



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

DESARROLLO DE CATALIZADORES BASADOS EN COMPÓSITOS
METÁLICOS Y ALEACIONES INTERMETÁLICAS PARA LA REACCIÓN DE
REDUCCIÓN DE OXÍGENO DE CELDAS DE COMBUSTIBLE DE LÍQUIDO
DIRECTO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M.I. MARÍA ADRIANA GARCIA LÓPEZ

TUTOR PRINCIPAL
Dr. SERGIO ALBERTO GAMBOA SÁNCHEZ
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM

COMITÉ TUTOR
Dra. HAILIN ZHAO HU, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-UNAM
Dr. SEBASTIAN PATHIYAMMATOM JOSEPH INSTITUTO DE ENERGÍAS
RENOVABLES-UNAM
Dr. JUAN MANUEL TADEO SIERRA GRAJEDA, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA
Dr. EDGAR EDUARDO VALENZUELA MONDACA, PROGRAMA DE
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. MAYO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Zhao Hu Hailin IER-UNAM

Secretario: Dr. Gamboa Sánchez Sergio Alberto IER-UNAM

Vocal: Dr. Pathiyammatom Joseph Sebastian IER-UNAM

1er. Suplente: Dr. Sierra Grajeda Juan Manuel Tadeo UAC

2do. Suplente: Dr. Valenzuela Mondaca Edgar Eduardo UABC

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **Instituto de Energías Renovables - UNAM**

TUTOR DE TESIS:

Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

FIRMA

(Segunda hoja)

ÍNDICE

	Página
Índice de figuras	iii
Índice de tablas	iv
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
OBJETIVOS	
General	ix
Particulares	ix
ANTECEDENTES	1
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1.1 Introducción	3
1.1.1. Celdas de combustible de líquido directo.	3
1.2 Reacción de reducción de oxígeno	5
1.2.1. Parámetros cinéticos	7
1.3. Materiales catalíticos y sus propiedades	10
1.3.1. Material de soporte	11
1.3.2. Partículas metálicas	12
1.3.3. Propiedades de óxidos metálicos	13
1.3.3.1. Uso de zirconia en celdas de combustible	15
1.3.4. Catalizadores de paladio	16
CAPÍTULO 2. MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
2.1. Preparación de precursores de zirconia y carbón	22
2.1.1. Síntesis del precursor de ZrO ₂	22
2.1.2. Funcionalización de carbón	23
2.2. Síntesis del catalizador Pt-ZrO ₂ /C	23
2.3. Síntesis del catalizadores de Pd-ZrO ₂ /C	24
2.4. Fundamentos de técnicas de caracterización	25
2.4.1. Difracción de rayos-x (XRD)	25
2.4.2. Análisis de área superficial BET	25
2.4.3. Microscopía electrónica y análisis de composición	26
2.4.3.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	26
2.4.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	26
2.4.3.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	26

2.4.4. Técnicas electroquímicas	27
2.4.4.1. Voltamperometría	27
2.4.4.2. Cronoamperometría	27
2.4.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica	27
2.4.4.4. Preparación de tinta catalítica	27
CAPÍTULO 3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICO Y DE COMPOSICIÓN	
3.1. Introducción	29
3.2. Análisis de área superficial	29
3.3. Análisis de estructura por XRD	31
3.3.1 Transformación de la zirconia	31
3.3.2. Difracción de rayos-x de Pt-ZrO ₂ /C	32
3.3.3. Difracción de rayos-x de Pd-ZrO ₂ /C	33
3.4. Caracterización de TEM	34
3.4.1. Compósito de Pt-ZrO ₂ /C	34
3.4.2. Compósitos de Pd-ZrO ₂ /C	35
3.5. Caracterización de SEM y EDS	36
3.5.1. Electrodo de Pt-ZrO ₂ /C	36
3.5.2. Electrodos de Pd-ZrO ₂ /C	37
CAPITULO 4. PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS	
4.1. Reducción de oxígeno sobre Pt-ZrO ₂ /C	40
4.2. Reducción de oxígeno sobre electrodos de Pd-ZrO ₂ /C	46
4.2.1. Voltamperometría	46
4.2.2. Reducción de oxígeno	47
4.2.3. Estudio de cronoamperometría	49
4.2.4. Impedancia electroquímica	50
4.3. Evaluación de materiales en celda	52
4.3.1. Condiciones y desarrollo de ensambles	52
4.3.2. Resultados de celda	53
CONCLUSIONES	57
ANEXOS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.	Representación de las reacciones redox de una celda de combustible de líquido directo	4
Figura 2.	Esquema de la capa del catalizador en el cátodo de una celda tipo PEM	7
Figura 3.	Voltamperograma típico de la reacción de reducción de oxígeno	8
Figura 4.	Gráfico de las pendientes de Tafel a partir de las curvas de RRO.	10
Figura 5.	Método de sol- gel para la preparación de ZrO ₂	23
Figura 6.	a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del ZrO ₂	30
Figura 7.	Difractogramas de rayos – x del ZrO ₂ calcinado a 200, 400, 600 y 800°C	31
Figura 8.	Difractograma de rayos-x del catalizador Pt-ZrO ₂ /C, (♦) ZrO ₂ en su fase monoclinica y (★) ZrO ₂ fase cubica	33
Figura 9.	Difractogramas de rayos-x del catalizador de Pd-ZrO ₂ /C	34
Figura 10.	(a) Distribución de tamaño de partícula de Pt-ZrO ₂ /C y (b) Imágenes de TEM de las nanopartículas soportadas del compuesto de Pt-ZrO ₂ /C	35
Figura 11.	Micrografía de TEM del compuesto Pd-ZrO ₂ /C, (a) composición (1:1), y (b) composición (1:3)	36
Figura 12.	Micrografía morfológica de; (a) SEM de la superficie de la capa del catalizador de Pt-ZrO ₂ /C y (b) composición elemental	37
Figura 13.	(a) Micrografía de SEM de la topografía del compuesto Pd-ZrO ₂ /C (1:1) sobre la capa difusora de carbón, y b) análisis del mapeo químico por EDS	38
Figura 14.	(a) Micrografía de Pd-ZrO ₂ /C (1:3) y (b) análisis de EDS de la muestra	38
Figura 15.	Respuesta voltamperométrica de activación de Pt-ZrO ₂ /C en medio ácido	41
Figura 16.	Respuesta cinética de la RRO del catalizador de Pt-ZrO ₂ /C; a) EDR a diferentes velocidades de rotación y, b) gráfico de Koutecky–Levich con la línea teórica de $n=4 e^-$	42
Figura 17.	Respuesta cinética de Pt-ZrO ₂ /C en el electrolito saturado de oxígeno: a) H ₂ SO ₄ +1M CH ₃ OH y b) H ₂ SO ₄ + 1M CH ₃ CH ₂ OH	43
Figura 18.	Gráficas de Tafel de la RRO en el compuesto Pt-ZrO ₂ /C en los diferentes electrolitos	44
Figura 19.	Voltamperometrías de (a) Pd-ZrO ₂ /C (1:1) y (b) Pd-ZrO ₂ /C (1:3). La activación del electrodo con atmósfera de nitrógeno en línea roja; y su	46

	actividad en la reducción de oxígeno (línea azul)	
Figura 20.	(a) Voltamperograma de la reducción de oxígeno del catalizador Pd-ZrO ₂ /C (1:1) a partir de EDR y (b) gráfica de Koutecky – Levich	48
Figura 21.	Respuesta catalítica de los compósitos bimetálicos soportados de Pd-ZrO ₂ y ZrO ₂ en medio ácido	48
Figura 22.	Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes al sistema de Pd-ZrO ₂ /C (1:3) en medio ácido aplicando diferentes pulsos de potencial; y la b) dependencia lineal a tiempos fijos de la corriente	49
Figura 23.	Espectro de Nyquist de la reducción de oxígeno de los catalizadores de Pd-ZrO ₂ /C y ZrO ₂ /C en electrolito 0.5M de H ₂ SO ₄ saturado de O ₂	51
Figura 24.	Preparación del ensamble para la celda de combustible de alcoholes	52
Figura 25.	Módulo de prueba de celdas de combustibles	53
Figura 26.	Curvas de polarización y potencia de la celda H ₂ /O ₂ , (a) Pt-ZrO ₂ /C, (b) Pd-ZrO ₂ /C (1:3) y (c) Pd-ZrO ₂ /C (1:1)	54
Figura 27.	Curvas de polarización y potencia de los compósitos en metanol y etanol; (a) y (b) Pt-ZrO ₂ /C; (c) y (d) Pd-ZrO ₂ /C (1:3); (e) Pd-ZrO ₂ /C (1:1) en metanol	55

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.	Parámetros obtenidos de las propiedades superficiales de la zirconia	30
Tabla 2.	Valores de composición de EDS	39
Tabla 3.	Valores cinéticos del compósito Pt-ZrO ₂ /C en la reacción de reducción de oxígeno	45
Tabla 4.	Valores electroquímicos obtenidos de los catalizadores de Pd-ZrO ₂ /C	47
Tabla 5.	Materiales catalíticos para la preparación de ensambles	53

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Energías Renovables de la UNAM por permitirme realizar mis estudios de doctorado en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería.

A mi comité tutorial:

A mi asesor de tesis el **Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez**, por su dedicación, tiempo, orientación y ayuda que me brindó durante la realización de ésta tesis, ya que su confianza y amistad me permitió crecer personalmente y desarrollarme profesionalmente.

Al **Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph** por su amistad, humildad, asesoramiento, y por sus aportaciones en la revisión de la tesis como parte de mi jurado de examen. Gracias por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo en el Laboratorio de Hidrógeno todos estos años.

A la **Dra. Hailin Zhao Hu**, por sus recomendaciones, el apoyo y su valiosa colaboración durante mis estudios de posgrado, que han sido un aporte académico y personal muy importante durante la realización del proyecto de investigación.

Al **Dr. Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca** por su tiempo, asesoramiento, amistad y apoyo durante la realización de mis estudios de posgrado. Particularmente, en las técnicas de caracterización electroquímica e interpretación de datos.

Al **Dr. Juan Manuel T. Sierra Grajeda** como integrante del jurado de examen de grado, así como sus comentarios, colaboración y aportación realizada durante mi proyecto de doctorado. Especialmente, en el área de diseño y operación celdas de combustible de baja temperatura.

Colaboradores:

Al Dr. Francisco Ginez Carbajal por su colaboración en la síntesis, caracterización de materiales catalíticos, así como, desarrollo de ensambles, diseño de celda de combustible y operación de equipos en el Laboratorio de hidrógeno del Departamento de Materiales Solares del IER-UNAM.

Agradezco de manera muy especial a la Dra. Margarita Miranda Hernández, por sus enseñanzas, su tiempo, y paciencia que me brindó durante mi estancia en el Instituto, que me permitieron aprender y que contribuyeron al mejoramiento y ordenamiento del presente trabajo.

A la Dra. Sandra Jazmín Figueroa Ramírez un especial agradecimiento por su oportuna y amable colaboración en el estudio electroquímico de los materiales desarrollados en el proyecto, así como sus sugerencias relacionadas con las técnicas y dispositivos para las mediciones electroanalíticas.

Al Dr. Julio Cesar Calva Yañez, del laboratorio de Óxidos metálicos y nanocarbón por su apoyo en la preparación de muestras de catalizadores por Microscopia electrónica de barrido, además, de los materiales de carbón nanoestructurados y equipos proporcionados para el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Mauricio Solís de la Fuente y a la Dra. Laura E. Vereza Valladares, por su apoyo y colaboración en el desarrollo de los materiales catalíticos y su caracterización fisicoquímica.

Al Dr. Narcizo Mendoza y al Dr. Hugo Cortina por sus aportaciones y disposición para colaborar con este proyecto y enriquecerlo con importantes discusiones.

Al Dr. Alfredo Silverio Ordeñana por su colaboración y asistencia profesional en el estudio del área superficial y otros parámetros físico químicos de materiales mesoporosos cerámicos y carbonosos.

Al personal del departamento de cómputo especialmente al ISC. Alfredo Quiroz Ruíz y Lic. Margarita María Anita Pedraza Vargas por su asistencia, asesoramiento y apoyo en el mantenimiento, reparación y soporte técnico en la instalación de software de equipos de caracterización analítica, adquisición de datos, conexiones de red y verificación por problemas de virus.

Al Mtro. Daniel Rubio Saavedra, por su colaboración en el análisis matemático de variables de eficiencia del disco-anillo rotatorio, así como su contribución en el laboratorio de hidrógeno.

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron compósitos metálicos basados en platino y paladio con zirconia para su aplicación en el cátodo de una celda de combustible de líquido directo (DLFC). El precursor de ZrO_2 en su fase monoclinica se obtuvo por un método de sol-gel a temperatura ambiente, empleando agua amoniacal como agente hidrolizante y sometiénolo a un tratamiento térmico en atmósfera de aire. El compósito basado en platino se sintetizó por reducción química con etilenglicol con una carga metálica del 10% en peso respecto al soporte funcionalizado de carbón Vulcan. Mediante la reducción química por microondas de la sal de paladio se preparó el compósito de Pd- ZrO_2/C con una carga metálica del 20% en peso. La estructura cristalina de la zirconia estudiada por XRD indicó la presencia de la fase monoclinica en un 93 % y 7 % de fase cúbica de acuerdo al refinamiento de Rietveld, con un área superficial de $27.37m^2 \cdot g^{-1}$ determinado por la técnica BET.

Los resultados de la caracterización estructural realizada por XRD, SEM y TEM demostraron que la microestructura de la zirconia es estable química y térmicamente, cuyas propiedades se mantuvieron sin cambios durante la síntesis de los compósitos de Pt y Pd. Las propiedades topográficas y morfológicas de los materiales desarrollados presentaron características mesoporosas con tamaños de partículas de 10 a 20 nm. La caracterización electroquímica de los materiales en la reducción de oxígeno realizada a media celda y a temperatura ambiente, demostró que el desempeño catalítico de los compositos presenta mayor tolerancia a la presencia de alcoholes durante la catálisis de la reacción catódica. Los parámetros cinéticos obtenidos indican que la RRO se lleva a cabo por la transferencia de 4 electrones, con pendientes de Tafel de $121 mVdec^{-1}$ y $130 mVdec^{-1}$ para el Pt- ZrO_2/C en metanol y etanol, respectivamente. Con las pruebas en celda de combustible se determinó la funcionalidad de los cátodos en condiciones de H_2/O_2 , CH_3OH/O_2 y C_2H_5O/O_2 a temperatura ambiente en tiempos de 20,40 y 60 horas. Los resultados demuestran el efecto positivo de la zirconia monoclinica sobre las propiedades catalíticas en la actividad y selectividad del Pt y Pd en la RRO de una celda de combustible de alcoholes.

ABSTRACT

In this work, platinum and palladium with zirconia based metal composites were synthesized for application in the cathode of direct liquid fuel cell (DLFC). The precursor of the monoclinic ZrO_2 was obtained by a sol-gel method at room temperature, using as hydrolyzing agent ammonia water and subjected to a heat treatment in an air atmosphere. The platinum-based composite was synthesized by chemical reduction with ethylene with a metal loading of 10% by weight of the functionalized Vulcan carbon support. By microwave chemical reduction of the palladium salt - ZrO_2 composite of Pd/C with a metal loading of 20 wt% was prepared. The crystalline structure of the zirconia studied by XRD indicated the presence of the monoclinic phase at 93.24 % and 6.76 % of cubic phase in accordance with the Rietveld refinement , with a surface area of $27.37\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ determined by the BET technique .

The results of the structural characterization by XRD, SEM and TEM showed that the microstructure of the zirconia is chemically and thermally stable, whose properties were unchanged during the synthesis of the composites of Pt and Pd. The topographical and morphological properties of the developed materials presented mesoporous characteristics with particle sizes of 10-20 nm. Electrochemical characterization of the material in the oxygen reduction half cell held at room temperature showed that the catalytic performance of the composites has increased tolerance to the presence of alcohols during catalysis of the cathodic reaction. The kinetic parameters obtained indicate that the ORR is performed by transferring four electrons, Tafel slopes $121\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ and $130\text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ for the Pt- ZrO_2/C in methanol and ethanol , respectively . While testing fuel cell cathodes functionality was determined in terms of H_2/O_2 , $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}/\text{O}_2$ at room temperature at times of 20,40 and 60 hours. The results show the positive effect of the monoclinic zirconia on the catalytic properties in the activity and selectivity of Pt and Pd in the ORR of direct alcohol fuel cells.

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar catalizadores soportados basados en compósitos metálicos, a partir de nanopartículas de Pt y Pd con un óxido metálico de ZrO_2 para la catálisis de la reducción de oxígeno en medio ácido para su aplicación en el cátodo de una celda de combustible de líquido directo.

Objetivos Particulares

1. Obtener compósitos nanoestructurados de Pt- ZrO_2/C y Pd- ZrO_2/C por el método de reducción química.
2. Analizar la estructura, morfología y composición por las técnicas de XRD, BET, MEB y MET.
3. Estudiar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre los compósitos metálicos para determinar los parámetros cinéticos que rigen el proceso de reducción en medio ácido y en presencia de alcoholes primarios.
4. Evaluar el desempeño catalítico de los materiales en una celda de combustible de alcoholes a temperatura ambiente.

ANTECEDENTES

La creciente preocupación sobre el agotamiento de las fuentes de energía basadas en carbón, petróleo y gas, además de la necesidad de frenar el deterioro ambiental ha elevado esfuerzos para buscar alternativas energéticas mediante el aprovechamiento de los recursos naturales y exploración de tecnologías que permitan la sustitución parcial de las energías fósiles. Respecto a la generación de energía limpia, la tecnología de celdas de combustible ha recibido mucha atención en los últimos años debido a su alta eficiencia y bajas emisiones contaminantes. Las celdas de combustible, que se clasifican según el electrolito empleado, son dispositivos electroquímicos que convierten directamente la energía química en energía eléctrica a partir de la reacción entre un combustible y un oxidante. Su eficiencia puede llegar a alcanzar el 60% en la conversión de energía eléctrica y global del 80% en cogeneración de energía eléctrica y térmica con el $\approx 90\%$ de reducción en los principales contaminantes [1]. Las celdas de combustible tipo PEM se destacan por tres características principales; baja temperatura de operación, alta densidad de energía y fácil manejo, este tipo de celdas utilizan una membrana polimérica como electrolito, una variante es la celda de combustible de líquido directo (DLFC, por sus siglas en inglés) y ofrecen una variedad de aplicaciones al alimentarse con combustibles líquidos tales como el metanol, etanol, propanol, etilenglicol y acetaldehído [2]. El problema principal durante la operación de la celda de combustible es el cruce del combustible a través de la membrana, esto no solo disminuye el potencial de la celda también contamina el catalizador del cátodo. Los combustibles al llegar al cátodo pueden ser oxidados generalmente por las partículas de Platino utilizadas como catalizador, afectando su actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno, por lo que, es necesario el desarrollo de catalizadores con alta tolerancia a la contaminación por alcoholes como combustibles.

El desarrollo de catalizadores se ha enfocado a que éstos sean de bajo costo y tolerantes a combustibles líquidos con selectividad para la RRO en un ambiente mixto de oxígeno-alcohol, disminuyendo el riesgo de una despolarización seguida de una pérdida del potencial en el cátodo de la celda de combustible. El objetivo de la investigación de catalizadores para el cátodo de la DLFC no es sólo para asegurar alta selectividad hacia la reducción electroquímica del oxígeno, sino también la actividad suficiente para mantener la densidad de corriente en exceso de 0.1 A/cm^2 a un potencial preferente de la celda mayor a 0.4 V . El catalizador debe mostrar buena estabilidad durante el tiempo de vida útil del sistema de celdas de combustible.

Encontrar catalizadores efectivos para el cátodo ha sido un gran reto debido a la cinética lenta del proceso de reducción del oxígeno molecular a baja temperatura. A pesar de que el Pt es identificado como el mejor material catalítico para esta reacción, varios trabajos se han enfocado a estudiar una gama de materiales tales como, aleaciones de Pt-M (M= Fe, W, Ni, V, Ir, Co) [3,4], aleaciones bimetálicas de Pd [5,6], carburos, y catalizadores nanoestructurados basados en Ru, los cuales han mostrado buena actividad para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) comparado con Pt puro en solución ácida. Dentro de los catalizadores de metales no-preciosos para el cátodo, la investigación de materiales se ha enfocado en tres principales grupos de compuestos: óxidos inorgánicos, selenuros metálicos y compuestos macrocíclicos de metales de transición. Recientemente, se ha estudiado la preparación de compósitos de platino con óxidos metálicos soportados en carbón (Pt-MO_x/C) para aplicaciones en la reacción anódica de la DLFC. Debido a que los óxidos metálicos de tamaño nanométrico, han obtenido mayor interés por sus propiedades catalíticas que mejoran la concentración de vacancias en la superficie del electrodo poroso incrementando la conductividad iónica y electrónica, ya sea como catalizador o como material de soporte. En los últimos años se han realizado esfuerzos para desarrollar materiales con mejor actividad, estabilidad y durabilidad para disminuir el costo en relación a la eficiencia y conlleve a la comercialización de las celdas de combustible de baja temperatura [7,8].

Bibliografía

1. Papageorgopoulos D. DOE fuel cell technology program overview and introduction to the 2010 fuel cell pre-solicitation workshop in DOE fuel cell pre-solicitation workshop. Department of Energy, Lakewood, Colorado; 2010
2. V. Livshits, M. Philosoph, E. Peled Journal of Power Sources 178 (2008) 687
3. V. Di Noto, E. Negro, R. Glinbizzi, S. Lavina, G. Pace, S. Gross, C. Maccato, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 3626.
4. H. Li, G. Sun, N. Li, S. Sun, D. Su, Q. Xin, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 5605
5. V. Di Noto, E. Negro, S. Lavina, S. Gross, G. Pace, Electrochim. Acta 53 (2007) 1604
6. L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, Electrochim. Acta 52 (2007) 3088
7. Zhang, J. Zhang, D.P. Wilkson, H. Wang, J. Power Sources 156 (2006) 171
8. A. Guha, W. Lu, T.A. Zawodzinski, D.A. Schiraldi, Carbon 45 (2007) 1506

CAPÍTULO 1

Fundamentos Teóricos

1.1 Introducción

El costo de los recursos energéticos ha aumentado en los últimos años, seguido por la búsqueda masiva de nuevas fuentes de energía. Las celdas de combustible representan una fuente de energía limpia y sustentable, mediante la conversión de energía química en eléctrica. Varios cientos de artículos de investigación e informes académicos se publican cada año para promover la aparición de celdas de combustible en el mercado. Sin embargo, la implementación inmediata de estos dispositivos en la vida cotidiana, está obstaculizada por diversos factores tales como, la cinética en el cátodo donde se lleva a cabo la reducción de oxígeno [1]. Esta tecnología utiliza catalizadores de platino y aleaciones de platino para la oxidación del combustible en el lado del ánodo, así como, la reducción del oxígeno en el cátodo. Es obvio, que el alto costo del platino implica el incremento del precio total de la celda de combustible. La solución a este problema a corto plazo puede ser utilizando menor contenido de éste metal en ambos electrodos [2,3], o utilizar catalizadores libre de platino [4-6].

1.1.1 *Celda de combustible de líquido directo*

Las celdas líquido directo son una variante de la PEM son alimentadas con metanol o etanol y son consideradas como fuente alternativa de energía debido a que operan a temperatura ambiente, utilizando combustible líquido y eliminando problemas en los costos de operación por la reformación y almacenamiento de hidrógeno. Sin embargo, el desempeño del dispositivo puede ser afectado por factores tales como, la actividad del catalizador en el ánodo y el cruce del alcohol a

través de la membrana hacia el cátodo, los cuales conducen a la pérdida significativa de la eficiencia en la celda de combustible.

El combustible de alcohol es oxidado en el ánodo por un catalizador de Pt soportado en carbón, en protones (H^+) y electrones (e^-). Los protones pasan a través de la membrana electrolítica para combinarse con el oxígeno y los electrones fluyen desde el ánodo al cátodo a través de un circuito externo dando lugar a la corriente eléctrica, el rendimiento se encuentra entre $180\text{-}250\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la figura 1 es un esquema de una celda de alcoholes .

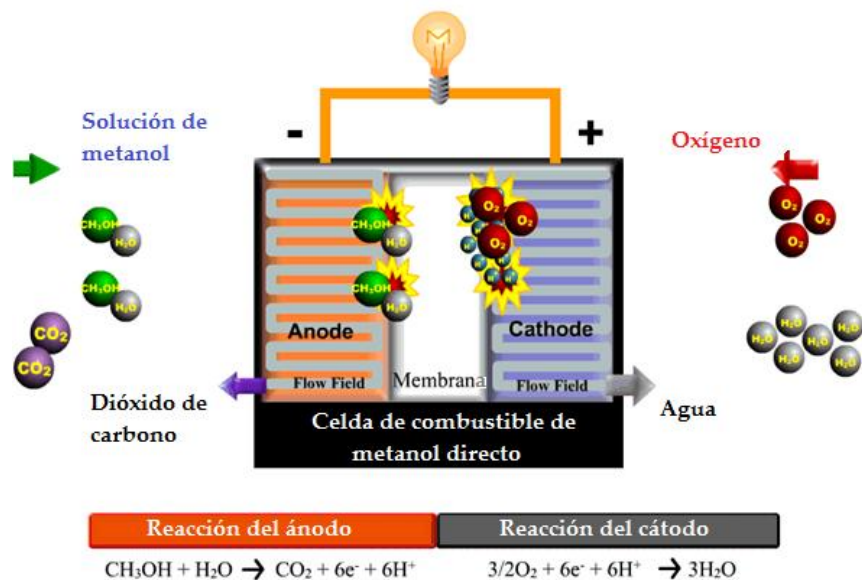


Figura 1. Representación de las reacciones redox de una celda de combustible de líquido directo.

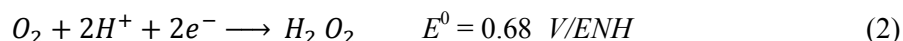
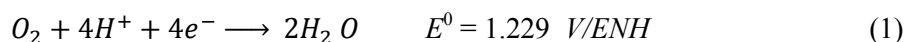
El interés puesto en estos dispositivos, ha motivado la investigación en la síntesis y caracterización de materiales catalíticos de bajo costo, particularmente en el lado del cátodo, donde se lleva a cabo la reducción electroquímica de 4 electrones del oxígeno molecular para producir agua. No obstante, los catalizadores de platino puro reportado como el elemento más activo, presenta una cinética lenta y conduce a una disminución del sobrepotencial, debido a que el enlace de O-O en la molécula de oxígeno requiere de una energía de disociación alta, resultando un deterioro significativo en la eficiencia de conversión de energía de la celda de combustible.

Se han investigado catalizadores alternativos para la RRO como materiales libres de Pt [7], óxidos metálicos [8], complejos organometálicos [9], y materiales nanoestructurados basados en compuestos de rutenio [10-12]. Sin embargo, solo un número pequeño de publicaciones están relacionadas a la durabilidad y estabilidad de los catalizadores, especialmente, de materiales basados en Pt respecto al funcionamiento de la celda de combustible. En el caso de combustibles

líquidos como alcoholes primarios, el combustible cruza desde el ánodo al cátodo a través del electrolito sólido de la celda, provocando la contaminación del cátodo y por consiguiente, una deficiencia en su actividad catalítica. El desarrollo de materiales para el cátodo con alta actividad catalítica para la reducción de oxígeno y tolerantes a la adsorción de intermediarios por la presencia de alcoholes, es uno de los principales desafíos en la investigación de las celdas de combustibles.

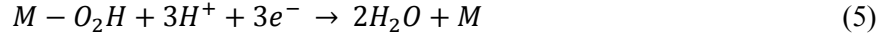
1.2 Reacción de reducción de oxígeno

La reducción del oxígeno es uno de las reacciones más importantes en el campo de la electroquímica debido a su papel central en celdas de combustible, baterías metal-aire y en electro-síntesis de peróxido de hidrógeno [13-15]. Dependiendo del material sobre el electrodo y la composición de la solución, el proceso de reducción del oxígeno puede llevarse a cabo por la transferencia de $4e^-$ o $2e^-$, dado en las ecuaciones (1) y (2), respectivamente, o en un proceso mixto que combine estos dos casos



Las ecuaciones implican varias reacciones elementales y son influenciadas por el potencial. Generalmente se relacionan con el estado de la superficie del electrodo y la adsorción de aniones, además que pueden ser catalizadas por las especies metálicas en el medio. El potencial reversible estándar de la reducción de oxígeno es de 1.23V (ec. 1) sobre la escala de hidrógeno, pero el cátodo de oxígeno en una celda de combustible tiene un potencial de trabajo por debajo de 0.8V de modo que hay una pérdida de potencial de 400mV, que es aproximadamente 10 veces mayor que para la oxidación del H_2 en el ánodo. Esta pérdida de sobrepotencial generalmente es atribuido a la lenta cinética de la reacción de reducción del oxígeno y grupos OH^- o a la adsorción de otros aniones.

Existe un debate alrededor de los mecanismos reales que tienen lugar en la RRO, los mecanismos más aceptados basados en investigaciones teóricas y experimentales son, el modelo asociativo y el disociativo. En el primer modelo, la transferencia de carga para la molécula de oxígeno, con o sin transferencia de protones simultánea, es considerada como la etapa determinante para la velocidad de la reacción [16].



donde M representa al metal como el Pt y la ec. (4) es la etapa determinante de la velocidad de reacción.

En el modelo disociativo, la quimisorción de la molécula de oxígeno ocurre simultáneamente con la transferencia de carga como la propuesta de Yeager [17]



De acuerdo al estudio de las propiedades termodinámicas de ambos mecanismos las condiciones en las que se llevan a cabo dependen del potencial del electrodo. A altos potenciales en el electrodo, la barrera de energía de activación para la disociación del O_2 podría incrementarse, así el mecanismo asociativo es dominante. En condiciones de reacción típica, la velocidad de reacción es controlada por la etapa de la transferencia electrón-protón. Sugieren que el mecanismo disociativo sigue tres etapas como se da a continuación:



donde * denota un sitio sobre la superficie del catalizador.

El mecanismo asociativo se lleva a cabo en 5 etapas:



En años recientes, la mayoría de las exploraciones teóricas de los mecanismos de RRO han utilizado la mecánica cuántica, para otorgar información sobre cada etapa elemental, tales como la energía de activación, energía de reacción y potencial reversible. Independientemente del mecanismo que se elija para representar la reacción de reducción de oxígeno, es necesaria la adsorción de la molécula

de oxígeno dentro de los sitios activos de la partícula metálica, no obstante en presencia de impurezas, este proceso de adsorción puede ser perturbado y obstaculizado.

Asimismo, en un ambiente electroquímico hidratado la interacción entre las moléculas del O_2 y la superficie del electrodo es alterada por la solvatación y el potencial del electrodo. El orden de transferencia del electrón inicial, la transferencia del protón, y la disociación de $O-O$ son etapas aún sin entender, algunos proponen que la etapa limitante de la velocidad de la RRO depende de la transferencia del protón y electrón ocurre de manera simultánea seguida de la adsorción de O_2 , como se muestra en la figura 2. Otro propuesta es que la molécula del oxígeno se disocia antes de que sea hidrogenada, y por tanto la adsorción del oxígeno se considera la etapa determinante.

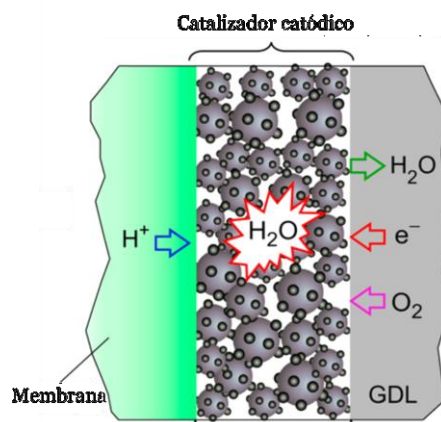


Figura 2. Esquema de la capa del catalizador en el cátodo de una celda tipo PEM

El sobrepotencial para la reacción de reducción de oxígeno en catalizadores de platino excede los 300 mV, los cuales limita la eficiencia de las celdas tipo PEM [18,19], por otra parte, el alto costo y poca abundancia de platino, y problemas relacionados con la estabilidad del catalizador en periodos largos de operación debido a la aglomeración y disolución de las partículas de platino [20,21]. Para el desarrollo de estos dispositivos es crítico obtener materiales de bajo costo, alta actividad y durabilidad catalítica para la aplicación comercial de las celdas tipo PEM.

1.2.1. Parámetros cinéticos

La reacción global en una celda de combustible líquido directo o tipo PEM está controlada por la reacción catódica, que es cinco órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación. La electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno es de interés práctico y teórico. Los electrodos con materiales de tamaño nanométrico, la naturaleza del soporte y los métodos de

preparación son factores que mejoran el desempeño catalítico hacia la reducción de oxígeno. La síntesis y caracterización de nuevos materiales con alta selectividad y actividad catalítica para la reducción de oxígeno y bajo costo, han requerido de un trabajo extenso en las últimas décadas [22,23].

En reacciones electroquímicas la transferencia de electrones y el transporte de masa son dos procesos consecutivos y uno de los dos se comporta como la etapa determinante, dependiendo de su lentitud relativa. En la figura 3, se muestran las curvas de polarización típicas de la RRO en estado estacionario, en la que se pueden apreciar tres zonas, una a bajos sobrepotenciales entre 0.80 y 0.64 V/ENH , donde la transferencia de electrones es lenta en relación al transporte de masa y ésta etapa es la determinante del proceso global. Una segunda zona, a altos sobrepotenciales, entre 0.30 y 0.18 V/ENH , se observa una variación de la densidad de corriente de saturación o límite con la velocidad de rotación, donde la transferencia de electrones es la etapa más rápida y el proceso está controlado por el transporte de oxígeno vía difusión a la superficie del electrodo. En la tercera zona se da un proceso de control mixto entre los potenciales 0.30 – 0.64 V/NHE .

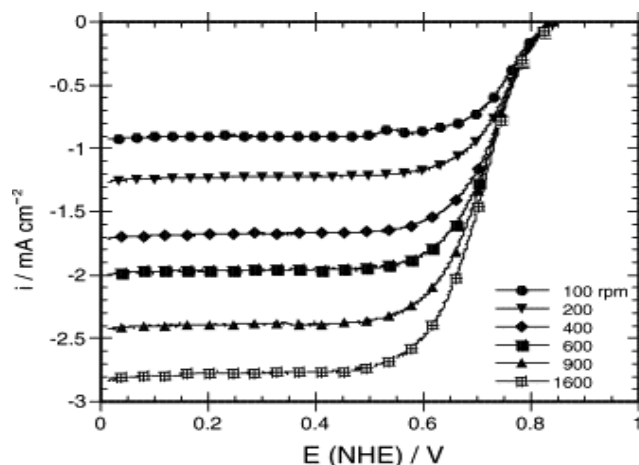


Figura 3. Voltamperograma típico de la reacción de reducción de oxígeno

La corriente total registrada, j , puede expresarse en sus componentes, como la corriente cinética, j_k , controlada por la transferencia de carga, corriente controlada por la transferencia de masa a través del electrolito, j_L , y la corriente debida al transporte de masa a través de la película de Nafion[®], j_f . Sin embargo, la resistencia de la película de Nafion la cual dispersa al catalizador, es suficientemente pequeña, por lo que la j_f puede despreciarse. Por lo tanto, la densidad de corriente total puede ser relacionada por la ecuación de Koutecky-Levich, que expresa una la relación cinética de primer orden (j^{-1} versus $\omega^{-1/2}$):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} \quad (1.1)$$

siendo esta ecuación expresada también como:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.2nFC_oD_o^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (1.2)$$

donde 0.2 es una constante utilizada cuando la velocidad de rotación ω del electrodo de disco rotatorio está en rpm, n es el número de electrones involucrados en la reducción de oxígeno, F la constante de Faraday, C_o es la concentración ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) y D_o el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), y ν la viscosidad cinemática del medio ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). La determinación de los parámetros cinéticos se lleva a cabo, realizando las correcciones a la corriente total por la aportación de la transferencia de masa.

En la figura 4, se muestra el comportamiento corregido de la respuesta en la *densidad de corriente cinética – potencial*, obtenida de los datos de la curva de la RRO y utilizando las ecuaciones (1.1) y (1.2) para la obtención de la corriente cinética promedio. En la zona de potencial entre 0.72 y 0.59 V/ENH se observa un comportamiento semilogarítmico, denominado comportamiento de Tafel, el cual se comporta según la ecuación:

$$\eta = E - E^0 = \frac{2.3 RT}{\alpha nF} \log j_0 - \frac{2.3 RT}{\alpha nF} \log j_k = a - b \log j_k \quad (1.3)$$

siendo η el sobrepotencial, α el coeficiente de transferencia de carga, la densidad de corriente de intercambio (j_0), y (b) la pendiente de Tafel [24,25].

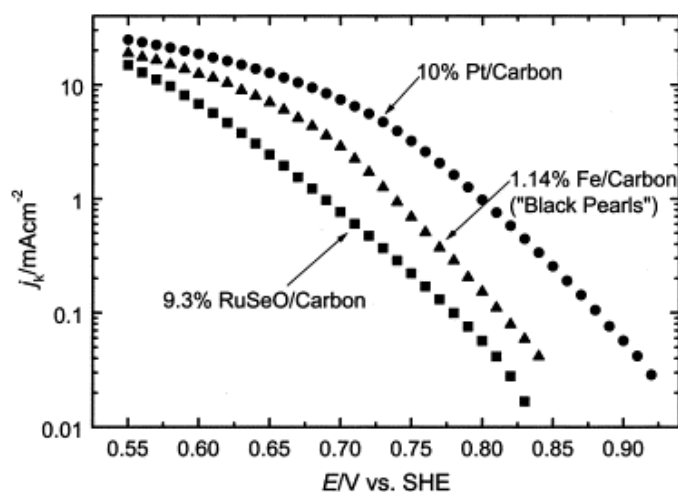


Figura 4. Gráfico de las pendientes de Tafel a partir de las curvas de RRO.

Otro parámetro que puede determinarse a partir de la expresión de Koutecky-Levich, es el área electroquímicamente activa del material (A_{EQA}) mediante la expresión:

$$A_{EQA} = \frac{1}{0.2nB_{exp}FC_0D_0^{2/3}v^{-1/6}} \quad (1.4)$$

donde B_{exp} , es la pendiente obtenida al graficar la relación de la corriente-velocidad de rotación del electrodo, es decir, $(1/j)$ vs $(1/\omega^{1/2})$. La información proporcionada por los parámetros cinéticos sobre el proceso de reducción, permite identificar la efectividad de los materiales catalíticos en la formación de agua a partir del O_2 , por vía directa con la transferencia de 4 electrones o por la ruta de generación de peróxido de hidrógeno con $n=2e^-$.

1.3. Materiales catalíticos y sus propiedades.

Actualmente en la práctica, se emplean nanopartículas de Pt soportadas en carbón como catalizador catódico, con el fin de aumentar el área superficial del electrodo activo y mejorar la utilización del catalizador. Sin embargo, existen varios inconvenientes con el platino como el alto costo, sensibilidad a especies contaminantes en la adsorción de alcoholes primarios, y un mecanismo de reacción incompleto en la reducción electroquímica de cuatro electrones. El desarrollo de materiales con buena actividad catalítica y bajo costo, es uno de los enfoques principales de la investigación de catalizadores para la celda de combustible que van desde aleaciones de platino ($Pt-M_x$) a materiales basados en metales nobles, como Pd, Ru, Ir, etc., [26]. Asimismo, el funcionamiento del catalizador es fuertemente dependiente del método de preparación, composición, el tipo de material de soporte

para la RRO y estrategia de depósito, además de tratamientos térmicos [27,28]. La catálisis de la RRO juega un papel importante y depende del material del electrodo, así como, del mecanismo de reacción el cual comprende la formación de intermediarios oxigenados absorbidos, como se describe en el proceso asociativo, que facilitan la transferencia de 4 electrones en la reducción del oxígeno a potenciales más cercanos al potencial reversible de la RRO. En este sentido, se han estudiado una variedad de materiales que muestren buena actividad y selectividad hacia la reducción del oxígeno a agua en medio ácido, para mejorar el desempeño electroquímico del cátodo de una celda de combustible.

1.3.1 Material de soporte

En el campo de la catálisis heterogénea, diferentes tipos de carbón han sido ampliamente utilizados como material de soporte de catalizadores por su estabilidad en medios ácidos y básicos, buena conductividad electrónica y alta área superficial. La superficie inerte del carbón requiere una modificación química adecuada para interactuar favorablemente con las partículas catalíticas como el platino [29]. Un método de modificación química es la “funcionalización” de la superficie del carbón, que puede realizarse en fase gaseosa (con ozono y plasma) y fase líquida con ácidos concentrados y soluciones acuosas de peróxido de hidrógeno y permanganato de potasio. El tratamiento con ácido permite la introducción de átomos de oxígeno sobre la superficie del carbón como componentes en forma de complejos oxigenados o funcionalizados.

Los grupos funcionales de la superficie del carbón tales como grupos carboxílicos, anhídros, fenoles y carbonilos, poseen diferentes grados de carácter ácido [30]. Estos grupos funcionales actúan como sitios de anclaje para los catalizadores metálicos y ayudan a su adsorción sobre la superficie del carbón por mecanismos como la adsorción, intercambio iónico o reacciones de coordinación [31]. La presencia de los grupos funcionales polares mediante la introducción de oxígeno, incrementa la capacidad hidrofílica de la superficie, que permite la dispersión del carbón en distintos disolventes.

El material de soporte tiene una fuerte influencia sobre las propiedades de los catalizadores, tales como tamaño de la partícula metálica, área electroquímicamente activa y tamaño de distribución. Además, el grado de aleación, la estabilidad, el transporte de masa y la conductividad electrónica de la capa del catalizador son también afectados por el material de soporte seleccionado

[32]. La resistencia a la corrosión es un parámetro crucial que debe ser considerado. El área superficial debe ser accesible y lo suficientemente grande para una máxima dispersión del catalizador, tamaño de poro, distribución de poro y grupos funcionales en la superficie del carbón negro son factores esenciales en la optimización del material de soporte [33].

Sin embargo, la actividad electroquímica puede inhibirse debido a la inaccesibilidad de los reactantes con las nanopartículas metálicas dentro de los microporos o por adsorber impurezas. En los procesos de electrocatalisis de una DLFC, las moléculas del combustible líquido son distribuidas por un difusor poroso, que no alcanzan rápidamente la superficie de las nanopartículas metálicas, donde se encuentran los sitios activos. Por tal motivo, es de gran importancia el desarrollo y optimización de los materiales de soporte para el mejorar la actividad de los catalizadores empleados una celda de combustible tipo PEM.

1.3.2. Partículas metálicas

La reducción de oxígeno es relevante en la conversión de energía en un celda tipo PEM, porque implica la promoción de la disociación del enlace O–O en la interfase electrodo-electrolito incrementando la velocidad de reacción, manteniendo la estabilidad del catalizador [34]. Unos de los principales retos es el desarrollo de catalizadores económicos y estables para la RRO, que reduzcan dramáticamente el costo e incremente la eficiencia de los materiales catalíticos [35]. Para la RRO el Pt es el elemento más utilizado pero debido a su alto costo, recursos de obtención limitados y la baja actividad en presencia de alcoholes, hace necesario la exploración de aleaciones de metales de transición de la forma Pt-M o materiales libres de Pt que ofrezcan buena actividad catalítica ante la reacción catódica. En relación al efecto positivo de las aleaciones de Pt con metales de transición es explicado generalmente por dos efectos: 1) el efecto electrónico se refiere a la modificación en la vacante del orbital *d* del Pt [36,37], y 2) por efecto geométrico donde existe una contracción de la distancia del enlace Pt-Pt llevando a una condición favorable para la RRO [38].

En la búsqueda de la reducción del costo y mejorar las propiedades de los catalizadores para el cátodo, se han desarrollado aleaciones de Pt [39] y catalizadores no platínicos [40], observándose resultados importantes en la actividad hacia la RRO utilizando catalizadores bimetalicos con nanopartículas de Pt en núcleo y coraza (*core-shell*) con *-Fe*, *-Co*, *-Cu*, y *-Au* [41-43], partículas de Pt modificadas con carbón poroso o dopadas con átomos de N, así como aleaciones de metales no nobles, sulfuros de metales de transición [44], óxidos y compuestos macrocíclicos [45] permitiendo

una disminución en el contenido metálico del material catalítico. La actividad y estabilidad de los catalizadores puede mejorar mediante el estudio de los efectos causados por la temperatura del tratamiento térmico, método de síntesis, precursor metálico y el soporte de carbón [46,47].

En el desarrollo de celdas de combustible de líquido directo los catalizadores para el cátodo deben ofrecer gran selectividad para la reacción de reducción de oxígeno en presencia de alcoholes primarios. Los cátodos basados en catalizadores de Pt/C comercial presentan alta actividad catalítica para la RRO, aunque su eficiencia se ve comprometida con el cruce del combustible debido a su sensibilidad a contaminarse con CO [48]. Recientemente, la búsqueda de materiales catalíticos se ha enfocado en los compósitos metálicos formados por partículas de platino, óxidos metálicos y carbón (Pt-MO_x/C) para aplicaciones en celdas de combustible (tipo PEM) de baja temperatura. Los materiales que presentan mayor tolerancia a especies contaminantes, son Pt-SnO₂, -WO₃, -RuO₂, -CeO₂ y -ZrO₂ soportados en carbón, los cuales han sido estudiados principalmente en la oxidación de alcoholes primarios como metanol y etanol. La incorporación de estos óxidos metálicos exhibe una mejora en la actividad respecto al Pt solo. En años recientes la exploración de materiales catalíticos ha llevado a la investigación de metales del grupo 4 y 5 como el zirconio, niobio y tantalio [49,50]. Algunos materiales tales como el carburo de tungsteno con la adición de tantalio [51], oxinitruro de tantalio [52,53], carbonitruro de tantalio [54], óxido de titanio [55], oxinitruro de zirconio [56,57], y óxido de zirconio [58,59] presentaron un comportamiento estable en solución ácida y una actividad catalítica definida para la RRO, sin embargo los catalizadores basados en tantalio son elevadamente costosos.

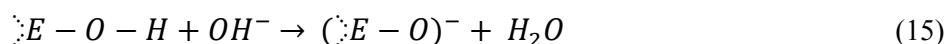
1.3.3. *Propiedades de óxidos metálicos*

Hay muchos esfuerzos dedicados a estudiar y optimizar la actividad catalítica del cátodo de una celda de combustible para alcoholes, los catalizadores que contienen óxidos metálicos (MO_x, donde M es un metal), han tomado mayor importancia los últimos años por sus propiedades físico químicas. Los óxidos metálicos soportados exhiben un desempeño catalítico interesante dependiendo del tipo de soporte, contenido del componente activo y el método de preparación. Es conocido que la dispersión, el estado de oxidación y las características estructurales de las especies soportadas son dependientes del material de soporte. Las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los óxidos metálicos soportados son diferentes comparadas con óxidos metálicos en bulto debido a su interacción con el soporte [60].

Existen numerosos óxidos binarios de naturaleza variada, cuyas propiedades pueden ser atribuidas a las diferencias que existen en la naturaleza de los enlaces, que van desde iónicos a covalentes. Desde el punto de vista del comportamiento químico resulta conveniente clasificar a los óxidos en función de sus propiedades ácido-base en solución acuosa, como ácidos, básicos y anfóteros. De acuerdo a la reacción siguiente:

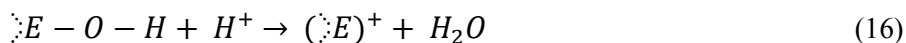


en la cual, E representa un metal y se tiene la unión $E-O-H$, donde : pueden ser grupos OH adicionales o átomos simples de O unidos a E . Cualquier factor que atrae electrones hacia E fortalece el enlace $E - O$, debilita la unión $O - H$, y facilita la disociación del hidróxi-compuesto por su acción como ácido. La capacidad del compuesto para donar protones se acentúa aún más en una solución básica.



Si el átomo E es de tamaño pequeño y tiene una carga elevada (estado de oxidación) resultan propiedades ácidas para el compuesto, tal como se describe en la reacción (15). Este es el comportamiento esperado si el elemento E es no metálico.

Un tamaño grande y carga baja en el átomo E favorecen la ruptura del enlace $E - O$. El hidroxí-compuesto se disocia generando OH^- , mientras que el átomo E se convierte en un ion positivo. Esta tendencia a la disociación como base se acentúa al colocar al hidroxí-compuesto en una solución ácida. Este es el comportamiento que se asocia con el carácter metálico del elemento E .



En algunos casos, el hidroxí-compuesto puede actuar ya sea como ácido o como base, denominado como anfoterismo y que se encuentra entre elementos que tienen propiedades tanto metálicas como no metálicas [61]. Por lo anterior, en este trabajo se ha seleccionado un óxido como la zirconia con propiedades básicas para la reducción de oxígeno en medio ácido, por el hecho de favorecer a la disociación del hidroxí-compuesto como se expresó en la ecuación (16),

proporcionando especies oxigenadas para completar la reacción de reducción hacia la formación de agua.

1.3.3.1. *Uso de zirconia en celdas de combustible.*

La zirconia (ZrO_2) es óxido metálico y uno de los materiales cerámicos más estudiados debido a su estabilidad térmica, mecánica y química, además, de sus propiedades ácido base, oxidantes y reductivas que hacen a éste óxido adecuado para muchos procesos catalíticos [62,63]. El aumento de tamaño de partícula hace que el óxido de zirconio sea más básico que el Ti, permitiendo la existencia de una química en solución acuosa más amplia y la posibilidad de alcanzar números de coordinación mayores en muchos de sus compuestos.

En la última década, los materiales basados en zirconia han adquirido interés científico y tecnológico en el campo de la catálisis heterogénea. En particular el zirconio tiene diversas ventajas como su baja toxicidad, diversidad de aplicaciones, además que es un elemento no peligroso al ambiente [64]. El zirconio es el elemento número 40 más abundante sobre la Tierra (más común que el zinc, estaño y mercurio), se encuentra en la naturaleza en su forma de óxido de zirconio como baddeleyita junto con impurezas como hierro, titanio y óxido de silicio. Dependiendo del método de preparación y tratamiento térmico del ZrO_2 , se obtiene la fase monoclinica, tetragonal, cúbica o una mezcla de fases [61]. En la fase monoclinica el ión Zr^{4+} tiene un número de coordinación de 7 (es decir, que se encuentra rodeado por siete oxígenos); en la fase tetragonal y en la cúbica el ión Zr^{4+} tiene 8 [65].

En el campo de la catálisis heterogénea el ZrO_2 ha sido estudiado como catalizador catódico soportado en carbón en la reducción de oxígeno o como material de soporte para aplicaciones en una celda tipo PEM a media y alta temperatura. Para aplicaciones en celdas de combustible de baja temperatura la estructura cristalina del ZrO_2 más adecuada es la monoclinica ya que es estable a temperatura ambiente. El estudio del comportamiento cinético del ZrO_2 en la RRO en una interfase de ZrO_2 /agua, es complicado dado el hecho que es un semiconductor. En este sentido, se han realizado estudios teóricos de la respuesta cinética de la zirconia [66], para identificar el potencial de equilibrio, el mecanismo y velocidad de reacción, observándose que el proceso de reducción fue incompleto con la transferencia de $2e^-$ por la formación de intermediarios que afectan la actividad del ZrO_2 . Sin embargo, se encontró que uno de los factores que afectan la actividad catalítica hacia

la reducción de oxígeno se debe a la movilidad relativamente baja de las vacantes de oxígeno, la conductividad iónica del ZrO_2 es pequeña a media y baja temperatura, por lo tanto, existe un permanente interés en mejorar la conductividad iónica de este material para su aplicación en celdas de combustible de alcoholes, especialmente en medio ácido.

1.3.4. *Catalizadores de paladio*

Los catalizadores de alto costo basados en Pt con problemas de envenenamiento por adsorción de alcohol, debido a que la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es más lenta que la de oxidación. Por tal motivo, la exploración de catalizadores catódicos libres de Pt requiere de mayores esfuerzos, para mejorar las propiedades de los materiales que muestren buena actividad catalítica, y un desempeño de la celda de combustible. Para reemplazar al platino en el sistema de celdas de combustible, los catalizadores basados en paladio han sido estudiados como catalizador catódico debido a sus propiedades comparables al *Pt* en la reducción electroquímica del oxígeno [67]. Para mejorar la actividad hacia la reducción de oxígeno los materiales basados en *Pd* se han contemplado diversos enfoques que incluyen, formación de aleaciones [68,69], control de estructuras [70], y adición de metales de transición y co-catalizador de óxidos de tierras raras [71-73]. El mejoramiento de la disociación y actividad de reducción del oxígeno es atribuido al efecto combinado de la disminución de la energía de enlace del *Pd* y aumento en la afinidad de adsorción del O_2 .

En relación al costo-eficiencia, la actividad y estabilidad en una superficie multi-metálica comparado con el paladio solo, ha mostrado propiedades prometedoras, especialmente, en estudios realizados en medio básico [74]. El incremento de la actividad de la superficie de la aleación *Pd-M* se atribuye al efecto del mecanismo bifuncional, en los cuales las propiedades de cada elemento se combinan de manera sinérgica para producir una superficie más activa [75].

El interés sobre el paladio se debe a que es un elemento más abundante y económico que el *Pt*. Reportes recientes indican que la actividad de catalizadores basados en *Pd* pueden mejorar significativamente con la adición de metales de transición (MT) tales como *Co*, *Ni*, *Cr*, *Fe*, *Sn*, etc., considerándose buenos candidatos como catalizadores para la RRO al mostrar tolerancia al metanol ya que el *Pd* puro es inactivo a la adsorción y oxidación de metanol [76,77]. No obstante, el *Pd* ha demostrado ser un buen catalizador en la oxidación de hidrógeno. Sin embargo, su potencial como catalizador para el cátodo en la reducción de oxígeno es objeto de estudio en los últimos años,

debido a que no se ha logrado el entendimiento suficiente para determinar el mecanismo catalítico en el proceso de reducción de oxígeno. Otro aspecto importante, es que ha demostrado que los catalizadores de Pd con óxidos metálicos, mejoran la actividad catalítica hacia la RRO, con mayor tolerancia de etanol y metanol en comparación con el Pd puro.

En los capítulos subsiguientes, se presentan los métodos de síntesis y caracterización de compósitos soportados en carbón, basados en platino y paladio con óxido de zirconio para la reducción del oxígeno en medio ácido y en presencia de alcoholes, mediante pruebas potencioestáticas a media celda. Para determinar la influencia del ZrO_2 sobre las propiedades catalíticas del Pt y Pd, se realizaron pruebas de los cátodos en una celda de combustible experimental de 1 centímetro cuadrado en condiciones de presión y temperatura ambiente.

Bibliografía

1. T.R. Ralph, M.P. Hogarth, *Platinum Met. Rev.* 46 (2002)
2. J. X. Wang, S. R. Brankovic, Y. Zhu, J. C. Hanson, and R. R. Adzic, *Journal of Electrochem. Soc.*, 150, (2003) A1108.
3. H.B. Suffredini, V. Tricoli, N. Vatistas, L.A. Avaca, *J. Power Sources* 158 (2006) 124
4. M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 510
5. V.I. Zaikovskii, K.S. Nagabhushana, V.V. Kriventsov, K.N. Loponov, S.V. Cherepanova, R.I. Kvon, H. Boennemann, D.I. Kochubey, E.R. Savinova, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 6881.
6. M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 5 (2002) 71
7. J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya and K.-I. Ota, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2492
8. L. Mao, D. Zhang, T. Sotomura, K. Nakatsu, N. Koshiba and T. Ohsaka, *Electrochim. Acta*, 48(2003) 1015
9. J. Pavez J, M. Paéz, A. Ringuedé, F. Bedioui and J.H. Zagal, *J. Sol. St. Electrochem*, 9 (2005) 21
10. S. Durón S, R. Rivera-Noriega, P. Nkeng, G. Poillerat and O. Solorza-Feria, *J. Electroanal. Chem.*, 566 (2004) 281
11. R.G. González-Huerta, J.A. Chávez-Carvayar and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 153 (2006) 11
12. V.I. Zaikovskii, K.S. Nagabhushana, V.V. Krivenskov, K.N. Loponov, S.V. Cherepanova, R.I. Kvon, H. Boennemann, D.I. Kochuvey and E.R. Savinova, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 6881
13. Adzic RR.,Lipkowski J, Ross P.N., *Electrocatalysis*. Wiley (1998) 197
14. Kinoshita K. *Electrochemical oxygen technology*. Wiley, (1992)
15. Ljukic B, Banks CE, Compton RG. *J Iran Chem Soc* 2 (2005) 1
16. Sepa D.B., Vojnovic M.V., Vracar L.M., Damjanovic A. *Electrochimica Acta*, 32 (1987) 129
17. Yeager E, Razaq M, Gervasio D, Razaq A, Tryk D, Daroux M, Xing X , Pennington N.J: *The Electrochemical Society Inc.*, (1992) 440
18. N.M. Markovic, P.N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* 45 (2002) 117
19. H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, *Appl. Catal. B* 56 (2005) 9

20. Wu, X.Z. Yuan, J.J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, S. Wu, W. Merida, J. Power Sources 184 (2008) 104
21. R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, R. Mukundan, Chem. Rev. 107 (2007) 3904
22. Santiago E.I., Varanda L.C., Villullas H.M., J. Physical Chemistry A, 111 (2007) 3146
23. Liu J., Maye M.M., Petkov V., Kariuki N.N., Wang L., Njoki P., Chemistry of Materials, 17 (2005) 3086
24. Wang, J. X.; Brankovic, S. R.; Zhu, Y.; Hanson, J. C.; Adzic, R. R. J. Electrochemical Society, 150 (2003) A1108
25. Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R., J. Physical Chemistry B, 108 (2004) 4127
26. B. Wang, J. Power Sources 152 (2005) 1
27. J. Luo, N. Kariuki, L. Han, L. Wang, C.J. Zhong, T. He, Electrochim. Acta 51 (2006) 4821.
28. S. Han, Y.S. Moon, O.H. Han, K.J. Hwang, I. Kim, H. Kim, Electrochem. Commun. 9 (2007) 317
29. C. K. Poh, S.h. Lim, H. Pan, J. Lin, J. Y. Lee, J. Power Sources 176 (2008) 70
30. Figueiredo J.L., Pereira M.F.R., Freitas M.M.A., Orfao J.J.M., Carbon 37 (1999) 1379
31. Yasuda K, Nishimura Y. Mater Chem Phys., 82 (2003) 921
32. Wang Z. B., Yin G. P., Shi, P.F., Carbon, 44 (2006) 133
33. Uchida M., Fukuoka Y., Sugawara Y., Ohara H., Ohta A., J. of the Electrochem. Soc. 145 (1998) 3708
34. Gottesfeld S, Zawodzinski TA. Advances in electrochemical science and engineering. Weinheim Germany: Wiley VCH (1997)
35. H.A. Gasteiger, N.M. Markovic, Science 324 (2009) 48
36. V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11970
37. T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3750
38. M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, Electrochim. Acta 45 (2000) 4211
39. B. Wang, J. Power Sources 152 (2005) 1
40. H. Niwa, K. Horiba, Y. Harada, M. Oshima, T. Ikeda, K. Terakura, J. Ozaki, S. Miyata, J. Power Sources 187 (2009) 93
41. K. Shimizu, I.F. Cheng, C.M. Wai, Electrochem. Commun. 11 (2009) 691
42. M.H. Lee, J.S. Do, J. Power Sources 188 (2009) 353 [17] Z.D. Wei, Y.C. Feng, L. Li, M.J. Liao, Y. Fu, C.X. Sun, Z.G. Shao, P.K. Shen, J. Power Sources 180 (2008) 84
43. K.J.J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 3529

- 44 Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B664
- 45 X.G. Li, I.M. Hsing, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 5462
- 46 C.W.B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A.L.B. Marques, E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 4937
- 47 J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers-Fundamental and Applications*, Springer, 15 (2008)
- 48 M.H. Shao, K. Sasaki, R.R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3526
- 49 A. Ishihara, Y. Shibata, S. Mitsushima, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B400
- 50 K.D. Nam, A. Ishihara, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) B158
- 51 K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3479
- 52 A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 5442
- 53 J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochemistry* 75 (2007) 166
- 54 J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 2492
- 55 S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B362
- 56 Y. Maekawa, A. Ishihara, S. Mitsushima, K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.* 11 (2008) B109
- 57 Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (2005) A400.
- 58 Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K. Ota, *Electrochim Acta*, 55 (2010) 1239
- 59 Shoklapper T. Z., Kurokawa H., Jacobson C. P., Visco S. J., De Jonghe L. C., *Nano Letters*, 7 (2007) 2136
60. Jong Rack Sohn, Man Young Park, *J. of Industrial and Engineering Chemistry*, 4 (1998) 84
61. F. Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa (1986) 380
- 62 R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, and B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000)461
- 63 G.L. Li, I. Tatsumi, M.O. Yoshihiko, T. Yusaku. *Appl. Catal. B: Environ.*, 9 (1996) 169
- 64 J.B. Hedrick: Zirconium and Hafnium Chapter, in *U.S. Geological Survey Mineral Yearbook*, USGS Publications, California, (2004) 190
- 65 A.M. Abdelkader and Emad El-Kashif: *ISIJ int.*,47 (2007) 25
- 66 Yasuharu Okamoto, *Applied Surface Science*, 255 (2008) 34341
- 67 J.K. Norskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17886

- 68 M. Friedrich, M. Armbrster, Chem. Mater. 21 (2009) 5886
- 69 M.R. Miah, M.T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) B1142
- 70 W. Tang, G. Henkelman, J. Chem. Phys. 130 (2009) 194504
- 71 P.K. Shen, C.W. Xu, R. Zeng, Y.L. Liu, Electrochem. Solid-State Lett. 9 (2006) A39
- 72 Z. Zhang, X. Wang, Z. Cui, C. Liu, T. Lu, W. Xing, J. Power Sources 185 (2008) 941
- 73 S. Beak, D. Jung, K.S. Nahm, P. Kim, Catal. Lett. 134 (2010) 288
- 74 Fernández JL, Walsh DA, Bard AJ, J. American Chemical Society, 127 (2005) 357
- 75 Jjin-Jiang J, Shih-Wei Y, Ho-Rei C, Mao-Sung W, Tzong-Rong L, T-Song-Yang W, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 665
- 76 Savadogo O., Lee K., Oishi K., Mitsushima S., Kamiya N., Ota K. I., Electrochemistry Communications, 6 (2004) 105
- 77 Shao M. H., Sasaki K., Adzic R.R., J. American Chemical Society, 128 (2006) 3526

CAPÍTULO 2

Métodos de preparación y técnicas de caracterización

Los catalizadores sintetizados basados en compósitos metálicos, para su aplicación en la reacción del cátodo de una DLFC fueron Pt-ZrO₂ /C y Pd-ZrO₂/C. Los métodos de preparación de los precursores y catalizadores, así como las técnicas para determinar sus propiedades fisicoquímicas y catalíticas, se describen a continuación.

2.1. Preparación de precursores de zirconia y carbón

2.1.1. Síntesis del precursor de ZrO₂

La síntesis del óxido metálico basado en zirconia se realizó mediante el método de sol-gel, cuyo procedimiento consistió en preparar una solución acuosa 0.2 M de oxiclورو de zirconio (ZrOCl₂·8H₂O) de apariencia brillante e incolora, con pH de 1. Posteriormente se hidrolizó la solución con agua amoniacal (NH₄OH, al 30%) gota a gota hasta ajustar el pH a 10 con agitación constante, manteniéndolo durante toda la reacción hasta obtener un gel, formándose un precipitado blanco, como se observa en la figura 5.

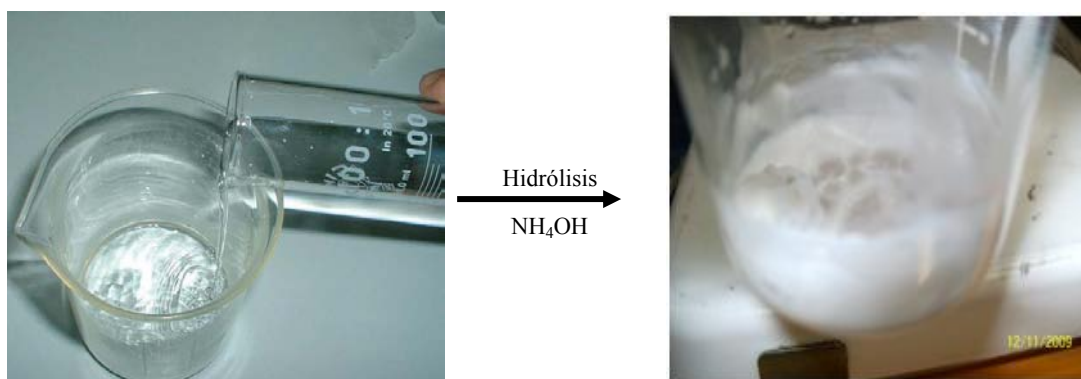
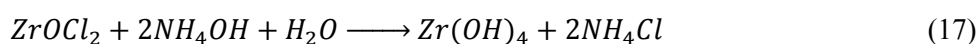


Figura 5. Método de sol-gel para la preparación de ZrO_2

La reacción química del proceso de sol-gel para la obtención del ZrO_2 es la siguiente:



Por medio de filtración, se recuperó el sólido blanco que corresponde a hidróxido de zirconio $Zr(OH)_4$, y se enjuagó repetidamente con agua desionizada (DI) para eliminar los iones Cl^- , el sólido se llevó a secado a vacío a $110^\circ C$ durante 12 horas. La reacción (18) expresa la formación del óxido metálico de ZrO_2 a partir de la zirconia hidratada al someterla en un tratamiento térmico a $600^\circ C$ durante 2 horas en atmósfera de aire.



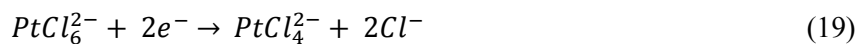
2.1.2. Funcionalización del carbón

El tratamiento químico para la oxidación del material de soporte, se llevó a cabo mezclando carbón Vulcan en una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 65 % v/v, y se llevó a reflujo a $85^\circ C$ durante 12 horas con agitación constante. El sólido de carbón tratado se recuperó por filtración y se lavó repetidamente con agua desionizada, y finalmente se secó en atmósfera de aire a $200^\circ C$ durante 2 horas.

2.2 Síntesis del catalizador Pt- ZrO_2 /C

A partir de la reducción química del precursor de Pt, se desarrolló el catalizador de Pt- ZrO_2 /C al 10 % en peso para observar la influencia catalítica del ZrO_2 en la actividad cinética del catalizador en la RRO. Se preparó una solución de ácido cloroplatínico ($H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$) en etilenglicol (EG), manteniéndola con agitación constante durante 2 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se dejó en reflujo, a la temperatura de ebullición del disolvente durante 30 minutos,

observándose un vire en la solución de color naranja a negro, indicando la formación de las nanopartículas de Pt, posteriormente se adicionó el carbón tratado, la reducción química del Pt se representa por las siguientes ecuaciones químicas:



Reacción total:



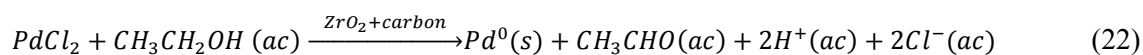
En la solución resultante se adicionó la cantidad necesaria de ZrO_2 , para obtener una relación molar 1:1 (Pt: ZrO_2). El catalizador obtenido de Pt- ZrO_2/C , se recuperó por filtración y finalmente se llevó a tratamiento térmico en atmósfera de Nitrógeno a $500^\circ C$ durante 2 horas.

2.3. Síntesis de catalizadores de Pd- ZrO_2/C

La preparación del catalizador soportado basado en paladio con zirconia al 20 % en peso, se realizó por un método asistido por microondas en dos diferentes composiciones de Pd: ZrO_2 (1:1) y (1:3), a partir de la reducción química de la sal precursora de cloruro de paladio ($PdCl_2 \cdot 2H_2O$).

Se prepararon 20 mM de $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ en una mezcla de etanol/agua al 80% (v/v) que se mantuvo en agitación constante durante 12 horas a temperatura ambiente, se tomó una alícuota de 40 mL que se depositó en la celda de reacción del microondas SYNTHOS 3000 (Anton Paar) y se mezcló con la cantidad necesaria de ZrO_2 y carbón Vulcan para obtener las composiciones de Pd: ZrO_2 (1:1) y (1:3) al 20% de carga metálica en el catalizador.

Las condiciones de la síntesis por microondas en la preparación de las nanopartículas soportadas fueron las siguientes: *i*) rampa de temperatura de 3 minutos, *ii*) temperatura de reacción $95^\circ C$, *iii*) con un tiempo de reacción de 5 minutos y *iv*) una presión de 12.4 bar, con sistema de agitación. La reacción correspondiente a la reducción química de la sal de paladio queda:



El compuesto de Pd-ZrO₂/C obtenido fue recuperado por filtración a vacío y lavado con suficiente agua desionizada (Millipore 18MΩ) para asegurar la eliminación del disolvente y los iones Cl⁻. El sólido con las partículas metálicas de los catalizadores preparados se secó a 40°C en un estufa y fue sometido a tratamiento térmico a 350°C en atmósfera de nitrógeno por 2 horas, para aportarle las propiedades físico químicas permanentes a los catalizadores soportados basados en Pd-ZrO₂/C.

2.4. Fundamentos de técnicas de caracterización

Las propiedades cristalográficas y cinéticas de los compósitos desarrollados en el presente proyecto fueron determinadas por técnicas analíticas de caracterización estructural y electroquímica, con el objeto de conocer las características cristalográficas, así como la estructura, composición, morfología y funcionalidad catalítica en la reducción de oxígeno.

2.4.1. Difracción de rayos-x (XRD)

Es una técnica versátil, no destructiva que revela información detallada sobre la composición química y la estructura cristalográfica de materiales, a partir del análisis de las direcciones e intensidades de un haz difractado. Proporciona información sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, grado de cristalinidad y el tamaño del cristal mediante la ecuación de Scherrer $t = 0.9\lambda/B\cos\theta_B$, a partir del difractograma de XRD, donde t es el tamaño de cristalito/grano, λ es la longitud de onda del haz incidente, B es el ancho medio de la banda de difracción y θ_B es la mitad del ángulo de Bragg.

2.4.2. Análisis de área superficial BET

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) es uno de los métodos más empleados para determinar superficie específica a partir de una isoterma de adsorción física de un gas inerte (usualmente N₂) sobre la superficie de un sólido a la temperatura de ebullición del gas (77K). Este método de cálculo se fundamenta en la determinación del volumen de gas requerido para formar una monocapa sobre la superficie del sólido, para lo cual se hace uso de la representación gráfica de la isoterma BET en su forma linealizada habitual. La distribución de tamaño de poro se calculó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isotermas de adsorción-desorción.

2.4.3. Microscopía electrónica y análisis de composición

Es la técnica más versátil en el estudio y análisis de las características microestructurales de materiales sólidos. Tiene como fundamento la interacción de electrones con la materia y puede mostrar desde la forma de un cristal hasta el ordenamiento de los átomos en una muestra.

2.4.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica que se basa en la obtención de una imagen superficial de la muestra a partir del barrido de la misma con un haz de electrones, como resultado de las interacciones entre los electrones incidentes y la muestra. Se usa para obtener fotografías tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las fotografías se puede apreciar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria, sus características morfológicas y topográficas.

2.4.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Es una técnica muy utilizada en Ciencias de Materiales la cual consiste en irradiar una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV, parte de los electrones son transmitidos y otra parte son dispersados, formando imágenes en dos dimensiones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos-x característicos para conocer la composición elemental de la muestra. Es recomendable utilizar muestras ultra delgadas ($\lll 100$ nm de espesor) ya que cuanto menor sea el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se pueden obtener.

2.4.3.3. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

Es una técnica analítica para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de muestra hasta con tamaño tan pequeño como de algunos micrómetros cúbicos. Este análisis se puede obtener de un microscopio electrónico de barrido con un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra.

2.4.4. Técnicas electroquímicas

2.4.4.1. Voltamperometría

Es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un potencial (en función del tiempo. p.ej. rampa lineal, onda cuadrada, etc.), y se observa el gráfico resultante corriente – potencial llamado voltamperograma. Las especies químicas a analizar deben ser susceptibles a oxidarse o reducirse sobre el electrodo, es decir, deben ser electroactivas. El parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo.

2.4.4.2. Cronoamperometría

Es una técnica transitoria y no estacionaria donde un cierto potencial es aplicado al electrodo con el equipo potencioestático y la variación de la corriente se registra como función del tiempo. La señal de respuesta depende del tipo de transferencia de carga (reversible o irreversible), del valor del potencial aplicado (altos o bajos sobrepotenciales) y del tipo de difusión (hacia un electrodo plano, esférico, cilíndrico, etc.). En el inicio de la medición del transitorio la respuesta de corriente es grande ya que corresponde a la carga de la doble capa del electrodo, donde a un tiempo determinado se alcanza una corriente límite por la componente farádica debida al cambio en la concentración de la superficie.

2.4.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Es una técnica de corriente alterna que involucra elementos eléctricos en función de la frecuencia de la señal. La impedancia Z es un vector, y por lo tanto posee un módulo y un ángulo de fase. Este vector se puede representar en un plano complejo en función de una parte real y una imaginaria:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + j Z''(\omega) \quad (2.1)$$

donde ω es la frecuencia angular. La representación de Z , con la ω como variable en el plano complejo, se conoce como diagrama de Nyquist. Para analizar el diagrama de impedancia de un sistema electroquímico su hace necesario recurrir al concepto de circuito equivalente, constituido por una hipotética combinación de elementos eléctricos pasivos que da un comportamiento similar al electrodo objeto de estudio.

2.4.4.4. Preparación de tinta catalítica

El estudio cinético de la RRO de los catalizadores preparados, se realizó mediante la técnica de Voltamperometría y electrodo de disco rotatorio a media celda, para observar su respuesta catalítica

en el proceso de reducción de oxígeno a diferentes velocidades de rotación. El análisis e interpretación de datos permitió identificar el mecanismo de reacción, así como, los parámetros cinéticos, como el coeficiente de transferencia (α), la densidad de corriente de intercambio (j_0), el sobrepotencial (η) y la pendiente de Tafel (b).

Una celda electroquímica con un electrodo de trabajo (EDR), un contra electrodo (barra de grafito), un electrodo de referencia (Hg/Hg₂SO₄), y como electrolito una solución de H₂SO₄ 0.5 M, fue el sistema electroquímico empleado para el estudio de la reducción de oxígeno. Las curvas de polarización corriente–potencial de la reacción de reducción de oxígeno, fueron obtenidas a temperatura ambiente con un electrodo de disco rotatorio, EDR, conteniendo las partículas metálicas dispersas en carbón utilizando propanol como disolvente y soportadas en una red polimérica de Nafion[®].

CAPÍTULO 3

Análisis estructural, morfológico y de composición

3.1. Introducción

El estudio de las propiedades físicas y químicas de los materiales sintetizados, tales como, el precursor de óxido metálico y los compósitos basados en Pt y Pd, se realizó mediante diversas técnicas, tales como la técnica BET, difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido y transmisión, cuya preparación de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la técnica de caracterización realizada.

3.2. Análisis de área superficial

Con la técnica de adsorción-desorción de N₂ y los métodos de BJH y BET, se determinaron las propiedades superficiales de la zirconia. En la figura 6(a) se muestra la isoterma de adsorción de tipo IV atribuida a materiales mesoporosos, mientras que la curva de histéresis es del tipo H3, asociada a materiales con poros esféricos. A partir del método de BET se determinó que la zirconia tiene una área superficial de 27.37 m²g⁻¹, siendo un valor intermedio comparado con otras zirconias descritas en la literatura.

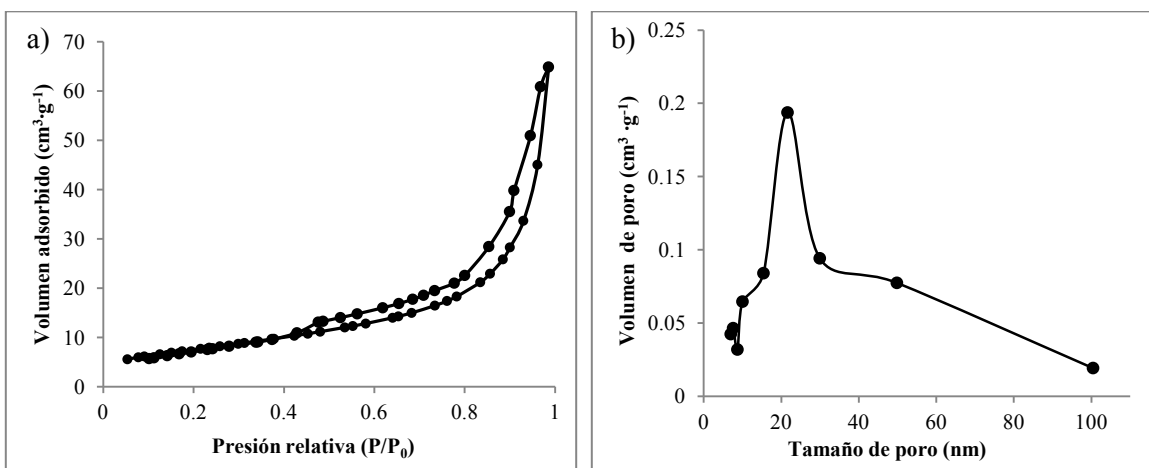


Figura 6. a) Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y b) distribución de tamaño de poro del ZrO_2

Con el método de BJH, de la figura 6(b), se determinó una distribución porosa monomodal, con un intervalo de diámetro amplio, encontrándose la mayor distribución porosa entre 17- 29 nm y con un máximo en 21 nm; los valores del máximo indican la presencia de material mesoporoso. En la Tabla 1, se presentan los valores obtenidos a partir del estudio de la técnica BET, en los cuales se identificó que el volumen de poro obtenido es de $0.104 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Tabla 1. Parámetros obtenidos de las propiedades superficiales de la zirconia.

Área superficial	Tamaño de poro	Volumen de poro
$27.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	21 nm	$0.104 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

En este sentido, es importante mencionar que las propiedades superficiales de la zirconia dependen de la temperatura de calcinación, ya que a temperatura mayores de 600°C éstas se modifican significativamente, como el área superficial que disminuye a un valor de $3.634 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, incluyendo el tamaño y volumen de poro con valores de 3.23 nm y $0.024 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente.

Las propiedades superficiales mesoporosas de la zirconia, así como, el tamaño, volumen y forma de poro son características del catalizador que juegan un papel importante en el transporte de masa en la ORR y en la cinética, ya que se debe garantizar el suministro adecuado de oxígeno al electrodo para que la reacción se lleve a cabo con la transferencia de 4 electrones.

3.3. Análisis de estructura por XRD

3.3.1. Transformación de la zirconia

Las características microestructurales de la zirconia fueron determinadas a partir de patrones de difracción de rayos-x, el cual se observó el efecto del tratamiento térmico a diferentes temperaturas sobre el proceso de cristalización de la zirconia hidratada ($Zr(OH)_4$) para la formación del óxido metálico de ZrO_2 . En la figura 7, se muestran los patrones de XRD de las fases monoclinica y cubica del ZrO_2 , los picos de difracción que exhiben mayor intensidad característicos de la fase monoclinica (*JCPDS 37-1484*) en $2\theta = 28.17^\circ$, 31.46° y 50.11° , corresponden a los planos (-111)_m, (111)_m y (022)_m. Sin embargo, el espectro también mostró un pequeño pico de difracción de la fase cubica en $2\theta \approx 30.19^\circ$ (*JCPDS 49-1642*) correspondiente al plano (111)_c. Los resultados indican que existe una mezcla de fases de la zirconia, la estructura predominante es la monoclinica.

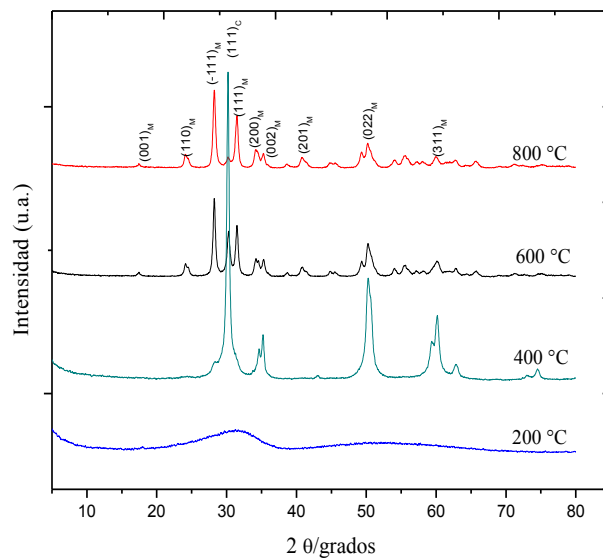


Figura 7. Difractogramas de rayos -x del ZrO_2 calcinado a 200, 400, 600 y 800°C

La evolución en la cristalinidad de las muestras se presentó a partir de los 400°C, sin embargo, a temperaturas de 600 y 800°C exhibieron picos de difracción de gran intensidad correspondientes a las fases monoclinica y cúbica. Esto demuestra que el tratamiento de horneado a 600°C por 2h de la zirconia hidratada formada por sol-gel, evoluciona a la estructura monoclinica principalmente coexistiendo con la cubica. En contraste con otros autores, en el proceso de cristalización de la zirconia preferentemente se transforma de la fase tetragonal a la fase monoclinica durante el proceso de cristalización de la zirconia hidratada amorfa a temperaturas de calcinación menores a

400°C, al incrementar la temperatura de calcinación la estructura de la zirconia se transforma presentando ambas fases la tetragonal y la monoclinica. A temperaturas por encima de los 800°C ocurre la transformación completa de la zirconia monoclinica. Sin embargo, en el presente trabajo se hace una excepción a lo anterior ya que la fase tetragonal no fue observada, siendo que a 800°C la microestructura de la zirconia también presentó la mezcla de fases monoclinica y cubica, con un incremento en el tamaño del cristal.

Los parámetros de la celda unitaria de la zirconia fueron obtenidos a partir de análisis de refinamiento Rietveld, para la fase monoclinica son $a = 5.1479 \text{ \AA}$, $b = 5.2017 \text{ \AA}$ y $c = 5.3160 \text{ \AA}$ con un grupo espacial $(P2_1/c)$ con 4 átomos de ZrO_2 en la celda unitaria. Los parámetros correspondientes a la fase cúbica con un grupo espacial $(Fm-3m)$ fueron $a = b = c = 5.0945 \text{ \AA}$. El tamaño promedio del cristal de la fase monoclinica de la zirconia fue de 14 nm. El refinamiento reveló la concentración de las fases cristalinas con un 93% monoclinica y la cúbica con un 7%. La estructura monoclinica ofrece mayor nivel de empaquetamiento para la formación del compuesto de Pt-ZrO₂/C, proporcionando mayor distribución de las partículas de Pt.

Mediante la fórmula de Scherrer $d = 0.9\lambda/B \cos \theta$, se determinó que el tamaño de cristal de ZrO₂ obtenido a 600°C es de 9 nm, asimismo, se encontró que al incrementar la temperatura de calcinación a 800°C el tamaño de cristal aumenta significativamente, modificando sus propiedades a una superficie más compacta de acuerdo con el estudio BET como se mencionó anteriormente.

La zirconia en su estructura monoclinica es de gran interés para la preparación del compuesto de Pt-ZrO₂/C por su estabilidad química a temperatura ambiente y propiedades catalíticas en las reacciones redox de la celda de combustible de baja temperatura. Para la preparación de los compósitos se utilizó el ZrO₂ obtenido a 600°C, ya que es el material con mejores propiedades fisicoquímicas para la catálisis de la RRO.

3.3.2. Difracción de rayos-x de Pt-ZrO₂/C

La figura 8(a) muestra los picos de difracción del compuesto de Pt-ZrO₂/C al 10% en peso. El difractograma de XRD muestra la mezcla de las estructuras cristalinas características del Pt y del ZrO₂. Los patrones muestran la típica estructura cristalina cubica centrada en la cara ($fcc = face\ centered\ cubic$) del platino como se indican en los picos de difracción de gran intensidad en $2\theta =$

39°, 46°, 68°, 81° y 85° de acuerdo a *JCPDS 04-0802*, que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente, lo que indica que las partículas de Pt se encuentran altamente dispersas en el compuesto. El tamaño promedio del cristal del Pt fue de 4 nm, calculado por medio de la ecuación de Scherrer.

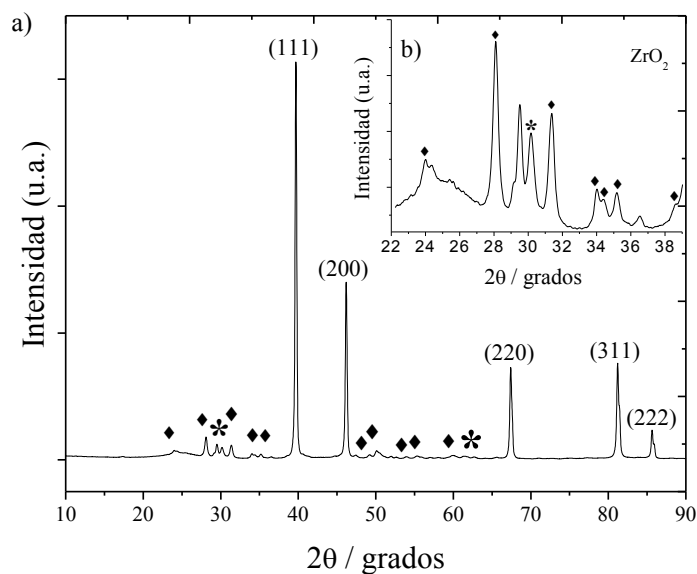


Figura 8. Difractograma de rayos-x del catalizador Pt-ZrO₂/C, (♦) ZrO₂ en su fase monoclinica y (★) ZrO₂ fase cubica.

Como se observó en espectro magnificado de la figura 8(b), el ZrO₂ mostró estabilidad química ya que no sufrió cambios en su estructura cristalina al adicionarlo en la preparación del compuesto Pt-ZrO₂/C, ni afectó la red cristalina del platino.

3.3.3. Difracción de rayos-x de Pd-ZrO₂/C

Las características cristalográficas de los compósitos de Pd:ZrO₂ soportados en carbón de composiciones (1:1), (1:3) se identificaron a partir de los difractogramas que se muestran en la figura 9. Los patrones exhibieron los picos de difracción característicos del Pd en su fase cúbica centrada en las caras y la estructura del ZrO₂ indicando la presencia de ambos componentes en los compósitos catalíticos (1:1) y (1:3).

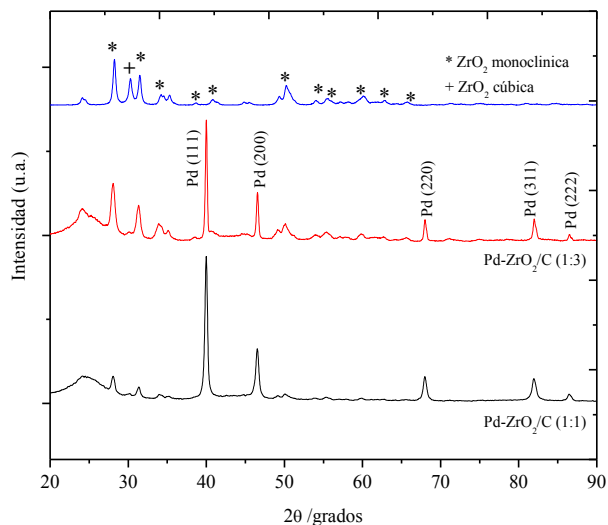


Figura 9. Difractogramas de rayos-x del catalizador de Pd-ZrO₂/C

El difractograma muestra los picos de difracción en $2\theta \approx 40.18^\circ$, 46.65° , 68.11° , 82.09° y 86.61° (*JCPDS 46-1043*) correspondientes al Pd cuya intensidad es mayor respecto a ZrO₂. Los picos de la zirconia en la fase monoclinica se observaron en $2\theta \approx 24.04^\circ$, 28.17° , 31.46° , 50.11° (de acuerdo a *JCPDS 37-1484*) en los planos (110), (-111), (111) y (200) entre otros, además de la fase cúbica que se observó el plano (111) con un valor de $2\theta \approx 30.19^\circ$ (*JCPDS 49-1642*). Cabe destacar, que la cristalinidad del ZrO₂ se mantuvo sin transformación de ninguna de sus fases durante el proceso de síntesis por microondas de los compósitos de Pd-ZrO₂/C. Siendo la fase monoclinica la fase predominante y de mayor interés en el presente proyecto para emplearlo como catalizador catódico por su estabilidad química y térmica.

3.4. Caracterización de TEM

3.4.1. Compósito de Pt-ZrO₂/C

La figura 10 muestra las imágenes obtenidas por microscopía electrónica que confirma la formación del compósito de Pt-ZrO₂/C. En la figura 10(a) se muestra que las partículas metálicas tienen distribución uniforme sobre la superficie del carbón con un diámetro promedio de 9 nm y un tamaño de distribución de 8 a 10 nm. Las micrografías de alta resolución de la figura 10 (b) presentan la alta dispersión y morfología de partículas metálicas del compósito con forma semi-esférica. La existencia del Pt se determinó con la identificación del plano (111) característico del Pt

en su estructura *fcc*, que se encuentran cubriendo a las partículas de ZrO_2 , mostrando los planos (001), (-111) y (201). Los resultados obtenidos por TEM demuestran que la interacción de las partículas de ZrO_2 con las de Pt sobre el carbón, proporcionan mayor dispersión de las partículas de Pt evitando su aglomeración.

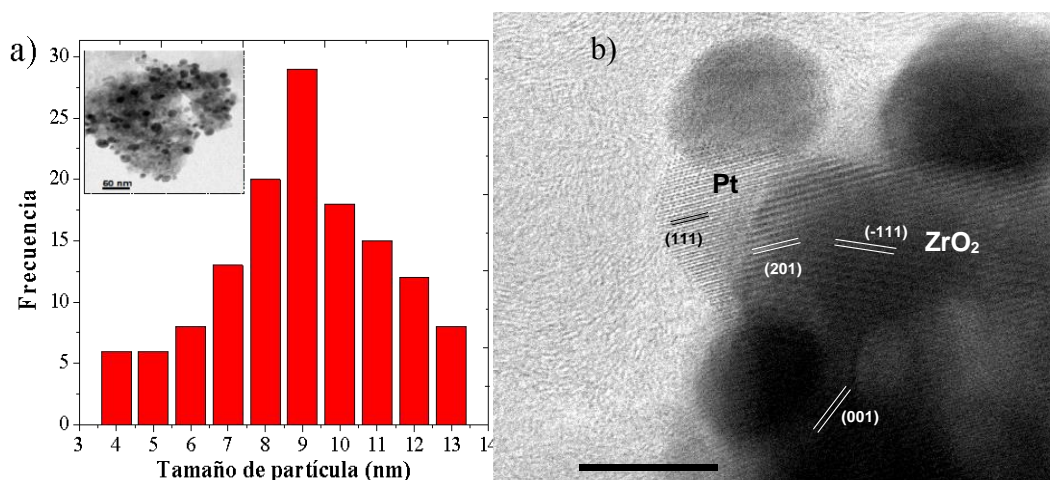


Figura 10. (a) Distribución de tamaño de partícula de Pt-ZrO₂/C y (b) Imágenes de TEM de las nanopartículas soportadas del compuesto de Pt-ZrO₂/C.

Es claro que las nanopartículas del compuesto de Pt-ZrO₂/C sintetizadas presentan propiedades nanoestructuradas y con buena dispersión debido a las características mesoporosas de la zirconia que ofrece mayor distribución de las nanopartículas de Pt en el material catalítico. El compuesto sintetizado presenta características microestructurales y morfológicas de gran interés para el diseño de catalizadores catódicos con propiedades fisicoquímicas adecuadas para la catálisis de la reducción del oxígeno en medio ácido y en presencia de alcoholes primarios como metanol y etanol.

3.4.2. Compósito de Pd-ZrO₂/C

En la micrografía de TEM del compuesto catalítico de Pd-ZrO₂/C de la figura 11, se muestra la dispersión de las nanopartículas metálicas en las composiciones (1:1) y (1:3), y también se puede apreciar el tamaño de las nanopartículas soportadas en carbón.

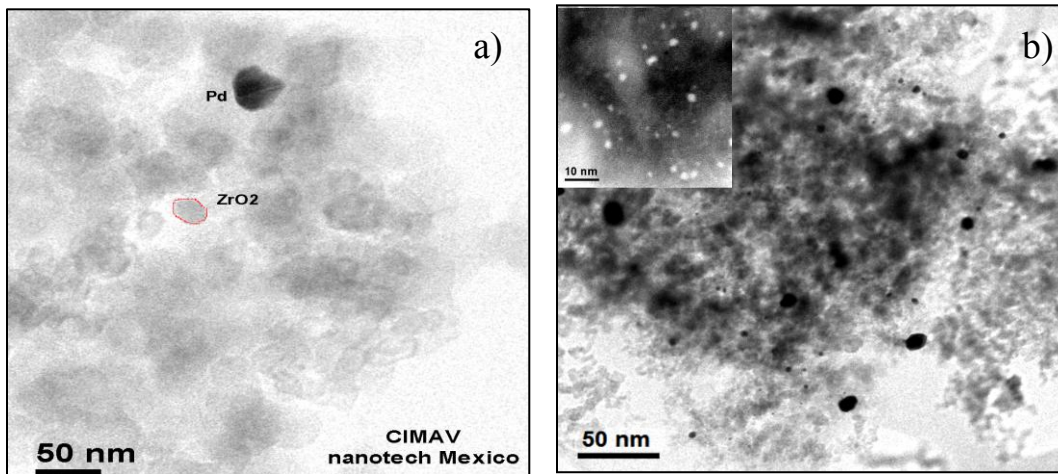


Figura 11. Micrografía de TEM del compuesto Pd-ZrO₂/C, (a) composición (1:1), y (b) composición (1:3)

En las imágenes de TEM de la figura 11 (a) se observó que las nanopartículas presentan un tamaño variable, con un diámetro promedio de ≤ 15 nm, donde el ZrO₂ presentó mayor distribución proporcionando mas área para la dispersión del Pd con un tamaño de partícula ~ 25 nm. Sin embargo, la imagen de alta resolución es difusa, por lo que no fue posible observar los planos atómicos. La figura 11 (b), reveló que el tamaño de las nanopartículas del compuesto Pd-ZrO₂/C (1:3) es variable que va desde 10 – 20 nm, sin embargo, la dispersión de las nanopartículas es muy similar respecto al compuesto Pd-ZrO₂/C (1:1).

3.5. Caracterización de SEM y EDS

3.5.1. Electrodo de Pt-ZrO₂/C

En la figura 12 se muestra la micrografía de SEM del compuesto Pt-ZrO₂/C, correspondiente a la película catalítica depositada en el electrodo de trabajo para la reducción electroquímica del oxígeno. La figura 12 (a) muestra las características morfológicas de las nanopartículas metálicas a una magnificación de 300x, formándose aglomeraciones dispersas con relieves poco uniformes en estructura y tamaño. En promedio los aglomerados presentan un tamaño de ≈ 20 μ m, incluyendo algunas con tamaños pequeños entre de 1-2 μ m. La topografía de la película catalítica del compuesto metálico es adecuada, ya que presenta propiedades porosas para garantizar la difusión del oxígeno y arrastre del agua formada como subproducto, que juegan un papel crítico en el desempeño electroquímico del compuesto bajo estudio en el presente proyecto.

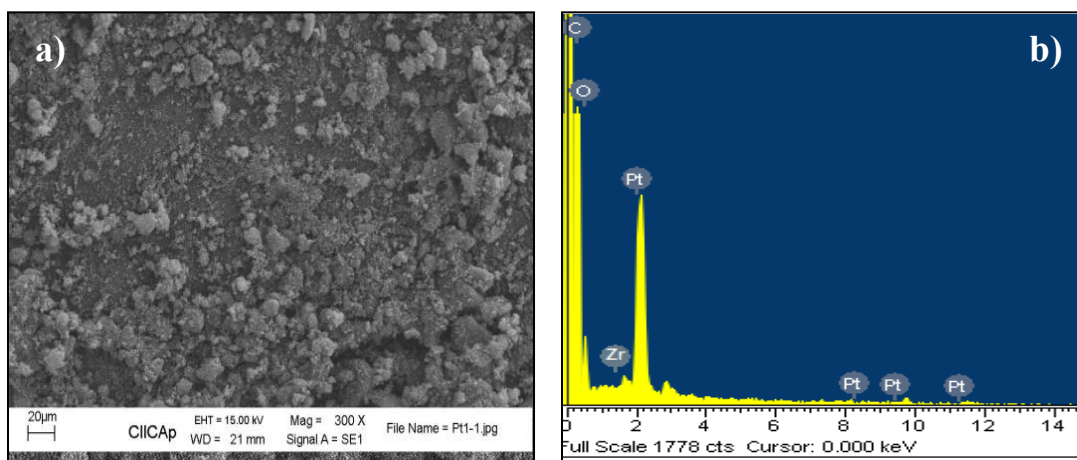


Figura 12. Micrografía morfológica de; (a) SEM de la superficie de la capa del catalizador de Pt-ZrO₂/C y (b) composición elemental.

En la figura 12 (b), se observa la identificación de los componentes de la muestra catalítica como el platino (Pt), circonio (Zr), oxígeno (O) y por supuesto el material de soporte de carbón (C), mediante mapeo químico elemental, el estudio demostró que el compuesto se obtuvo sin la presencia de especies no deseables asociadas al proceso de síntesis, tales como el cloro derivado de las sales precursoras, asimismo, se determinó la composición atómica de la muestra con valores de (58:42) para (Pt:ZrO₂).

3.5.2. Electrodo de Pd-ZrO₂/C

La caracterización de la topografía de los materiales basados en Pd-ZrO₂/C de composición (1:1) y (1:3), se observó a partir de micrografías de SEM. Los materiales catalíticos fueron depositados en papel carbón que es un material conductor y es utilizado como difusor de la celda de combustible. La figura 13 muestra la morfología superficial del electrodo de Pd-ZrO₂/C (1:1), obtenida mediante magnificaciones para observar la dispersión de las nanopartículas soportadas de Pd-ZrO₂ depositadas sobre el sustrato conductor.

La morfología superficial observada a varias magnificaciones en la figura 13(a) muestra la capa catalítica que cubre a las fibras del sustrato de carbón de manera uniforme, con buena dispersión y formación de aglomerados de nanopartículas de tamaño homogéneo.

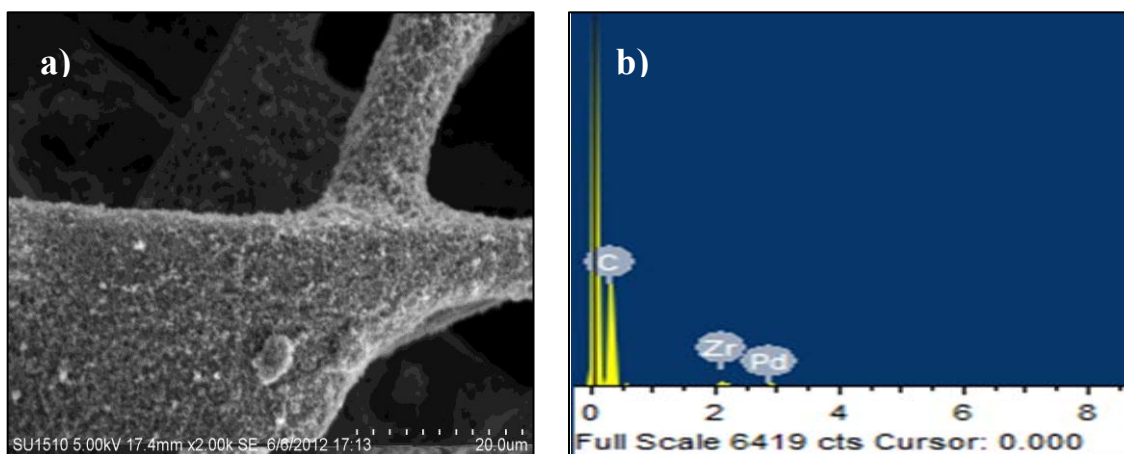


Figura 13. (a) Micrografía de SEM de la topografía del compuesto Pd-ZrO₂/C (1:1) sobre la capa difusora de carbón, y b) análisis del mapeo químico por EDS

A partir, de las micrografías de SEM de obtuvo el microanálisis de rayos-x mediante el detector de EDS. La figura 13(b) muestra la presencia de los elementos de Pd, Zr, y C mediante la energía dispersa de rayos-x del compuesto (1:1), asimismo, se determinó la composición atómica de los componentes de la muestra de Pd:ZrO₂ cuyos valores se presentan en la tabla 2.

En la figura 14, se muestra la morfología superficial del compuesto de Pd-ZrO₂/C (1:3), así como, el espectro de EDS. La micrografía de la figura 14 (a), muestran que el material del electrodo tiene una superficie uniformemente porosa, con aglomerados más homogéneos con forma, tamaño y distribución uniforme. Se determinó que las nanopartículas de ZrO₂ se encuentran más dispersas que el Pd, de acuerdo al análisis de EDS de la figura 14(b), confirmando el resultado del estudio de microscopía electrónica de barrido.

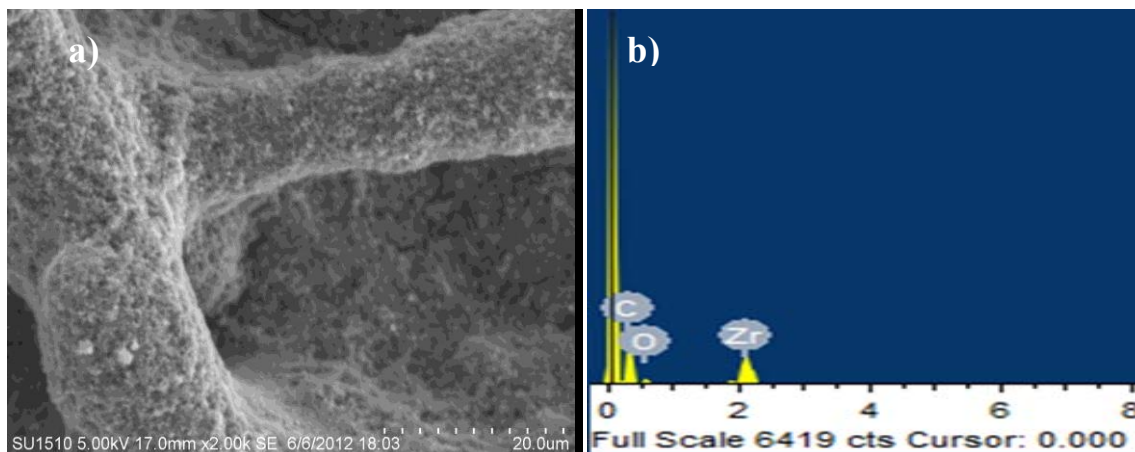


Figura 14. (a) Micrografía de Pd-ZrO₂/C (1:3) y (b) análisis de EDS de la muestra.

Mediante espectroscopia de dispersión de rayos – x (EDS), se identificó y cuantificó la composición del ZrO₂ y Pd a partir del estudio de SEM. En la tabla 2, se muestra la cuantificación

del mapeo químico elemental obtenido a partir de las micrografías, el cual indica la coexistencia de ambos componentes Pd y ZrO₂ en el carbón.

Tabla 2. Valores de composición de EDS

Pd-ZrO ₂ /C	O	Zr	Pd	Total
(1:1)	14.23	38.71	47.06	100.00
(1:3)	21.35	49.09	27.74	100.00

Las propiedades de la morfología superficial de los materiales catalíticos bajo estudio en el presente proyecto, permiten identificar las características físicas como el tamaño y distribución de partícula que son factores críticos asociados con el buen funcionamiento de los catalizadores, para asegurar mayor área disponible en los electrodos maximizando la utilización del catalizador en las reacciones electroquímicas implícitas en las celdas de combustible de baja temperatura.

CAPÍTULO 4

Propiedades electrocatalíticas

En el presente capítulo se presenta el estudio cinético de transferencia de carga de los compósitos desarrollados basados en zirconia con Pt y Pd, en el proceso de reducción de oxígeno en medio ácido de H_2SO_4 , y en presencia de alcoholes primarios, tales como metanol y etanol. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron voltamperometría, cronoamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para determinar la selectividad de los catalizadores hacia la reducción de oxígeno en relación a la composición del ZrO_2 , así como el comportamiento de la corriente en función del tiempo a potenciales donde se favorece el proceso de reducción de oxígeno.

4.1. Reducción de oxígeno sobre Pt-ZrO₂/C.

Para realizar el estudio electroquímico se utilizó un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo con área de 0.071 cm^2 , donde se depositó el material catalítico en forma de tinta. A continuación se muestra el voltamperograma correspondiente a la respuesta de Pt-ZrO₂/C en medio ácido de H_2SO_4 a una concentración 0.5M en el intervalo de potencial de 0 a 1.2 V/ENH. La figura 15 corresponde al comportamiento típico de un catalizador basado en platino, cuyo carácter metálico se observa en los valores de potencial de 0.05 a 0.24 V/ENH, que corresponde a la región de evolución de hidrógeno, la zona de 0.24 a 0.82 V/ENH está asociada a la carga de la doble capa, donde se lleva a cabo la adsorción y desorción de grupos OH. Finalmente, entre 0.82 y 1.2 V/ENH es la zona de la evolución de oxígeno.

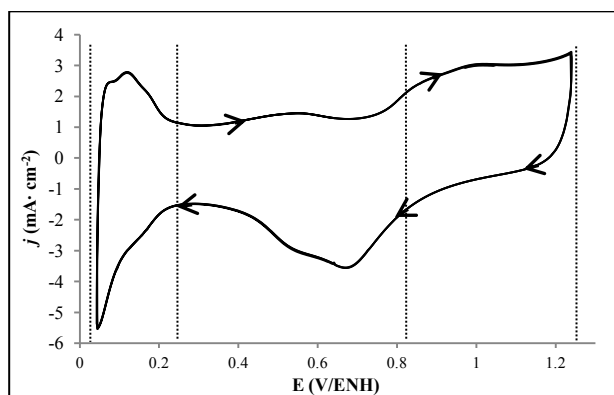


Figura 15. Respuesta voltamperométrica de activación de Pt-ZrO₂/C en medio ácido.

La curva de polarización anterior permitió delimitar las condiciones de medición para el estudio de la reducción de oxígeno sobre el electrodo de trabajo, tales como, identificación de la ventana de potencial, así como la estabilidad del material en medio ácido en un periodo de 100 ciclos de barrido, y finalmente se determinó el potencial de circuito abierto o corriente nula de 0.9 V/ENH, cuyo valor indica el potencial de inicio para llevar a cabo el proceso de reducción del oxígeno hacia valores de potencial más negativos.

El estudio de la cinética de la ORR sobre el compuesto Pt-ZrO₂/C, se llevó a cabo en medio ácido de 0.5 M H₂SO₄ saturado con oxígeno y en presencia de metanol y etanol bajo condiciones de estado estacionario, es decir, se mantiene constante la doble capa sobre electrodo de trabajo, mediante el efecto de la velocidad de rotación del RDE. Los resultados de la ORR que se presentan en la figura 16 (a), indican que el proceso es controlado por la difusión del oxígeno disuelto en el seno de la solución hacia la superficie del electrodo en potenciales menores de 0.5 V/NHE como se muestran en las curvas de polarización.

El comportamiento cinético obtenido a una velocidad de barrido de 5 mV·s⁻¹, muestra que las densidades de corrientes límites incrementaron progresivamente con la velocidad de rotación del electrodo debido al incremento de la velocidad de la transferencia de masa del oxígeno. El estudio electroquímico demuestra que la reducción del oxígeno tiene un potencial de inicio ≈0.9 V/ENH, lo que implica que la reacción requiere de un sobrepotencial de 300mV. En la figura 16(b) se muestran los gráficos de Koutecky-Levich (K-L) como función del potencial para la RRO en medio ácido de H₂SO₄.

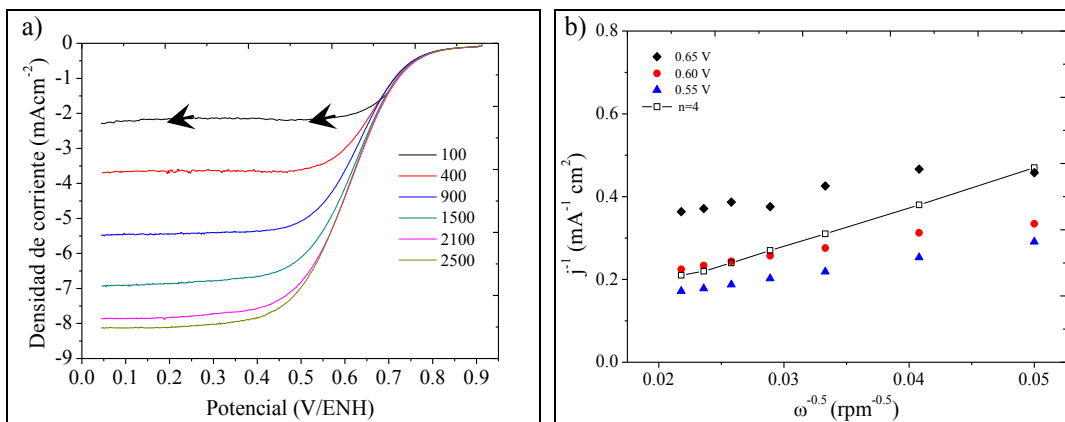


Figura 16. Respuesta cinética de la RRO del catalizador de Pt-ZrO₂/C; a) EDR a diferentes velocidades de rotación y, b) gráfico de Koutecky–Levich con la línea teórica de $n=4 e^-$

Los resultados muestran un paralelismo propio de la cinética para la RRO. Se puede observar que los gráficos K-L exhiben una relación lineal entre $1/j \propto 1/\omega^{0.5}$ a varios potenciales, indicando que el proceso de ORR sobre el Pt-ZrO₂/C sigue la ecuación de K-L:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.201nFSC_O D_O^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}} \quad (2)$$

donde la pendiente de Levich está dada por $B = 0.201nFSC_O D_O^{2/3} \nu^{-1/6}$, ω es la velocidad de rotación del electrodo en (rpm), n es el numero de electrones, F la constante de Faraday, S es el área del electrodo, C_o es la concentración del oxígeno disuelto ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) y D_o el coeficiente de difusión del oxígeno ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), y ν la viscosidad cinemática del ácido sulfúrico ($0.01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). El análisis cinético realizado a partir de la gráficas de K-L del sistema de H₂SO₄, reveló el valor calculado de $n = 3.8$, indicando que el compuesto de Pt-ZrO₂/C cataliza la RRO preferentemente por la transferencia de 4 electrones.

La reducción de oxígeno en presencia de metanol y etanol se presenta en la figura 17, las mediciones se realizaron agregando la cantidad necesaria del alcohol en el electrolito de ácido sulfúrico hasta obtener una concentración 1M. En la figura 17 (a), se muestra el análisis de Koutecky-Levich obtenidos a partir de la relación de las corrientes resultantes de la reducción del oxígeno en presencia de metanol, cuyo comportamiento presenta un corrimiento en el potencial de inicio a valores más negativos respecto al potencial reversible teórico 1.23 V/ENH, es decir, el proceso de reducción requiere de mayor sobrepotencial para llevarse a cabo, dicho proceso inicia a un valor de $\approx 0.84 \text{ V/ENH}$. De acuerdo a las gráficas K-L, la cinética en el mecanismo de reducción

de oxígeno demostró que $n=3.8$, de esta manera se determinó que el proceso de RRO en $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CH}_3\text{OH}$, se lleva a cabo por la vía directa a la formación de agua.

En la figura 17 (b), se muestra la respuesta catalítica del compuesto basado en platino en el sistema de $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4+1\text{M CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con un potencial de inicio de 0.78 V/ENH , las curvas de polarización donde se observan las corrientes límites, mostraron una densidad de corriente máxima de $4.3\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a las condiciones de estado estacionario entre $100 - 2100\text{ rpm}$. Es evidente que la reacción de reducción en presencia de etanol, requiere de un sobrepotencial significativo para alcanzar la contribución de transferencia masa, de $0.5 - 0\text{ V}$. De acuerdo con la ecuación de K-L, la relación entre $(1/j)$ $(1/\omega^{-0.5})$ mostró desviaciones en el comportamiento lineal aumentando la pendiente, principalmente a altas velocidades de rotación, indicando que la cinética es afectada por efecto de la transferencia de masa del oxígeno al electrodo. El análisis reveló que el mecanismo de reacción implicó un valor de $n=3.2$, lo que hace suponer que la RRO procede a la formación de H_2O_2 por la transferencia de 2 electrones y a la transferencia de 4 electrones para generar agua.

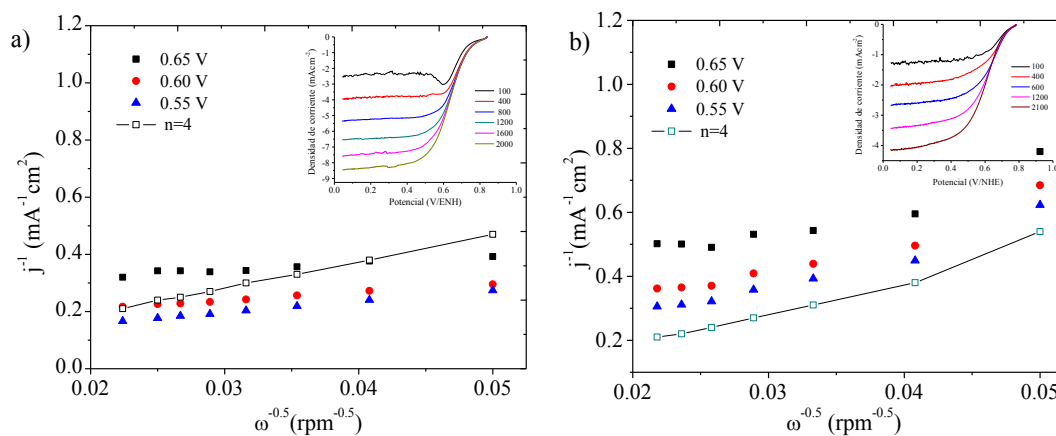


Figura 17. Respuesta cinética de $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ en el electrolito saturado de oxígeno: a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M CH}_3\text{OH}$ y b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

En general, el compuesto de $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ en los sistemas electrolíticos de ácido sulfúrico con metanol y etanol exhibe buena actividad catalítica, debido a la contribución del ZrO_2 sobre las partículas de Pt , demostrando mayor resistencia al envenenamiento por especies contaminantes como el monóxido de carbono en la adsorción del metanol sobre la superficie del electrodo, así como, aldehído y ácido acético por la presencia del etanol. Cabe destacar que las curvas de polarización tienen características muy similares, sin embargo, en ambos sistemas se requiere de un sobrepotencial de 60 mV para que se lleve a cabo la reducción electroquímica del oxígeno. De acuerdo con el comportamiento electroquímico del compuesto de $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ a temperatura

ambiente, la contribución del ZrO_2 fue favorable para la actividad y durabilidad del Pt en la RRO en presencia de alcoholes.

A partir de los datos adquiridos de las curvas de polarización de $j - E$ se realizó el análisis de Tafel, donde las densidades de corriente experimentales fueron corregidas considerando las corrientes difusionales límite por efecto de la velocidad de rotación del electrodo, para determinar las corrientes cinéticas del proceso de RRO. En la figura 18, se muestran las gráficas de Tafel para las densidades de corrientes cinéticas normalizadas respecto al área electroactiva del electrodo entre 0.58 a 0.78 V/NHE. El compuesto de Pt- ZrO_2 /C exhibe mejor actividad catalítica hacia la RRO en ácido sulfúrico y en presencia de metanol, dado que para obtener $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el electrodo en $H_2SO_4 + C_2H_5OH$, es el sistema que requiere mayor sobrepotencial, lo que probablemente sea responsable de su baja eficiencia.

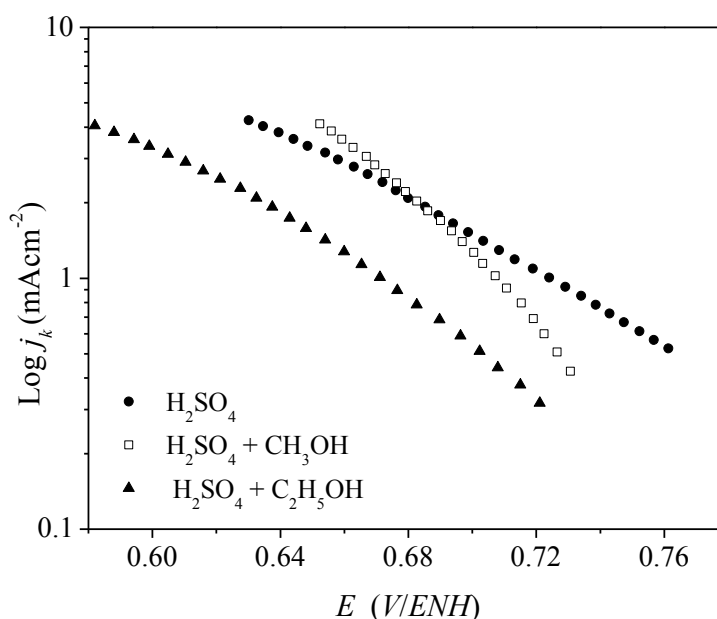


Figura 18. Gráficas de Tafel de la RRO en el compuesto Pt- ZrO_2 /C en los diferentes electrolitos.

La densidad de corriente de intercambio presenta una diferencia de magnitud que puede atribuirse a características físicas del polvo catalítico, tales como, la morfología, tamaño de partícula, estructura y superficie de la capa catalítica depositada en el RDE. Otro factor que interviene en la respuesta catalítica del compuesto es la solubilidad del oxígeno, ya que éste es más soluble en metanol que en agua, pero menos soluble en etanol a baja temperatura. De aquí, que se observe una mejor respuesta catalítica con la presencia de metanol.

Las pendientes de Tafel y los parámetros cinéticos derivados del proceso de reducción se muestran en la Tabla 3, cuyos valores de las pendientes de $134 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ y $121 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$

corresponden a los sistemas de H_2SO_4 y metanol, respectivamente. Los valores de $\alpha \approx 0.45$ y 0.48 obtenidos a partir de las pendientes, sugieren que la etapa determinante para la catálisis de la ORR, corresponde a la transferencia del primer electrón del compuesto a la molécula de oxígeno que ha sido adsorbida en la superficie del electrodo, asumiendo que α tiende a ≈ 0.5 .

El área electroquímicamente activa presentada en la Tabla 3, reveló que la superficie del electrodo de Pt-ZrO₂/C en medio ácido acuoso y en metanol, es más activo y estable hacia la RRO, ya que en ambos casos el área superficial no es desactivada o inhibida por la adsorción de especies intermediarias formadas en la interfase, manteniendo los sitios activos disponibles del compuesto.

Tabla 3. Valores cinéticos del compuesto Pt-ZrO₂/C en la reacción de reducción de oxígeno.

Electrolito	E (V/ENH)	$-b$ (mV·dec ⁻¹)	j_0 mA·cm ⁻²	α	n	A_{EQA} (cm ²)
H_2SO_4	0.9	134	$1.78 \cdot 10^{-4}$	0.45	4	2.9
$H_2SO_4 + CH_3OH$	0.84	121	$6.35 \cdot 10^{-5}$	0.48	4	2.4
$H_2SO_4 + C_2H_5OH$	0.78	130	$5.11 \cdot 10^{-5}$	0.43	4	1.2

Para el sistema de ácido con etanol, se observó una disminución en la pendiente de Tafel, y en el área electroquímica disponible (A_{EQA}), causada por la desactivación del compuesto durante la reducción del oxígeno, debido a la quimisorción del etanol que implica la formación de intermediarios que ocupan los sitios activos del electrodo, inhibiendo su capacidad catalítica, su estabilidad y selectividad hacia la transformación directa de O₂ a H₂O. Para valores mayores de la pendiente de Tafel (≥ 150 mV·dec⁻¹) se entiende que la cinética de la reacción es más lenta debido a que requiere mayor sobrepotencial para llevarse a cabo.

En síntesis, el compuesto de Pt-ZrO₂/C presentó propiedades adecuadas en la catálisis de RRO en medio ácido y en presencia de alcoholes primarios. De acuerdo con los resultados anteriores es posible señalar que el proceso de reducción se lleva a cabo por el mecanismo asociativo explicado en la (ec. 9) del capítulo I, que implica la adsorción de la molécula de oxígeno sobre los sitios activos de la partícula de Pt, interactuando de manera simultánea con un protón (H⁺) y un electrón para generar agua, por su parte, la zirconia actuó como portador de grupos OH⁻, debido a su capacidad para la disociación de hidrox-compuestos (explicado en la ec. 16, capítulo I),

cuya característica se debe a las propiedades básicas del ZrO_2 . De esta manera, se asegura que el proceso de reducción es completo por la vía directa, manteniendo la actividad catalítica del platino.

La contribución catalítica de la zirconia sobre las partículas de platino se identificó y comprobó mediante pruebas electroquímicas de voltamperometría cíclica para determinar la tolerancia del compuesto al envenenamiento por CO, ya que es la etapa determinante en la adsorción y/o oxidación de alcoholes primarios que corresponde a la conversión de CO a CO_2 . El estudio consistió en oxidar gas de monóxido de carbono de alta pureza en ácido sulfúrico 0.5M sobre el compuesto de platino a temperatura ambiente mediante voltamperometría cíclica y con EDR en régimen estacionario, los resultados se presentan en la sección de *Anexos* del presente trabajo.

4.2. Reducción de oxígeno sobre electrodos de Pd-ZrO₂/C

4.2.1. Voltamperometría cíclica

En la figura 19, se muestran los resultados de voltamperometría obtenidos a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, donde se observa la actividad catalítica de Pd-ZrO₂/C hacia la reducción de oxígeno. Los catalizadores soportados de diferentes composiciones de Pd:ZrO₂ (1:1) y (1:3), se depositaron en un electrodo de carbón vítreo (área = 0.071 cm^2), cuyos resultados se muestran en la figura 19 (a) y (b), respectivamente. El barrido de potencial inició en dirección catódica (hacia potenciales negativos), a partir del potencial de circuito abierto. Las respuestas de los compósitos corresponden a experimentos electroquímicos en atmósfera de nitrógeno durante la activación en 0.5 M de H_2SO_4 y con atmósfera de oxígeno para el estudio del proceso de reducción durante 50 ciclos.

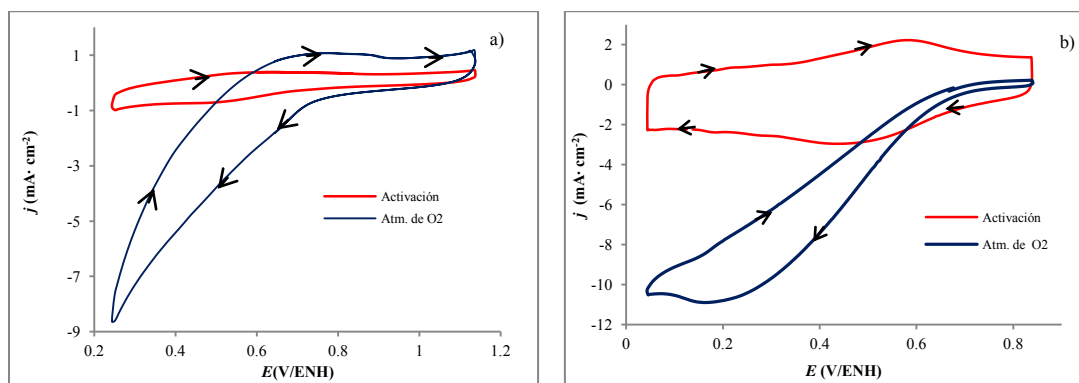


Figura 19. Voltamperométrías de (a) Pd-ZrO₂/C (1:1) y (b) Pd-ZrO₂/C (1:3). La activación del electrodo con atmósfera de nitrógeno en línea roja; y su actividad en la reducción de oxígeno (línea azul).

Los barridos de potencial se realizaron sin llegar a los potenciales de evolución de H₂ para evitar que se adsorba y modifique la superficie de los electrodos en estudio, ya que dicha especie se queda atrapada en la superficie y no se desorbe. El comportamiento de la activación (línea roja) de los catalizadores de Pd-ZrO₂/C presentaron diferencias, ya que se observa una respuesta capacitiva más grande para el material de composición (1:3) la cual es asociada al doble capa en relación a la concentración de ZrO₂ de la muestra. La respuesta de las voltamperometrías de la figura 19(b), especialmente en presencia de oxígeno (línea azul), indica que el Pd-ZrO₂/C (1:3) tiene mayor corriente de pico catódico a potenciales más negativos donde predomina el control cinético y ocurre la reducción de la especie electroactiva de O₂, alcanzando condiciones de transferencia de masa por efecto de la difusión (entre 0.05 a 0.2 V/ENH), siendo éste electrodo el que presenta mayor afinidad para reducir el oxígeno molecular. En la Tabla 4 se presentan los datos voltamperométricos obtenidos en las mediciones experimentales en estado no estacionario de los materiales de Pd:ZrO₂ sintetizados.

Tabla 4. Valores electroquímicos obtenidos de los catalizadores de Pd-ZrO₂/C

Electrodos PdZrO ₂ /C	*E _{ca} de act. (V/ ENH)	E en O ₂ (V/ ENH)	E _{pc} en O ₂ (V/ENH)	-j _{pc} en O ₂ (mA)
(1:1)	0.73	0.79	0.24	8.34
(1:3)	0.75	0.85	0.17	10.9

*E_{ca}, es el potencial de corriente a circuito abierto donde i=0
E_{pc} act., es el potencial de pico catódico en la activación del electrodo
j_{pc}, es la corriente de pico catódico

Los valores de la tabla demuestran que el potencial a circuito abierto (E_{ca}) o corriente nula varían con respecto al contenido de ZrO₂ y a la presencia del oxígeno en el electrolito ácido (0.5M H₂SO₄). Siendo el compuesto bimetalico de composición (1:1) el material que requiere mayor sobrepotencial ($\eta = E_{aplicado} - E_{ca}$) para llevar a cabo la reducción de oxígeno en estado no estacionario.

4.2.2. Reducción de oxígeno

La respuesta electrocinética del compuesto de Pd-ZrO₂/C (1:1) en la reducción de oxígeno se muestra en la figura 20 (a). La medición se realizó saturando el electrolito ácido con oxígeno molecular durante 20 minutos, empleando un electrodo de disco rotatorio (EDR) de carbón vítreo de área geométrica de 0.071 cm² en estado estacionario, variando la velocidad de rotación del electrodo en el intervalo de 100 a 1100 rpm.

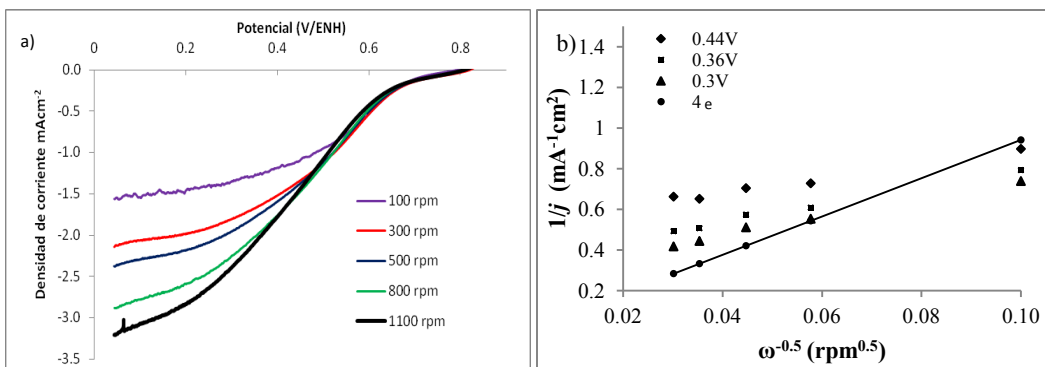


Figura 20. (a) Voltamperograma de la reducción de oxígeno del catalizador Pd-ZrO₂/C (1:1) a partir de EDR y (b) gráfica de Koutecky – Levich.

De acuerdo con la respuesta de corriente el compuesto bimetalico presentó actividad catalítica en el proceso de reducción de O₂, cuyo potencial de inicio de reacción es de 0.79 V/ENH, en cada una de velocidades de rotación. Las densidades de corriente aumentan linealmente con la velocidad de rotación, dicho comportamiento permitió realizar el análisis de Koutecky-Levich como se muestra en la figura 20(b), del cual se determinó que el mecanismo de reacción tiende a la transferencia de 3.2 electrones, por lo que se asume que el proceso de reducción implica la combinación de mecanismos de reacción mediante la formación de peróxido de hidrógeno (transferencia de 2 electrones) y la reducción de cuatro electrones para la formación de agua.

En la figura 21 se muestra la respuesta cinética de los compósitos de Pd-ZrO₂/C (1:1) y (1:3), comparados con un material basado en zirconia soportada ZrO₂/C en un sistema de H₂SO₄ 0.5 M saturado con oxígeno, a una velocidad de rotación del electrodo de trabajo de 400 rpm a temperatura ambiente.

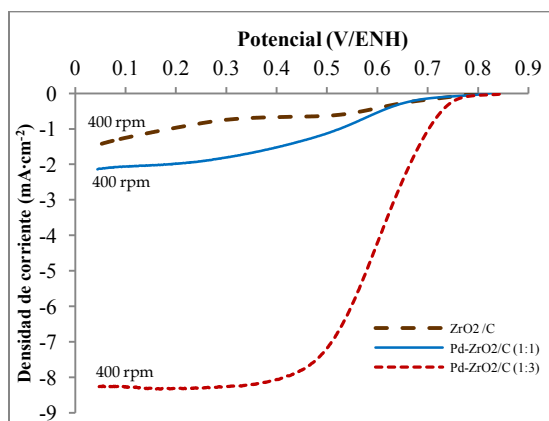


Figura 21. Respuesta catalítica de los compósitos bimetalicos soportados de Pd-ZrO₂ y ZrO₂ en medio ácido.

La actividad cinética se muestra diferente en los materiales catalíticos, en donde el material de ZrO₂/C mostró nula actividad en la reducción de oxígeno, debido a que mostró sobreposición en cada medición de la densidad de corriente a diferentes velocidades de rotación. Lo anterior sugiere

que el ZrO_2 soportado no cataliza por sí solo la reducción del oxígeno en condiciones de temperatura ambiente debido a las propiedades cerámicas y semiconductoras propias de la zirconia, que mejora su actividad catalítica con el incremento de la temperatura. Por otra parte, el catalizador de Pd- ZrO_2/C (1:1) mostró baja actividad catalítica, con una densidad de corriente (j) significativamente menor respecto al catalizador de Pd- ZrO_2/C de composición (1:3). El compuesto con mayor contenido de zirconia, presenta mejor actividad hacia la RRO a un potencial de inicio de $E=0.76V/ENH$ con un valor de $j \geq 8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Esto revela que la zirconia aporta propiedades adecuadas al paladio, permitiendo la difusión de la molécula de oxígeno desde el seno de la solución hacia el electrodo para catalizarla en los sitios activos de las partículas de Pd, asegurando la reducción del oxígeno. Siendo este material catalítico basado en paladio el que ofrece mejor actividad cinética en la RRO, el cual es asociada a las propiedades mesoporosas del material que favorece la distribución y suministro del oxígeno, haciéndolo adecuado para su uso en el cátodo en celdas de combustible de alcoholes.

4.2.3. Estudio de cronoamperometría

Por medio de una técnica de pulsos de potencial se determinó la respuesta transitoria de la corriente a potenciales donde ocurre el proceso de reducción de oxígeno y en estado no estacionario, a partir de los voltamperogramas de la figura 19 (b). En los transitorios potenciostáticos que se presentan a continuación los potenciales fueron impuestos a partir del potencial de corriente nula a potenciales más negativos, en la zona donde predomina la reducción de oxígeno en las voltamperometrías. En la figura 22(a), se muestra la familia de transitorios del catalizador de Pd- ZrO_2/C de composición (1:3) en el intervalo de potencial 0.5 a 0.71 V en estado no estacionario, con el fin de conocer el efecto de la difusión de la especie electroactiva en el proceso de reducción de oxígeno.

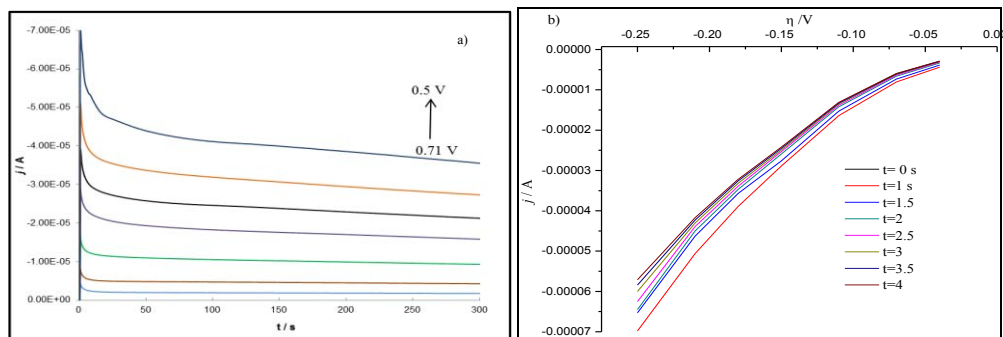


Figura 22. Familia de transitorios potenciostáticos correspondientes al sistema de Pd- ZrO_2/C (1:3) en medio ácido aplicando diferentes pulsos de potencial; y la b) dependencia lineal a tiempos fijos de la corriente.

Las respuestas de los transitorios de corriente, presentan al inicio un máximo de corriente, el cual es atribuido a la carga de la doble capa de la interfase entre el electrolito y la superficie del electrodo de Pd-ZrO₂/C, seguida del proceso de control cinético donde ocurre la adsorción y reducción del oxígeno a tiempos cortos, hasta que el proceso es controlado por la difusión de la especie electroactiva, es decir, que prevalece la transferencia de masa, observándose una corriente límite. La respuesta de corriente mantuvo estable en los diferentes pulsos de potencial impuestos (0.5 a 0.71 V/ENH).

En la figura 22 (b) se muestra la curva $j-\eta$, obtenida a partir de la respuesta transitoria del compósito a tiempos cortos (1, 2, 3, y 4 s) para observar el comportamiento de las corrientes en cada potencial impuesto al electrodo de Pd-ZrO₂/C (1:3). De esta manera, se identificó la zona de transferencia de carga, así como los valores de potencial en que predomina el proceso de reducción. Se observó que a potenciales cercanos a 0.0 V de sobrepotencial donde inicia la curva, el valor de la corriente es muy pequeño e independiente del tiempo. Sin embargo, en valores de $\eta \leq -0.05V$ incrementa la corriente y se vuelve dependiente del tiempo.

Por tanto, es posible asumir que a valores de η más positivos el proceso que ocurre en el electrodo es el mismo, y prevalece el control cinético, no obstante, para η más negativos se presentan mecanismos de reacción que son dependientes del tiempo y que determinan el proceso de reducción del oxígeno en el electrodo. De esta manera, se demuestra que la actividad del compósito metálico es constante y estable.

4.2.4. Impedancia electroquímica.

El comportamiento cinético de los compósitos soportados basados en Pd y en ZrO₂, fue caracterizado por espectroscopia de impedancia electroquímica en corriente alterna en presencia de oxígeno en un electrolito de H₂SO₄. En la figura 23 se presentan la respuestas de impedancia: (a) Pd-ZrO₂/C (1:1), (b) Pd-ZrO₂/C (1:3) y (c) ZrO₂/C, obtenidas a un intervalo de frecuencia de 1×10^{-2} a 1×10^5 Hz, en estado estacionario y a potenciales en donde la reacción de reducción aun no inicia ($E > 0.70$ V/ENH), y en potenciales más negativos donde se favorece la reducción de oxígeno, de acuerdo a los voltamperogramas anteriores de la figura 21, obtenidos mediante EDR.

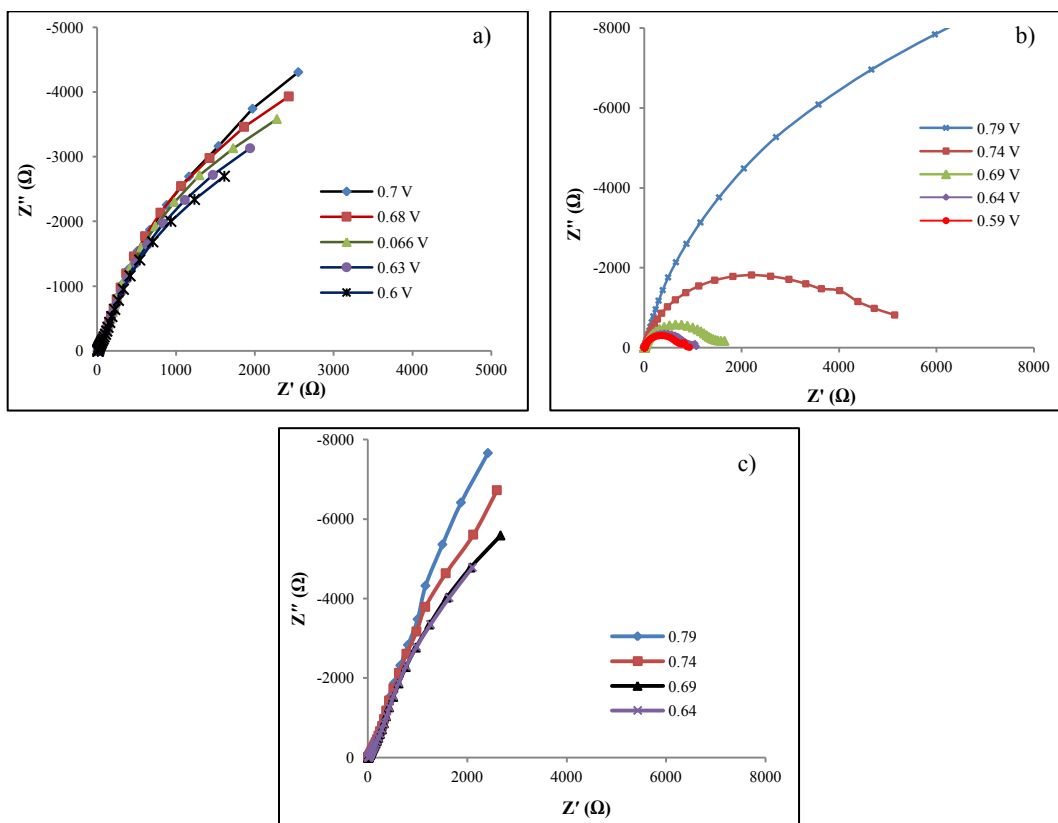


Figura 23. Espectro de Nyquist de la reducción de oxígeno de los catalizadores de Pd-ZrO₂/C y ZrO₂/C en electrolito 0.5M de H₂SO₄ saturado de O₂.

El diagrama correspondiente al material de composición (1:1) de la figura 23(a), presentó respuestas muy similares en los diferentes sobrepotenciales de estudio, con la tendencia de la formación de semicírculos, asimismo, en valores de E donde se favorece la reducción del oxígeno (0.63 y 0.60 V/ENH) los valores de $Z - imaginaria (Z'')$ muestran una forma ligeramente curva, sin embargo, no presentan contribuciones cinéticas que favorezcan una catálisis adecuada en la reducción del oxígeno. La figura 23(b) corresponde a la familia de diagramas de impedancia del Pd-ZrO₂/C (1:3) que mostró la presencia de bucles capacitivos ligeramente distorsionados en el intervalo de frecuencias en los diferentes valores de E durante la medición.

La presencia del bucle capacitivo indica la respuesta de la interfase compuesto-electrolito donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno y la respectiva resistencia a la transferencia de carga del sistema estudiado. Por otra parte, a respuesta de la impedancia electroquímica de la figura 23 (c) en plano complejo mostró que el material de ZrO₂/C muestra propiedades semiconductoras al presentar mayor resistencia a la transferencia de carga en cada sobrepotencial aplicado mostrando un comportamiento lineal.

4.3. Evaluación de materiales en celda

4.3.1. Condiciones y desarrollo de ensambles

La evaluación de los materiales catalíticos se llevó a cabo con pruebas en una celda de combustible de alcoholes con área de 1 cm^2 . Para ello, se realizaron ensambles utilizando una membrana intercambiadora de protones de Nafion 115 (de espesor de 127 micrones), difusores de tela de carbón y las partículas metálicas soportadas de Pt-ZrO₂ y Pd-ZrO₂, como se observa en la figura 24 (a).

La membrana se preparó previamente, mediante un tratamiento químico con baños de peróxido de hidrógeno al 3% y ácido sulfúrico a 80°C durante una hora, finalmente se enjuagó con agua desionizada. La elaboración del ensamble consistió en la preparación de una tinta con 50 μL de isopropanol, 20 μL de nafion líquido con las partículas catalíticas para el ánodo y el cátodo. La mezcla resultante de cada electrodo se depositó en el lado correspondiente de la membrana por dispersión sobre un área de 1 cm^2 , como se muestra en la figura 24(b). El ensamble se preparó, colocando los difusores en la capa catalítica en cada electrodo y se llevó a una prensa a 100° C y $100 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$, y finalmente, se unen todos los componentes de la celda como se muestra en la figura 24 (c) para evaluar el funcionamiento de los materiales catalíticos.

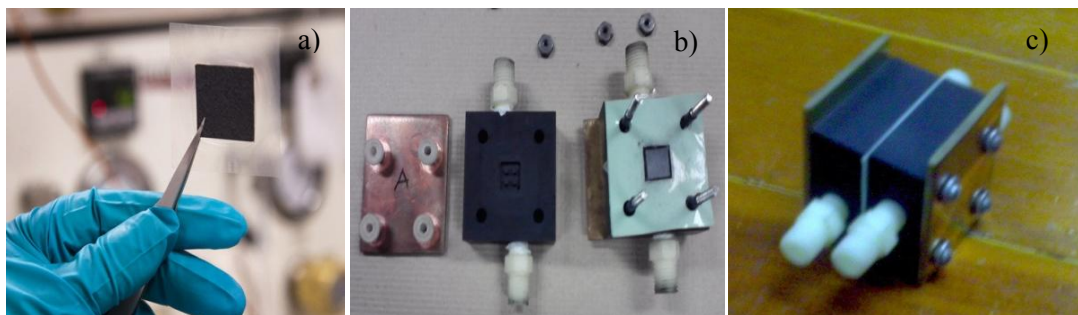


Figura 24. Preparación del ensamble para la celda de combustible de alcoholes

En la tabla 5, se presenta la composición de los ensambles elaborados para la celda de combustible. En el ánodo se utilizó un catalizador comercial de Pt-Ru/C, ya que de acuerdo a reportes anteriores ha demostrado propiedades catalíticas en el funcionamiento de celdas alimentadas con alcoholes. Los materiales catalíticos sintetizados fueron empleados en el cátodo. La carga metálica en cada uno de los electrodos del ensamble fue de 0.4 mg por centímetro cuadrado.

Tabla 5. Materiales catalíticos para la preparación de ensambles

Ensamble	Ánodo	Cátodo
1	Pt-Ru/C	Pt-ZrO ₂ /C
2	Pt-Ru/C	Pd-ZrO ₂ /C (1:3)
3	Pt-Ru/C	Pd-ZrO ₂ /C (1:1)

4.3.2. Resultados de celda

Las pruebas en celda de los materiales catalíticos se realizaron en un módulo de prueba (*ElectroChem's Fuel Cell test systems*) como se muestra en la figura 25, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.



Figura 25. Módulo de prueba de celdas de combustible

Los ensambles con los compósitos metálicos fueron probados inicialmente, en una celda de hidrógeno/oxígeno para determinar su funcionamiento en celda y descartar problemas de conductividad, fugas de reactantes, contactos eléctricos y verificar el armado de los componentes de la celda de combustible de 1 cm². Los gases pasaron por un humidificador antes de conectarse a la celda para mantener la hidratación del ensamble durante las mediciones.

El flujo de los gases reactantes en la celda de combustible fueron 80 cm³ por minuto de hidrógeno en el ánodo y 50 cm³ por minuto de oxígeno en el cátodo. En la figura 26 se muestran las curvas de i-V correspondientes a los ensambles 1,2 y 3 obtenidas a 23°C.

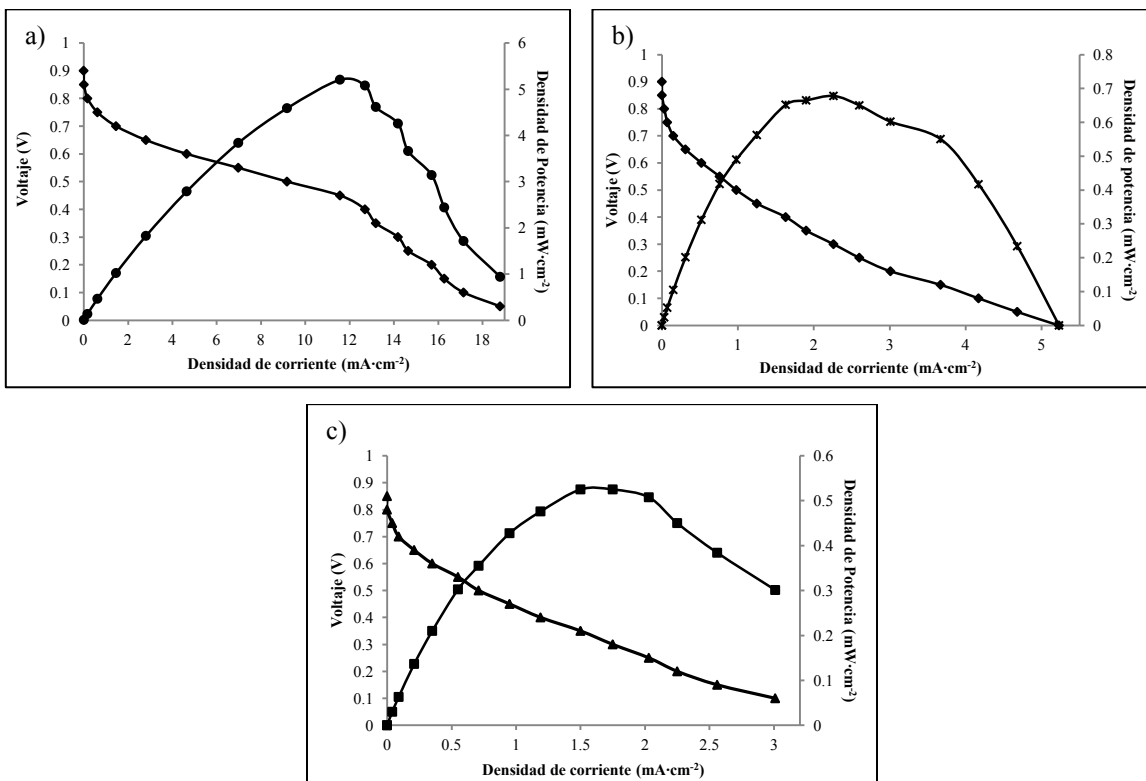


Figura 26. Curvas de polarización y potencia de la celda H_2/O_2 , (a) Pt-ZrO₂/C, (b) Pd-ZrO₂/C (1:3) y (c) Pd-ZrO₂/C (1:1)

La prueba de celda con el ensamble 1 de la figura 26 (a), con el cátodo de Pt-ZrO₂/C muestra una densidad de corriente 3 veces mayor que los ensambles basados en Pd. El compuesto de platino produjo 19 mA·cm⁻² y una densidad de potencia máxima de 5.2 mW·cm⁻². La curva de polarización inicia a un voltaje de 0.90V denominada como región de activación, seguida de un comportamiento lineal donde el voltaje cae lentamente (polarización óhmica), sin embargo, a valores por debajo de 0.45 V el voltaje disminuyó rápidamente, que resulta de la polarización del transporte de masas del hidrógeno y oxígeno.

En la figura 26 (b) y (c) que corresponden a los compósitos de Pd-ZrO₂/C se observa claramente una disminución en la densidad de corriente alcanzando los valores máximos de 5.23 y 3 mA·cm⁻² para la composición (1:3) y (1:1), respectivamente. Asimismo, la potencia máxima entregada en ambas pruebas es menor respecto al ensamble 1, aunque el comportamiento del desempeño en la celda mostró una curva de polarización y de potencia con un comportamiento lineal y simétrico respecto al cátodo de Pt-ZrO₂/C. Sin embargo, es importante destacar que en cada medición durante la operación de la celda de combustible todas las pruebas de los ensambles inician a voltajes a circuito abierto muy similares de alrededor de 0.90 V.

En la figura 27, se muestran las curvas de corriente-voltaje de una celda de alcoholes alimentada con metanol y etanol, las pruebas de celda se realizaron a temperatura ambiente, los ánodos se alimentaron con los combustibles de alcohol a una concentración 1M y el oxígeno humidificado a una razón de 50 cm^3 por minuto.

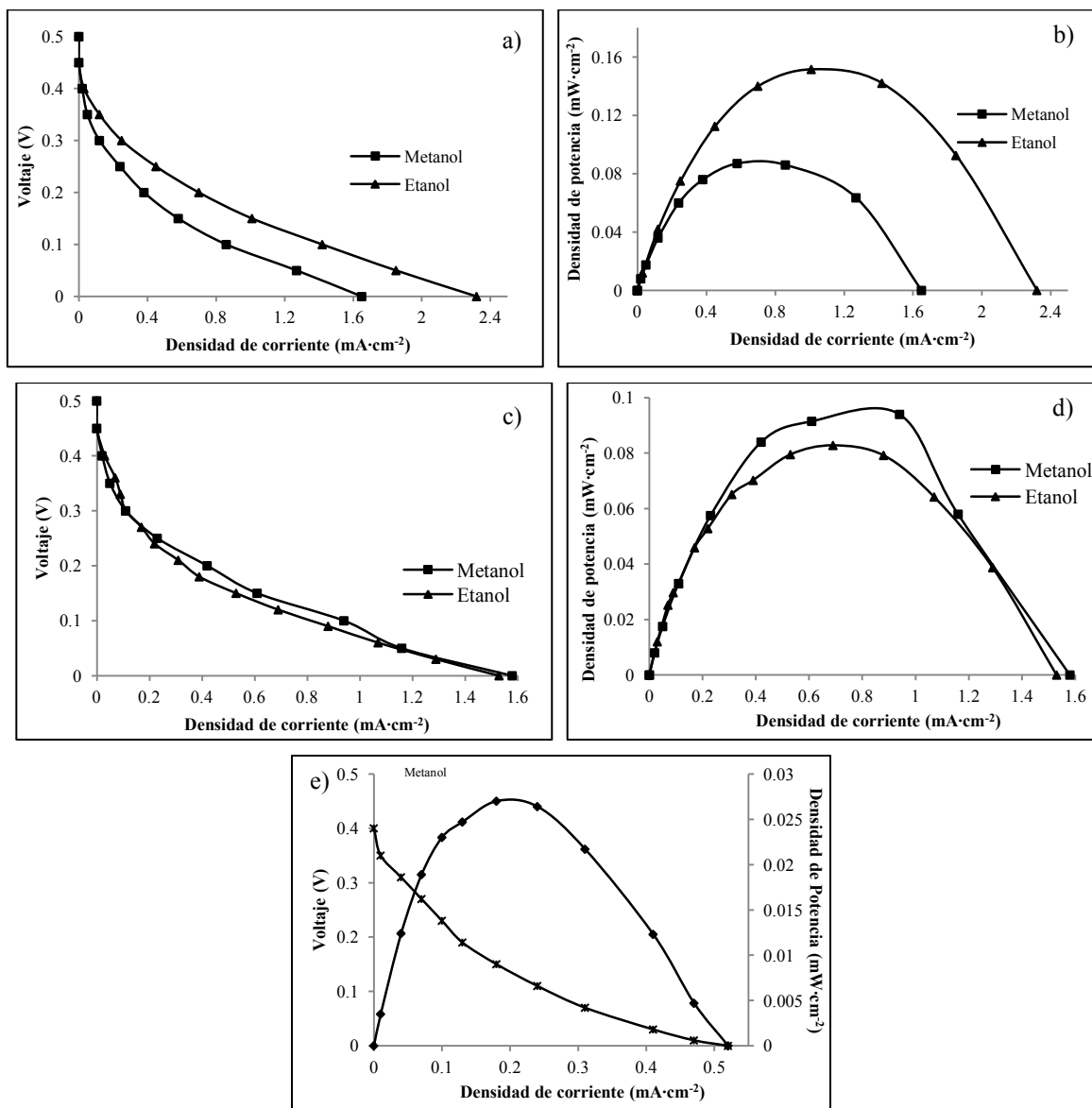


Figura 27. Curvas de polarización y potencia de los compósitos en metanol y etanol; (a) y (b) Pt-ZrO₂/C; (c) y (d) Pd-ZrO₂/C (1:3); (e) Pd-ZrO₂/C (1:1) en metanol.

El desempeño catalítico de los ensambles en las reacciones de la celda de alcoholes, muestra una disminución en el voltaje de circuito abierto de 400 mV respecto a las curvas $i - V$ presentadas en la celda de H_2/O_2 , esto se debe a la adsorción del combustible líquido en el electrodo del ánodo y al efecto del cruce del combustible hacia el cátodo, no obstante, estos valores de voltaje de activación

son intrínsecos para sistemas catalíticos del grupo del platino. Las gráficas de la figura 27 (a) y (b) muestran las curvas de polarización y de potencia del Pt-ZrO₂/C obtenidas de las pruebas de celda con metanol y etanol. Los valores en la densidad de corriente y potencia son mayores en un 50% de incremento cuando la celda de combustible es alimentada con etanol obteniendo 2.4 mA·cm⁻² y 0.16 mW·cm⁻², en contraste, con la celda de metanol. Es un hecho que en ambos estudios, para el compuesto basado en platino el voltaje a circuito abierto es 0.5V, de esta manera se puede asumir que el material catódico es tolerante a la presencia de ambos combustibles sin que afecte el voltaje de activación de la celda de combustible.

Con respecto a los compósitos basados en paladio, el cátodo Pd-ZrO₂/C de composición (1:3) de la figura 27 (c) y (d), es el material que demostró mejor desempeño y mayor actividad durante la operación de la celda tanto en metanol como en etanol, sin embargo, la respuesta en ambos alcoholes es muy semejante, con valores cercanos a 1.6 mA·cm⁻² en la densidad de corriente, mientras que la potencia de salida varió en un 15% con un valor máximo de ≈0.1 mW·cm⁻² correspondiente al metanol, observándose menor potencia entregada en la celda de etanol. En el caso del cátodo de Pd-ZrO₂/C (1:1) de la figura 27 (e), el desempeño con metanol fue muy bajo respecto a los electrodos anteriores, así como también, el ensamble no presentó actividad significativa en la operación de la celda de etanol, el cual puede atribuirse a las propiedades físicas del electrodo y al contenido de zirconia.

En general, las corrientes obtenidas en este trabajo operando con metanol y etanol son muy bajas comparadas con las que se pueden obtener con hidrógeno. Es importante comentar, que el bajo desempeño se puede atribuir a factores como el área geométrica activa de la celda que es de 1cm², así como la temperatura de operación, permeabilidad de los difusores con el combustible de alcohol, los cuales son aspectos difíciles de controlar hablando del dispositivo experimental.

Los resultados experimentales obtenidos revelan que el uso de la zirconia en compósitos soportados de Pt y Pd, proporciona características catalíticas apropiadas en la actividad y tolerancia de envenenamiento para el proceso de reducción de oxígeno en una celda de combustible de alcoholes de baja temperatura.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron compósitos metálicos soportados para el cátodo en una DLFC con bajo y nulo contenido de platino, con un óxido metálico como el ZrO_2 , el cual presentó buenas propiedades catalíticas hacia la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido, especialmente, en presencia de alcoholes primarios de C1 y C2.

La caracterización estructural confirmó la formación de ZrO_2 y reveló que su microestructura está compuesta por las fases monoclinica (97%) y cúbica (3%), siendo la primera la fase más estable a temperatura ambiente y la más adecuada para aplicaciones en celdas de baja temperatura.

Con el método de BET, se determinó que la zirconia tiene características de sólidos mesoporosos, con un área superficial de $27.37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y cuyas propiedades dependen de la temperatura de calcinación.

El material catalítico de Pt- ZrO_2 /C se obtuvo al 10% en peso, los resultados de caracterización física demostraron la formación de las nanopartículas metálicas, con propiedades cristalinas bien definidas correspondientes a la fase cubica del platino y las correspondientes del ZrO_2 .

Las características mesoporosas de los electrodos de Pd- ZrO_2 /C dependen del contenido de zirconia en el compósito, debió a la dependencia en el tamaño de grano de las nanopartículas metálicas en la relación con la composición de ZrO_2 .

El estudio electroquímico de la RRO de los compósitos desarrollados, reveló que los materiales Pt- ZrO_2 /C y Pd- ZrO_2 /C (1:3) muestran mayor reactividad hacia la reducción de oxígeno en medio ácido, en condiciones de temperatura ambiente.

La reducción del oxígeno en presencia de alcoholes primarios, ocurre con la transferencia de 4 electrones, de acuerdo con los parámetros cinéticos que indican que el ZrO_2 mejora la actividad catalítica del Pt y Pd, ya que facilita el transporte de especies oxigenadas hacia la superficie del

electrodo formando hidroxí-compuestos que ayudan a catalizar la reducción del oxígeno debido a las propiedades básicas de la zirconia.

Las pruebas en celda de combustible de los compósitos, demostraron que el cátodo basado en Pt-ZrO₂/C entregó mayor desempeño en H₂/O₂, así como en metanol y etanol, seguido por el material de Pd-ZrO₂/C (1:3), por lo que pueden considerarse un material candidato para el cátodo de una celda de combustibles para la generación de energía eléctrica.

Es un hecho que el ZrO₂ juega un papel importante en la reducción electroquímica del oxígeno en medio ácido y en presencia de alcoholes, debido a sus propiedades químicas en su fase monoclinica y en el transporte de oxígeno. Los materiales presentados en este trabajo de investigación constituyen un aporte en la exploración de catalizadores catódicos con cualidades adecuadas para la catálisis de la RRO, con el fin de reducir o sustituir el uso del platino en los electrodos de la DLFC.

Líneas de trabajo a futuro

- Realizar el análisis de la carga metálica adecuada en el electrodo catódico en el funcionamiento de una celda de alcoholes.
- Probar los materiales en celda experimental a diferentes temperaturas para observar la funcionalidad de la zirconia.
- Desarrollar materiales bifuncionales con distintos metales o combinaciones multimetálicas con zirconia para estudiar su actividad catalítica.

1. Oxidación de CO

Para entender el papel del ZrO_2 en la cinética de la adsorción de alcoholes como co-catalizador en $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ se comparó con un catalizador comercial de Pt/C , mediante voltamperometría se observó la oxidación de CO, que consiste en saturar el electrodo con gas de monóxido de carbono durante un tiempo determinado. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidad de barrido, con un tiempo de saturación de CO con una pureza de 99.3% durante 30 minutos, en un electrolito de $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.

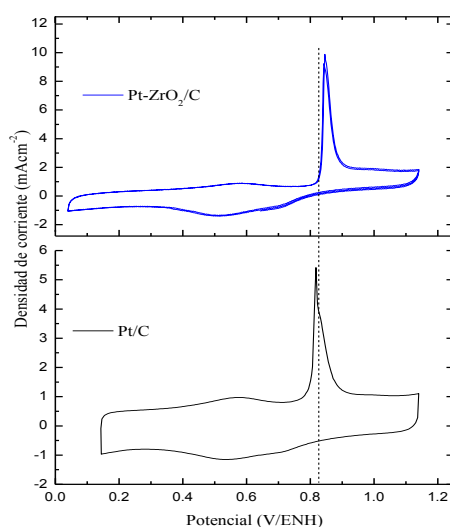


Figura A1. Respuesta de oxidación de CO en medio ácido

Como se muestra en la figura A1, los voltamperogramas presentan respuestas similares en el inicio y el pico de oxidación de CO entre los catalizadores de $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ y el Pt/C . El pico de oxidación del $\text{Pt-ZrO}_2/\text{C}$ reveló un desfase de 30mV a sobrepotenciales más positivos, respecto al Pt/C . Sin embargo, la respuesta del catalizador con ZrO_2 presentó mayor densidad de corriente y mantuvo su actividad en los diferentes experimentos realizados, contrario, al material de Pt/C cuya respuesta catalítica disminuye significativamente por la adsorción de CO.

De acuerdo al mecanismo bifuncional, las especies adsorbidas de (OH_{ads}) o especies oxigenadas sobre el ZrO_2 logran transformar la especie de CO sobre el platino a CO_2 , liberando los

sitios activos del metal para la reacción electroquímica, mejorando su actividad hacia la oxidación de alcoholes. En la figura A2, se muestran las curvas de la oxidación de CO del Pt-ZrO₂/C a diferentes velocidades de barrido sobre la misma capa catalítica, en medio ácido y a temperatura ambiente.

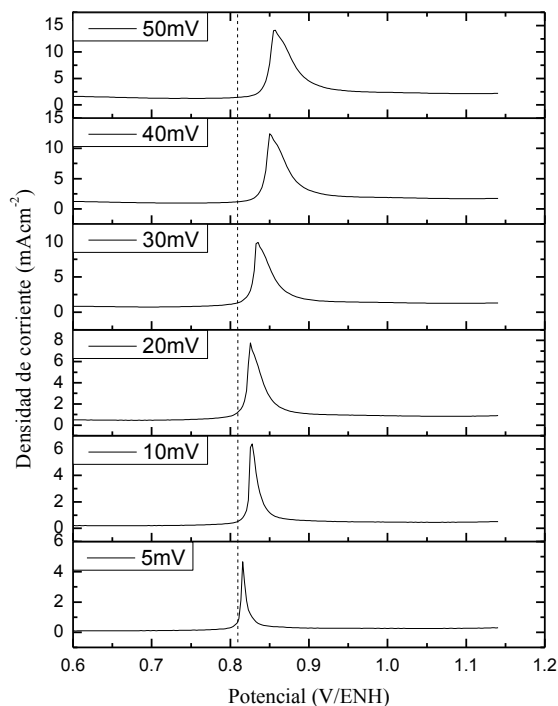


Figura A2. Curvas de polarización de la oxidación de CO a diferentes velocidades de barrido

Los picos de oxidación incrementan en la densidad de corriente de manera lineal con la velocidad de barrido, manteniendo su actividad catalítica con un potencial de inicio de 0.79 V/ENH en cada experimento, a mayor velocidad el pico de oxidación es más intenso y ancho. Sin embargo, es evidente que se observa un corrimiento a potenciales más positivos, con un desfase de 50 mV en las mediciones registradas entre 10 mVs⁻¹ a 50 mVs⁻¹, indicando que la velocidad de barrido limita la cinética del proceso de oxidación debido a que requiere de un sobrepotencial mayor.

En términos generales, el compuesto de Pt-ZrO₂/C presenta buena tolerancia a la adsorción de CO, por la contribución electrocinética de la zirconia y su capacidad para aportar especies oxigenadas hacia la superficie del electrodo que mantienen la actividad catalítica del Pt en el proceso de oxidación de CO a CO₂.

2. Oxidación de metanol

La actividad catalítica del compuesto basado en Pt, se observó en la reacción de oxidación de metanol, así como del catalizador comercial de Pt/C. En la figura A3 se muestran las curvas de polarización de los catalizadores en solución ácida de 0.5M de H_2SO_4 + 1 M de CH_3OH , obtenidas a 30 mV de velocidad de barrido durante 100 ciclos.

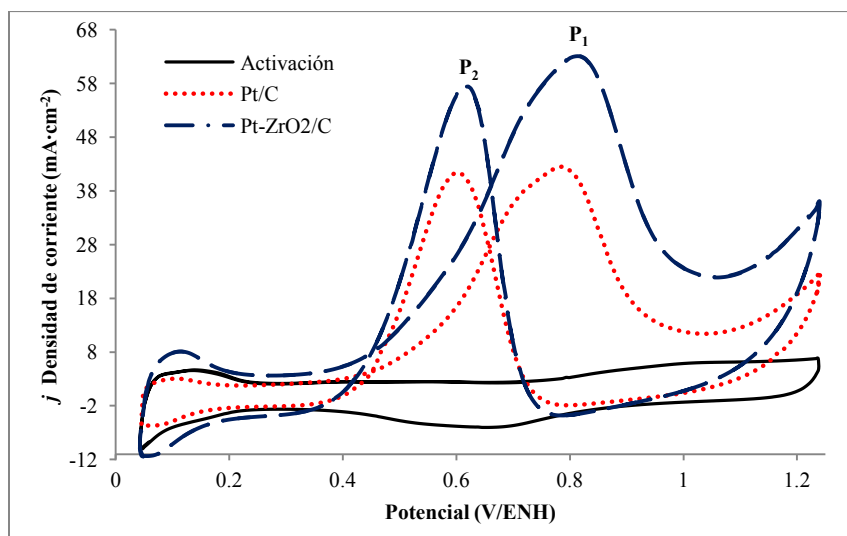


Figura A3. Voltamperogramas de los catalizadores Pt/C y Pt-ZrO₂/C en la oxidación de metanol temperatura ambiente.

El comportamiento electroquímico del Pt-ZrO₂/C indica que es el material más activo en la reacción de oxidación, con un pico P₁ de corriente máxima de 63 mA·cm⁻², en contraste con el Pt/C que a partir del ciclo 25 la densidad de corriente disminuyó conforme se llevaba a cabo el estudio cinético alcanzando un pico máximo de 42 mA·cm⁻², confirmando que el Pt puro es muy susceptible al envenenamiento de especies intermediarias en la oxidación de metanol. El potencial de inicio de la oxidación de metanol es muy similar entre los dos catalizadores, con un pequeño desfase en el pico de oxidación en el caso del bimetalico a potenciales más positivos $\approx 15\text{mV}$.

Es evidente que las propiedades catalíticas del ZrO₂, mejoran la actividad del Pt, debido a que favorece el transporte de especies oxigenadas y ayuda a completar la reacción de oxidación de metanol, así como de monóxido de carbono. Siendo que la actividad catalítica se mantiene constante en los diferentes experimentos realizados, esto se debe a la propiedad anfotérica de la zirconia que contribuye a la formación de un hidroxí-compuesto, evitando la adsorción de especies que afecten la actividad del Pt.

Por mi raza hablará el espíritu