1800	2100	≈2000-3000	3000	-
Capacidad	30W; 1, 2, 5, 7 y 250 kW	10-100 kW	100 y 20 kW; 1.3MW	155, 200 y 250 kW; 1 y 2 MW	1, 25, 5, 100, 250 kW; 1.7 kW	De 1W a 1 kW; de 100kW a 1MW
Aplicaciones	Uso residencial; comercial; en industria y transporte.	En transporte; en vehículos espaciales; como generador portátil.	En transporte; como generador portátil; cogeneración comercial.	Transportes navales y trenes; industria; plantas de servicio público.	Uso residencial; cogeneración comercial; plantas de servicio público	Alternativa a baterías de dispositivos electrónicos portátiles.
Ventajas	Alta densidad de potencia; rápido inicio de operación; electrolito sólido no corrosivo	Alta densidad de potencia; rápido inicio de operación.	Genera calor residual; electrolito estable.	Alta eficiencia; no necesita de catalizadores metálicos.	Electrolito sólido; alta eficiencia; genera calor residual.	Costo reducido debido a que no necesita combustible reformado.
Desventajas	Catalizadores costosos; sensible a impurezas del combustible	Catalizadores costosos; sensible a impurezas del combustible	Electrolito líquido corrosivo; sensible a impurezas.	Alto costo; lento inicio de operación; electrolito corrosivo;	Alto costo; electrolito líquido corrosivo; intolerante a azufre.	Baja eficiencia y densidad de potencia.

2.3.6 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE METANOL (DMFC)

Las celdas de combustible de metanol forman parte de las celdas tipo PEM. En estas celdas, el combustible se puede suministrar tanto de forma directa, así como por conversión indirecta. El gran interés que se tiene en este tipo de celdas motiva a que tengan su propia clasificación.

El uso de celdas de combustible es ventajoso cuando se requiere electricidad a una relación de energía por unidad de potencia grande con una alta eficiencia. En la Tabla 2 se presentan los valores de densidad energética de algunos combustibles (kW h obtenidos por cada litro de combustible). En el caso del hidrógeno, de acuerdo con la Tabla 2, debido a su baja densidad energética se requieren grandes volúmenes para su almacenamiento, incluso cuando el hidrógeno es líquido o presurizado. Los combustibles líquidos presentan una mayor densidad energética que el hidrógeno en sus diversas formas de almacenamiento. Los combustibles hidrocarbonados de cadena larga tienen una densidad energética alta. Sin embargo, a pequeñas diferencias de potencial, respecto al potencial teórico de la reacción, no se logra obtener una densidad de corriente significativa de la oxidación electroquímica de combustibles con enlaces carbono-carbono. Por consiguiente, el metanol es la opción más conveniente para una celda de combustible que consuma directamente un combustible líquido.

Si se comparan, desde un punto de vista energético, los cartuchos de combustible líquido contra el esfuerzo y volumen adicionales requeridos para almacenar gases comprimidos o líquidos criogénicos (incluyendo sus dispositivos de operación y seguridad), las celdas de combustible alimentadas por metanol resultan más atractivas; a pesar de las pérdidas de eficiencia debidas a la reformación de metanol, a la cinética lenta de la oxidación de metanol y al cruce del combustible a través del electrolito en una celda de metanol [6].

Tabla 2. Densidad energética por litro de combustibles almacenados (los valores presentados se basan en el valor mínimo de calentamiento) [6].

Combustible	Densidad energética del combustible (kW h L ⁻¹)
Hidrógeno presurizado a 200 bar	0.46
Hidrógeno presurizado a 350 bar	0.71
Hidrógeno presurizado a 700 bar	1.11
Hidrógeno líquido	2.35
Metanol	4.44
Etanol	5.87
Gasolina	≈8.80
Diesel	≈10.00

El metanol se puede convertir en hidrógeno mediante el proceso de reformación, que es el tratamiento térmico del combustible a temperaturas entre 250 °C y 300 °C, en el caso del metanol. Este proceso genera CO y CO₂ además de hidrógeno, en una cantidad mayor a la tolerada por el catalizador anódico, y necesita de un esfuerzo adicional para purificar el combustible. Además, el arranque y estabilización de los reformadores toma tiempo, en un intervalo de pocos minutos hasta media hora dependiendo del dispositivo elegido.

La conversión electroquímica directa de metanol a protones y electrones, se puede realizar a temperatura ambiente, incluso se ha reportado este proceso a temperaturas debajo del punto de congelación del agua. Se sabe que la electrooxidación directa de metanol genera óxidos de carbono, que producen elevados sobrepotenciales e incrementan la demanda de catalizador. Otra desventaja de estos dispositivos es que el metanol tiene la capacidad de ser transportado del ánodo hacia el cátodo

a través de la membrana de Nafion, compitiendo en el cátodo con la reducción del oxidante.

Con base en las consideraciones planteadas, es preferible el uso de celdas de combustible de conversión directa de metanol (DMFC) para dispositivos de bajo consumo de energía, debido a la configuración sencilla de su sistema. Mientras que para aplicaciones de alto consumo de energía la reformación de metanol parece ser más beneficiosa, considerando la eficiencia y el volumen requeridos.

Las celdas de combustible de conversión directa de metanol ya son una realidad comercial. No obstante hay preocupación respecto a la toxicidad del metanol. Dosis de metanol mayores a 0.1 gramo por kilogramo de masa corporal pueden causar daños severos a la salud por la formación de formaldehído y ácido fórmico en el metabolismo humano. Por esta razón, se han desarrollado cartuchos de metanol que impiden el fácil acceso al combustible. Recientemente, se ha aprobado que los pasajeros de aviones comerciales transporten estos cartuchos de metanol [6].

2.4 COMPONENTES DE UNA CELDA TIPO PEM

El corazón de una celda de combustible tipo PEM es el ensamble membrana electrodo, compuesto por una membrana polimérica intercambiadora de protones, cubierta en ambas caras por un electrodo poroso, que es el catalizador depositado sobre un material conductor de electricidad. Los electrodos son porosos porque los reactivos gaseosos suministrados deben llegar a la interface entre los electrodos y la membrana, que es la superficie catalítica, el lugar donde la reacción electroquímica ocurre.

Los componentes generales de una celda de combustible tipo PEM son (Figura 2), [7]:

- **Electrolito (membrana polimérica):** el electrolito en una celda de combustible debe exhibir una gran conductividad protónica, debe impedir adecuadamente la mezcla de combustible y oxidante, y debe ser química y mecánicamente estable en el ambiente de la celda de combustible. La conductividad protónica de la membrana depende de la estructura de la membrana y su contenido de agua. El principal polímero que se usa es el Nafion, un derivado fluorosulfónico de vinilo, que a pesar de ser costoso es el que presenta mejor resistencia al ambiente químico de la celda (Figura 2a).
- **Electrocatalizadores:** la función de estos materiales es llevar a cabo las reacciones electroquímicas; reducción del agente oxidante (O_2) y oxidación del combustible (H_2 , metanol). Los materiales más utilizados como catalizadores son metales de transición, principalmente platino, dispersos en derivados de carbono, como carbón negro (Vulcan), nanotubos de carbono, geles de carbón o fibras de carbón activado. El material más empleado como electrocatalizador es el platino, pero debido a su elevado costo y a su sensibilidad a los óxidos de carbono se le suele emplear junto con otros metales, principalmente en la aleación platino-rutenio (Figura 2b).
- **Capa de difusión de gas:** aunque no participa directamente en las reacciones electroquímicas tiene diversas funciones, como proporcionar un camino para que los reactivos lleguen de los canales de flujo a la capa catalítica, y para que el agua producida pueda salir de la capa catalítica a los canales de flujo. Conecta eléctricamente la capa catalítica con los platos colectores,

permitiendo a los electrones completar el circuito eléctrico. También conduce el calor generado a los platos colectores (Figura 2c).

- **Empaques:** sellan el interior de la celda para evitar fugas de reactivos (Figura 2d).
- **Platos colectores de corriente:** los platos colectores conectan las celdas en serie, separan los gases de las celdas adyacentes, proporcionan soporte estructural a la serie de celdas, conducen el calor a celdas de enfriamiento (Figura 2e).

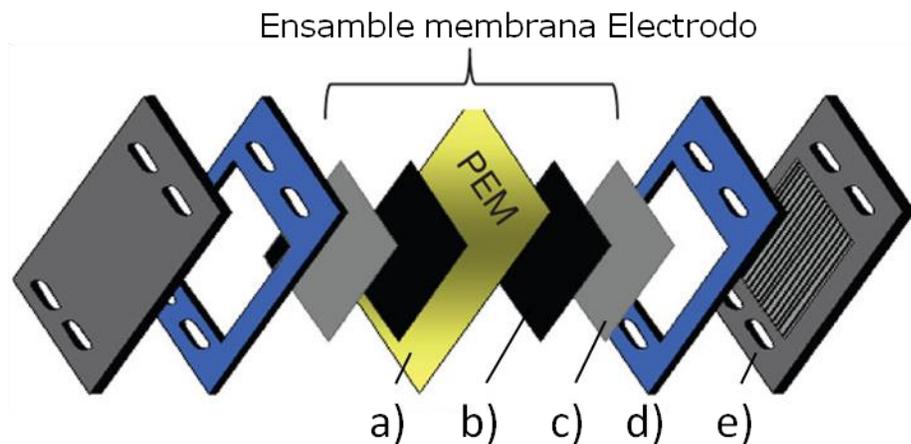


Figura 2. Componentes de una celda de combustible tipo PEM: a) electrolito, b) electrocatalizador, c) capa de difusión, d) empaques y e) platos colectores [8].

2.5 EFICIENCIA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

En una celda de combustible las reacciones electroquímicas ocurren en el ensamble membrana electrodo. El hidrógeno es oxidado en el ánodo, dando lugar a la generación de protones (H^+) y electrones (Reacción 2.5.1). El protón es transportado hacia el cátodo a través de la membrana de Nafion, mientras que los electrones son transportados a través de un circuito eléctrico externo. En el cátodo, los protones y electrones reaccionan con el oxígeno suministrado en dicho compartimiento, para

formar agua (Reacción 2.5.2) [1-2]. En la Figura 3 se esquematiza el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

- $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^\circ=0.00 \text{ V/ENH}$ (2.5.1)
- $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ=1.23 \text{ V/ENH}$ (2.5.2)
- $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ=1.23 \text{ V}$ (2.5.3)

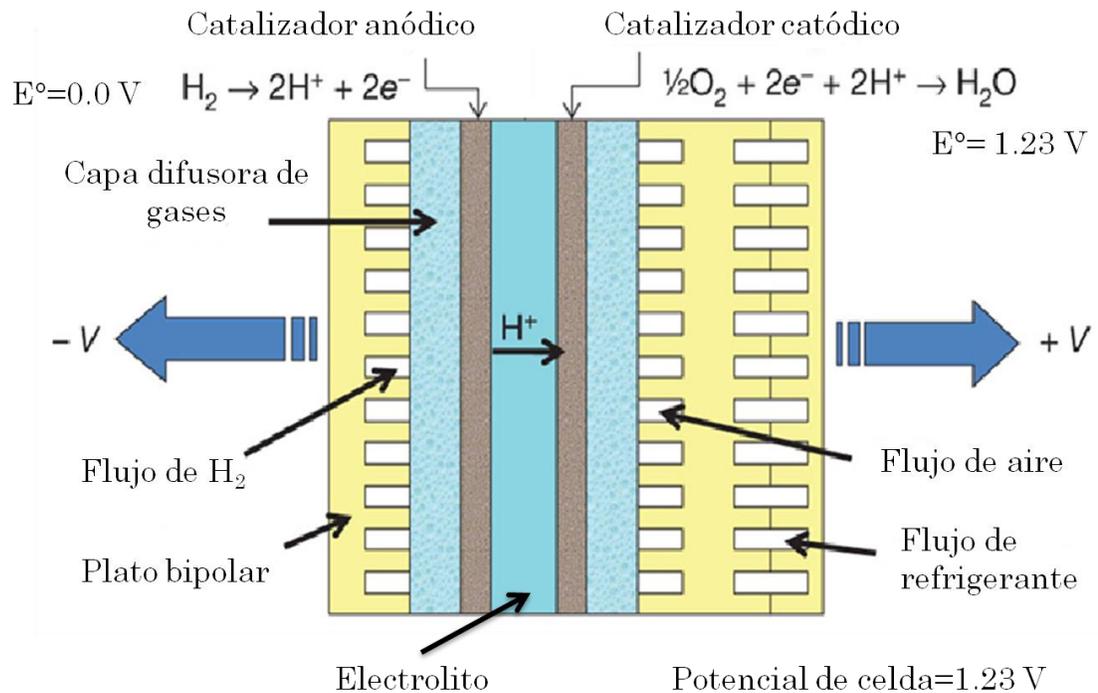


Figura 3. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM [8].

La reacción total de la celda, Reacción 2.5.3, es la misma que la reacción de combustión del hidrógeno. La combustión es un proceso exotérmico, lo que significa que se libera energía en el proceso:



El calor (entalpía) de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactivos, en el caso de la combustión total de 1 mol de hidrógeno la entalpía es -286 kJ mol^{-1} , a 25°C . El valor de entalpía de la combustión de hidrógeno también se llama

valor máximo de calentamiento. En presencia de aire, a 25 °C, el valor de calentamiento es mínimo y es 241 kJ mol⁻¹. A pesar de que en una celda de hidrógeno, no ocurre el proceso de combustión, el valor de calentamiento del hidrógeno es usado como una medida del ingreso de energía a la celda de combustible, este valor será la máxima cantidad de energía que puede ser obtenida del hidrógeno. En cada reacción química se produce algo de entropía, por lo que una porción del valor máximo de calentamiento no podrá ser convertido en trabajo (electricidad). Esta pérdida de energía es irreversible. La porción de la entalpía de reacción que puede ser convertida en electricidad a la energía libre de Gibbs de la reacción es $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El cálculo de la entropía se realiza de la misma forma que el de la entalpía. Con estas consideraciones $\Delta G = 237.34$ kJ mol⁻¹, es la energía que puede transformarse en electricidad, y 48.68 kJ mol⁻¹ es calor [9-10].

El trabajo eléctrico es el producto de la carga y el potencial:

$$W_{el} = q \times E \quad (2.5.5)$$

En donde:

W_{el} = trabajo eléctrico (J mol⁻¹).

q = carga (C mol⁻¹).

E = potencial (V).

La carga total transferida en una celda de combustible por mol de H₂ consumido es:

$$q = nNq_{el} \quad (2.5.6)$$

En donde:

n = número de electrones por molécula de H_2 , es decir, dos electrones por molécula

N_{av} = número de electrones por mol (número de Avogadro: 6.022×10^{23} electrones mol^{-1})

q_{el} = la carga de un electrón (1.602×10^{-19} C electrón $^{-1}$)

El producto del número de Avogadro y la carga de un electrón es la constante de Faraday, F , que equivale a 96, 485 C mol^{-1} . Por lo tanto, sustituyendo la Ecuación 2.5.6 en la 2.5.5, el trabajo eléctrico será:

$$W_{el} = nFE \quad (2.5.7)$$

La cantidad máxima de energía producida en una celda de combustible corresponde a la energía de Gibbs, ΔG , esta será equivalente al trabajo eléctrico:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.5.8)$$

Por lo que el potencial teórico de la celda de H_2/O_2 será:

$$E = -\Delta G/nF = 237.34 \text{ J } mol^{-1}/2 \times 96\,485 \text{ C } mol^{-1} \quad (2.5.9)$$

La eficiencia de cualquier dispositivo transformador de energía está definida por la relación entre la salida de energía útil y la energía entrante. En el caso de las celdas de combustible, la energía útil es electricidad, y la energía entrante es el valor máximo de calentamiento de hidrógeno. Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs se convierte en electricidad, la máxima eficiencia es:

$$\eta = \Delta G/\Delta H = 273.34 \text{ kJ } mol^{-1}/286.02 \text{ kJ } mol^{-1} \approx 83\% \quad (2.5.10)$$

Si se emplea el valor mínimo de calentamiento de hidrógeno la eficiencia sería:

$$\eta = \Delta G/\Delta H = 228.74 \text{ kJ } mol^{-1}/241.98 \text{ kJ } mol^{-1} \approx 94.5\% \quad (2.5.11)$$

2.6 PÉRDIDAS IRREVERSIBLES DE VOLTAJE

El potencial de celda es una medida de la fuerza que mueve los electrones desde el ánodo hasta el cátodo a través del circuito externo que conecta ambos lados de la celda de combustible. Mientras mayor sea el potencial de celda, mayor será la potencia que la celda podrá proveer. Los potenciales de los electrodos, también llamados potenciales de media celda, son la medida de las fuerzas relativas de las reacciones de media celda que ocurren en el ánodo y en el cátodo. Estas reacciones se combinan para generar el potencial de celda, que es equivalente al potencial del cátodo menos el potencial del ánodo. Para obtener la mayor potencia eléctrica y eficiencia de una celda de combustible, es necesario maximizar la diferencia entre el potencial del cátodo y el potencial del ánodo, bajo todas las corrientes y condiciones en las que la celda opera. En las celdas de combustible el potencial y su correspondiente eficiencia se obtienen en condiciones termodinámicas reversibles, implicando rigurosamente que no haya una reacción continua o producción de corriente eléctrica. Sin embargo, el potencial de celda y la eficiencia disminuyen sus valores reversibles correspondientes, debido a pérdidas irreversibles al aumentar la corriente. El verdadero potencial de celda es más pequeño que el potencial de celda reversible y disminuye conforme el consumo de corriente aumenta, debido a mecanismos de polarización. La polarización es la diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio. Son tres los mecanismos de polarización que afectan a las celdas de combustible [11-13]:

- Polarización por activación: es causada por la cinética de las reacciones electroquímicas y los procesos fisicoquímicos asociados con la adsorción de las moléculas reaccionantes o los átomos en la superficie del electrodo y está directamente relacionada con la

energía de activación del paso lento de la reacción, ya sea anódica o catódica. La reacción de reducción de oxígeno es la que más contribuye a la polarización por activación (Figura 4a), debido a que su cinética es más lenta que la de la oxidación de hidrógeno (Figura 4b).

- Polarización óhmica: la polarización óhmica se debe a la resistencia eléctrica en los componentes conductores de la celda, como los platos colectores de corriente y el material poroso de soporte; y a la resistencia al flujo de iones en el electrolito (Figura 4c).
- Polarización por concentración: la transferencia limitada de materia establece un gradiente de concentración a lo largo del transporte de masa. Mientras se consume corriente eléctrica, la concentración de los reactivos en los sitios de reacción será menor que la disponible en el bulto del reactivo (Figura 4d). La baja concentración de reactivo en los sitios de reacción, debida a las limitaciones de la transferencia de masa, lleva al sistema a la pérdida correspondiente de voltaje. Los procesos que contribuyen a esta pérdida son la transferencia convectiva de masa de la fase gaseosa en el canal de flujo a los poros del electrodo, la difusión lenta de los gases en los poros, la disolución de reactivos/productos dentro y fuera del electrolito, la difusión de reactivos y productos a través del electrolito.
- Cruce de combustible y corriente interna: a pesar de que el electrolito de una celda se escoge por su conducción iónica, es capaz de conducir pequeñas cantidades de electrones. Más importante aún, un poco de combustible difundirá del ánodo hacia el cátodo a través del electrolito, en donde el electrocatalizador catódico

reaccionará tanto con el combustible como con el agente oxidante, dando lugar a un corto circuito, es decir, no habrá producción de corriente eléctrica.

La ecuación que reúne todas las pérdidas irreversibles es:

$$V = E_{CA} - (j + j_n)r - A \ln \left(\frac{j + j_n}{j_0} \right) + B \ln \left(1 - \frac{j + j_n}{j_l} \right) \quad (2.6.1)$$

En donde:

E_{CA} : potencial reversible a circuito abierto.

j : densidad de corriente.

j_n : densidad de corriente interna y por el cruce de combustible.

A : pendiente de la recta de Tafel.

j_0 : densidad de corriente de intercambio.

B : una constante en la ecuación del sobrepotencial de transferencia de masa.

j_l : densidad de corriente límite del electrodo con la menor densidad de corriente límite.

r : es la resistencia del área específica.

La gráfica del potencial de celda en función de la corriente de salida se conoce como curva de polarización, en la que se representa el potencial real de la celda considerando las polarizaciones que lo afectan (Figura 4).

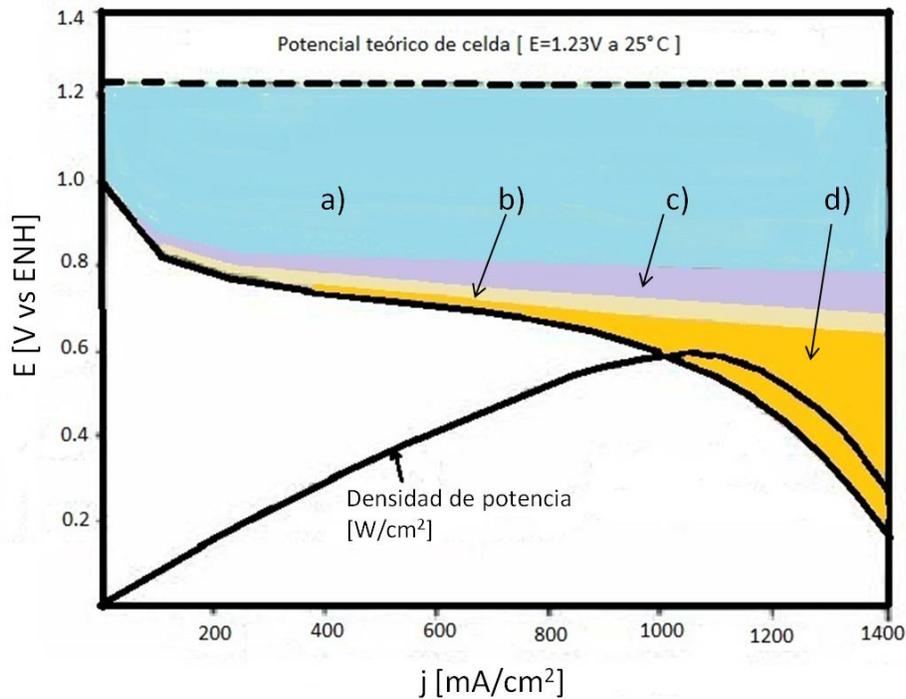


Figura 4. Pérdidas irreversibles en una celda de combustible por: a) activación catódica, b) activación anódica, c) resistencia óhmica y d) concentración.

2.7 REACCIONES ELECTROQUÍMICAS ANÓDICAS Y CATÓDICAS

2.7.1 PROCESOS EN EL ÁNODO

La electrooxidación de hidrógeno en el ánodo es más sencilla de comprender que la reacción de reducción del oxígeno en el cátodo. Esto se debe a que el potencial del ánodo es muy bajo y permanece prácticamente constante durante la oxidación del hidrógeno [14]. Con base en observaciones experimentales, se considera que los procesos que ocurren en el ánodo son los siguientes:

1. Transporte de hidrógeno molecular hacia el electrolito. Seguido de la disolución (*dis*) del hidrógeno molecular, la difusión y adsorción (*ads*) en la superficie del electrodo.



2. Disociación y ionización del hidrógeno molecular adsorbido



3. Eliminación de los productos de la superficie del electrodo para la restauración de los sitios catalíticos.

2.7.2 PROCESOS EN EL CÁTODO

La reducción de oxígeno en el cátodo es mucho más compleja que la oxidación del hidrógeno, debido al alto potencial en el electrodo, a las variaciones de potencial durante la reacción y a la posibilidad de que ocurran procesos paralelos y simultáneos. Experimentalmente se ha determinado que el intermediario más importante es el peróxido de hidrógeno, y se han identificado dos mecanismos principales, el mecanismo de cuatro electrones y el mecanismo de peróxido (o vía de dos electrones).

1. Para ambos mecanismos la primera etapa consiste en el transporte de oxígeno molecular del suministro gaseoso a la superficie del electrolito, su difusión y adsorción en el electrodo



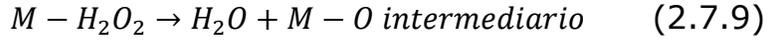
El transporte del oxígeno molecular a la superficie del electrodo es más difícil y lento que el mismo proceso para el hidrógeno.

2. Mecanismo de cuatro electrones (disolución ácida):



3. Mecanismo de dos electrones con formación de peróxido (disolución ácida):

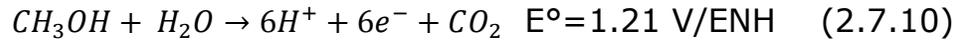




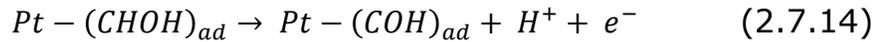
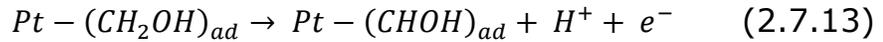
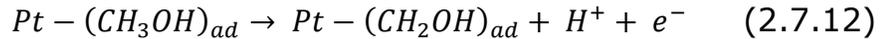
4. Eliminación de los productos de la superficie del electrodo para la regeneración de los sitios catalíticos.

2.7.3 MECANISMO DE ELECTROOXIDACIÓN DEL METANOL EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.

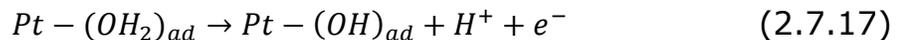
El proceso completo de electrooxidación de metanol es un proceso con múltiples etapas cuya reacción general es:



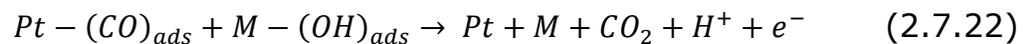
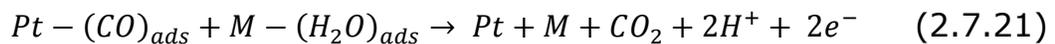
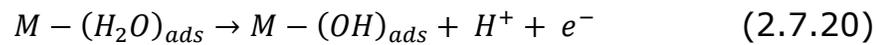
El siguiente mecanismo es comúnmente aceptado para la electrooxidación de metanol, empleando platino como electrocatalizador [15]:



En la electrooxidación de metanol y de hidrógeno, el ánodo es envenenado por el monóxido de carbono (en celdas de hidrógeno, el CO es una impureza del combustible). Las etapas en las que se elimina el monóxido de carbono de la superficie del platino son las siguientes:



No obstante, el platino es incapaz de eliminar por completo el monóxido de carbono formado en su superficie, por lo que al combinarlo con otros metales de transición el mecanismo sería [15]:



Donde M puede ser rutenio, iridio, níquel, cromo, entre otros.

2.8 APLICACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Hoy en día hay un gran número de industrias interesadas en la aplicación de las celdas de combustible, debido a propiedades como su alta densidad energética, al poco peso del dispositivo, su forma silenciosa de operar y su mínima emisión de contaminantes. Los principales retos para la comercialización de las celdas de combustible son el abaratamiento de su producción, el aumento del tiempo de vida de la celda, el almacenamiento y distribución de los combustibles.

2.8.1 GENERACIÓN ESTACIONARIA DE ENERGÍA

Tradicionalmente la industria eléctrica se basa en grandes estaciones generadoras que alimentan a sistemas de transmisión y suministro, esta forma de producción tiene ventajas de costo y operación, en particular su economía a gran escala. Sin embargo, a menos que estén incorporadas a un complejo industrial, el calor residual que generan no puede utilizarse, debido al alto costo de transportar el calor largas distancias a lugares poblados.

Se han dado en contra de la centralización argumentos económicos, ecológicos y de seguridad. Una solución es la descentralización de la generación de energía, que es la cogeneración de electricidad y calor en el lugar donde se le necesita. Las plantas generadoras descentralizadas son mucho más pequeñas que las estaciones centrales, y requieren el uso de combustibles más limpios. Su emisión de contaminantes debe ser baja para evitar problemas locales de salud. Las emisiones acústicas también deben ser bajas. Se prevé que la gran red de distribución se transforme en pequeñas redes locales, y que la energía se suministre en forma de combustible y no de electricidad.

Por su operación silenciosa y su baja emisión de contaminantes, las celdas de combustible pueden funcionar como plantas generadoras descentralizadas. Los retos para lograr el uso de celdas de combustible como generadores de energía local, son abaratar los costos y aumentar el tiempo de duración de los componentes de las celdas [16].

2.8.2 TRANSPORTE

La población humana aumenta, y con ella aumenta también la necesidad de transporte y la demanda de energía. La discusión acerca del futuro del transporte gira en torno a la demanda de energía, y al cambio climático y la protección ambiental. El concepto que representa estos asuntos es sostenibilidad. Alcanzar la movilidad sostenible es el mayor reto a futuro de la industrias asociada a vehículos.

El transporte público juega un papel clave en todas las comunidades. Es el medio más eficiente de mover grandes números de gente de un lugar a otro. En ciudades densamente pobladas el transporte público ha tenido un papel más importante, ya que debe crear un ambiente urbano sostenible. El transporte urbano es un gran emisor de gases de efecto invernadero. Los embotellamientos en áreas urbanas son la principal

fuentes de contaminantes. La contaminación, el ruido, y los choques vehiculares afectan la vida de millones de humanos. Un transporte público limpio puede jugar un papel significativo en combatir el cambio climático y reducir otros impactos ambientales del transporte. Las celdas de combustible tienen el potencial de reunir todos los requisitos del sistema de transporte público futuro y reducir el impacto negativo de la tecnología actual, gracias a que no generan contaminantes, si el combustible es hidrógeno, o metanol, tan sólo generan una mínima cantidad de CO₂; además de que su silenciosa forma de operar elimina la contaminación por ruido [17].

2.8.3 DISPOSITIVOS PORTÁTILES

El rápido crecimiento del mercado de los dispositivos electrónicos portátiles demanda fuentes de energía cada vez más pequeñas. La limitada densidad energética de las baterías convencionales de litio ha llevado a la búsqueda de una mejor fuente alternativa de energía. Las celdas de combustible prometen un tiempo de operación mayor y más confiable que el de las baterías. Una ventaja de las celdas de combustible sobre las baterías es que la energía se almacena en la reserva de combustible, y no como parte integral de la fuente de poder.

Es difícil suministrar directamente hidrógeno puro a un dispositivo electrónico debido a que todavía no se cuenta con material que almacene hidrógeno de forma eficiente. En términos de seguridad es inquietante, cargar hidrógeno en un dispositivo electrónico. También es un reto el diseño de recipientes con la infraestructura apropiada para la distribución de hidrógeno. Ya que estos obstáculos no parecen ser superados en un futuro cercano, se ha buscado el uso de combustibles más apropiados, como el metanol.

Las micro celdas de combustible compiten contra dispositivos avanzados de almacenamiento de energía, como las baterías secundarias (recargables). Una vez comercializadas, las micro celdas de combustible, proporcionarán más energía limpia a un menor costo que las baterías. El elevado costo de los componentes de las celdas de combustible no justifica la competencia contra las baterías primarias. En realidad, las celdas de combustible competirían con las baterías secundarias, prácticamente sólo contra las costosas baterías de gran calidad. El mercado en el que las celdas de combustible podrían desplazar a las baterías es en el de las computadoras portátiles y teléfonos inteligentes, que cada vez son más complejos y demandantes de energía, ya que su elevado precio puede absorber el costo de la celda. En este campo la competencia no sólo es en costo, sino en tiempo de operación, tiempo de vida y en la potencia producida [18].

2.9 CATALIZADORES

Para cualquier tipo de celda de combustible, los materiales usados como electrodos deben resistir el ambiente químico de la celda. El platino es el catalizador más efectivo para las reacciones tanto de oxidación de hidrógeno como en la reducción de oxígeno, en las condiciones ácidas de la membrana y de baja temperatura de trabajo (≈ 80 °C) en celdas de combustible tipo PEM. Debido a que es estable en el ambiente ácido de la celda, ofrece el menor sobrepotencial y presenta mayor selectividad por el mecanismo de reducción de oxígeno de cuatro electrones.

Sin embargo, aún utilizando platino hay pérdidas de potencial debido a la competencia con la activación de agua y a la cinética lenta por la reducción del agente oxidante. Pero más importante aún, el platino es un metal costoso, de baja abundancia y alta demanda.

2.9.1 Ánodo

Una ventaja que tienen los catalizadores anódicos es que pueden operar con una gran gama de combustibles. El combustible más sencillo y eficiente es el hidrógeno, sin embargo, se ha mencionado sus inconvenientes, siendo la más importante su baja densidad energética debido a la dificultad de su almacenamiento [19]. Como alternativa al hidrógeno se utiliza metanol, u otros alcoholes sencillos, gasolina, o biodiesel. La densidad energética de estos combustibles es mayor que la de hidrógeno, son más fáciles de almacenar y manipular. Pero su eficiencia eléctrica es menor, además de que su electrooxidación genera especies que envenenan el catalizador, como es el caso del CO y el CO₂. El platino es el material más utilizado, sin embargo, se envenena fácilmente con CO. En la oxidación electroquímica de alcoholes, el alcohol se adsorbe sobre el platino y va perdiendo protones y electrones, dejando como residuo un carbonilo unido al platino, Pt-CO [20]. Las investigaciones en catalizadores anódicos han comprobado que la aleación binaria de platino y rutenio (Pt-Ru), con un contenido de rutenio del 15 al 50%, es la que da mejores resultados. El efecto del rutenio aleado con platino se puede explicar por los cambios en las propiedades electrónicas de la aleación, así como la adsorción en el rutenio de especies que contienen oxígeno, permitiendo de este modo la oxidación final del monóxido de carbono adsorbido fuertemente en el platino. Además, se han atribuido efectos benéficos a los óxidos e hidróxidos amorfos de rutenio, presentes en todos los catalizadores de Pt-Ru. Aunque se ha reportado que aleaciones múltiples presentan una mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol, los catalizadores usados en la práctica son principalmente las aleaciones binarias de Pt-Ru. Para reducir la cantidad total de catalizador, los catalizadores son soportados en sustratos de carbono.

2.9.2 Cátodo

Para reducir la cantidad de platino en los electrodos se utilizan aleaciones binarias o terciarias de platino y otros metales de transición. Las razones por la que aumenta la actividad reductora de oxígeno son porque la aleación incrementa la resistencia a la sinterización de las partículas metálicas; porque la superficie se vuelve más rugosa debido a la eliminación de metales de la aleación; a la preferencia por una orientación cristalográfica; y al aumento en la distancia interatómica entre átomos de platino. Sin embargo, se ha reportado que en las condiciones de operación de la celda, se desprende de la aleación una cantidad considerable de metal, causando pérdidas de potencial debido a que los metales ocupan sitios en la membrana para el intercambio de protones, reduciendo su conductividad [21].

Otra forma de reducir la cantidad de platino en el catalizador es sustituirlo por otros metales de transición como paladio, osmio o rutenio. Se ha realizado mucha investigación en el campo de los catalizadores libres de platino, se han probado compuestos macrocíclicos de metales de transición basados en porfirinas; metales depositados al vacío, como hierro o cobalto; y carburos, nitruros, y óxidos de metales de transición. Pero todos estos catalizadores no satisfacen las necesidades de un catalizador catódico debido a su baja actividad reductora de oxígeno, y su poca selectividad al mecanismo de cuatro electrones, produciendo cantidades considerables de peróxido de hidrógeno [22].

Por otra parte, los compuestos basados en rutenio han mostrado propiedades catalíticas prometedoras [23], algunos son comparables con catalizadores basados en platino, por su actividad catalítica y su selectividad para el mecanismo de cuatro electrones para la reducción de

oxígeno. Los catalizadores basados en rutenio también son cátodos prometedores para celdas de combustible de metanol (DMFC) debido a su gran tolerancia a la oxidación de metanol, producto del cruce de combustible [20]. A diferencia del platino, el rutenio es difícil de despolarizar en presencia de metanol ya que no hay sitios disponibles en la superficie para la adsorción de metanol porque las especies oxigenadas están fuertemente adsorbidas.

2.10 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ELECTROCATALIZADORES

2.10.1 MÉTODOS CONVENCIONALES DE SÍNTESIS

Existen diferentes métodos para sintetizar materiales electrocatalíticos a partir de compuestos de metales de transición. El electrocatalizador puede ser depositado en el material que servirá de soporte, como son el carbón Vulcan, carbón mesoporoso o nanotubos de carbono. La depositación del material en el soporte se puede realizar por métodos reductivos o electrodeposición.

La pirólisis se puede usar para depositar el catalizador en el soporte, o tan sólo para sintetizar el catalizador, que luego se incorporará al soporte. La estructura y forma del soporte de carbón también influye en el funcionamiento y rendimiento de la celda de combustible [24,25].

Los métodos reductivos se diferencian por el tipo de agente reductor que se utilice. Se han empleado como agentes reductores ácido fórmico, borohidruro de sodio, mezcla de etilén glicol-agua, hidrazina, formaldehído, impregnación seguida de reducción con hidrógeno a alta temperatura [22].

La pirólisis se realiza sometiendo los precursores a tratamiento térmico, ya sea en atmósfera inerte, oxidante o reductora. También es común someter a calentamiento controlado al precursor disuelto en un disolvente orgánico.

La desventaja de los métodos convencionales de síntesis son sus largos tiempos de síntesis y la generación de residuos tóxicos, provenientes de los disolventes con que se trabaja [22]. Por otra parte, en las últimas dos décadas se ha empleado la síntesis asistida por microondas de materiales funcionales [26,27]. El uso de microondas permite controlar y diseñar el calentamiento; aumenta la gama de disolventes; y reduce el tiempo de calentamiento, optimizando el proceso de síntesis.

2.10.2 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS

2.10.2.1 HISTORIA

En la actualidad es poco convencional usar fuego como fuente de calor en química sintética, pero no fue hasta que Robert Bunsen inventó el mechero en 1855, que la energía de esta fuente de calor se pudo aplicar a un envase de reacción de forma concentrada. El mechero Bunsen fue luego desplazado por mantas de calentamiento, baños de aceite, platos calentadores, como fuentes más seguras para aplicar calor a la reacción. En los últimos años, el calentamiento de reacciones usando microondas ha incrementado su popularidad en la comunidad científica.

El desarrollo de la tecnología de microondas se estimuló hasta la segunda guerra mundial, cuando el magnetrón fue diseñado para generar frecuencias de microondas específicas para dispositivos de radar. Percy LeBaron Spencer descubrió por accidente que la energía de las microondas podría ser empleada para el calentamiento de alimentos. Investigaciones más profundas mostraron que las microondas podían incrementar la temperatura interna de la comida más rápido que un horno convencional. De esta forma, en 1954 se introdujo el primer horno de microondas comercial para uso doméstico.

Las investigaciones para el uso industrial de la energía de microondas empezaron hasta los 50's y continúan hasta el presente. Se han encontrado muchos usos a la energía de microondas como irradiar el carbón mineral para eliminar el azufre y contaminantes, vulcanización del caucho, secado de productos, análisis de humedad y grasa en alimentos, extracción con solventes. El efecto de la irradiación con microondas no fue explorado hasta mitad de los 80's. Los primeros artículos de química orgánica mejorada con microondas se publicaron en 1986. Hasta hace poco, las investigaciones se realizaban en hornos domésticos, que demostraron ser problemáticos. Estos hornos no fueron diseñados para el rigor del trabajo de laboratorio, ya que ácidos y solventes corroen su interior con facilidad, y no hay control de seguridad, ni monitoreo de temperatura ni presión. Además de que no estaban diseñados para resistir las explosiones de las reacciones.

En los 80's se comenzaron a fabricar hornos industriales de microondas, diseñados para su uso en laboratorio. Estos sistemas multimodales tenían cavidades resistentes a la corrosión hechas de acero inoxidable con puertas reforzadas), monitoreo de presión y temperatura y controles automáticos de seguridad.

La comprensión básica de las interacciones macroscópicas de las microondas con la materia fue planteada por von Hippel a mediados de los 50's. Las microondas son radiación electromagnética dentro de un intervalo de frecuencia entre 0.3-300 GHz, correspondiente una longitud de onda de 1 mm a 1 m. La región de las microondas se encuentra entre el infrarrojo y las ondas de radio. El principal uso de las microondas es en la transmisión de información (telecomunicaciones) o de energía. Las longitudes de onda entre 1-25 cm se usan para transmisiones de radar y el resto para telecomunicaciones. Todos los hornos domésticos de microondas, y los destinados a síntesis química operan a una frecuencia

de 2.45 GHz (12.25 cm) para evitar interferencias con las telecomunicaciones, redes inalámbricas y frecuencias de teléfono móvil [28].

2.10.2.2 CALENTAMIENTO DIELECTRICO POR MICROONDAS

La química de microondas está basada en el calentamiento eficiente de materiales por efectos del calentamiento dieléctrico por microondas. El cual depende de la capacidad de un material específico (reactivo o disolvente) para absorber energía de microondas y convertirla en calor. Las microondas son ondas electromagnéticas que consisten en un campo eléctrico y un campo magnético. El componente eléctrico del campo electromagnético es el de mayor importancia en las interacciones entre las ondas y la materia. El componente eléctrico produce el calentamiento por dos mecanismos: polarización dipolar y conducción iónica.

La polarización dipolar es una interacción en el que las moléculas polares tratan de alinearse con el campo eléctrico de las microondas. Conforme el campo oscila, el dipolo intenta realinearse con el campo eléctrico alternante, en el proceso se pierde calor debido a la fricción entre las moléculas y por pérdida dieléctrica. La cantidad de calor generado en este proceso está directamente relacionada con la capacidad del disolvente de alinearse con la frecuencia del campo aplicado. Si el dipolo no tiene suficiente tiempo para alinearse (radiación de alta frecuencia) o se reorienta muy rápido (radiación de baja frecuencia) con el campo aplicado no habrá calentamiento. La frecuencia asignada de 2.45GHz empleada en todos los sistemas comerciales, está entre estos dos extremos. Así, cuando el dipolo se reorienta para alinearse con el campo eléctrico, el campo ya ha cambiado y genera una diferencia de fase entre la orientación del campo y del dipolo. Esta diferencia de fase causa la

pérdida de energía en el dipolo por fricción molecular y colisiones, produciendo el calentamiento dieléctrico. En resumen, la energía se transfiere al medio y la energía eléctrica se transforma en cinética o térmica, y al final en calor. El calor se genera por la fricción entre las moléculas polares, cuya velocidad rotacional se ha incrementado por acoplarse con las microondas (Figura 5).

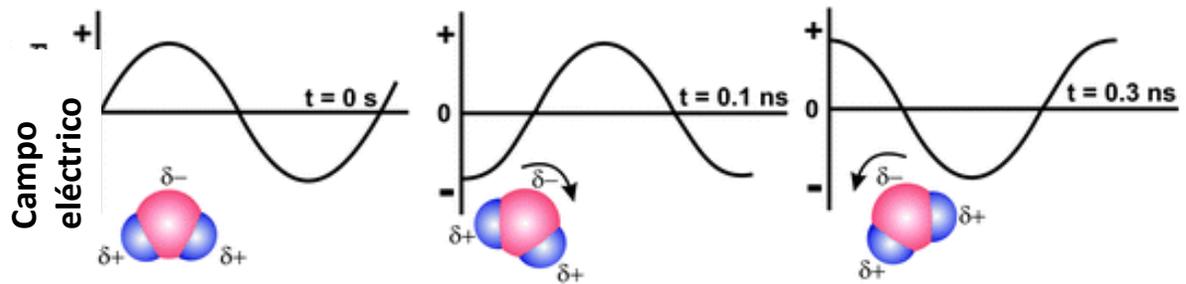


Figura 5. Mecanismo de polarización dipolar [29].

El segundo mecanismo de calentamiento es la conducción iónica. En la cual, las partículas cargadas disueltas (iones) en una muestra oscilan por la influencia del campo de las microondas, colisionando con los átomos o moléculas cercanas (vecinas). Las colisiones generan agitación o movimiento, produciendo calor. Tales efectos de conducción iónica son de particular importancia cuando se considera el comportamiento de calentamiento de líquidos iónicos en un campo de microondas. El principio de conductividad es un efecto más fuerte que el mecanismo de rotación dipolar, con respecto a la generación de calor (Figura 6).

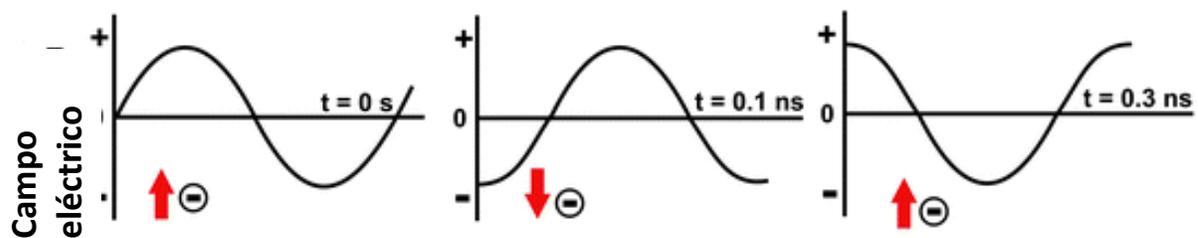


Figura 6. Mecanismo de conducción iónica [29].

2.10.2.3 VENTAJAS DEL CALENTAMIENTO CON MICROONDAS

Desde la primer publicación de experimentos de síntesis orgánica asistida por microondas a mitad de los 80's, el uso de microondas para calentar reacciones químicas ha mostrado beneficios importantes. Se ha reportado un aumento significativo de la velocidad, mejores rendimientos, y perfiles de reacción más limpios para muchos tipos diferentes de reacciones en las últimas décadas. Por lo que al diseñar un protocolo de reacción o una nueva ruta de síntesis, el uso de microondas como fuente de calentamiento debe considerarse entre las primeras opciones y no como último recurso [30]. Las principales ventajas al usar un reactor de microondas son:

- Aumento de la velocidad de síntesis: debido a la elevada temperatura, los tiempos de reacción suelen reducirse drásticamente.
- Incremento del rendimiento: en general, los tiempos cortos de reacción y la optimización cuidadosa de la temperatura de reacción, minimiza que ocurran reacciones no deseadas.
- Mayor pureza de los productos: las reacciones son más limpias debido a la disminución en la formación de subproductos, de esta forma se reducen los pasos de purificación.
- Mayor reproducibilidad: el campo homogéneo de microondas y el control exacto de temperatura en reactores de microondas ofrece resultados comparables para cada corrida experimental.
- Amplio intervalo de condiciones de reacción: acceso a condiciones de reacción difíciles de conseguir en condiciones convencionales.

Los reactores de microondas modernos permiten la combinación de un calentamiento rápido en condiciones de recipiente sellado (autoclave) y monitoreo en línea de los parámetros de reacción. Existen paquetes de

software que permiten el desarrollo del método paso a paso y su optimización. Herramientas adicionales para la automatización y técnicas especiales de procesamiento facilitan los procedimientos usados para nuevas síntesis o síntesis mejoradas.

2.10.2.4 AGUA COMO DISOLVENTE

Existe un gran interés en el estudio de reacciones asistidas por microondas en medio acuoso. Debido a los cambios en las propiedades químicas y físicas del agua a elevadas presiones y temperaturas, es posible realizar procesos químicos en agua en condiciones de calentamiento (>100 °C), Tabla 3 [31].

Tabla 3. Propiedades del agua a diferentes condiciones de temperatura y presión.

Fluido	Temperatura [°C]	Presión [bar]	Densidad [g cm ⁻³]	Constante dieléctrica [ε']	pK _w
Agua ordinaria (T<150 °C) (p<0.4 MPa)	25	1	1	78.5	14
Agua sub crítica (T=150-350 °C) (p=0.4-20 MPa)	250	50	0.8	27.1	11.2
Agua súper crítica (T>374 °C) (p>22.1 MPa)	400	250	0.17	5.9	19.4

3. JUSTIFICACIÓN

Debido a su eficiencia y versatilidad, el principal material empleado como electrocatalizador en las celdas de combustible tipo PEM es el platino. Sin embargo, es un material costoso, es sensible a los óxidos de carbono provenientes de la impureza del hidrógeno, o del proceso de oxidación del metanol. Una alternativa es utilizar catalizadores libres de platino, que sean eficientes al realizar los procesos electroquímicos de la celda y tolerantes a las impurezas de los combustibles.

En esta tesis se busca incrementar el conocimiento en el área de catalizadores libres de platino, para el desarrollo científico y tecnológico de las celdas de combustible tipo PEM, obteniendo nuevos materiales electrocatalizadores y proponiendo un nuevo método de síntesis.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar (estructural y electroquímicamente) materiales basados en rutenio, que sean tolerantes a la presencia de metanol en la reacción de reducción de oxígeno, para su aplicación como cátodo en celdas de combustible tipo PEM.

4.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar materiales electrocatalíticos de rutenio, mediante un proceso asistido por microondas, empleando agua desionizada como medio de reacción.
2. Caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados, empleando la técnica de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal con un electrodo de disco rotatorio, en ausencia y presencia de metanol. Determinar los parámetros electrocinéticos de los materiales a partir de los resultados obtenidos.
3. Caracterizar estructural y morfológicamente los materiales obtenidos mediante las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.1 SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES

En la Sección 2.10.2, se describieron las características del calentamiento por microondas, así como sus ventajas experimentales y la posibilidad de utilizar agua como medio de reacción a temperaturas mayores a los 100 °C. Con base en esta información, se diseñó un proceso de síntesis que permita comparar los resultados obtenidos con diferentes métodos de síntesis reportados en la literatura, en condiciones similares de temperatura.

Para la síntesis de los materiales electrocatalíticos, se pesaron aproximadamente 40 mg de dodecacarbonil trirrutenio, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99% Aldrich), los cuales fueron mezclados con 10 mL de agua desionizada ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$). La mezcla fue colocada en un reactor de microondas Synthos 3000 de Anton Paar, y se aplicó el programa mostrado en la Figura 7. Se realizaron dos síntesis: a 180 °C y 210 °C; se trabajó a una presión máxima de 60 bar.

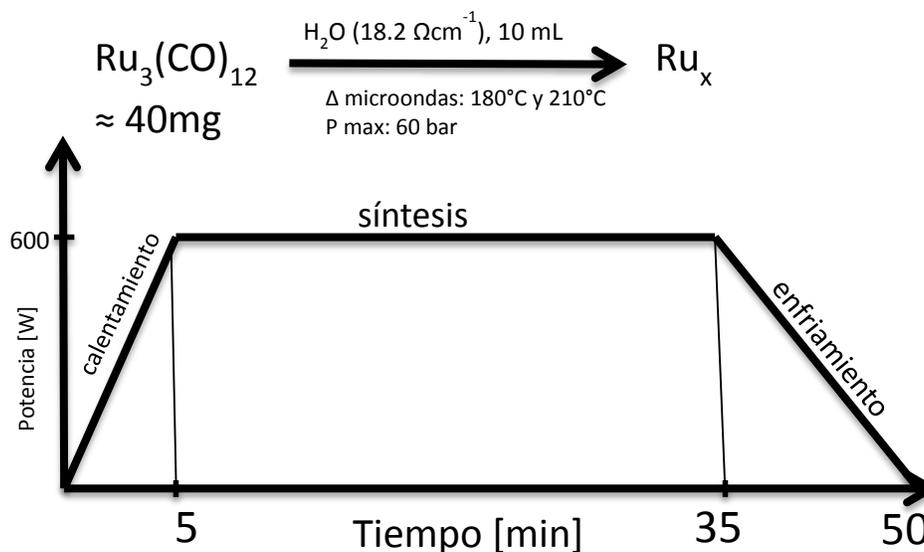


Figura 7. Esquema de síntesis y programa de calentamiento.

A 180 °C se obtuvo un polvo negro, mientras que a 210 °C se obtuvo un polvo gris. Ambos materiales fueron recuperados por centrifugación y secados en una parrilla de calentamiento a una temperatura menor a 70 °C.

5.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

5.2.1 PREPARACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Para preparar la tinta electrocatalítica, se pesaron 0.3 mg de electrocatalizador y 1.7 mg del soporte (Vulcan); a esta mezcla se le agregaron 10 µL de una disolución de Nafion (ElectroChem) al 5% en alcohol isopropílico. Por último, la mezcla se agitó en un baño sonicador, hasta que la suspensión fue homogénea. Sobre el electrodo (disco de carbón vítreo con un área de 0.196 cm²) se depositó 2 µL de la tinta catalítica y se dejó secar a temperatura ambiente.

La actividad electroquímica de los materiales sintetizados fue comparada con la de platino disperso en Vulcan, Pt 30%/ Vulcan XC-72 (Fuel Cell Store), y con la aleación platino-rutenio, Pt-Ru 30%/ Vulcan XC-72 (Fuel Cell Store). Para confirmar la repetibilidad de los resultados todas las pruebas electroquímicas fueron realizadas por triplicado.

5.2.2 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos (Figura 8), compuesta por:

- Electrodo de trabajo: tinta catalítica depositada sobre el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo.
- Electrodo de referencia: Hg/Hg₂SO₄/H₂SO₄ 0.5 M//; E°=0.68 V/ENH. Los resultados se reportan con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

- Electrodo auxiliar: barra de grafito.

Como electrolito soporte se preparó una disolución 0.5 M de H_2SO_4 (J.T. Baker) en agua desionizada ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$).

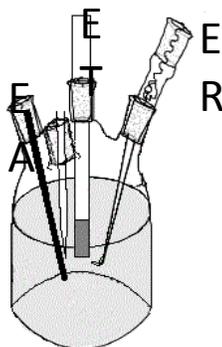


Figura 8. Representación de la celda electroquímica empleada para los estudios de reacción de oxidación de metanol y reacción de reducción de oxígeno.

5.2.3 LIMPIEZA Y ACTIVACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

Una vez montada la celda electroquímica, se burbujeó nitrógeno puro (Praxair) al electrolito soporte para retirar el oxígeno de la disolución. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para activar y limpiar la superficie del electrodo. Para ello, se aplicó un total de 35 ciclos con un potenciostato Pine, modelo AFCBP1.

La velocidad de barrido y el intervalo de potencial fueron determinados de acuerdo al material en cuestión, los programas de perturbación se muestran en la Tabla 4. Los experimentos fueron monitoreados con el software Aftermath.

Tabla 4. Programas de perturbación para la activación y limpieza de la superficie electrocatalítica de los materiales estudiados.

Catalizador	E_i [V/ENH]	E_{λ_1} [V/ENH]	E_{λ_2} [V/ENH]	E_f [V/ENH]	v [mV/s]
Pt 30%/Vulcan XC-72	0.68	0.00	1.58	0.68	50
Pt-Ru 30%/Vulcan XC-72	0.68	0.00	1.08	0.68	20
Ru sintetizado a 180 °C	0.68	0.00	1.08	0.68	20
Ru sintetizado a 210 °C	0.68	0.00	1.08	0.68	20

E_i : potencial de inicio, E_{λ} : potencial de intercambio, E_f : potencial final, v : velocidad de barrido.

5.2.4 ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN DE METANOL Y REDUCCIÓN DE OXÍGENO.

Una vez activada la superficie del electrodo, se estudió la reacción de oxidación de metanol. Para ello, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos en presencia de metanol (1 y 2 M) correspondientes a cada material, de acuerdo a los programas de perturbación mostrados en la Tabla 4.

Para estudiar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se utilizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal (VBL) con un electrodo de disco rotatorio. Para ello, se midió el potencial a circuito abierto en atmósfera de nitrógeno (Praxair, ultra alta pureza 5.0). El barrido lineal se hizo desde el potencial a circuito abierto (E_i) hasta un $E_f = 0.0$ V/ENH, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . Posteriormente, se midió el potencial a circuito abierto en una atmósfera de oxígeno, para ello se burbujeó O_2 (Praxair, pureza 2.6) en el electrolito soporte. Se aplicó el mismo programa de perturbación que en atmósfera de nitrógeno. La reducción de oxígeno se realizó a diferentes velocidades de rotación: 25, 50, 100, 150 y 225 revoluciones por minuto [rpm]. Los estudios de la reducción de oxígeno se realizaron tanto en ausencia como en presencia de metanol (1 y 2 M).

5.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MORFOLÓGICA

La caracterización estructural de los materiales sintetizados se realizó mediante espectroscopía de infrarrojo, con la técnica ATR, en un equipo Thermo Scientific de FT-IR. La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM) y el estudio de composición química por espectroscopía de dispersión de energía (EDS), se llevaron a cabo en un microscopio de barrido Hitachi modelo SU1510, con sonda de análisis químico por rayos X.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

6.1.1. ACTIVACIÓN

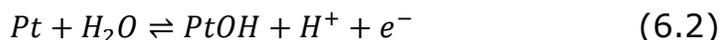
En la Figura 9 se muestra el voltamperograma cíclico (en ausencia de metanol) de Pt 30%/Vulcan en H₂SO₄ (0.5 M). En este voltamperograma se distinguen cinco regiones características [32]:

- (1) La región más negativa (parte izquierda del voltamperograma), corresponde al proceso de adsorción-desorción de hidrógeno:



Se han propuesto dos teorías para describir este proceso. La primer teoría, de Clavillier y colaboradores [32], asume que los picos I y II, y sus picos homólogos I' y II', están relacionados con la adsorción en dos planos preferenciales de orientación diferentes (para los picos I y I' (110), y (100) para los picos II y II'). La segunda teoría, de Bewick y colaboradores [32], postula la existencia de dos variedades diferentes de hidrógeno enlazado, con diferentes energías de enlace (un tipo "adsorbido debilmente" para los picos I y I', y otro "adsorbido fuertemente" para los picos II y II').

- (2) Región de la doble capa, en la que no ocurre ningún proceso de transferencia de carga, es decir, procesos no faradaicos.
- (3) La región más positiva (parte derecha del voltamperograma cíclico), está asociada con la formación de una monocapa de óxidos en la superficie del platino, de acuerdo a los procesos:



- (4) A esta región se asocia la reducción de la monocapa de óxidos formada en la superficie del platino.
- (5) La región de evolución de oxígeno, en la que se forma O_2 en la superficie del electrodo, se observa a la derecha de la región de formación de óxidos, a potenciales más positivos.

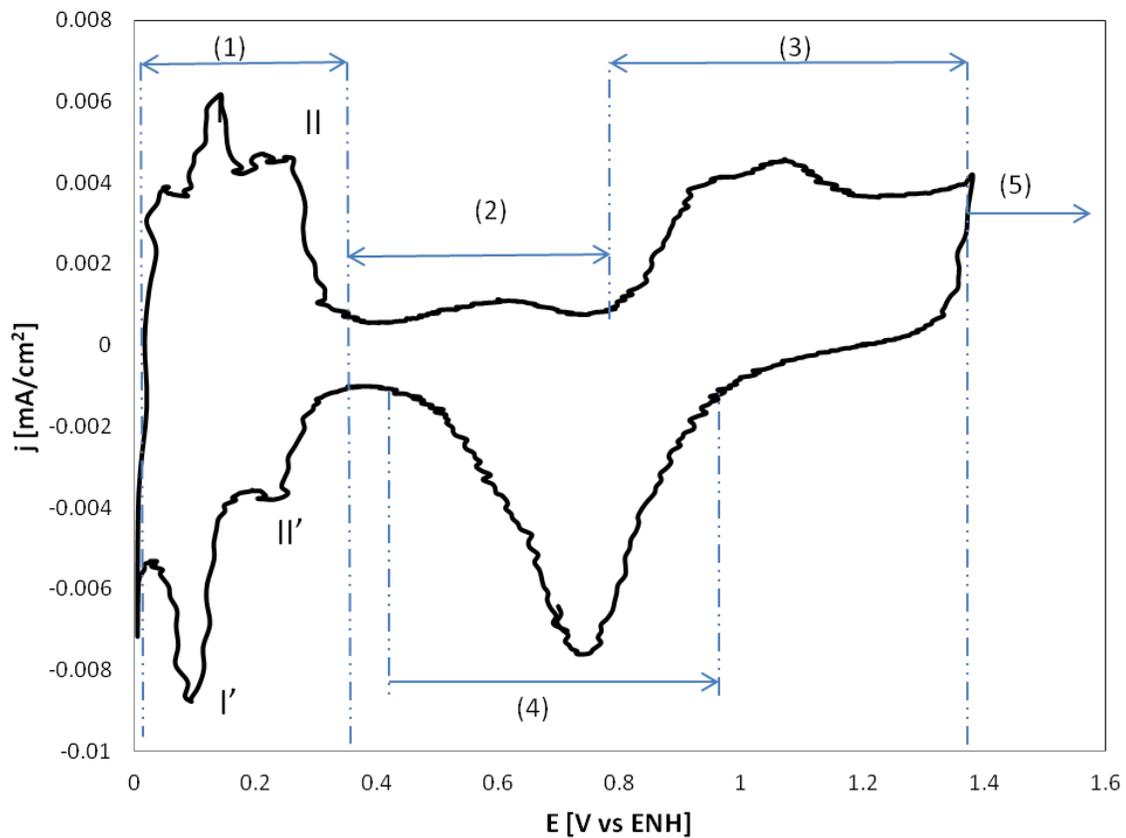


Figura 9. Voltamperograma cíclico de Pt 30%/Vulcan en H_2SO_4 (0.5 M) como electrolito.

En la Figura 10 se muestran los voltamperogramas cíclicos de Pt-Ru 30%/Vulcan, y de los materiales de rutenio sintetizados a 180 °C y 210 °C, dispersos en Vulcan.

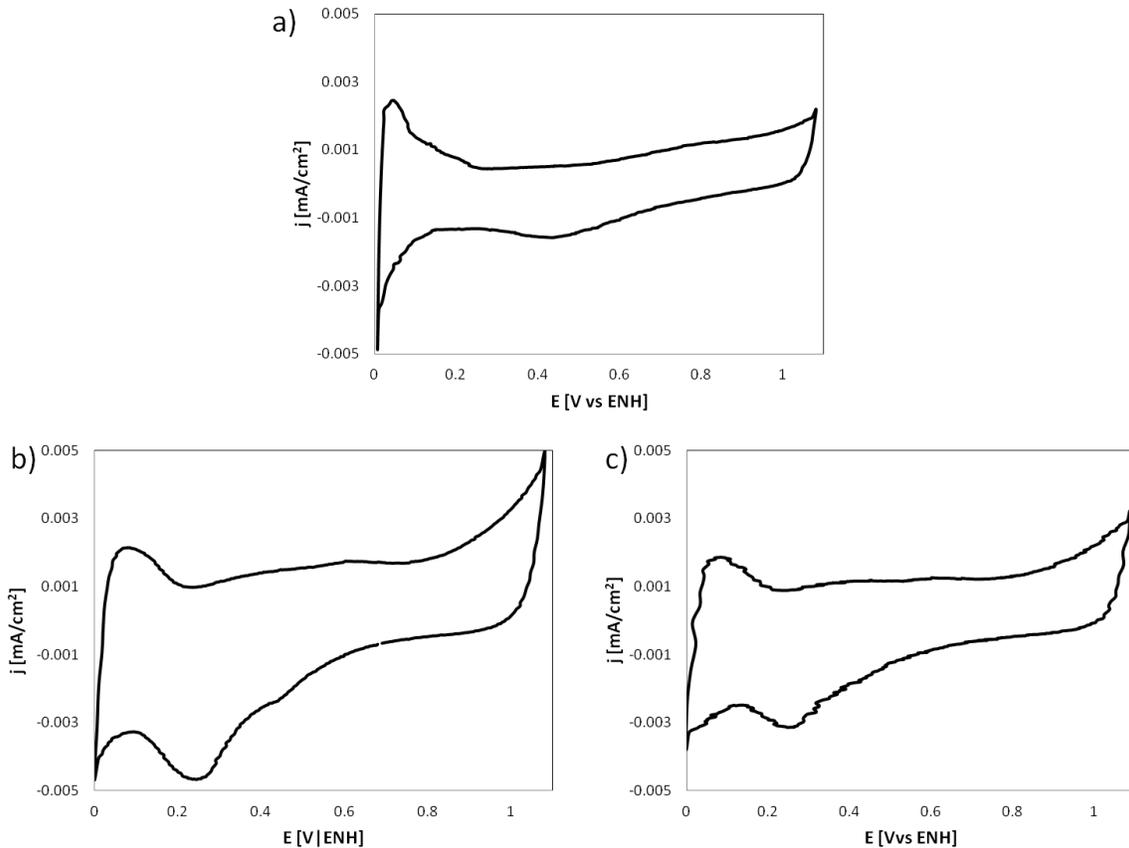


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos del a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru/Vulcan-180 °C y c) Ru/Vulcan-210 °C.

En el voltamperograma de Pt-Ru 30%/Vulcan (Figura 10a) también se observa la región de adsorción y desorción de hidrógeno en el intervalo 0.0-0.2 V vs ENH. La región de la doble capa se encuentra en el intervalo 0.2-0.5 V vs ENH. Las zonas de formación (0.7-0.9 V vs ENH) y desorción (0.3-0.5 V vs ENH) de óxidos son menos intensas que las de platino. Por otra parte, el perfil de los voltamperogramas cíclicos de los materiales de rutenio sintetizados a 180 °C y 210 °C es muy similar (Figuras 10b y 10c). La zona de adsorción y desorción de hidrógeno se encuentra entre 0.0-0.2 V vs ENH. La zona de formación de óxidos se observa ligeramente entre 0.6-0.8 V vs ENH. Entre 0.2-0.4 V vs ENH se observa un pico pronunciado para la desorción de óxidos.

La Figura 11 presenta los voltamperogramas cíclicos de los materiales de referencia y los sintetizados, en ausencia y presencia de metanol (1 M y 2 M).

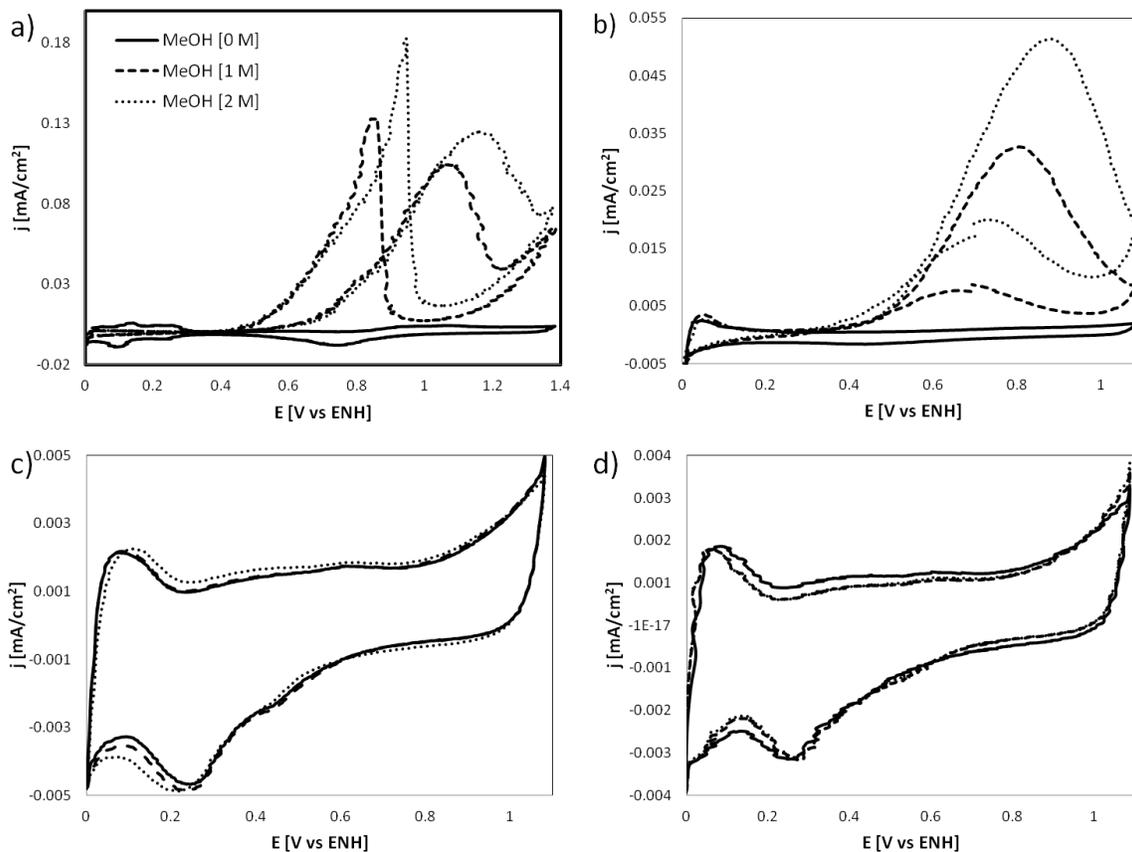


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos [en ausencia (línea sólida) y presencia de metanol (líneas punteadas)] del a) Pt 30%/Vulcan; b) Pt-Ru 30%/Vulcan; c) Ru/Vulcan-180 °C; y d) Ru/Vulcan-210 °C.

En el voltamperograma cíclico en presencia de metanol del Pt 30%/Vulcan (Figura 11a), se observan dos señales en el intervalo de potencial 0.4-1.4 V vs ENH asociadas a la oxidación de metanol, este comportamiento se intensifica al aumentar la concentración de metanol. El mecanismo por el que se oxida el metanol en la superficie del platino fue descrito en la Sección 2.7.3.

La mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan (Figura 11b) presenta un comportamiento similar al de platino, pero con una mejor capacidad de eliminar los óxidos

formados [19]. En el intervalo de potencial 0.5-1.1V vs ENH se observan las señales asociadas a la oxidación de metanol. El mecanismo de oxidación de metanol en la superficie de la aleación de platino con otro metal de transición (como el rutenio) fue descrito en las Reacciones (2.7.19-22) de la Sección 2.7.3.

Por otra parte, los materiales sintetizados a 180 °C (Figura 11c) y a 210 °C (Figura 11d) muestran un comportamiento diferente a los materiales de referencia. En presencia de metanol, los voltamperogramas cíclicos de estos materiales prácticamente no cambian, y no se observan los picos asociados al proceso de oxidación de metanol, como ocurrió con los materiales de referencia. Estos resultados son una primera evidencia de la tolerancia de los materiales sintetizados hacia la presencia de metanol, por lo menos hasta una concentración 2 M.

6.1.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN

En la Figura 12 se muestran las curvas de polarización de la reacción de reducción de oxígeno sobre la superficie del Pt 30%/Vulcan, en ausencia y presencia de metanol.

En ausencia de metanol el potencial a circuito abierto del platino es cercano al potencial termodinámico de la oxidación de metanol (1.01 V aproximadamente), además de que es posible identificar las tres zonas típicas para este tipo de experimentos:

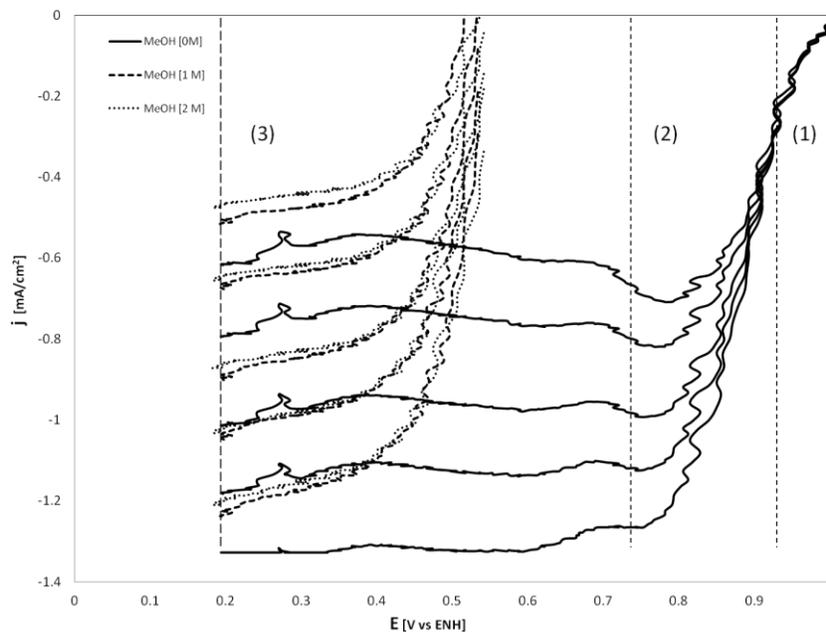


Figura 12. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en ausencia (línea sólida) y presencia de metanol (líneas punteadas) de Pt 30%/Vulcan.

- (1) Zona de control cinético o de transferencia de carga, que no depende de la velocidad de rotación.
- (2) Zona de control mixto, en la que ocurre simultáneamente la transferencia de carga y el transporte de masa.
- (3) Zona de control difusional o de transporte de masa.

Por otra parte, en presencia de metanol no se definen las tres zonas, el potencial a circuito abierto disminuye aproximadamente 0.5 V, así como también disminuye la densidad de corriente. Tal cambio muestra que la reducción de oxígeno se ve afectada por la oxidación simultánea de metanol, originando un potencial de mezclado.

En la Figura 13 se muestran las curvas de polarización, en presencia y ausencia de metanol, de la mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan y de los materiales sintetizados. Al igual que el Pt 30%/Vulcan, en ausencia de metanol, las curvas de polarización de la mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan (Figura 13a) presentan las tres zonas características de la reducción de oxígeno y un

potencial a circuito abierto alto, 0.98 V vs ENH. En presencia de metanol, también se altera el comportamiento de las curvas de polarización, mientras que el potencial a circuito abierto disminuye aproximadamente 0.6 V, 100mV más que el Pt 30%/Vulcan. Esto ocurre por la misma razón que con el platino, la competencia entre las reacciones de oxidación de metanol y reducción de oxígeno.

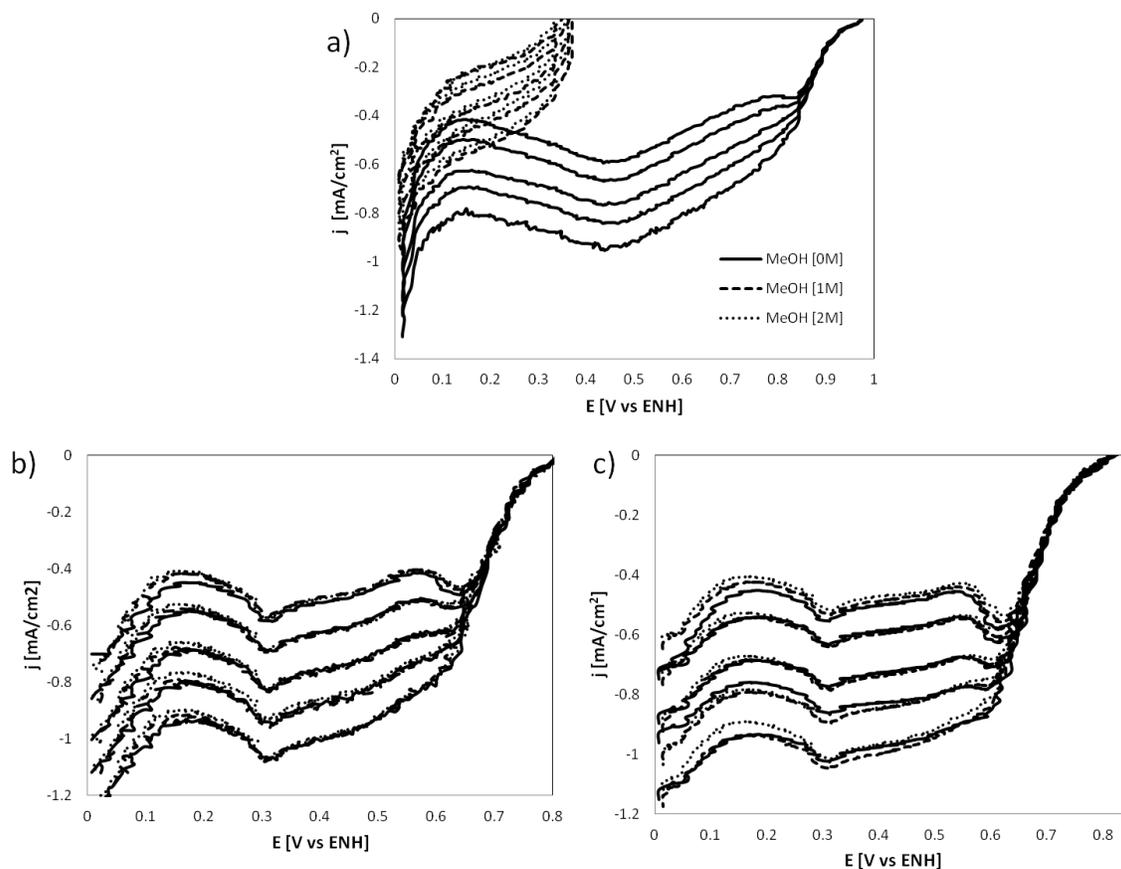


Figura 13. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO en ausencia (línea sólida) y presencia de metanol (líneas punteadas) del: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru/Vulcan-180 °C; y c) Ru/Vulcan-210 °C.

Caso contrario de los materiales sintetizados a 180 °C (Figura 13b) y a 210 °C (Figura 13c), ya que aún en presencia de metanol su potencial a circuito abierto no disminuye y el cambio en sus curvas de polarización es mínimo, debido a que los materiales no realizan la oxidación de metanol, por lo que la reducción de oxígeno ocurre sin competencia.

6.1.3 GRÁFICOS DE KOUTECKY-LEVICH

En la Figura 14 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich de los materiales de referencia y los materiales sintetizados. El perfil de cada material es comparado con los perfiles teóricos de los procesos vía dos electrones y cuatro electrones, obtenidos mediante la ecuación de Koutecky-Levich descrita en el Anexo I. En la Sección 2.7.2 se plantearon los mecanismos de la reducción oxígeno por las vías de dos electrones (formación de H_2O_2) y de cuatro electrones (formación directa de H_2O).

En general, la pendiente experimental de los materiales de referencia (la Figuras 14a y 14b) y de los materiales sintetizados (Figuras 14c y 14d), se asemeja más al proceso vía cuatro electrones que uno vía dos electrones. No se construyeron los gráficos de Koutecky-Levich de los materiales de referencia en presencia de metanol debido a que la zona de control difusional no se encuentra bien definida.

En el caso de los materiales sintetizados, en presencia de metanol se mantiene constante el perfil de sus pendientes, confirmando que el mecanismo de reducción de oxígeno no se ve afectado por la formación de un potencial de mezclado.

El área real del electrocatalizador no necesariamente coincide con el área geométrica del electrodo (0.196 cm^2), debido a que el catalizador está soportado en un material poroso. Es posible calcular el área electrocatalítica real a partir de la pendiente de Koutecky-Levich. Para cada material se calculó el área electrocatalítica real considerando un proceso vía cuatro electrones (Tabla 5). Los valores de área real se utilizaron para normalizar los voltamperogramas cíclicos y de barrido lineal (ver Sección I.II del anexo I).

Tabla 5. Área real de los electrocatalizadores estimada mediante la Ec. de Koutecky-Levich.

Material	Área [cm ²]
Pt 30%	0.21
Pt-Ru 30%	0.34
Ru-180 °C	0.36
Ru-210 °C	0.34

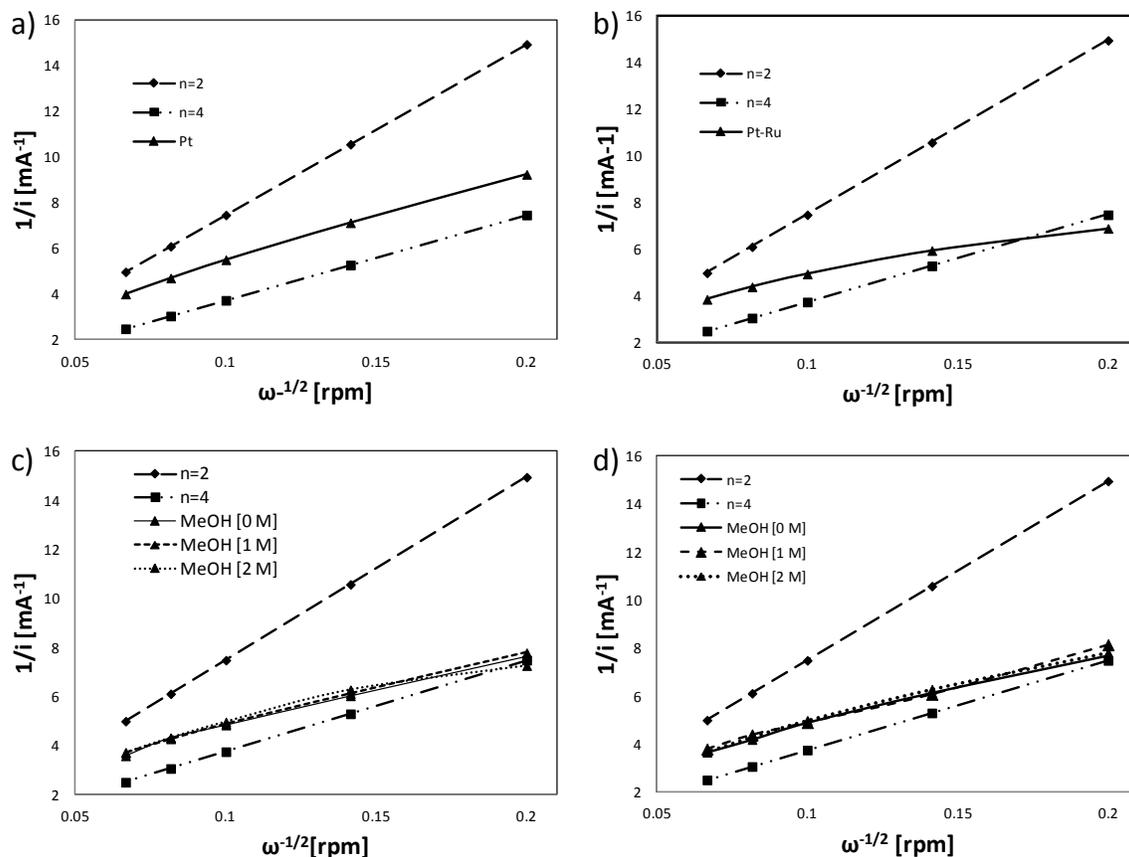


Figura 14. Gráficos de Koutecky-Levich del: a) Pt 30 %/Vulcan; b) Pt-Ru 30%/Vulcan; c) Ru/Vulcan-180 °C; y d) Ru/Vulcan-210 °C. Los incisos c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.

6.1.4 GRÁFICOS DE TAFEL

Se determinaron los parámetros cinéticos [pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de corriente de intercambio (j_0)] de los materiales, mediante la construcción de gráficos de Tafel a partir de las curvas de polarización de la reducción de oxígeno. Un gráfico de Tafel consiste en la gráfica del logaritmo de la corriente

cinética en función del sobrepotencial. La corriente cinética se puede estimar de la ordenada al origen de los gráficos de Koutecky-Levich, sin embargo, para obtener un valor más preciso hay que hacer una corrección por transporte de masa (ver Sección I.III del anexo I).

En la Figura 15 se muestra el gráfico de Tafel del platino, únicamente en ausencia de metanol, en presencia de metanol la zona de control cinético no está definida. En el gráfico se observa una curva catódica con tres regiones:

- (1) Región de bajos sobrepotenciales, o valores cercanos al potencial a circuito abierto.
- (2) Región de altos sobrepotenciales, o valores alejados al potencial a circuito abierto. Región para la obtención de los parámetros cinéticos.
- (3) Región de control difusional.

En la Figura 16 se presentan los gráficos de Tafel de la mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan y los materiales sintetizados. Para estos materiales también se consideró su respectiva región de altos sobrepotenciales para la determinación de los parámetros cinéticos. En las Figuras 16b y 16c se observa que las curvas de los materiales sintetizados se modifican poco en presencia de metanol.

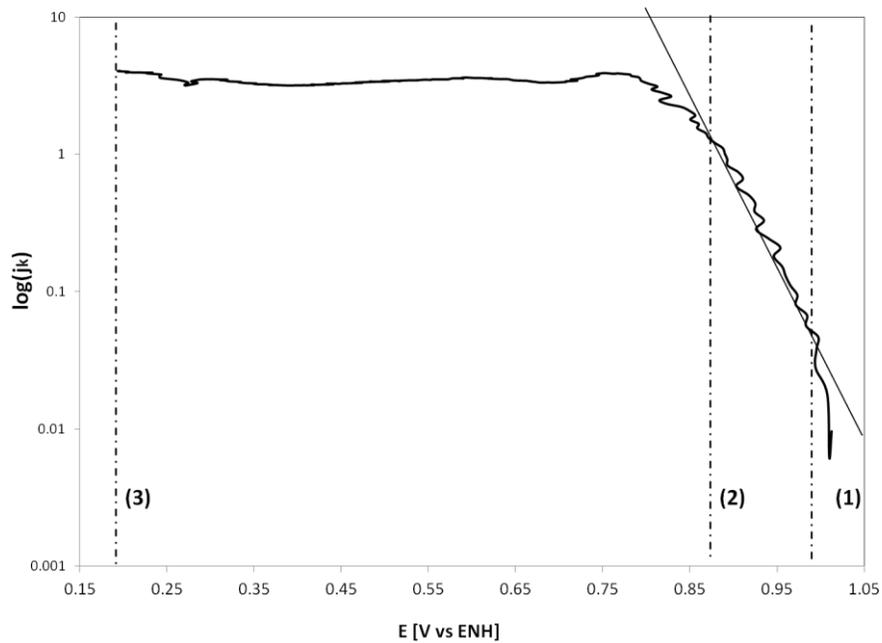


Figura 15. Gráficos de Tafel del Pt 30%/Vulcan en ausencia de metanol.

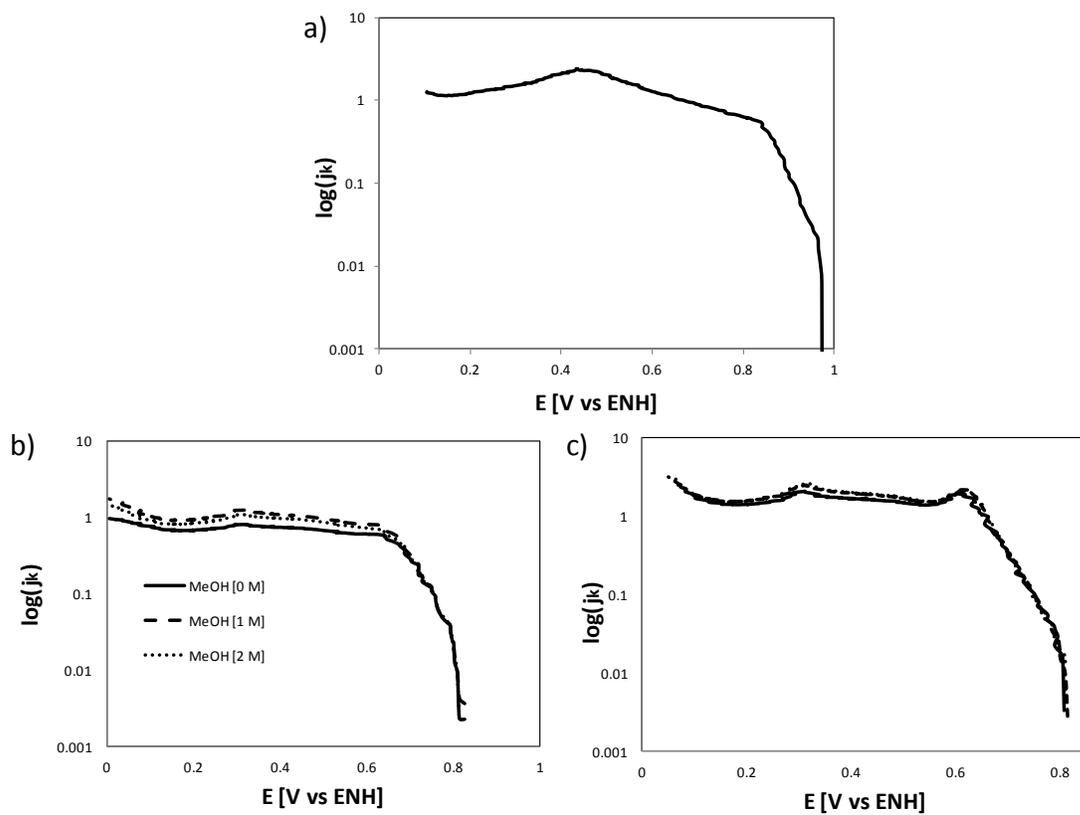


Figura 16. Gráficos de Tafel en ausencia (línea sólida) y presencia de metanol (líneas punteadas) del: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru/Vulcan-180 °C; y c) Ru/Vulcan-210 °C. Los incisos c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.

6.1.5 PARÁMETROS CINÉTICOS

En la Tabla 6 se resumen los parámetros cinéticos de los materiales estudiados y sus potenciales a circuito abierto, en ausencia y presencia de metanol.

Para un electrocatalizador, que lleva a cabo la reducción de oxígeno, es importante que su potencial a circuito abierto sea lo más cercano al potencial termodinámico de la reacción, que es 1.23 V vs ENH. En ausencia de metanol, los materiales de referencia, Pt 30%/Vulcan y Pt-Ru 30%/Vulcan, tienen los mayores potenciales a circuito abierto; pero en presencia de metanol este parámetro disminuye 48% en Pt 30%/Vulcan, y 63% en Pt-Ru 30%/Vulcan. Por otra parte, en ausencia de metanol, los potenciales a circuito abierto de los materiales sintetizados son menores que los de los materiales de referencia (aprox. 200 mV). Pero a diferencia de los materiales de referencia, en presencia de metanol el potencial a circuito abierto de los materiales sintetizados permaneció constante.

Con respecto al coeficiente de transferencia de carga, « α », el cual representa la fracción del potencial interfacial que contribuirá a disminuir la energía de activación de la reacción electroquímica; en ausencia de metanol, todos los materiales de referencia presentan valores cercanos de α . En presencia de metanol no es posible determinar este parámetro para los materiales de referencia, debido a la competencia entre las reacciones de oxidación de metanol y reducción de oxígeno. Los materiales sintetizados tienen valores de α parecidos entre sí, que se modifican poco en presencia de metanol.

Por otra parte, la densidad de corriente de intercambio, « j_o », parámetro de gran importancia, debido a que es directamente proporcional a la

constante de velocidad del proceso. En este caso, el Pt 30%/Vulcan presenta tres órdenes de magnitud mayor en comparación con los demás materiales. En presencia de metanol, a diferencia del Pt 30%/Vulcan y Pt-Ru 30%/Vulcan, el valor de j_0 de los materiales sintetizados no se ve afectado de manera importante.

La pendiente de Tafel, « b », proporciona información acerca del mecanismo de reacción y el paso determinante de la velocidad de reacción general. El Pt 30%/Vulcan presenta un valor de -0.117 V/década, cercano a -0.120 V/década que se ha asociado con la transferencia de un solo electrón como paso determinante de la reacción, para el caso particular del platino. La pendiente de Tafel de Pt-Ru 30%/Vulcan y las de los materiales sintetizados tienen valores similares, por lo que se podría suponer que los mecanismos de estos materiales ocurren por la misma vía. Un aspecto importante es que los parámetros cinéticos obtenidos para los materiales de rutenio sintetizados en un proceso asistido por microondas, empleando agua como medio de reacción, son similares a los parámetros de materiales monometálicos de rutenio sintetizados por pirólisis en otros estudios [33].

Tabla 6. Parámetros electrocinéticos promedio de los materiales: Pt, Pt-Ru y Ru sintetizado a 180°C y 210°C.

Material	MeOH [M]	E_{CA} [V/ENH]	j_0 [mA cm ⁻²]	α	B [V/década]
Pt 30%/Vulcan	0	1.01	7.54×10^{-3}	0.514	-0.117
	1	0.53	-	-	-
	2	0.53	-	-	-
Pt-Ru 30%/Vulcan	0	0.98	1.27×10^{-4}	0.631	-0.094
	1	0.36	-	-	-
	2	0.36	-	-	-
Ru 180 °C	0	0.84	2.23×10^{-5}	0.596	-0.102
	1	0.84	7.73×10^{-6}	0.624	-0.095
	2	0.84	1.25×10^{-6}	0.594	-0.100
Ru 210 °C	0	0.82	9.06×10^{-6}	0.604	-0.099
	1	0.82	1.14×10^{-5}	0.607	-0.098
	2	0.82	1.47×10^{-6}	0.580	-0.103

6.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

6.2.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

En espectroscopía de infrarrojo, la señal característica de los carbonilos metálicos es la del estiramiento C-O. Los carbonilos terminales (Figura 17a) presentan señales intensas que se encuentran en el intervalo de 2130-1900 cm^{-1} [34]. Mientras que las señales de carbonilos puente se encuentran entre 1900-1780 cm^{-1} (Figura 17b) y 1750-1620 cm^{-1} (Figura 17c).

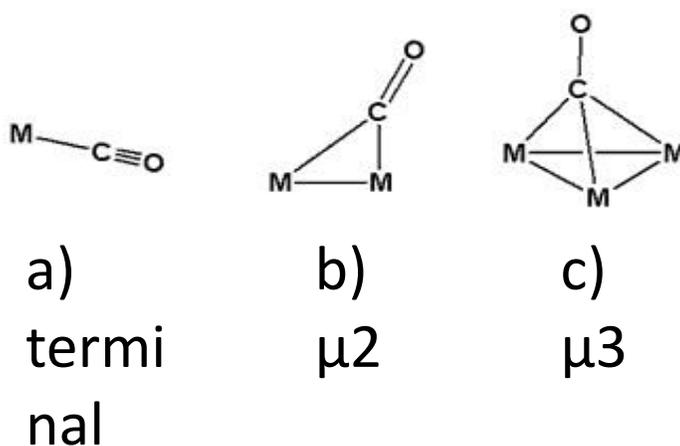


Figura 17. Tipos de carbonilos metálicos: a) carbonilo terminal, b) y c) carbonilos puente [34].

En la Figura 18 se muestran los espectros de infrarrojo del precursor dodecacarbonil trirrutenio y de los materiales sintetizados a 180 °C y 210 °C. En el espectro de infrarrojo del precursor se observa una señal intensa entre 2100-2000 cm^{-1} correspondiente a carbonilos terminales. En los espectros de los materiales sintetizados no se observa la señal correspondiente a carbonilos terminales presente en el precursor, tampoco se observa alguna otra señal de carbonilos, lo que indica que en el tratamiento térmico el precursor se descarbonila en su mayoría.

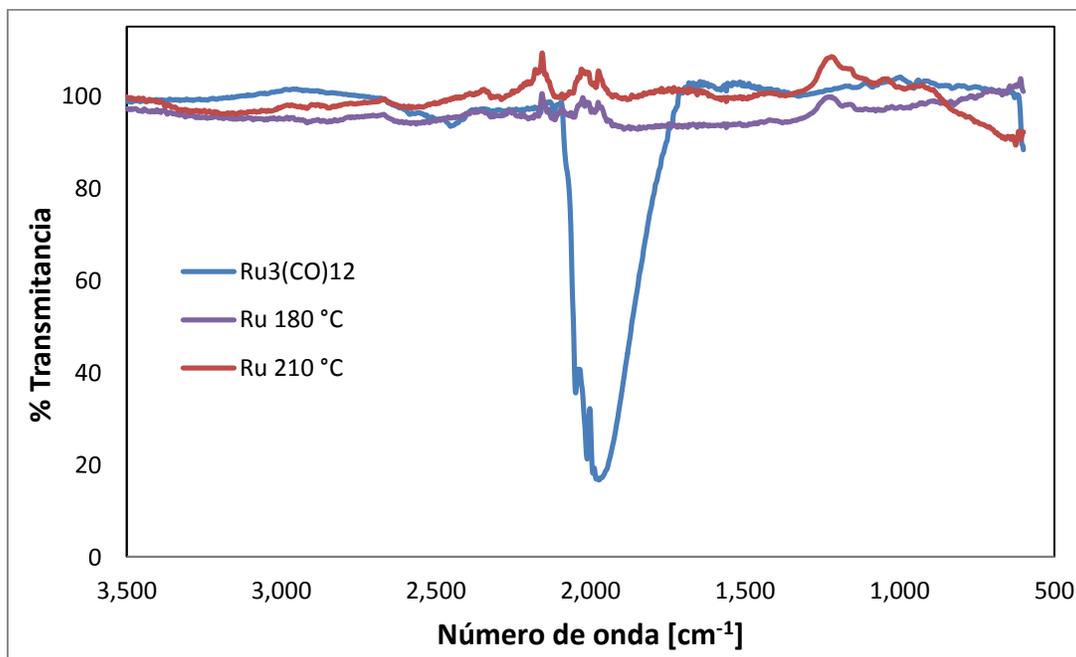


Figura 18. Espectro de infrarrojo del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, y de los materiales sintetizados a 180 °C y 210 °C .

6.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (EDS)

En la Tabla 7 se muestran los porcentajes en peso obtenidos por EDS de los materiales sintetizados. Se observa que ambos materiales están constituidos por rutenio, oxígeno y carbono, en proporciones similares. Al comparar la composición química del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ con la de los materiales sintetizados, es notorio que el porcentaje de carbono disminuye significativamente, como se esperaría al haberlo sometido al tratamiento térmico con microondas. Sin embargo, el porcentaje de oxígeno es mayor al que se esperaría después del tratamiento térmico. El exceso de oxígeno proviene de los recipientes de aluminio en que se realizaron los experimentos de EDS, ya que el equipo reconoce una señal para cada elemento, sin poder distinguir si proviene de la muestra o del recipiente.

Tabla 7. Porcentajes de peso de los materiales de rutenio, determinados por EDS.

Elemento	% Peso		
	Ru 180 °C	Ru 210 °C	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
Carbono	5.75	5.85	22.46
Oxígeno	18.02	25.18	29.95
Rutenio	76.14	68.96	47.59

En la Figura 19 se muestran las micrografías SEM obtenidas para el precursor (Fig 19a), y para los materiales sintetizados a 180 °C y 210 °C (Fig. 19b y 19c). Ambos materiales sintetizados presentan una morfología porosa tipo esponja, a diferencia del precursor que es cristalino; esta es una característica importante para su aplicación como electrocatalizadores en celdas de combustible, debido a que su área real será mayor. La morfología del material sintetizado a 180 °C (Fig. 19b) presenta estructuras laminares y porosas, mientras que el material sintetizado a 210 °C en general es poroso.

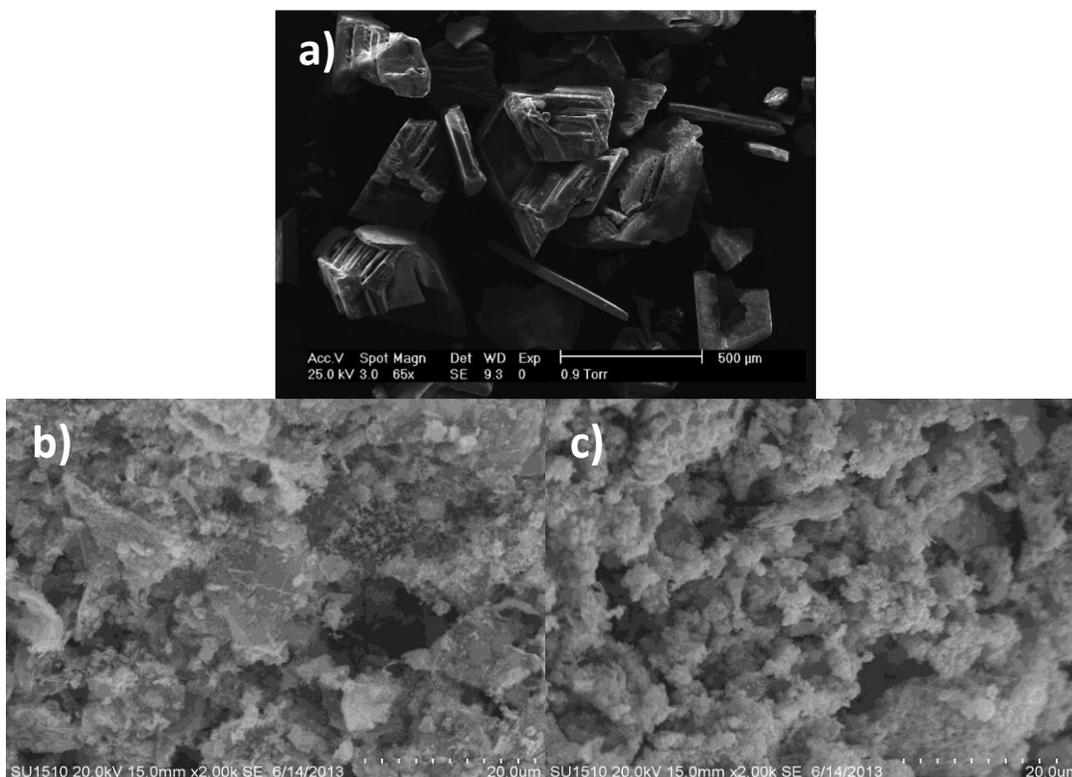


Figura 19. Micrografías SEM de: a) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, b) Ru a 180 °C y c) Ru a 210 °C.

7. CONCLUSIONES GENERALES

Con base en los resultados mostrados, se plantearon las siguientes conclusiones:

1. Se sintetizaron materiales electrocatalíticos de rutenio, mediante un proceso asistido por microondas, empleando agua como medio de reacción
2. Los materiales sintetizados están compuestos por rutenio metálico (principalmente), oxígeno y carbono.
3. Ambos materiales presentaron una morfología porosa, característica importante para su aplicación como electrocatalizador en celdas de combustible.
4. Ambos materiales son capaces de llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M).
5. Con respecto a la RRO, los materiales sintetizados son tolerantes a la presencia de metanol, hasta una concentración de 2 M.
6. El análisis electrocinético de los materiales sintetizados sugieren que estos realizan la RRO por medio de un mecanismo vía cuatro electrones.
7. Debido a que los materiales sintetizados presentan actividad electrocatalítica y tolerancia a la presencia de metanol al realizar la RRO, estos materiales son candidatos a ser empleados como cátodos en una PEMFC y DMFC.
8. La diferencia de temperatura (30 °C) entre los procesos de síntesis, no involucra un cambio significativo en las propiedades de los catalizadores.

ANEXO I

I.I TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS: VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LINEAL [35]

Las voltamperometrías de barrido lineal y cíclica (VBL y VC) son las técnicas voltamperométricas más utilizadas para estudiar reacciones redox, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, porque son capaces de proveer información de las etapas involucradas en un proceso electroquímico con un gasto moderado de tiempo y esfuerzo en la adquisición e interpretación de datos. Estas técnicas requieren de instrumentación sencilla y poco costosa, y no solo proveen información de las cantidades electroquímicas de un proceso redox, sino también de posibles reacciones acopladas con etapas de transferencia de carga. Esto es porque el electrodo puede producir especies reactivas en la capa de la disolución que rodea su superficie, y al mismo tiempo monitorear las reacciones químicas en las que participan. En VBL y VC, un pequeño electrodo estacionario de trabajo es sumergido en una disolución sin agitación que contiene un exceso de electrolito soporte, para suprimir la migración de los productos y reactivos cargados, así cualquier transferencia de especies electroactivas desde o hacia la superficie electródica ocurrirán sólo por difusión.

En VBL el potencial del electrodo de trabajo cambia linealmente con el tiempo como se muestra en la Figura A1a, comenzando desde un potencial inicial « E_i », donde no ocurren reacciones en el electrodo, para luego desplazarse a potenciales donde ocurran la reducción o la oxidación del analito estudiado. El potencial aplicado, E , está definido por la ecuación:

$$E = E_i \pm vt \quad (A1)$$

Donde « v » es la velocidad de barrido, que es el valor absoluto de la velocidad de cambio del potencial, y es constante durante todo el barrido. El signo depende de la dirección del barrido de potencial, será positivo para barridos anódicos y negativo para catódicos. Durante todo el experimento se mide la corriente, el resultado es el gráfico de una curva de corriente-potencial llamado voltamperograma de barrido lineal.

En VC, el programa de perturbación de potencial es una onda triangular (Figura A1b). Como en VBL, el potencial cambia linealmente en función del tiempo, desde el potencial inicial « E_i », hasta alcanzar el potencial « E_λ », que es el potencial de inversión, a un tiempo « t_λ », en el que se invierte la dirección del barrido de potencial, hasta alcanzar el potencial final, que suele ser el potencial inicial. El potencial aplicado está descrito por la ecuación:

$$E = E_i \pm 2vt_\lambda \mp vt \quad (A2)$$

en la que el signo superior se refiere a barridos anódicos, y los signos inferiores a barridos catódicos.

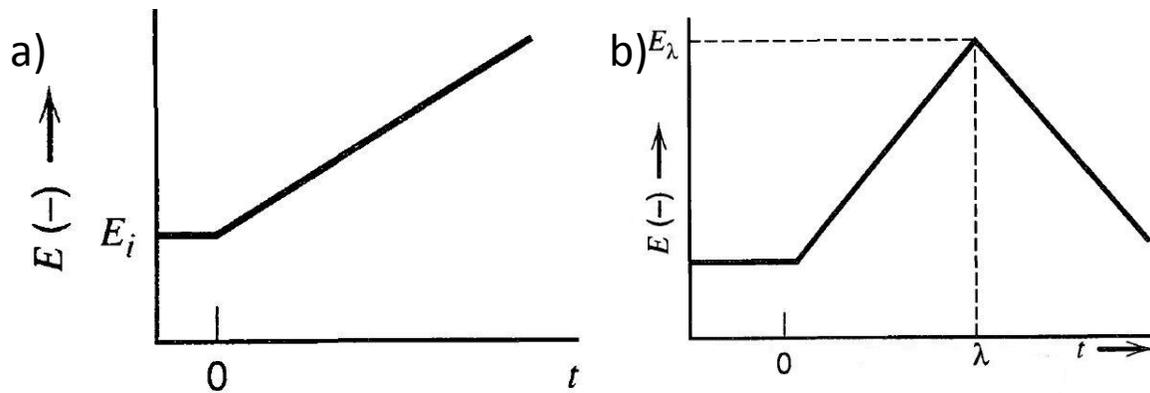


Figura A1. Programa de perturbación para: a) VBL y b) VC.

I.II ECUACIÓN DE KOUTECKY-LEVICH

Existen técnicas electroanalíticas que implican transferencia de masa convectivo, tanto de los reactivos como de los productos de la reacción electroquímica; son conocidas como técnicas hidrodinámicas. La ventaja de estas técnicas es el hecho de alcanzar rápidamente un estado estacionario que permite llevar a cabo las medidas con precisión. Además, la velocidad de transferencia de masa es mucho mayor que la velocidad de difusión, así que la contribución relativa del transporte de masa a la cinética de la transferencia electrones suele ser pequeña.

La voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio es de los pocos sistemas electródicos convectivos para los que se han resuelto rigurosamente las ecuaciones hidrodinámicas para el estado estacionario. Un electrodo de disco rotatorio consiste en un disco de un material electródico embebido en una varilla de un material aislante que está directamente unida a un motor y es rotada a a cierta frecuencia. El parámetro de interés es la velocidad de rotación, ω [revoluciones por minuto (rpm)]. La rotación arrastra la disolución horizontalmente hacia afuera desde el centro del disco, produciendo un flujo ascendente que repone la disolución en la superficie del electrodo.

Los voltamperogramas que se obtienen son curvas de corriente-potencial sigmoidales en las que se alcanza una meseta de corriente límite. La ecuación de Levich describe ésta corriente límite:

$$i_l = 200nFAD^{2/3}\nu^{1/6}\omega^{1/2}C \quad (A3)$$

Donde « i_l » está dada en mA; « n » es el número de electrones intercambiados; « F » es la constante de Faraday en C mol⁻¹; « A » es el área del electrodo en cm²; « D » es coeficiente de difusión en cm² s⁻¹; « ν » es la viscosidad cinemática de la disolución en cm² s⁻¹; y « C » es la

concentración en mol cm⁻³. Esta ecuación se aplica a la condición de limitación totalmente por transferencia de masa sobre un electrodo de disco rotatorio y predice que la corriente límite será proporcional a la concentración y $\omega^{1/2}$.

Para un sistema irreversible, la representación de $1/i$ frente a $\omega^{-1/2}$, Figura A2, debe ser lineal, de la pendiente se puede obtener la corriente de difusión y puede extrapolarse a $\omega^{-1/2}=0$ para obtener $1/i_k$, donde i_k , la corriente cinética, representa la corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa.

La ecuación de Koutecky-Levich considera que la corriente total medida, « i », está regida por factores cinéticos y de transferencia de masa, y está compuesta por la contribución de la corriente difusional y la corriente cinética:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (A4)$$

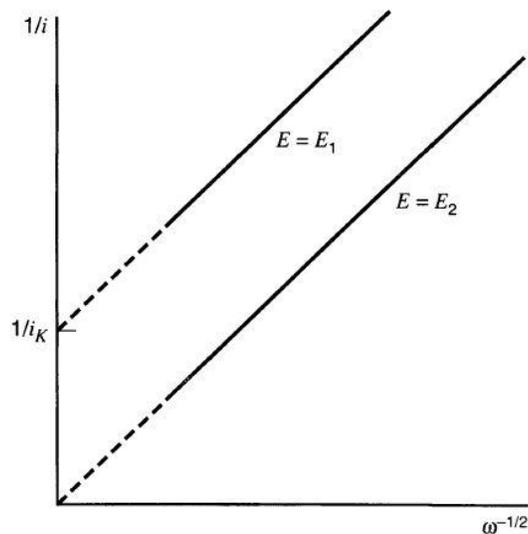


Figura A2. Gráfico de Koutecky Levich.

Sustituyendo la ecuación de Levich, A3, en A4:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{200nFAD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}C} \quad (5)$$

Se obtiene la relación de la corriente total con la velocidad de rotación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + m_{KL} \omega^{-1/2} \quad (\text{A6})$$

Donde:

$$m_{KL} = \frac{1}{200nFD^{2/3}v^{1/6}C} \quad (\text{A7})$$

Conociendo la pendiente de Koutecky-Levich experimental, m_{KL} , se puede obtener el área efectiva de la superficie catalítica, ya que al estar el catalizador depositado sobre una superficie porosa su área puede ser diferente al área geométrica del electrodo. La ecuación que permite calcular el área efectiva se obtiene del despeje del área en la Ecuación A7:

$$A_e = \frac{1}{200nFD^{2/3}v^{1/6}Cm_{KL}} \quad (\text{A8})$$

Determinar « i_k » a diferentes valores de potencial, permite obtener los parámetros cinéticos « i_o », corriente de intercambio; « k_o », constante de velocidad estándar; y « α », el coeficiente de transferencia de carga.

Se puede calcular la corriente cinética, a cualquier velocidad de rotación, a partir de la corriente difusional y la corriente total. En la Ecuación A6 se observa que:

$$\frac{1}{i_d} = m_{KL} \omega^{-1/2} \quad (\text{A9})$$

Por lo que « i_d » será:

$$i_d = \frac{\omega^{1/2}}{m_{KL}} \quad (\text{A10})$$

La Ecuación A10 permite estimar la corriente difusional a partir de la pendiente de Koutecky-Levich, m_{KL} . Despejando la corriente cinética de la Ecuación A4 se obtiene:

$$i_k = \frac{i_d^* i}{i_d - i} \quad (\text{A11})$$

La Ecuación A11 permite calcular la corriente en ausencia de cualquier efecto de transferencia de masa, que es la contribución cinética a la corriente global observada.

I.III ECUACIÓN DE TAFEL

La corriente eléctrica puede estar limitada parcial o totalmente por la velocidad a la que las especies electroactivas son transportadas a la superficie del electrodo. Esta limitación es despreciable en la cinética interfacial, y más aún en condiciones de baja corriente y buena agitación, en los que la corriente no está limitada por el transporte de masa. En este tipo de sistemas la corriente se relaciona de forma exponencial con el sobrepotencial « η » ($\eta = E - E^\circ$):

$$i = a e^{\eta/b} \quad (\text{A12})$$

en su forma logarítmica, la Ecuación A12 se conoce como ecuación de Tafel:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (\text{A13})$$

Donde $a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0$, y la pendiente es $b = \frac{2.3RT}{\alpha F}$. La ecuación de Tafel se fundamenta en un modelo electrocinético. Considerando una reacción electroquímica reversible



La velocidad de una reacción electródica es proporcional a la corriente eléctrica, por lo que puede expresarse como:

$$v = \frac{i}{nFA} \quad (\text{A15})$$

La velocidad de formación « v_f » es proporcional a la concentración superficial de O. La concentración se expresa a una distancia « x » de la superficie electródica, a un tiempo « t », como $C_O(x,t)$, por lo que la concentración en la superficie es $C_O(0,t)$. La constante de proporcionalidad que relaciona la velocidad con la concentración es k_f :

$$v_f = k_f C_O(0,t) = \frac{i_c}{nFA} \quad (\text{A16})$$

Para la reacción inversa:

$$v_r = k_r C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (\text{A17})$$

Donde « i_c » es la corriente catódica e « i_a » es la corriente anódica, « n » es el número de electrones intercambiados y « F » es la constante de Faraday. La velocidad total de la reacción electroquímica es:

$$v_T = v_f - v_r = k_f C_O(0,t) - k_r C_R(0,t) = \frac{i_c}{nFA} - \frac{i_a}{nFA} \quad (\text{A18})$$

ya que la corriente total es la corriente catódica menos la corriente anódica, esta se expresa como:

$$i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0,t) - k_r C_R(0,t)] \quad (\text{A19})$$

Se ha demostrado que el potencial de un electrodo afecta de manera significativa la cinética de la reacción que ocurre en su superficie. Suponiendo que la curva superior para la reacción $O+e$ de la Figura A3 es válida cuando el potencial del electrodo es igual al potencial de equilibrio « E^o », la energía de activación anódica será ΔG^{\ddagger}_{0a} , mientras que la energía de activación catódica será ΔG^{\ddagger}_{0c} . Si el potencial es cambiado por ΔE , a un nuevo valor « E », la energía relativa de los electrones en el electrodo cambia en una proporción $-F \Delta E = -F (E - E^o)$.

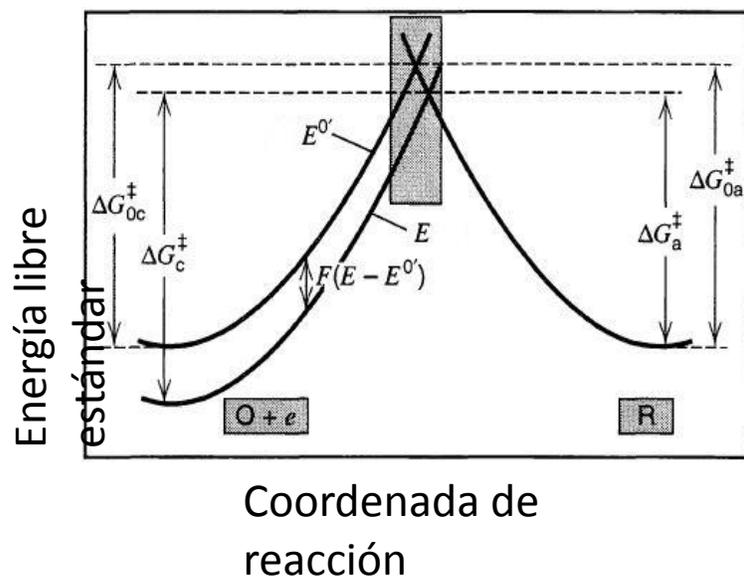


Figura A3. Efecto del cambio de potencial sobre la energía estándar de activación de las reacciones de oxidación y reducción.

Al aplicar potenciales negativos, la energía de activación ΔG^{\ddagger}_c , será menor que ΔG^{\ddagger}_{0c} por una fracción $\alpha F(E - E^{\circ})$, del cambio en la energía total, donde α es el coeficiente de transferencia de carga (Figura A4); por lo que la energía de activación catódica se vuelve:

$$\Delta G^{\ddagger}_c = \Delta G^{\ddagger}_{0c} + \alpha F(E - E^{\circ}) \quad (\text{A20})$$

Mientras que a potenciales positivos la energía de activación ΔG^{\ddagger}_a será mayor que ΔG^{\ddagger}_{0a} , por una fracción $(1 - \alpha) F(E - E^{\circ})$, de la energía total. La energía de activación anódica será:

$$\Delta G^{\ddagger}_a = \Delta G^{\ddagger}_{0a} - (1 - \alpha) F(E - E^{\circ}) \quad (\text{A21})$$

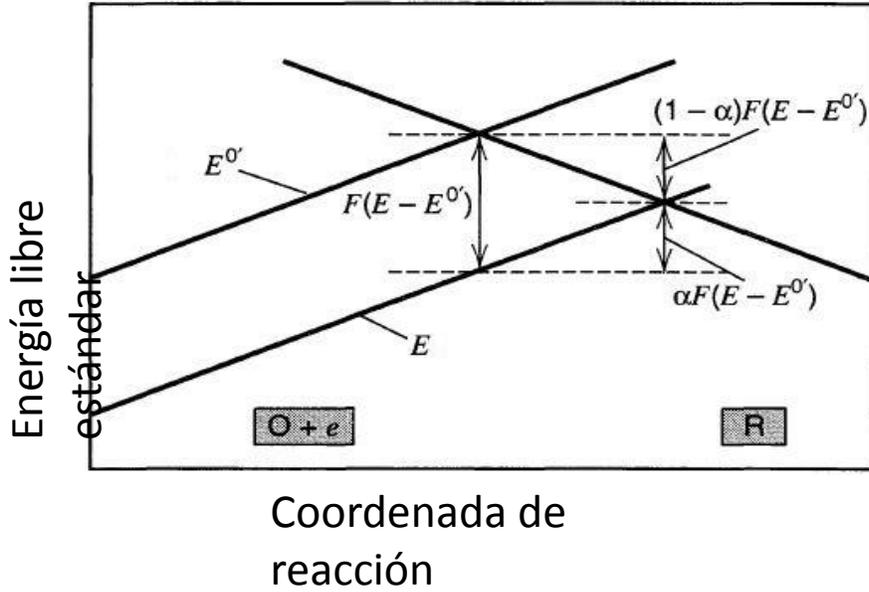


Figura A4. Ampliación del área resaltada en la Figura A3.

La constante de velocidad de una reacción está dada por la expresión:

$$k = Ae^{\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{A22})$$

De esta forma, al sustituir las ecuaciones 20 o 21 en la Ecuación A22 se obtienen las constantes de velocidad de la reacción electroquímica A14:

$$k_f = Ae^{\Delta G^\ddagger_{oc}/RT} * e^{-\alpha f'(E-E^\circ)} \quad (\text{A23})$$

$$k_r = Ae^{\Delta G^\ddagger_{oa}/RT} * e^{(1-\alpha)f'(E-E^\circ)} \quad (\text{A24})$$

Donde $f' = \frac{F}{RT}$; F es la constante de Faraday; R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura a la que ocurre la reacción.

Si el electrodo está en equilibrio con el electrolito en la interfase, $C_O=C_R$, $E=E^\circ$, y $k_f C_O=k_r C_R$; por lo que $k_f=k_r$. El valor en el que $k_f=k_r$ se llama constante de velocidad estándar k^0 . Las constantes de velocidad pueden expresarse en términos de k^0 :

$$k_f = k^0 e^{-\alpha f'(E-E^\circ)} \quad (\text{A25})$$

$$k_r = k^0 e^{(1-\alpha)f'(E-E^\circ)} \quad (\text{A26})$$

Si en la Ecuación A19 se sustituyen A25 y A26 se obtiene la Ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_c - i_a = FAK^0 [C_O(0,t)e^{-\alpha f'(E-E^\circ)} - C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f'(E-E^\circ)}] \quad (\text{A27})$$

Un sistema con una k^0 alta alcanzará el equilibrio en poco tiempo, si es de k^0 baja alcanzará el equilibrio en un tiempo mayor. De acuerdo a a Ecuación A27, la corriente de intercambio « i_0 », es equivalente al producto de FAK^0C , en condiciones de equilibrio, y es un parámetro electrocinético de gran importancia, ya que indica que tan rápido ocurrirá una reacción. Por lo tanto, la Ecuación A23 puede ser expresada como:

$$i = i_0 \left[\frac{C_O(0,t)e^{-\alpha f' \eta}}{C_O^*} - \frac{C_R(0,t)e^{(1-\alpha)f' \eta}}{C_R^*} \right] \quad (\text{A28})$$

El coeficiente de transferencia de carga, α , es una medida de la simetría de la barrera energética de la reacción, pero también es la fracción del potencial interfacial que contribuirá a disminuir la energía de activación de la reacción electroquímica.

La ventaja de trabajar con i_0 , en lugar de k^0 , es que la corriente puede ser descrita en función del sobrepotencial. Si la disolución está bien agitada, o la corriente es muy pequeña, tal que la concentración en la superficie no difiere de la concentración en el seno de la disolución, la Ecuación A28 se transforma en:

$$i = i_0 [e^{-\alpha f' \eta} - e^{(1-\alpha)f' \eta}] \quad (\text{A29})$$

En condiciones en los que los valores de sobrepotencial son altos, ya sea valores positivos o negativos, uno de los términos de la Ecuación A29 se vuelve despreciable (Figura A5).

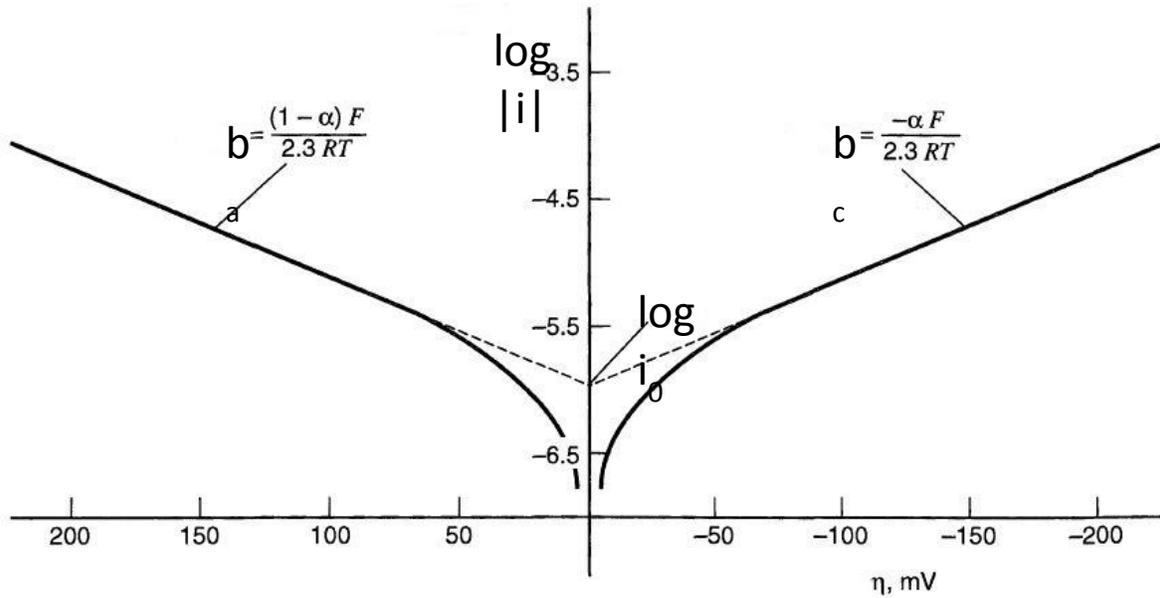


Figura 24. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O + e^- \rightleftharpoons R$ con $\alpha=0.5$ y $j_0=10^{-6}$ A cm⁻².

A grandes sobrepotenciales negativos $e^{-\alpha f' \eta} \gg e^{(1-\alpha) f' \eta}$, la Ecuación A29 se convierte en la ecuación de Tafel, Ecuación A12, o en su expresión logarítmica, Ecuación A13, en la que la ordenada al origen es $a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0$, y la pendiente es $b = \frac{2.3RT}{\alpha F}$.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Kurzweil, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel Cells: History*, Elsevier, 579-595 (2009).
- [2] Barbir Frano, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, Cap I (2005).
- [3] J. M. Andújar, F. Segura, *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*, *Renew Sust Energ Rev*, 13: 2309-2322 (2009).
- [4]. Li Xianguo, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, Cap I (2006).
- [5] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, Cap I (2001).
- [6] L. Jörissen and V. Gogel, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Direct Methanol: Overview*, Elsevier, 370-380 (2009).
- [7] Barbir Frano, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, Cap IV (2005).
- [8] M K. Debe, *Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells*, *Nature* 486: 43-51 (2012).
- [9]. Li Xianguo, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, Cap II (2006).
- [10] Barbir Frano, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, Cap II (2005).
- [11]. Li Xianguo, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, Cap III (2006).
- [12] Barbir Frano, *PEM Fuel Cells Theory and Practice*, Elsevier Academic Press, Cap III (2005).
- [13] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Cap III (2000).
- [14] Li Xianguo, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, Cap IV (2006).
- [15] Li Xianguo, *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis, Cap X (2006).
- [16] A J. Appleby, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel Cells: Stationary Fuel cells*, Elsevier, 76-107 (2009).
- [17] N Whitehouse, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel Cells: Buses* Elsevier, 193-202 (2009).
- [18] A Kundu, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel Cells: Portable devices*, 39-45 (2009).
- [19] T. R. Ralph, P. Hogarth, *Catalysis for low temperature fuel cells. Part II, Platinum Met. Rev.* 46: 117-135 (2002).

- [20] T. R. Ralph, P. Hogarth, *Catalysis for low temperature fuel cells. Part I, Platinum Met. Rev.* 46: 146-164 (2002).
- [21] T. R. Ralph, P. Hogarth, *Catalysis for low temperature fuel cells. Part III, Platinum Met. Rev.* 46: 3-14 (2002).
- [22] N.A. Karim, S.K. Kamarudin, An overview on non-platinum cathode catalysts for direct methanol fuel cell, *Appl Energy*, 103: 221-220 (2013).
- [23] Jong-Won Lee & Branko N. Popov, Ruthenium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction-a review, *J Solid State Electrochem*, 11: 1355–1364 (2007).
- [24] E. Antolini, *Carbon supports for low temperature fuel cell catalysts*, *Appl Catal B Environ*, 88: 1-24 (2009).
- [25] S. Sharma, B. Pollet, Supports for PEMFC and DMFC electrocatalysts-A review, *J PowerSources*, 208: 96-119 (2012).
- [26] E. Borja-Arco, P. J. Sebastian, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: 103–110 (2011).
- [27] Sandoval A, E. Borja-Arco, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37: 1752-1759 (2012).
- [28] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, Cap I (2002).
- [29] O. Kappe, D. Dallinger, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Cap II (2009).
- [30] O. Kappe, D. Dallinger, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Cap V (2009).
- [31] O. Kappe, D. Dallinger, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Cap IV (2009).
- [32] R. J. Gale, *Spectroelectrochemistry*, Plenum Publishing Corporation, Cap IV (1989).
- [33] S. Durón, R. Rivera-Noriega, Kinetic study of oxygen reduction on nanoparticles of ruthenium synthesized by pyrolysis or $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, *J Electroanal Chem*, 556: 281-289 (2004).
- [34] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, Cap V (2004).
- [35] A. J. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Cap. III (2001).