



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES
BASADOS EN Ru PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

MIGUEL TLAHUILCOL BERNAL LÓPEZ

TUTOR: DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D.F., SEPTIEMBRE, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO

Presidente Dr. Omar Solorza Feria
Departamento de Química, CINVESTAV

Vocal Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña
Facultad de Química, UNAM.

Vocal Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom
Instituto de energías Renovables, UNAM

Vocal Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Instituto de Química, UNAM

Secretario Dr. Victor Manuel Ugalde Saldivar
Facultad de Química, UNAM

El proyecto de investigación fue desarrollado en

Laboratorio 103, Edificio F.
Facultad de Química, UNAM
Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, México DF.
Correo electrónico: *mtbermall@gmail.com*

Agosto 2013 – Junio 2015.

Los resultados del proyecto de investigación fueron presentados en:

M. Bernal, E. Borja, *Microwave assisted synthesis of Ru based electrocatalysts for their use in PEM Fuel Cells*, International Materials Research Congress, México, Agosto **2014**.

M. Bernal, E. Borja, *Síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores basados en Ru para su aplicación en celdas de combustible tipo PEM*, Congreso del Posgrado en Ciencias Químicas (QUIMIUNAM), México, Abril **2015**.

AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT, por la beca otorgada para la realización de este proyecto de maestría, número de becario 295105.

Al programa PAPIIT IA104415.

Al Dr. Edgar Jesús Borja Arco y compañeros de laboratorio, por su trabajo, dedicación y apoyo.

Del Instituto de Energías Renovables al doctor Josep Sebastian Pathiyamattom por su apoyo en la síntesis asistida por microondas; a los maestros José Campos Alvarez y María Luisa Ramón García por su apoyo en microscopía electrónica de barrido y rayos X.

A la doctora Ana Lilia Ocampo Flores de la Facultad de Química por su apoyo en la evaluación de electrocatalizadores en celda de combustible para diagnóstico.

Al laboratorista Alberto Huerta Delfín por su apoyo técnico.

A mis amigos Erandi Cerbón, Nelson Augusto Berrocal, Julia Muñoz, Bruno Pulido, Diego Madero, José Francisco (Pepe), Ernesto Bribiesca, Alejandro Murphy, Ulises Carrillo, Juan Antonio Enríquez, Annia Martínez,

Índice

1. Justificación	5
2. Hipótesis	5
3. Objetivos	6
3.1 Objetivo general	6
3.2 Objetivos particulares	6
4. Introducción	7
5. Antecedentes	9
5.1. Desarrollo histórico de las celdas de combustible	9
5.2. Definición de celda de combustible	14
5.3. Clasificación de las celdas de combustible	16
5.3.1 Clasificación por el tipo de electrolito	17
5.3.2 Clasificación por el tipo de ion transferido	18
5.3.3 Clasificación por el tipo de reactivos empleados	18
5.3.4. Clasificación por la forma de suministrar los reactivos	21
5.3.5 Clasificación por la temperatura de trabajo	21
5.4. Aplicaciones de las celdas de combustible tipo PEM	21
5.5. Componentes de una celda de combustible tipo PEM	22
5.6. Termodinámica de celdas de combustible H₂-O₂	24
5.7. Pérdidas irreversibles de potencial	27
5.7.1. Potencial mixto	27
5.7.2. Pérdidas de potencial por activación	29
5.7.3. Pérdidas óhmicas de potencial	29
5.7.4. Pérdidas por concentración	29
5.7.5. Cruce de combustible	30
5.8. Reacciones electroquímicas de una celda de combustible	31
5.8.1. Procesos anódicos	31
5.8.2. Procesos catódicos	34
5.8.3. Evaluación en celda	35
5.9. Síntesis de electrocatalizadores	37
5.9.1. Métodos convencionales de síntesis	37
5.9.2. Síntesis por calentamiento con microondas	40
6. Procedimiento Experimental	47

6.1 Síntesis asistida por microondas	47
6.2 Caracterización estructural y morfológica	47
6.3 Caracterización electroquímica	48
6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo	48
6.3.2 Montaje de la celda electroquímica	49
6.3.3. Voltamperometría cíclica	49
6.3.4. Voltamperometría de barrido lineal	50
6.4 Evaluación en celda de combustible comercial	51
6.4.1. Activación de la membrana	51
6.4.2. Preparación de ensamble membrana-electrodo	51
6.4.3. Prensado de difusores	52
6.4.4. Evaluación en celda de combustible comercial	52
7. Resultados	53
7.1 Caracterización estructural y morfológica	53
7.1.1. Espectroscopía de infrarrojo	53
7.1.2. Rayos X de polvos	55
7.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	57
7.2. Caracterización electroquímica	58
7.2.1. Voltamperometría cíclica	58
7.2.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)	62
7.2.3. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)	73
7.3. Evaluación en celda de combustible comercial	77
8. Conclusiones	82
Anexo I: Técnicas para el estudio electroquímico de catalizadores	83
Anexo I-I: Voltamperometría cíclica	83
Anexo I-II: Voltamperometría de barrido lineal	84
Anexo I-III Ecuación de Koutecky-Levich	85
Anexo I-IV Ecuación de Tafel	88
9. Bibliografía desglosada por temas	93

Índice de Figuras

Figura 1. Dioses indoeuropeos que blanden el relámpago: a) Teshub, culturas hititas; b) Indra, culturas indoiranias; c) Zeus-Júpiter, culturas grecorromanas; d) Taranis, culturas celtas; e) Donnar-Thor, culturas germanoesclandinavas; f) Perun, culturas eslavas.....	7
---	---

Figura 2. a) Esquema del experimento de Galvani; b) Esquema de la pila de Volta.....	9
Figura 3. a) Christian Friedrich Schönbein; b) Pila de Grove; c) Sir William Grove.....	12
Figura 4. Esquema de la conversión directa de energía en una celda de combustible, comparado con la conversión térmica convencional.....	15
Figura 5. Esquema simplificado de una celda de combustible.....	16
Figura 6. Componentes de una celda de combustible tipo PEM: 1) Platos colectores; 2) Empaques; 3) Capas difusoras de gas; 4) Electrodo; 5) Electrolito (membrana).....	24
Figura 7. Pérdidas irreversibles de potencial: a) Cambio de entropía de la reacción; b) Potencial de mezclado y cruce de combustible en el cátodo; c) Pérdida por activación; d) Pérdida óhmica; e) Pérdidas por concentración.....	28
Figura 8. Efecto de la densidad de corriente de intercambio catódica en: a) Curvas de polarización; b) Densidad de potencia en función de la densidad de corriente.....	36
Figura 9. Efecto de la pendiente de Tafel en: a) Curvas de polarización; b) Densidad de potencia en función de la densidad de corriente.....	37
Figura 10. Representación del espectro electromagnético en función de la longitud de onda y la frecuencia.....	41
Figura 11. Dependencia de los mecanismos de polarización de la frecuencia de la radiación electromagnética.....	44
Figura 12. Deposito de tinta electrocatalítica en electrodo de disco de carbón vítreo.....	48
Figura 13. Representación de la celda electroquímica de tres electrodos empleada en el estudio de las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno.....	49
Figura 14. Espectro de infrarrojo del precursor $Ru_3(CO)_{12}$, y de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C.....	54
Figura 15. Difractogramas de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C.....	55
Figura 16. Microscopías electrónicas de barrido de: a) precursor $Ru_3(CO)_{12}$; b) Ru-140 °C; c) Ru-180 °C; d) Ru-220 °C.....	57
Figura 17. Voltamperograma cíclico de Pt 30%/Vulcan en H_2SO_4 [0.5 M] como electrolito a una velocidad de barrido de 50 mV/s.....	59
Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de a) Pt-Ru 30% /Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan; d) Ru-220 °C/Vulcan.....	60
Figura 19. Voltamperograma cíclico, en ausencia y presencia de metanol, de Pt 30 %/Vulcan.....	61
Figura 20. Voltamperogramas cíclicos, en ausencia y presencia de metanol, de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan.....	62
Figura 21. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO (en ausencia y presencia de metanol) de Pt 30%/Vulcan.....	64
Figura 22. Voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la RRO, en ausencia y presencia de metanol, en: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan.....	65
Figura 23. Gráficos de Koutecky-Levich para el estudio de la RRO en Pt 30 %/Vulcan en ausencia metanol... 66	66
Figura 24. Gráficos de Koutecky-Levich para el estudio de la RRO sobre electrodo de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan. Los incisos b), c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.....	68
Figura 25. Gráfico de Tafel para el estudio de la RRO sobre electrodo de Pt 30%/Vulcan en ausencia de metanol.....	69
Figura 26. Gráficos de Tafel para el estudio de la RRO sobre electrodo de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan. Los incisos b), c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.....	70
Figura 27. Voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la ROH sobre electrodo de: a) Ru-140 °C/Vulcan; b) Ru-180 °C/Vulcan °C; y c) Ru-220 °C/Vulcan.....	74

Figura 28. Gráficos de Tafel para el estudio de la ROH sobre electrodo de: a) Ru-140 °C/Vulcan; b) Ru-180 °C/Vulcan °C; y c) Ru-220 °C/Vulcan.	75
Figura 29. Efecto de la temperatura en una curva de descarga de. Ánodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm ⁻²). Cátodo: Pt 30%/Vulcan 1 mg cm ⁻²	77
Figura 30. Curvas de: densidad potencia vs. densidad de corriente; y b) eficiencia vs. densidad de potencia. Ánodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm ⁻²). Cátodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm ⁻²).....	78
Figura 31. Curvas de descarga para los ensambles membrana-electrodo: a) Ánodo: Rutenio-140/220 °C en Vulcan (1 mg cm ⁻²). Cátodo: Pt 30% en Vulcan (1 mg cm ⁻²). b) Ánodo: Pt 30% en Vulcan (1 mg cm ⁻²). Cátodo: Rutenio-140/220 °C en Vulcan (1 mg cm ⁻²).....	79
Figura 32. Curvas de densidad potencia vs. densidad de corriente a 80 °C de rutenio como ánodo (1 mg cm ⁻²): a) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Curvas de eficiencia vs densidad potencia de rutenio como ánodo: c) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Cátodo: Pt 30 %/Vulcan (1 mg cm ⁻²).....	80
Figura 33. Curvas de densidad potencia vs. densidad de corriente a 80 °C de rutenio como cátodo (1 mg cm ⁻²): a) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Curvas de eficiencia vs densidad potencia de rutenio como ánodo: c) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Ánodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm ⁻²).....	81
Figura 34. Gráfico del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.	84
Figura 35. Gráfico del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría de barrido lineal.	85
Figura 36 Gráfico de Koutecky-Levich.	87
Figura 37. a) Efecto del cambio de potencial sobre la energía estándar de activación de las reacciones de oxidación y reducción. b) Ampliación del área resaltada en el inciso a).....	90
Figura 38. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O+e \rightleftharpoons R$ con $\alpha=0.5$ y $j_0=10^{-6}$ A cm ⁻²	92

Índice de Tablas

TABLA 1. ALGUNAS PILAS ELECTROQUÍMICAS ²	11
TABLA 2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS TIPOS MÁS IMPORTANTES DE CELDAS DE COMBUSTIBLE ⁴	19
TABLA 3. DENSIDAD ENERGÉTICA POR LITRO DE COMBUSTIBLES ALMACENADOS (BASADOS EN EL VALOR MÍNIMO DE CALENTAMIENTO) ⁷	20
TABLA 4. PENDIENTES DE TAFEL PARA LOS MECANISMOS DE ELECTROOXIDACIÓN DE HIDRÓGENO ¹⁵	32
TABLA 5. PROPIEDADES DEL AGUA A DIFERENTES CONDICIONES DE TEMPERATURA Y PRESIÓN ¹⁸	45
TABLA 6. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LAS SÍNTESIS ASISTIDAS POR MICROONDAS DE ELECTROCATALIZADORES BASADOS EN RUTENIO.....	47
TABLA 7. PROGRAMA DE PERTURBACIÓN PARA ACTIVACIÓN Y ESTUDIO DE LA SUPERFICIE ELECTROCATALÍTICA DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS.....	50
TABLA 8. PREPARACIÓN DE ENSAMBLES MEMBRANA-ELECTRODO.	52
TABLA 9. CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LA EVALUACIÓN DE ENSAMBLES EN MONOCELDA DE COMBUSTIBLE.....	52
TABLA 10. ESTRUCTURA Y SEÑALES CARACTERÍSTICAS DE LOS DIFERENTES TIPOS DE CARBONILOS METÁLICOS ²²	53
TABLA 11. PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES DE RUTENIO SINTETIZADOS A 140, 180, 220 °C, OBTENIDOS CON DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS.....	56
TABLA 12. PENDIENTES DE KOUTECKY-LEVICH TEÓRICAS PARA PROCESOS QUE INTERCAMBIAN 2 Y 4 ELECTRONES, Y EXPERIMENTALES.	67
TABLA 13. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO Y PARÁMETROS CINÉTICOS PROMEDIO DE LA RRO SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTROCATALIZADORES PT, PT-RU, Y RU SINTETIZADO A 140, 180 Y 220 °C, EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE METANOL....	71
TABLA 14. POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO Y PARÁMETROS CINÉTICOS PROMEDIO DE LA HOR SOBRE LA SUPERFICIE DE LOS ELECTROCATALIZADORES DE RUTENIO SINTETIZADOS A 140, 180 Y 220 °C.	76
TABLA 15. PARÁMETROS DE EFICIENCIA DE LOS ENSAMBLES MEMBRANA ELECTRODO EVALUADOS EN CELDA DE COMBUSTIBLE A 80 °C.	81

1. Justificación

Las celdas de combustible, por sus características y la naturaleza de su funcionamiento, son una tecnología prometedora para la generación limpia de energía. Uno de los principales retos que enfrentan las celdas de combustible para llegar su aplicación comercial es disminuir el elevado costo de su producción. Los electrodos son de los componentes que más elevan el precio de una celda de combustible tipo PEM, debido a que los materiales que ofrecen un mejor desempeño están compuestos por metales nobles, los cuales no son baratos ni abundantes, y su desempeño disminuye al contaminarse con impurezas presentes en los reactivos usados. La síntesis de electrocatalizadores y la preparación de electrodos juegan un papel crucial en el desarrollo de las celdas de combustible. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis que buscan facilitar la obtención de materiales electrocatalizadores, mejorar el desempeño y resistencia de estos, y disminuir el costo de su producción. En este trabajo de tesis se desarrolla un método de síntesis de electrocatalizadores de rutenio sencillo, eficaz y amigable con el medio ambiente, basado en el calentamiento con microondas del precursor de rutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, empleando agua desionizada como medio de reacción, lo que permite recuperar el producto con facilidad, siendo agua desionizada el único residuo. Con este trabajo se aumenta el conocimiento científico en celdas de combustible tipo PEM, en electrodos y métodos de síntesis de electrocatalizadores.

2. Hipótesis

El uso de radiación de microondas como medio de calentamiento permitirá obtener de forma rápida y sencilla electrocatalizadores basados en rutenio a partir del tratamiento térmico del precursor de rutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, usando agua como medio de reacción.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar electrocatalizadores basados en rutenio, con actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno y oxidación de hidrógeno, para su aplicación como ánodo y cátodo en celdas de combustible tipo PEM.

3.2 Objetivos particulares

1. Realizar la síntesis asistida por microondas, a diferentes temperaturas, de materiales de rutenio con propiedades electrocatalíticas para las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno, usando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ como precursor y agua como medio de reacción.
2. Mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal con un electrodo de disco rotatorio, caracterizar electroquímicamente los materiales sintetizados, estudiando su desempeño al realizar las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno (en ausencia y presencia de metanol). Determinar experimentalmente los parámetros electrocinéticos de las reacciones estudiadas en la superficie de los materiales sintetizados.
3. Preparar ensambles membrana-electrodo con los materiales sintetizados, para evaluar su eficiencia al ser empleados tanto como ánodo como cátodo en una celda de combustible tipo PEM comercial usando hidrógeno como combustible y oxígeno como oxidante.
4. Determinar la estructura de los materiales sintetizados con difracción de rayos X de polvos; los grupos funcionales presentes en los materiales espectroscopía de infrarrojo (FT-IR); la morfología de los materiales con microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química con espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

4. Introducción¹

La humanidad ha estado en contacto con la electricidad desde tiempos ancestrales. En la mitología hay evidencia del papel que jugaba la electricidad en culturas antiguas, siendo el relámpago un elemento fundamental de dioses soberanos y guerreros, Figura 1.



Figura 1. Dioses indoeuropeos que blanden el relámpago: a) Teshub, culturas hititas; b) Indra, culturas indoiránias; c) Zeus-Júpiter, culturas grecorromanas; d) Taranis, culturas celtas; e) Donnar-Thor, culturas germanoescaandinavas; f) Perun, culturas eslavas.

Con el paso de los siglos, el desarrollo de la ciencia permitió estudiar, comprender y utilizar los fenómenos eléctricos, llegando al punto en que la humanidad fue capaz de generar tecnología basada en electricidad y construir una sociedad en la cual la electricidad es crucial para cumplir con las actividades diarias. La electricidad que usamos día a día proviene de la combustión de grandes cantidades de combustibles fósiles (materiales con alto contenido en carbono, principalmente representados por carbón, petróleo y gas natural) en centrales termoeléctricas. La demanda de energía es tan grande que en menos de 200 años se han consumido enormes reservas de

combustibles fósiles y hoy en día se enfrentan problemas ambientales y económicos por el uso excesivo de estos. Problemas como contaminación de aire, suelo y agua; pérdida de ecosistemas y de territorios pertenecientes a poblaciones indígenas; dependencia energética y guerra. No hay que olvidar que los combustibles fósiles también son materia prima de una diversidad de procesos fundamentales para la sociedad, como la producción de fármacos y polímeros, por mencionar algunos; por lo que el agotamiento de los combustibles fósiles tendrá efectos negativos en sectores económicos no dedicados a la producción de energía.

Para minimizar los daños provocados por la generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles, se trabaja en el desarrollo de tecnologías capaces de producir electricidad por otros mecanismos, usando combustibles menos dañinos y renovables, e incluso aprovechando fuerzas naturales, como el flujo de agua y viento, la luz y el calor del sol, o la descomposición de materia orgánica producida en actividades agrícolas. Sin embargo, somos los integrantes de la sociedad los responsables de la energía que se consume. Por esta razón, para lograr un modelo energético sostenible, los ciudadanos deben ajustar el consumo a lo mínimo necesario.

Las celdas de combustible son una familia de tecnologías del siglo XIX capaz de convertir, de forma directa, la energía química de un combustible en energía eléctrica, por medio de reacciones electroquímicas; su eficiencia es grande (83% valor teórico) y los contaminantes que emiten son mínimos. Por la naturaleza de su funcionamiento, las celdas de combustible han llamado la atención como tecnología prometedora para enfrentar los retos energéticos de nuestro presente. Cada año la investigación en celdas de combustible aumenta, buscando superar las dificultades que evitan su aplicación comercial como dispositivo generador de energía eléctrica.

5. Antecedentes

5.1. Desarrollo histórico de las celdas de combustible

A finales del siglo XVIII, en Italia, Luigi Galvani y Alessandro Volta desarrollaron trabajos que revolucionarían la comprensión y el estudio de la electricidad.

Estudiando la anatomía y el funcionamiento de los músculos de animales, el médico Luigi Galvani descubrió que al tocar con un objeto metálico (en presencia de un campo eléctrico, producido por tormentas eléctricas o por máquinas electrostáticas), la médula espinal de una rana muerta, los músculos de ésta se contraían como cuando estaba viva, Figura 2a. Lo mismo ocurría al repetir el experimento en el nervio de una pata de rana separada de su cuerpo. Galvani llegó a la idea de que en los animales había un fluido parecido a la electricidad *natural* (de los rayos o de anguilas), pero distinto a la electricidad *artificial* (producida por fricción en máquinas eléctricas) al que llamó *electricidad animal*.

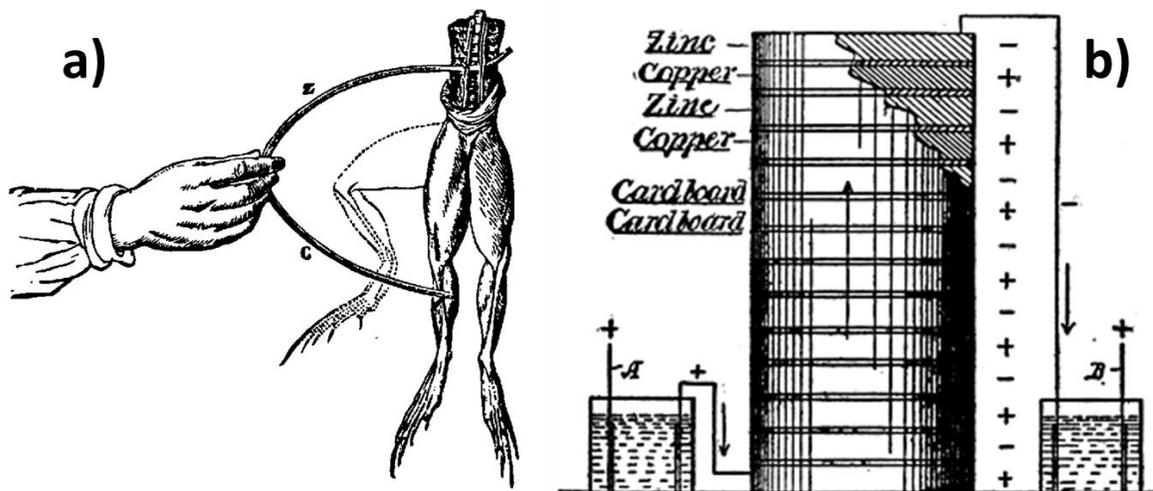


Figura 2. a) Esquema del experimento de Galvani; b) Esquema de la pila de Volta.

Por otra parte, Alessandro Volta, profesor de Física de la Universidad de Pavía, no estaba de acuerdo con que la *electricidad animal* proviniera del animal en sí. Más bien, él creía que la médula espinal de la rana sólo respondía a la electricidad que provenía del metal con que era tocada. Volta llamó a esta electricidad *electricidad metálica*. Al poner en contacto dos metales diferentes, unidos por un circuito, con la médula espinal de una rana, obtenía el mismo resultado que Galvani. Volta

demonstró que la intensidad con la que los músculos de la rana se contraían dependía de los metales que usaba en el experimento. De esta forma, Volta rechazaba la hipótesis de Galvani. El debate entre la *electricidad animal* y *electricidad metálica* continuó por más tiempo, aún después de la muerte de Galvani. Sin embargo, las conclusiones de esta controversia fueron de gran importancia. Con estos trabajos se llegó a las ideas de que la electricidad era un fenómeno común en el mundo, presente también en la materia; de que los organismos vivos producen, contiene y conducen electricidad; de que los metales conocidos en esa época conducían electricidad; y que es posible producir electricidad con métodos sencillos.

Volta continuó estudiando la electricidad metálica, y en 1796 descubrió que se podía generar una corriente eléctrica al unir con un material conductor una moneda de cobre en contacto con una moneda de hierro a través de una pieza de cartón empapada en salmuera. La corriente eléctrica generada fluía de una moneda a la otra. Otra observación importante que hizo Volta, fue que también se podía obtener una corriente eléctrica al sumergir metales distintos unidos por un conductor en un líquido que reaccionara con ellos. Estos fueron los principios generales de las pilas voltaicas que desde entonces se usan. Tras ensayar con diferentes metales, en 1799, Volta construyó un apilamiento ordenado sucesivo de discos de zinc | cuero acidulado | cobre. La parte inferior del apilamiento era de zinc, la superior de cobre. Al unir ambos extremos se obtenía una corriente eléctrica estable, cuya fuerza aumentaba al apilar más discos de zinc | cuero | cobre. Este revolucionario invento recibió el nombre de *pila eléctrica*, Figura 2b, y durante siglos sería considerado el primero en el mundo, hasta que en los 30's del siglo XX se descubrió en Mesopotamia una vasija de barro, cuyo interior contenía varillas de diferentes metales y restos de lo que fue un electrolito ácido². Con su pila eléctrica, Volta demostró que es posible obtener electricidad de una reacción química, fundando así la *Electroquímica*.

Después de su publicación en 1800, el invento de Volta llegó a todos los laboratorios y cátedras científicas de toda Europa, causando gran emoción. De inmediato, el

experimento de Volta fue reproducido por científicos en toda Europa, se exploraron distintos metales, materiales electrolíticos (soportes y disoluciones) y formas de ensamblar las pilas. Algunos ejemplos de pilas son presentadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunas pilas electroquímicas²

Nombre	Electrodos y electrolito	Voltaje [V]	Año de invento
De Volta	{Zn H ₂ SO ₄ diluido Ag}		1799
De Wollaston	Tres pilas en serie de {Zn/Hg H ₂ SO ₄ al 20 % Cu}		1801
De Du Luc	{Zn papel húmedo Ag}		1806
De Behrens	{Zn Oro en lámina Cu}		1806
De Cruischank	{Zn disolución de H ₂ SO ₄ o de NH ₄ Cl Cu}	1.00	
De Bunsen	{Zn/Hg 1 vol. H ₂ SO ₄ +12 vol. H ₂ O HNO ₃ conc C}	1.94	
De Zamboni	{Zn papel húmedo Ag}		1810
De Biot	{Zn/Hg KNO ₃ sólido Ag}		1820
De Daniell	{Zn/Hg H ₂ SO ₄ al 5% CuSO ₄ 5H ₂ O conc Cu}		1836
De Grove	{Zn/Hg 1 vol. H ₂ SO ₄ +12 vol. H ₂ O HNO ₃ conc. Pt}	1.96	1839
De Leclanché	{Zn/Hg NH ₄ Cl al 20 % MnO ₂ C}	1.50	
De Poggendorf	{Zn/Hg 1vol. H ₂ SO ₄ +12 vol. H ₂ O Na ₂ Cr ₂ O ₇ conc C}	2.00	1880
De Bradley	{Zn/Hg disolución de ZnBr ₂ Br ₂ }		1885
Pila seca	{Zn/Hg NH ₄ Cl + ZnCl ₂ MnO ₂ C}	1.53	1888
De Lalanne y Chaperon	{Zn/Hg NaOH al 18 % CuO _x C}	0.95 a 1.00	1892
Acumulador de Jungner	{Cd KOH al 25 % NiO·OH}		1899
De André	{Zn/Hg NH ₄ Cl AgCl Ag}	1.00	1927
De aire	{Zn/Hg NaOH al 20 % C}	1.4	1929
De Drumm	{Zn/Hg Hg disolución de NaOH Ni}		1930

De entre las pilas eléctricas desarrolladas durante el siglo XIX, hay una en especial que llama nuestra atención, la pila de Grove, Figura 3b. En enero de 1839, Christian Friedrich Schönbein, Figura 3.a, profesor de la Universidad de Basel, presentó sus estudios de la electrólisis de ácido sulfúrico diluido con los que descubrió el principio de la celda de combustible³. En febrero del mismo año, Sir William R. Grove, Figura

3 c, amigo de Schönbein, publicó la descripción de una pila eléctrica compuesta por electrodos de alambre de platino dentro de tubos de vidrio cerrados, llenos con hidrógeno y oxígeno respectivamente, sumergidos en ácido sulfúrico. Grove advirtió que durante el proceso generador de electricidad, los gases, el electrolito líquido y el electrodo sólido debían estar en contacto, siendo un sistema de tres fases. El trabajo pionero de Schönbein y Grove modificó la forma de construir pilas eléctricas, ya que hasta el momento, la electricidad que se podía obtener de una pila estaba limitada por la cantidad en qué sus componentes estaban presentes. Mientras que la pila de Grove, de construcción más sencilla, podía ser alimentada constantemente por hidrógeno y oxígeno, generando electricidad siempre que no se detuviera el suministro de gases. Con esta aportación, Grove y Schönbein crearon lo que hoy conocemos como *celdas de combustible*.

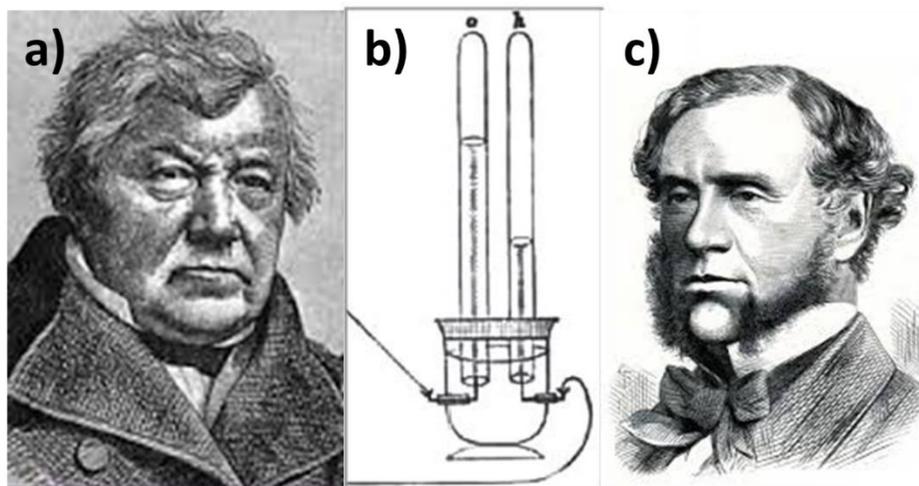


Figura 3. a) Christian Friedrich Schönbein; b) Pila de Grove; c) Sir William Grove³.

A partir de la pila de Grove, el desarrollo histórico de las celdas de combustible puede dividirse en tres etapas⁴. En cada etapa, las celdas de combustible son estudiadas y desarrolladas de acuerdo a las capacidades e intereses científicos, tecnológicos y económicos de su época.

La primera etapa va desde la publicación de los trabajos de Grove y Schönbein hasta principios del siglo XX. En esta etapa se exploraron nuevos materiales para la construcción de celdas de combustible, principalmente nuevos electrolitos, llevando al desarrollo de las celdas de ácido fosfórico, de sales fundidas y alcalinas.

El progreso en la construcción de celdas de combustible iba a la par de la creación de una teoría electroquímica. En 1877 la familia Becquerel construyó una celda alimentada con carbón usando nitratos fundidos como electrolito y platino o hierro como contraelectrodo. En 1889 Ludwig Mond y Charles Langer establecieron el camino para el desarrollo de las celdas ácidas de combustible, de ácido fosfórico y de membrana intercambiadora de protones; descubrieron que el monóxido de carbono envenena los electrodos de platino y acuñaron, por fin, el término *celda de combustible*. En 1894, el creciente trabajo en celdas de combustible llamó la atención de Friedrich Wilhelm Ostwald, quien luego de estudiarlas confirmó la hipótesis de Grove, que decía que el electrodo debía estar en contacto con los gases y el electrolito. El trabajo de Ostwald determinó la ventaja de la transformación directa de energía química a energía eléctrica, siendo un proceso más eficiente en el que no hay fuego, ni hollín ni humo. La investigación en celdas de combustible continuó, en 1896 J.J. Jacques construyó una celda alimentada con carbón, que usaba hidróxidos de sodio o potasio como electrolito y electrodos de hierro. En 1897, Walter Nernst usó óxido de circonio dopado con óxido de itrio como lámpara incandescente, este material se usó desde entonces como electrolito conductor de aniones en celdas de combustible. Otros trabajos propusieron el reformado de carbón (descomposición térmica del carbón en agua para formar hidrógeno y óxidos de carbono) como combustible.

La segunda etapa del desarrollo histórico de las celdas de combustible abarca los años 50's y 60's del siglo XX. En esta etapa las celdas de combustible ya no son sólo de interés científico sino también industrial. Entonces, las celdas de combustible empezaron a ser desarrolladas en laboratorios de empresas. En 1952, F.T. Bacon concluyó su celda de combustible alcalina que desarrollaba desde 1932, con la que disminuyó la corrosividad de la celda, lo que le permitió sustituir los costosos electrodos de platino por electrodos de níquel. La empresa Pratt and Whitney mejoró la celda alcalina de Bacon, y en los 60's esta celda fue escogida para ser usada en las misiones espaciales Apollo. En 1959, la Allis-Chalmers Manufacturing Company, presentó un tractor de 750 V/15 kW impulsado por celdas de combustible, desarrollado por el ingeniero Harry Karl Ihrig. En 1955, General

Electric presentó la primera celda de combustible cuyo electrolito es una membrana de un polímero sulfonado intercambiador de protones, desarrollado por Willard Thomas Grubb. En 1958, la celda de Grubb fue modificada por Leonard Niedrach, quien logró depositar el electrodo de platino directo en la membrana. De 1962 a 1966 se experimentó el uso de la celda de Grubb-Niedrach en el proyecto espacial Gemini. El trabajo de Niedrach en General Electric fue continuado por la United Technologies Corporation y su subsidiaria International Fuel Cells Corp, quienes mejoraron el depósito de catalizadores de platino soportados en carbón, entre otras condiciones experimentales como la humidificación y presión de los gases, y el aumento de la temperatura de operación. Durante este periodo también se desarrollaron las celdas de alta temperatura, explorando diferentes electrolitos (como los carbonatos fundidos y matrices de óxido de manganeso) y el uso de combustibles diferentes a hidrógeno.

La tercer etapa va desde los años 80 hasta hoy día. Esta etapa está regida por la preocupación global respecto al daño que las actividades humanas están haciendo al medio ambiente. Debido a las características de su funcionamiento, las celdas de combustible son consideradas como una alternativa prometedora para la generación de electricidad. El interés en poder realizar nuestras actividades disminuyendo el impacto ambiental ha llevado a empresas y universidades a perfeccionar las celdas de combustible ya existentes, tanto en su funcionamiento como en su construcción, para que estas puedan ser aplicadas en todo tipo de actividades cotidianas. Por otra parte, se ha buscado poder usar una mayor diversidad de combustibles, como alcoholes, hidrocarburos y residuos orgánicos. El principal reto que hoy enfrentan las celdas de combustible es el abaratamiento de su producción, ya que el elevado costo de sus componentes detiene su incorporación inmediata al mercado.

5.2. Definición de celda de combustible ⁵

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte, de forma directa y continua, la energía química de sustancias químicas (combustible y oxidante) en electricidad, Figura 4.

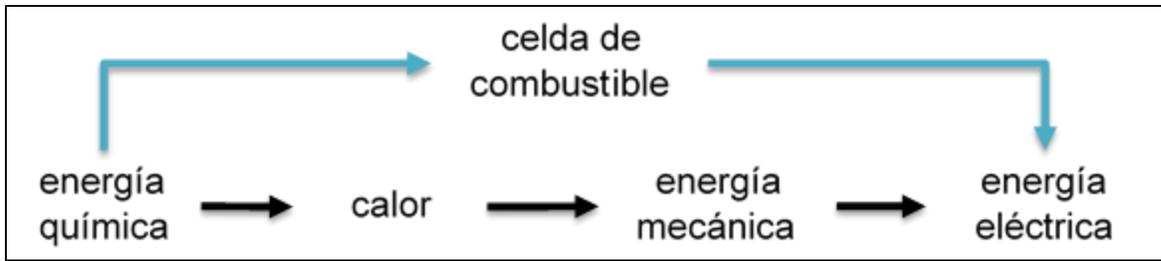


Figura 4. Esquema de la conversión directa de energía en una celda de combustible, comparado con la conversión térmica convencional.

En una celda de combustible, el combustible es oxidado en un electrodo, que es una interfaz electroquímica, llamada ánodo, que acepta electrones. Estos electrones son conducidos por un circuito eléctrico externo a una segunda interfaz electroquímica (separada del ánodo por un electrolito) llamada cátodo, donde serán aceptados por un agente oxidante que es reducido. Ambos electrodos son parte de una misma celda electroquímica, están conectados electrónicamente por un circuito externo y iónicamente por un electrolito conductor de iones. Los electrones recorren el circuito eléctrico externo debido a que se genera una diferencia de potencial entre las reacciones que ocurren en los electrodos. El circuito es cerrado cuando en alguno de los electrodos, se forma una especie química cargada (ion) que es transportada por el electrolito hacia el otro electrodo.

Los principales combustible y oxidante son hidrógeno, H_2 , y oxígeno, O_2 ; estos son suministrados a la celda de forma continua. En este caso, el hidrógeno es oxidado en el ánodo, generando protones ácidos y electrones ($H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$), que serán transportados hacia el cátodo a través del electrolito y del circuito eléctrico externo, respectivamente. En el cátodo el oxígeno reacciona con los protones ácidos y los electrones, formando agua ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$), Figura 5. Al circuito eléctrico externo se puede conectar un dispositivo eléctrico donde los electrones realizan trabajo eléctrico. Los materiales de los que está compuesta una celda de combustible deben resistir las condiciones de operación de la celda, es decir, no deben ser consumidos o corroídos por reacciones químicas dentro de la celda.

Las celdas de combustible se distinguen de las baterías en que los reactivos (combustible y agente oxidante) no son almacenados dentro del dispositivo, ni están

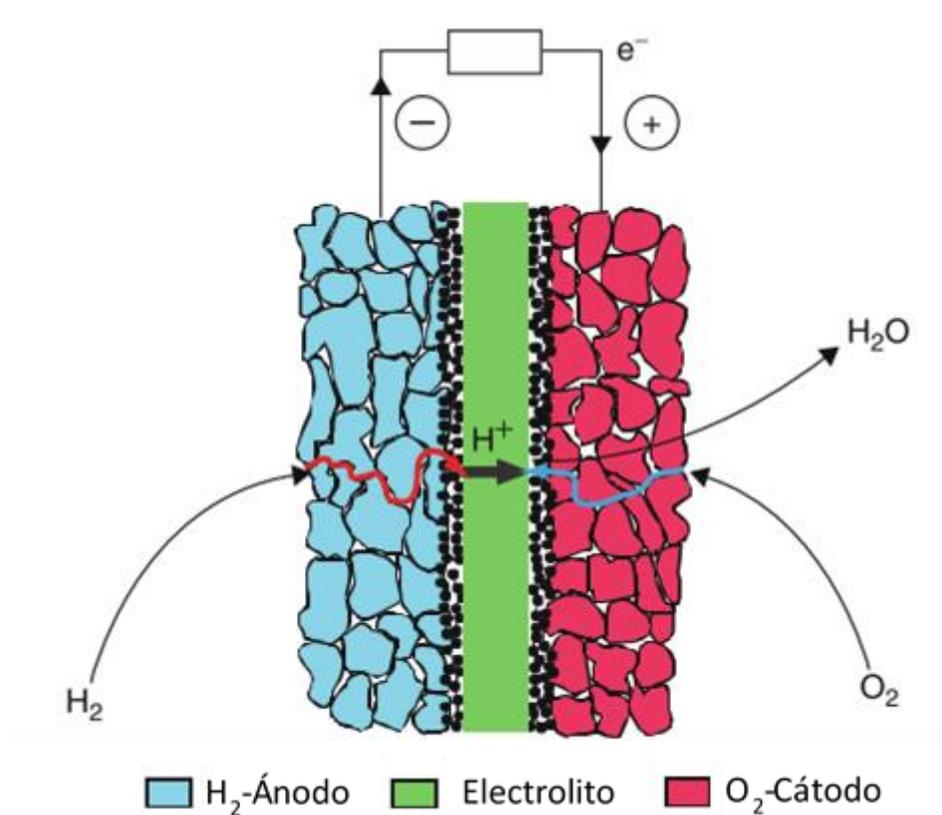


Figura 5. Esquema simplificado de una celda de combustible⁵.

limitados a una cantidad determinada, sino que son suministrados continuamente desde el exterior.

La forma directa electroquímica de transformar la energía química de un combustible en electricidad, distingue a las celdas de combustible de los motores de combustión interna, debido a que estos generan energía eléctrica a través de numerosas etapas y diferentes formas de energía, Figura 4, situación que afecta su eficiencia.

5.3. Clasificación de las celdas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, aunque todos comparten el mismo principio de funcionamiento, cada tipo de celda se distingue por la naturaleza de los materiales que la componen, de las especies químicas que participan en el proceso y de las condiciones en las que operan⁶; estos son criterios con los que se pueden clasificar las celdas de combustible.

5.3.1 Clasificación por el tipo de electrolito

El electrolito es el componente que distingue principalmente a las celdas de combustible, de él proviene el nombre de cada tipo de celda, que a continuación son descritos. En la Tabla 2 se reportan las características principales de los tipos más importantes de celdas de combustible:

- **Celda de combustible alcalina** (AFC, por sus siglas en inglés): el electrolito es hidróxido de potasio retenido en una matriz. Para operar a alta temperatura (250 °C) la concentración del electrolito debe ser elevada (85 %). Si se opera a temperaturas menores a 120 °C la concentración es menor (35-50 %). Se emplean electrocatalizadores de níquel, plata, metales nobles y óxidos metálicos. Su eficiencia es alta (60-70 %), e inicia su operación con rapidez. Esta celda es intolerante a CO₂.
- **Celda de combustible de membrana de intercambio de protones** (PEMFC, por sus siglas en inglés): su electrolito es una membrana polimérica capaz de conducir protones a través de ella. Los principales catalizadores son platino y la mezcla platino-rutenio, los catalizadores son soportados en materiales conductores basados en carbono (carbón negro nanoparticulado o nanotubos de carbono). Opera a temperaturas impuestas entre 60-80 °C.
- **Celda de combustible de ácido fosfórico** (PAFC, por sus siglas en inglés): el electrolito es ácido fosfórico concentrado (100 %), retenido en una matriz, comúnmente de carburo de silicio, SiC. El electrocatalizador utilizado en el ánodo y cátodo es platino. Opera a temperaturas impuestas entre 150-220 °C. Es tolerante a las impurezas del combustible.
- **Celda de combustible de carbonato fundido** (MCFC): el electrolito es una matriz cerámica de LiAlO₂ donde se retiene una mezcla de carbonatos alcalinos fundidos (Li⁺, Na⁺, K⁺). La celda opera a temperaturas impuestas entre 600-700 °C, temperatura en la cual los carbonatos funden en una sal conductora. La eficiencia de la celda está entre 50-60 % y no requiere metales nobles como catalizadores.

- **Celda de combustible de óxidos sólidos (SOFC, por sus siglas en inglés):** el electrolito es una capa de óxido metálico nanoporoso, el material más popular es YSZ (itrio estabilizado con zirconio). Operan entre 800-1000 °C. Su eficiencia es alta, 50-60%, pero requiere de un largo tiempo para iniciar su operación.

5.3.2 Clasificación por el tipo de ion transferido

- **Celdas de combustible de transferencia de cationes:** a través del electrolito son transportados iones con carga positiva, principalmente protones ácidos, H^+ . Cuando el ion transferido es H^+ , las celdas suelen llamarse celdas ácidas, como es el caso de las celdas tipo PEMFC o PAFC.
- **Celdas de combustible de transferencia de aniones:** la carga de los iones transferido a través del electrolito es negativa, por lo que pueden llamarse celdas alcalinas. Las celdas AFC (OH^-), MCFC (CO_3^{2-}), SOFC (O^{2-}) están en esta categoría.

5.3.3 Clasificación por el tipo de reactivos empleados

El tipo de combustible o de oxidante utilizado también pueden dar nombre a las celdas de combustible. Por ejemplo las celdas de combustible de H_2-O_2 implican que como combustible se usa hidrógeno y como oxidante oxígeno; pero si se usara aire como oxidante, la clasificación sería H_2 -Aire. Es el combustible por el que, principalmente, se clasifica un grupo de celdas. De esta manera, hay celdas de combustible de hidrógeno, de alcoholes, de hidrocarburos, de carbón, de microorganismos, de amoníaco.

2.3.3.1 Celdas de combustible de metanol

El principal combustible empleado en celdas de combustible es hidrógeno. Sin embargo, el hidrógeno molecular no se encuentra aislado en la naturaleza abundantemente, sino que es producido a partir de la transformación de otras sustancias como hidrocarburos, carbón, o agua, por lo que es considerado como un vector energético. Cuando se obtiene hidrógeno a partir de hidrocarburos, estos reciben un tratamiento térmico conocido como reformado, con el que el combustible es transformado en H_2 y CO_x . Sin embargo, los óxidos de carbono, CO_x , son

Tabla 2. Características principales de los tipos más importantes de celdas de combustible⁴.

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

perjudiciales para los electrolitos en celdas alcalinas, de ácido fosfórico y de membrana intercambiadora de protones, por lo que deben ser removidos. El proceso de purificación de hidrógeno no es trivial y contribuye a elevar el costo y desempeño del uso de celdas de combustible. Hay que considerar también que el hidrógeno es el combustible con menor densidad energética [kW h L^{-1}] y su infraestructura de distribución y almacenamiento es complicada. A pesar de que es posible presurizar o licuar el hidrógeno, aun así su densidad energética no aumenta considerablemente, Tabla 3. Por otra parte, los combustibles líquidos hidrocarbonados presentan mayor densidad energética que cualquier forma de almacenamiento del hidrógeno. Los hidrocarburos de cadena larga tienen alta densidad energética, no obstante, se requiere de grandes diferencias de potencial para separar los enlaces carbono-carbono.

El metanol es un combustible muy conveniente, ya que además de tener densidad energética mayor a la de hidrógeno, es más sencillo de producir y almacenar, y no tiene enlaces carbono-carbono que requieran energía para separar. Sin embargo, la electro oxidación de metanol genera CO_x , que contaminan la superficie catalítica. También, una cantidad de metanol permea a través del electrolito hacia el cátodo, donde es oxidado, compitiendo con la reducción del oxidante. Este proceso es conocido como *crossover*, o cruce de metanol. La contaminación del ánodo con óxidos de carbono se combate usando catalizadores capaces de eliminar estos óxidos de la superficie catalítica; mientras que el *crossover* de metanol se combate usando membranas más impermeables al combustible, o usando catalizadores selectivos a la reducción del oxidante.

Tabla 3. Densidad energética por litro de combustibles almacenados (basados en el valor mínimo de calentamiento)⁷.

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

5.3.4. Clasificación por la forma de suministrar los reactivos

La forma en que el combustible o el oxidante son suministrados a la celda también es un criterio para distinguir un grupo de celdas de otro. Se puede clasificar las celdas por la presión a la que se suministran los gases, habiendo celdas que trabajan a presión atmosférica y otras que trabajan con gases presurizados.

Por otra parte, combustibles como alcoholes o hidrocarburos pueden suministrarse a la celda de forma directa. O bien, antes de ser suministrados a la celda, son reformados para producir H_2 y CO_x .

5.3.5 Clasificación por la temperatura de trabajo

La brecha que hay entre las temperaturas de trabajo de las celdas genera otra clasificación. Las celdas de alta temperatura operan a temperaturas de trabajo mayores a los $600\text{ }^\circ\text{C}$, como las celdas tipo MCFC y SOFC. Las celdas de baja temperatura operan a temperaturas menores a $250\text{ }^\circ\text{C}$, como las celdas tipo PEM, AFC y POFC.

5.4. Aplicaciones de las celdas de combustible tipo PEM

Debido a características de las celdas de combustible, Tabla 2, como su baja temperatura de operación, su alta densidad de potencia, su baja emisión de contaminantes químicos y acústicos, y el bajo peso del dispositivo, la aplicación inmediata de las celdas de combustible tipo PEM es en la generación portátil de energía en:

- Dispositivos electrónicos portátiles⁸. La posibilidad de miniaturizar celdas de combustible, como las de membrana intercambiadora de protones, permiten pensar en la aplicación de éstas en dispositivos electrónicos portátiles, cuyo mercado es cada día más grande y versátil. Las celdas de combustible pueden competir con las baterías secundarias (recargables), ya que su operación es más estable y prolongada. La reserva externa de combustible brinda mayor libertad al dispositivo, ya que la misma reserva de combustible es también portátil. Los elevados costos de los dispositivos electrónicos portátiles permiten absorber el costo del uso de celdas de combustible.

- Transporte⁹. La creciente demanda de transporte, y su consecuente demanda de energía, son problemas que día a día enfrentan las ciudades más pobladas del mundo. El desarrollo del transporte público es una estrategia crucial para lograr una movilidad sostenible en grandes ciudades. El uso de celdas de combustible en transporte público brinda un sistema de generación de electricidad capaz de reducir el impacto ambiental de este servicio tan demandado, debido a su alta eficiencia, sus bajas emisiones de contaminantes y su operación silenciosa.
- Generación estacionaria¹⁰. La baja emisión de contaminantes químicos y acústicos de las celdas de combustible permiten construir con éstas, dentro de comunidades, pequeñas estaciones independientes generadoras de electricidad, que produzcan la energía eléctrica de la localidad. Las ventajas de la generación de electricidad no centralizada es que la electricidad se produce en el lugar que se consume, de acuerdo a las necesidades de cada comunidad, disminuyendo las pérdidas de energía debidas al transporte de electricidad a lo largo de grandes distancias. Mientras que el calor cogenerado puede utilizarse en servicios locales como calefacción.

Para lograr la aplicación comercial de las celdas de combustible es necesario enfrentar retos como el abaratamiento del costo de las celdas y la producción de combustibles; mejorar el almacenamiento y transporte de combustibles; y aumentar el tiempo de operación de las celdas de combustible.

5.5. Componentes de una celda de combustible tipo PEM

Lo que caracteriza a una celda de combustible tipo PEM es su electrolito ácido, que es una membrana intercambiadora de protones, sección 5.3.1. Sobre ambas caras de la membrana se colocan capas de electrocatalizadores, que funcionarán como electrodos. La unión de la membrana con los electrodos recibe el nombre de ensamble membrana-electrodo y es el lugar de la celda donde ocurren los procesos electroquímicos. A continuación se describen, del exterior de la celda hacia el interior, los componentes de la celda de combustible tipo PEM^{11,12}:

1. **Platos colectores de corriente:** son placas conductores de electricidad y calor cuyas funciones en la celda de combustible son numerosas y cruciales. Proveen soporte estructural a la celda de combustible. En un stack de celdas conectan eléctricamente en serie a las celdas, separando los reactivos gaseosos entre ellas. Al estar en contacto con la capa difusora de gases, colectan los electrones generados, para que puedan proseguir su camino en el circuito eléctrico, y conducen el calor a celdas de enfriamiento. En los platos colectores hay canales de flujo, que son surcos diseñados para optimizar el flujo de los gases, y el agua generada, a lo largo del ensamble membrana-electrodo. Figura 6.1.
2. **Empaques:** evitan la fuga de gases en la celda de combustible. Figura 6.2.
3. **Capa difusora de gas:** es un material conductor eléctrico y térmico, unido al ensamble membrana-electrodo, lo suficiente poroso para permitir el flujo de los reactivos gaseosos y el agua producida. La capa difusora debe ser flexible para mantener un buen contacto eléctrico con los electrodos, pero a la vez debe ser también rígida, para brindar soporte al ensamble membrana-electrodo. A través de la capa difusora los electrones y calor generados llegan a los platos colectores. Figura 6.3.
4. **Electrocatalizadores:** son delgadas capas de catalizadores, soportadas en materiales porosos y conductores de electricidad, prensadas a la membrana. Es sobre la superficie de los catalizadores donde ocurren las reacciones electroquímicas, por eso, mientras menor sea el tamaño de partícula del catalizador mayor será el área efectiva de su superficie. El catalizador más común tanto para la oxidación de hidrógeno como para la reducción de oxígeno es platino, no obstante, debido a la sensibilidad de este material a los óxidos de carbono se le suele mezclar con rutenio. Figura 6.4.

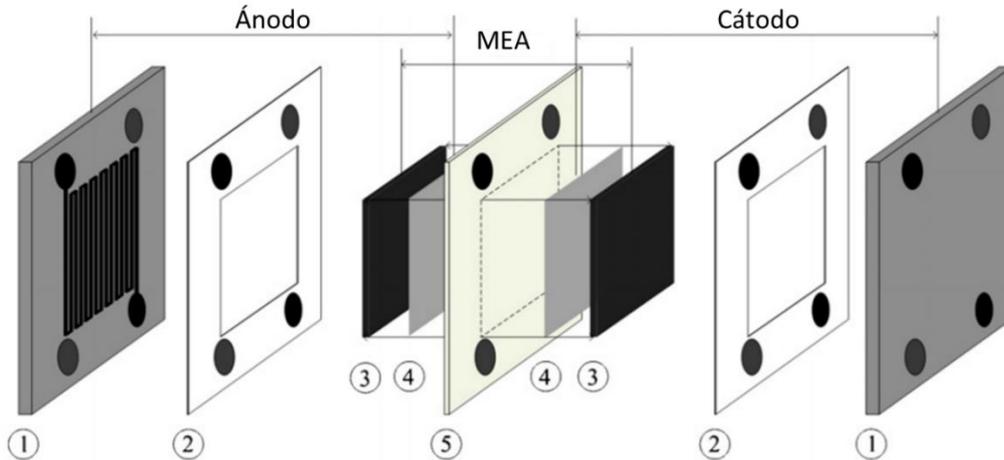


Figura 6. Componentes de una celda de combustible tipo PEM: 1) Platos colectores; 2) Empaques; 3) Capas difusoras de gas; 4) Electrodo; 5) Electrolito (membrana).

5. **Electrolito (membrana):** es un polímero con gran conductividad protónica, capaz de separar con eficacia el combustible del oxidante. Debe ser resistente química y mecánicamente en el ambiente que se genera al operar la celda de combustible. Los principales polímeros con los que se hacen membranas para celdas de combustible tipo PEM contienen ionómeros ácidos perfluorosulfonados. El polímero mejor conocido, que también presenta el mejor desempeño, es el Nafion, creado por Dupont, que usa perfluoro sulfonilfluoruro etil-propil-vinil éter. Las propiedades características de la membrana como su conductividad protónica, el transporte de agua, impermeabilidad de gases, resistencia y estabilidad física, están relacionadas directamente al contenido de agua de la membrana, que es un parámetro a considerar para su buen desempeño. Figura 6.5.

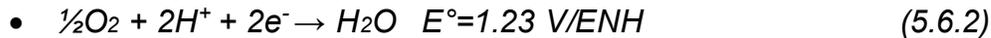
5.6. Termodinámica de celdas de combustible H_2-O_2 ^{11,13}

Sobre las superficies catalíticas del ensamble membrana-electrodo, ocurren simultáneamente reacciones electroquímicas. En el ánodo, donde es suministrado el combustible, ocurre la reacción de oxidación de hidrógeno. En el cátodo, donde es suministrado el agente oxidante, ocurre la reducción de oxígeno.

Reacción anódica:



Reacción catódica



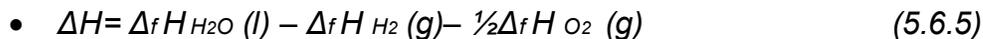
Reacción global



La reacción 5.6.3, reacción global de la celda de combustible, es también la reacción exotérmica de combustión de hidrógeno:



El calor (entalpía) de una reacción química es la diferencia entre los calores de formación de los productos y los reactivos:



El calor de formación de agua líquida a 25 °C es -286 kJ/mol



El signo negativo de la entalpía significa que la reacción es exotérmica, por lo que la ecuación 5.6.4. puede reescribirse como



La entalpía de la combustión de hidrógeno, 286 kJ/mol, también es llamada valor máximo de calentamiento de hidrógeno. En exceso de oxígeno, la entalpía disminuye a 242 kJ/mol, y es conocida como valor mínimo de calentamiento de hidrógeno¹¹. El valor de calentamiento de hidrógeno, máximo o mínimo, representa la máxima cantidad de energía que ingresa a la celda de combustible, es decir, la máxima energía que se puede obtener del hidrógeno. Sin embargo, en toda reacción química se produce entropía, por lo que la energía total de la reacción química que puede ser convertida a electricidad será menor al valor de calentamiento de hidrógeno. La energía libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, representa la energía involucrada en una reacción química. La energía libre de Gibbs de la ecuación 5.6.3. tiene un valor de $\Delta G = 237.34 \text{ kJ/mol}$ y es representado como:

- $\Delta_f G = \Delta_f G_{H_2O} - \Delta_f G_{H_2} - \frac{1}{2}\Delta_f G_{O_2}$ (5.6.8)

El cambio en la energía libre de Gibbs varía con la temperatura y con la concentración de los reactivos en la superficie del electrodo, pero tratándose de reactivos gaseosos varía con la presión de estos:

- $\Delta_f G = \Delta_f G^\circ - RT \ln [P_{H_2} P_{O_2}^{1/2} / P_{H_2O}]$ (5.6.9)

donde ΔG_f° es la energía libre de Gibbs a presión estándar, que varía con la temperatura T, en Kelvin, de la celda de combustible. P_{H_2} , $P_{O_2}^{1/2}$ y P_{H_2O} son las presiones parciales de cada gas respectivamente. R es la constante universal de los gases (8.314 J/mol K).

Si toda la energía libre de Gibbs generada en la celda de combustible, de acuerdo a la reacción 5.6.3., fuera convertida a energía eléctrica, el voltaje de la celda estaría relacionado a la energía libre de Gibbs por la siguiente ecuación:

- $\Delta G_f = -nFE$ (5.6.10)

donde F es la constante de Faraday (96 485 coulomb/ mol de electrones); E (volt) es el potencial al equilibrio de la celda de combustible; y n es el número de electrones intercambiados. Tratándose de la reacción de oxidación de hidrógeno, por cada mol de hidrógeno se intercambian dos mol de electrones ($n=2$). El valor de $2FE$ equivale al trabajo eléctrico (carga eléctrica x potencial). Por lo que el potencial teórico de la celda de H_2/O_2 será:

- $E = -\Delta_f G / nF = 23\,734 \text{ J mol}^{-1} / 2 \times 96\,485 \text{ C mol}^{-1} = 1.229 \text{ V}$ (5.6.11)

Para una celda de combustible, su eficiencia está definida por la relación entre la energía útil generada (ΔG) y la energía invertida en el proceso (ΔH). Si toda la energía libre de Gibbs es convertida en energía eléctrica, ecuación 5.6.10, la eficiencia máxima posible de la celda, a 25 °C, considerando el valor máximo de calentamiento de hidrógeno es:

- $\eta = \Delta G / \Delta H = 237.34 \text{ kJ mol}^{-1} / 286.02 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 83\%$ (5.6.12)

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

- $\eta = \Delta G / \Delta H = 228.74 \text{ kJ mol}^{-1} / 241.98 \text{ kJ mol}^{-1} \approx 94.5\%$ (5.6.13)

Sin embargo, la eficiencia real está definida por el potencial real de la celda V_{cell} dividido entre 1.48 V, potencial correspondiente al valor máximo de calentamiento de hidrógeno:

- $\eta = V_{cell} / 1.48$ (5.6.14)

5.7. Pérdidas irreversibles de potencial ^{6,14}

El valor del potencial en el equilibrio de la celda de combustible cuando no hay corriente eléctrica se conoce como potencial a circuito abierto, E_{CA} , y representa el máximo potencial que la celda puede alcanzar. La eficiencia de una celda de combustible es directamente proporcional a su potencia, como lo describe la ecuación 5.6.14, por lo tanto, en el potencial a circuito abierto la celda alcanzaría su potencial máximo. Sin embargo, diferentes fenómenos afectan el desempeño de la celda de combustible, generando pérdidas irreversibles de potencial. Estas pérdidas irreversibles son causadas por la naturaleza del ensamble membrana-electrodo y de las condiciones de operación de la celda de combustible.

La Figura 7 muestra la gráfica del potencial de celda en función de la corriente o densidad de corriente eléctrica y se conoce como curva de polarización. En esta gráfica es posible observar como el potencial de celda disminuye con cada pérdida irreversible, comenzando por la pérdida de energía libre debida a la entropía, Figura 7a, descrita en la sección 5.6. El resto de las pérdidas irreversibles de potencia serán descritas a continuación.

5.7.1. Potencial mixto

El potencial a circuito abierto de una celda de combustible disminuye respecto a su valor teórico, Figura 7b, debido a que en el equilibrio, sobre la superficie del electrodo ocurren simultáneamente dos reacciones electroquímicas, generando un potencial mixto.

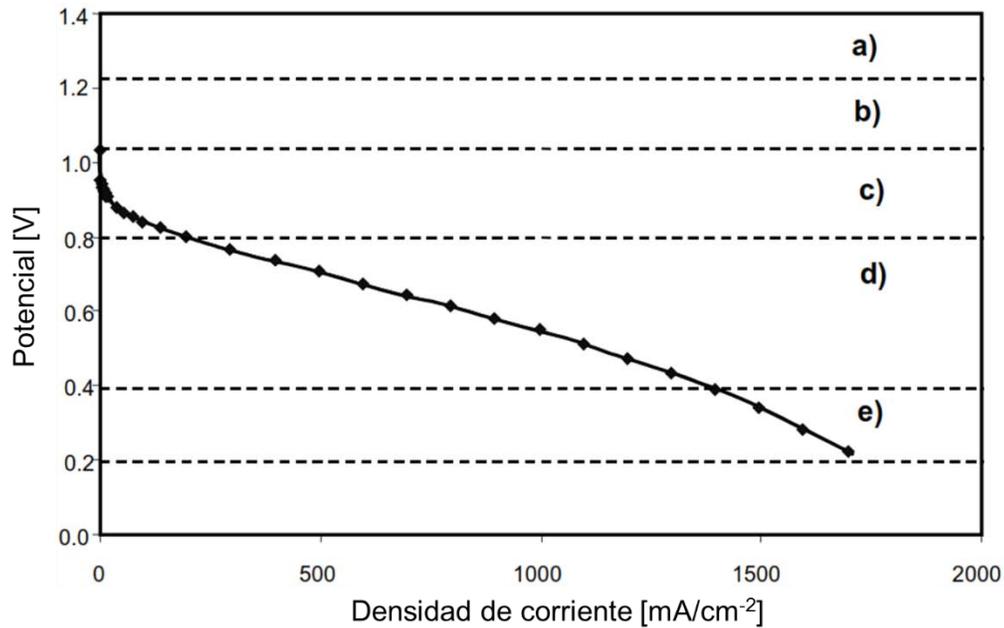
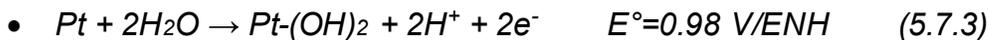


Figura 7. Pérdidas irreversibles de potencial: a) Cambio de entropía de la reacción; b) Potencial de mezclado y cruce de combustible en el cátodo; c) Pérdida por activación; d) Pérdida óhmica; e) Pérdidas por concentración.¹⁴

El potencial mixto está compuesto por el potencial de la reacción de reducción de oxígeno



y el potencial de las reacciones de formación de óxidos en la superficie del electrodo debido a la interacción con agua. La reacción 5.7.1 es la misma reacción planteada en la reacción 5.6.2, sin embargo, se le numera nuevamente para poder trabajar una nueva secuencia de reacciones. Considerando un electrodo de platino, las reacciones de formación de óxidos son¹³:



La formación de óxidos sobre la superficie de platino disminuye la cantidad de sitios catalíticos libres en los que ocurre la reacción 5.7.1, lo que disminuye el potencial a circuito abierto de la celda a valores menores a 1.23 V/ENH, potencial estándar de la reducción de oxígeno¹³.

5.7.2. Pérdidas de potencial por activación

La cinética de las reacciones electroquímicas en el ensamble membrana electrodo es uno de los causantes de la pérdida de potencial, Figura 7c. Una reacción electroquímica está compuesta por una serie de procesos fisicoquímicos, en los que las especies químicas son adsorbidas en la superficie del electrodo, hay intercambio de electrones, ruptura y formación de enlaces, y rearrreglos de estructuras, y por último la desorción de las especies. Todos estos procesos requieren tiempo para llevarse a cabo y la pueden requerir la aplicación de un potencial adicional para que ocurran a la rapidez en que son necesitadas. Este potencial adicional es conocido como sobrepotencial, η . Entonces, el potencial de activación depende del sobrepotencial de las reacciones anódica y catódica:

- $\Delta E_{\text{activación}} = |\eta_a| + |\eta_c|$ (5.7.5)

En la sección 5.8.4.4 se presenta el desarrollo de la ecuación de Tafel, que relaciona el sobrepotencial de la reacción electroquímica con la corriente eléctrica generada, esta ecuación brinda información sobre la cinética de la reacción. La reducción del oxidante en el cátodo presenta un mayor sobrepotencial, por lo que contribuye más a la pérdida por activación.

5.7.3. Pérdidas óhmicas de potencial

La pérdida óhmica, Figura 7d es la pérdida de potencial más fácil de entender, es descrita por la ley de Ohm

- $\Delta E_{\text{ohm}} = i \times R_{\text{ohm}}$ (5.7.6)

donde R_{ohm} ($\Omega \text{ cm}^2$) es la resistencia eléctrica interna de la celda, debida a la resistencia eléctrica de los componentes de la celda, a la resistencia iónica del electrolito y a la resistencia del contacto entre éstos.

5.7.4. Pérdidas por concentración

La pérdida por concentración surge cuando se forma un gradiente de concentración en la superficie del electrodo conforme los reactivos son consumidos en la reacción

electroquímica, Figura 7e. Conforme aumente el consumo de reactivos, la corriente eléctrica llegará a un límite determinado por el transporte de masa de los reactivos en el ánodo y en el cátodo:

- $\Delta E_{con} = \Delta E_{con,a} + \Delta E_{con,c}$ (5.7.7)

La variación del potencial en función del transporte de masa es descrita por la ecuación de Nernst

- $\Delta E_{con,a} = RT/nF \ln[i_{l,a}/(i_{l,a}-i)]$ ánodo (5.7.8)

- $\Delta E_{con,c} = RT/nF \ln[i_{l,c}/(i_{l,c}-i)]$ cátodo (5.7.9)

donde i_l es la corriente límite (en unidades de corriente eléctrica). Por su parte la corriente límite, i_l , es proporcional al gradiente de concentración en la superficie del electrodo

- $i_l = nFAm (C^* - C_{(x=0)})$ (5.7.10)

donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción; F es la constante de Faraday; A es el área del electrodo en cm^2 , m es el coeficiente de transferencia de masa con unidades de cm/s ; C^* es la concentración en el seno de la disolución y $C_{(x=0)}$ es la concentración en la superficie del electrodo, ambas en mol/cm^3 .

5.7.5. Cruce de combustible

Otra pérdida de potencial es debida a que, a pesar de que el electrolito es un conductor iónico impermeable a gases, una pequeña cantidad de electrones y una cantidad del combustible logran permear a través del electrolito hacia el cátodo. El combustible que ha permeado puede reaccionar con el agente oxidante, como en la reacción 5.6.3, generando corriente catódica que disminuirá el potencial de la celda. También se cree que en el cátodo, puede ocurrir la transformación electroquímica del combustible, produciendo un potencial mixto, como en la reacción 5.7.2.

Todas las pérdidas irreversibles de potencial de una celda pueden modelarse en conjunto con la ecuación:

$$\bullet \quad V = E_{CA} - (j + j_n)r - A \ln\left(\frac{j+j_n}{j_0}\right) + B \ln\left(1 - \frac{j+j_n}{j_l}\right) \quad (5.7.11)$$

donde:

E_{CA} : potencial reversible a circuito abierto.

j : densidad de corriente.

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

A : pendiente de la recta de Tafel.

j_0 : densidad de corriente de intercambio.

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

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

r : es la resistencia del área específica.

5.8. Reacciones electroquímicas de una celda de combustible

5.8.1. Procesos anódicos

5.8.1.1. Electrooxidación de hidrógeno¹⁵

La oxidación electroquímica de hidrógeno sobre un electrodo comienza con la incorporación de hidrógeno gaseoso al electrolito:

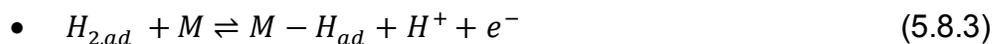


El hidrógeno disuelto en el electrolito, $H_{2,dis}$, es adsorbido sobre la superficie del electrodo, donde las moléculas de hidrógeno pueden ser disociadas por dos posibles mecanismos.

Reacción de Tafel



Reacción de Heyrovsky:



Las reacciones de Tafel y Heyrovsky de disociación de hidrógeno, coinciden en la siguiente etapa, llamada reacción de Volmer, que consiste en la oxidación de los

átomos de hidrógeno adsorbidos en el electrodo, su liberación como protón ácido al electrolito y la restauración de los sitios catalíticos:



Los procesos globales de electrooxidación de hidrógeno pueden llamarse *Mecanismo de Tafel-Volmer* y *Mecanismo de Heyrovsky-Volmer*. En ambos mecanismos, tanto la reacción de Volmer, como las reacciones de Tafel o Heyrovsky, respectivamente, pueden ser el paso limitante de la reacción global. Más adelante en este capítulo, se verá que, del resultado de experimentos electroquímicos para estudiar la electrooxidación de hidrógeno sobre un electrocatalizador (sección 5.8.4) es posible determinar un criterio cinético, llamado *Pendiente de Tafel*; él cual es útil para identificar el paso limitante de la reacción de electrooxidación de hidrógeno.

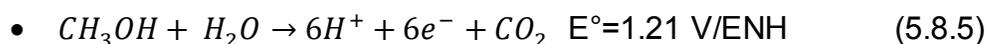
Tabla 4. Pendientes de Tafel para los mecanismos de electrooxidación de hidrógeno ¹⁵.

Mecanismo	Paso limitante de la reacción	Pendiente de Tafel [mV/década]
Tafel-Volmer o Heyrovsky-Volmer	Reacción de Volmer	120
Tafel-Volmer	Reacción de Tafel	30
Heyrovsky-Volmer	Reacción de Heyrovsky	40

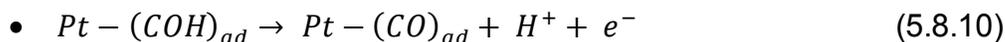
En la sección 5.8.4.4 se describe el origen y el significado de la pendiente de Tafel, pero, por lo pronto, en la Tabla 4 se presenta los posibles valores de pendiente de Tafel correspondientes al paso limitante de en los mecanismos de electrooxidación de hidrógeno.

5.8.1.2. Electrooxidación de metanol⁴

En la sección 5.3.3.1 se describió de la importancia del metanol como combustible. A continuación se presentan los procesos de la electrooxidación del metanol La reacción global de oxidación de metanol sobre una superficie electródica es:

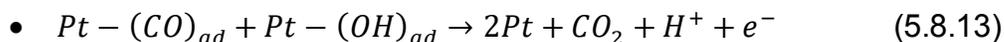
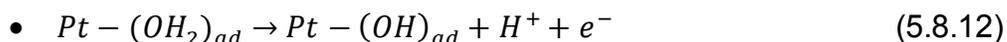


El mecanismo de la electrooxidación de metanol es un proceso con numerosas etapas. Sobre un electrodo de platino, el mecanismo comúnmente aceptado es ⁴:

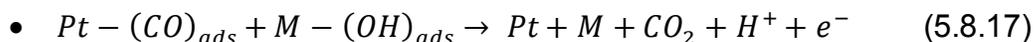
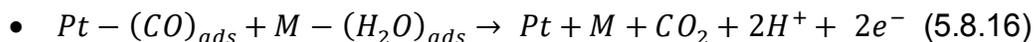
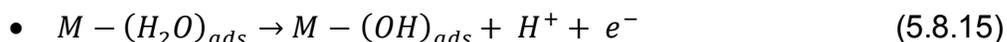


5.8.1.3. Envenenamiento del electrodo de platino con monóxido de carbono⁴.

Los electrocatalizadores sensibles a los óxidos de carbono, como lo es el platino, son fácilmente envenenados en la electrooxidación de hidrógeno, debido al CO presente en combustibles impuros; y en la electrooxidación de metanol, por la formación de CO como intermediario. El monóxido de carbono puede eliminarse de la superficie de platino por medio de otros procesos consecutivos de adsorción y electroquímicos en la superficie del electrodo, como se muestra a continuación⁴:



Sin embargo, el dióxido de carbono, CO₂, generado en la reacción 5.8.13, también es afín a la superficie de platino y no es liberado por completo. Una estrategia que ha dado resultado para disminuir el envenenamiento de platino con óxidos de carbono es utilizar electrocatalizadores de platino mezclado con otros metales de transición. El mecanismo propuesto⁴ de la eliminación electroquímica de óxidos de carbono de la superficie de platino en presencia de un segundo metal (M) es el siguiente:



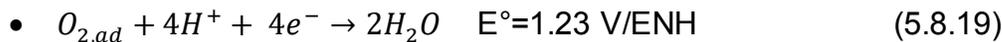
5.8.2. Procesos catódicos

La reducción de oxígeno en la superficie catódica es un proceso más complejo que la oxidación del hidrógeno y su estudio es más complicado. La reacción ocurre a elevados sobrepotenciales, indicando que su cinética es más lenta que la cinética de la oxidación de hidrógeno. Dependiendo de la naturaleza del electrodo, la reducción de oxígeno puede ocurrir en una etapa, en la que se intercambian 4 electrones (mecanismo de cuatro electrones); o en etapas sucesivas, en la que se generan intermediarios como H_2O_2 , intercambiando 2 electrones en la primera etapa (mecanismo de dos electrones).

La reducción de oxígeno inicia con la incorporación de oxígeno al electrolito, seguido de la adsorción del oxígeno en la superficie del electrodo



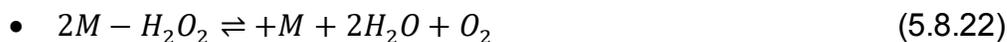
En disolución ácida, el mecanismo en que el oxígeno es reducido intercambiando 4 electrones ocurre en una sola etapa:



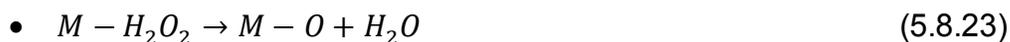
Por otra parte, en disolución ácida también, cuando la reducción de oxígeno se lleva a cabo con el intercambio inicial de 2 electrones, ocurre la formación de peróxido de hidrógeno, seguido de la reducción de éste para formar agua:



La reducción de peróxido de hidrógeno, a su vez, puede ocurrir por dos mecanismos diferentes. En un mecanismo dos moléculas de peróxido de hidrógeno adsorbidas en el electrodo interaccionan entre sí para formar agua, oxígeno y liberar los sitios catalíticos⁴:



En el otro mecanismo una molécula de peróxido de hidrógeno adsorbida en el electrodo se descompone formando una especie oxigenada en el electrodo y liberando agua.



5.8.3. Evaluación en celda¹⁴

La eficiencia de una celda de combustible fue descrita en la sección 5.6 y está definida por la relación entre la energía útil generada (ΔG) y la energía invertida en el proceso (ΔH), ecuación 5.6.12. La eficiencia, también, puede ser descrita en función del potencial real de la celda de combustible V_{cell} :

- $\eta = V_{cell} / 1.48$ (5.6.14)

La prueba experimental más importante para evaluar el desempeño de un componente de una celda de combustible es la medición del potencial de celda, V_{cell} , en función de la densidad de corriente generada en sistema de diagnóstico de celdas de combustible. Este sistema de diagnóstico de celdas de combustible opera de la misma forma que lo haría una celda de combustible, y es capaz de monitorear el voltaje, la corriente eléctrica o la potencia a lo largo del experimento, controlando variables como la velocidad de flujo, la humidificación y la presión de los reactivos. Con los resultados de voltaje y corriente obtenidos se construyen gráficas de potencial de celda en función de la densidad de corriente, llamadas curvas de polarización. La Figura 7 muestra una curva de polarización, cuya forma refleja la influencia de las pérdidas de potencial por activación, resistencia eléctrica y concentración, además de contener información sobre el efecto que tienen las condiciones de operación en el desempeño de la celda. La eficiencia de un electrocatalizador como ánodo o como cátodo en una celda de combustible es evaluado probando un ensamble membrana-electrodo, preparado con el electrocatalizador, en una celda de combustible para diagnóstico.

Hay parámetros experimentales de los electrodos, los reactivos gaseosos o de la misma celda de combustible que influyen directamente en el desempeño de la celda, como son la densidad de corriente de intercambio, i_0 , de la reducción de oxígeno; la pendiente de Tafel; la resistencia óhmica; los parámetros de transporte de masa. Este trabajo se enfocará en la densidad de corriente de intercambio de la reducción de oxígeno y la pendiente de Tafel.

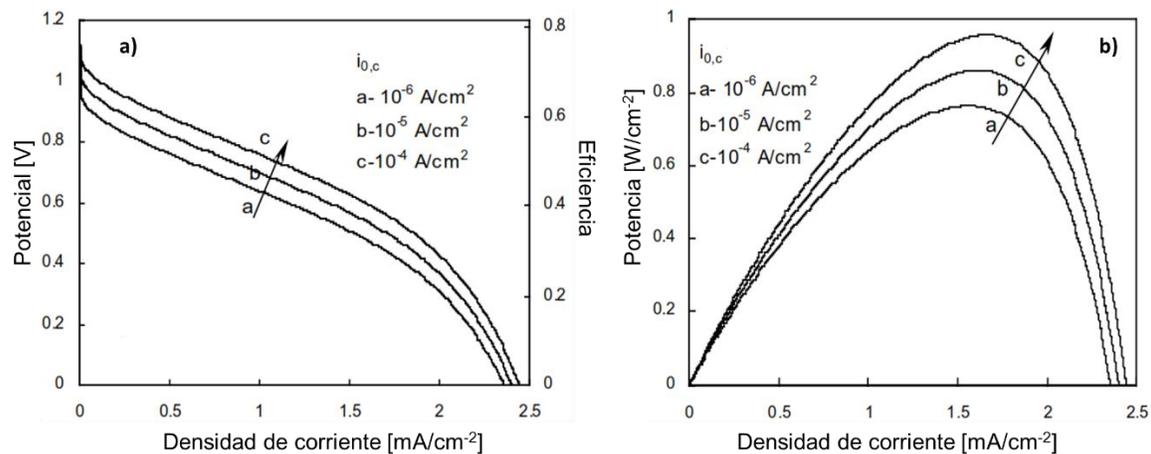


Figura 8. Efecto de la densidad de corriente de intercambio catódica en: a) Curvas de polarización; b) Densidad de potencia en función de la densidad de corriente¹⁴.

La pérdida de potencial por activación depende principalmente de la densidad de corriente de intercambio de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. El efecto de la pérdida de potencial por activación en el comportamiento de la curva de polarización es semi exponencial debido a la cinética lenta de la reducción de oxígeno, Figura 7c. En la Figura 8a se presentan curvas de potencial obtenidas para diferentes valores de densidad de corriente de intercambio catódica, se puede observar que mientras mayor sea la densidad de corriente de intercambio, menor es la pérdida irreversible de potencial. De la misma forma, en la Figura 8b, se observa que a mayor densidad de corriente de intercambio se obtiene una densidad de potencia mayor.

Cuando el valor de densidad de corriente de intercambio es constante, son los diferentes valores de pendiente de Tafel de las reacciones anódica y catódica los que tienen efecto en la pérdida de potencial por activación en su electrodo correspondiente, Figura 9. Sin embargo, la pendiente de Tafel está relacionada de manera lineal con el potencial, por lo que la pérdida de potencial será más pronunciada.

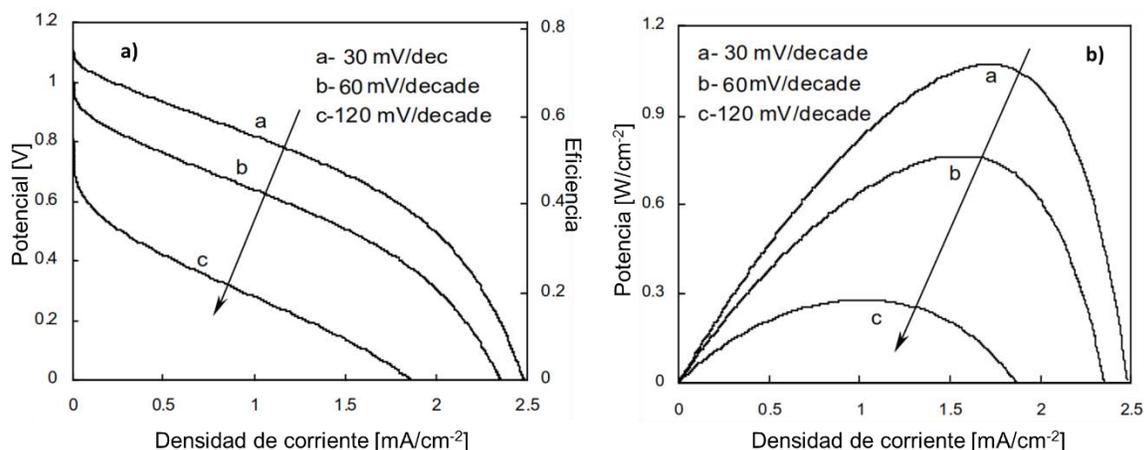


Figura 9. Efecto de la pendiente de Tafel en: a) Curvas de polarización; b) Densidad de potencia en función de la densidad de corriente¹³.

5.9. Síntesis de electrocatalizadores

5.9.1. Métodos convencionales de síntesis¹³

Existen numerosos métodos para sintetizar electrocatalizadores, ninguno es por completo superior al resto. La selección de un método de síntesis dependerá del producto al que se quiere llegar, de condiciones experimentales como los reactivos y equipos con los que se cuenta.

- **Precipitación química a baja temperatura:** en condiciones suaves, se pueden preparar catalizadores, con un soporte o sin soportar, haciendo reaccionar una sal precursora con un agente reductor. La sal precursora es reducida a su estado metálico, precipitando de la disolución, formando el electrocatalizador sin soporte, que puede ser filtrado y lavado. Es posible sintetizar catalizadores bimetálicos al co-precipitar una disolución de dos sales precursoras. Para formar electrocatalizadores soportados, se agrega carbón negro a la disolución antes de adicionar el agente reductor.
- **Método coloidal:** es similar a la precipitación a baja temperatura, sin embargo, se agrega un agente de nivelación que regula el tamaño del electrocatalizador y previene la aglomeración de partículas de electrocatalizador. Cualquier molécula que sea adsorbida en el electrocatalizador puede funcionar como agente de nivelación. El

procedimiento experimental es tan sencillo, como mezclar la fuente metálica, el agente reductor y el agente de nivelación.

- **Sol-gel:** el inicio de esta técnica es la formación de una disolución líquida con partículas suspendidas (Sol) que es secada para formar una suspensión semisólida de disolución en las partículas (Gel), que después es calcinada para obtener un sólido mesoporoso. Durante las etapas de formación y calcinación del gel es posible regular el tamaño y distribución de poros, al controlar parámetros como el tiempo, la temperatura, la velocidad de calentamiento y la composición del líquido.
- **Impregnación:** un sustrato (por ejemplo, carbón negro de gran área superficial) es impregnado con precursores electrocatalíticos al mezclar ambos en una disolución acuosa. Una vez impregnado el sustrato con el precursor, se hace reaccionar el sustrato impregnado con un agente reductor ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4), reduciendo el precursor a su forma metálica. Como la reducción ocurre después de la impregnación, la naturaleza del sustrato juega un papel crucial en el tamaño de partícula. La impregnación es de los métodos más empleados debido a su sencillez.
- **Microemulsiones:** en medio acuoso, una emulsión consiste en pequeñas gotas de aceite (micelas) rodeadas por un surfactante en fase acuosa continua. Por otra parte, en aceite, una emulsión consiste en pequeñas gotas de agua rodeadas de surfactante en fase de aceite continua. En este método, en aceite se forman micelas de una disolución acuosa del precursor. Al sistema de microemulsiones se adiciona un agente reductor que reaccionará con el precursor. O bien, se puede mezclar al sistema de microemulsión que contiene al precursor con un sistema de microemulsión que contenga al agente reductor. Una vez formado el electrocatalizador, se adiciona un soporte (carbón negro) y un disolvente orgánico que desestabilizará la microemulsión, provocando que el electrocatalizador sea depositado en el soporte. El depósito es recuperado y por tratamiento térmico se eliminan los residuos de surfactante. Este método no es capaz de controlar con precisión

el tamaño de partícula; y el aceite y surfactante tienen un impacto ambiental negativo.

- **Electrodeposición:** la deposición electroquímica ocurre en la interfaz entre un sustrato conductor y una disolución electrolítica de la sal precursora. En este proceso los iones metálicos son transportados de la disolución hacia la superficie del electrodo, donde son adsorbidos. Aplicando al sistema suficiente potencial, los iones metálicos son reducidos por el electrodo, formando una película de nano partículas metálicas, a partir de las cuales puede haber crecimiento tridimensional si el proceso no se detiene a tiempo. Se ha logrado depositar electrocatalizadores en sustratos como carbón vítreo, grafito, carbón negro, fibras de carbono y nanotubos de carbono.
- **Tratamiento térmico:** precursores metálicos, en presencia o ausencia de un sustrato, son sometidos a tratamiento térmico, hasta que el sustrato descompone a su estado metálico. El tratamiento térmico en el que no hay combustión, sino únicamente descomposición térmica, es conocido como pirólisis, y puede llevarse a cabo en atmósferas oxidantes o reductoras. Por otra parte, el tratamiento térmico del precursor puede realizarse en disolución no acuosa. El tratamiento térmico tiene un impacto ambiental negativo, debido a sus tiempos prolongados de síntesis.
- **Pirólisis por spray:** una disolución acuosa del precursor metálico es atomizada en un gas acarreador que es hecho pasar por una mufla. El precursor metálico se deposita en un sustrato, donde reacciona y forma el producto final. Con esta técnica es fácil dopar películas o formar aleaciones en cualquier proporción al controlar los parámetros del spray. La velocidad y el grosor de depósito pueden ser controlados. La temperatura de operación de la técnica (100 - 500 °C) permite depositar reactivos en sustratos sensibles a la temperatura. Esta técnica es escalable.
- **Deposición química de vapor:** es un método ideal para formar capas metálicas delgadas. El proceso inicia vaporizando al precursor, que es un compuesto inorgánico que contiene el metal deseado. El sustrato es colocado en una cámara de reacción, donde el precursor será introducido por

un gas acarreador. El precursor difundirá hacia el sustrato, siendo descompuesto térmicamente para formar una película metálica. El precursor debe ser diseñado para que los productos secundarios generados sean gases, para que el gas acarreador los pueda retirar.

- **Deposición física de vapor:** métodos mecánicos, como el sputtering catódico, y métodos térmicos, como la evaporación, son considerados deposición física. Todos los métodos de deposición física ocurren al vacío. En ellos hay una fuente del material a depositar, un sustrato donde ocurrirá el depósito y un suministro de energía que transportará el material al sustrato.

El depósito físico por evaporación ocurre calentando el material por depositar. Al vacío, térmicamente se forma un haz molecular del material catalizador, que será depositado en el sustrato.

El sputtering catódico ocurre generando plasma entre el sustrato y el material a depositar. El material actúa como cátodo, emitiendo átomos hacia el sustrato, quien actúa como ánodo.

- **Molienda de bolas de alta energía:** es un proceso mecánico de aleación y un método de molienda y mezclado de materiales en ausencia o presencia de líquidos. La molienda se realiza en un molino cilíndrico o cónico rotatorio, utilizando bolas, donde se prepara catalizador en polvo. Esta técnica es capaz de aumentar la solubilidad de un elemento en otro; de lograr aleaciones difíciles; de hacer aleaciones de tamaño de partícula definido debajo del rango nanométrico; y de sintetizar nuevas fases cristalinas y cuasi cristalinas.

5.9.2. Síntesis por calentamiento con microondas ¹⁶⁻¹⁸

Los métodos convencionales de síntesis de electrocatalizadores, pueden presentar desventajas como su sensibilidad a las condiciones experimentales, el uso de reactivos de impacto ambiental negativo (disolventes no acuosos, agentes oxidantes o reductores, surfactantes), prolongados tiempos de síntesis, numerosas etapas, temperaturas elevadas. Esta situación motiva a perfeccionar las técnicas de síntesis, empleando tecnología y reactivos más adecuados, para lograr síntesis más

eficientes y sencillas. Se ha comprobado que el calentamiento con microondas, mejora la eficiencia del tratamiento térmico, debido a que el calentamiento es homogéneo en todo el seno de la reacción, esto disminuye el tiempo y la temperatura de reacción¹⁶⁻¹⁸.

Las microondas son radiación electromagnética cuyo intervalo de frecuencia va de 0.3 a 300 GHz, y su longitud de onda va de 1 mm a 1 m, Figura 10; son empleadas en transmisión de información (telecomunicaciones), radiodetección (radar), calentamiento e investigación científica y médica. Todos los hornos de microondas operan a una longitud de 12.25 cm (2.45 GHz).

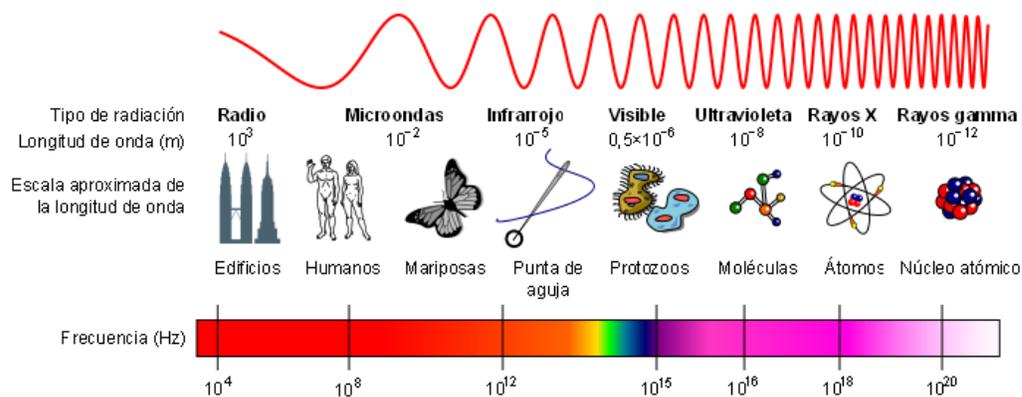


Figura 10. Representación del espectro electromagnético en función de la longitud de onda y la frecuencia.

Las propiedades electromagnéticas de un material, son determinadas por su permitividad compleja, ϵ^* , y permeabilidad compleja, μ^* . El calentamiento por microondas es atribuido únicamente a la interacción entre la materia y el campo eléctrico, mientras que el campo magnético no es tomado en cuenta. La permitividad, ϵ' , conocida también como *constante dieléctrica*, describe la capacidad de un material dieléctrico para polarizarse en respuesta a la interacción con un campo eléctrico. La permitividad compleja, ϵ^* ,

- $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ (5.9.1)

es una medida de la habilidad de un material dieléctrico para absorber y almacenar energía eléctrica potencial, donde la permitividad, ϵ' , representa la penetración de las microondas en el material, y el factor de pérdida, ϵ'' , representa la habilidad del

material para absorber energía. El cociente ϵ''/ϵ' , llamado tangente de pérdida, $\tan\delta$, representa la eficiencia de un material para convertir la energía absorbida en calor.

Al interactuar con materiales, el campo eléctrico de una onda electromagnética puede ser absorbido, reflejado, transmitido o dispersado. En función de su interacción con la radiación electromagnética, los materiales pueden ser clasificados como:

- Materiales opacos: son materiales conductores con electrones libres, como los metales, que reflejan las ondas electromagnéticas y no permiten su paso a través del material.
- Materiales transparentes: materiales con baja pérdida dieléctrica o materiales aislantes, como los vidrios, cerámicos, que reflejan y absorben ondas electromagnéticas en magnitudes despreciables y permiten el paso con facilidad a través de ellos con poca atenuación.
- Materiales absorbentes: aquellos materiales cuyas propiedades van desde los conductores hasta los aislantes, que absorben energía electromagnética y la transforman en calor. Son conocidos como materiales con pérdida dieléctrica.

La interacción entre la radiación de microondas y un material puede resultar en pérdidas dieléctricas, que llevan a la generación de calor. Las pérdidas dieléctricas pueden ser atribuidas a la redistribución de cargas o polarización bajo la influencia de un campo eléctrico externo alternante y pueden ocurrir por alguno de los siguientes procesos:

- Polarización electrónica: En ausencia de un campo eléctrico externo, la carga total alrededor de un átomo es cero. Cuando un átomo es expuesto a un campo eléctrico externo, su carga es redistribuida y los electrones son desplazados de su equilibrio respecto al núcleo positivo, generando un momento dipolar.
- Polarización dipolar: En ausencia de un campo eléctrico externo, las moléculas con un momento dipolar permanente se orientan aleatoriamente. Cuando un campo eléctrico alternante es aplicado, ocurre la polarización

dipolar conforme las moléculas con momento dipolar permanente rotan buscando alinearse con el campo eléctrico. Sin embargo, existe una diferencia de fase entre la orientación del campo eléctrico y la de los dipolos, debido a que los dipolos no pueden alinearse con la rapidez que fluctúa el campo eléctrico. Esta diferencia de fase causa que la colisión aleatoria de moléculas libere energía, llevando al calentamiento dieléctrico.

- Polarización iónica: Ocurre por el desplazamiento relativo de iones positivos o negativos dentro de moléculas o estructuras cristalinas de su posición de equilibrio, generando así momentos dipolares.
- Polarización interfacial: Involucra la acumulación en la superficie del material de cargas libres provenientes de su interior debido a la aplicación de un campo eléctrico externo.

Las contribuciones de los diferentes mecanismos de polarización son dependientes de la frecuencia, Figura 11. Los electrones tienen poca inercia debido a su pequeña masa, por lo que pueden ajustarse a un campo eléctrico alternante a altas frecuencias en la región del espectro visible. La vibración de iones y átomos es dependiente de la energía térmica disponible y la frecuencia de estas vibraciones corresponde a la región de infrarrojo del espectro electromagnético. Como la polarización electrónica y iónica ocurren en el espectro visible y en la región de infrarrojo, respectivamente, en general no contribuyen a la absorción de microondas. Las moléculas con momento dipolar permanente, como el agua, tienen masa considerable, por lo tanto, la polarización dipolar ocurre a frecuencias menores que la polarización electrónica e iónica, en la región de microondas y radio. La polarización interfacial requiere del movimiento y acumulación de carga a través del cuerpo de un material, razón por la cual el proceso ocurre a frecuencias mucho menores. Considerando la dependencia de la frecuencia de los mecanismos de polarización, el calentamiento con microondas ocurre principalmente por polarización dipolar y en menor proporción por polarización interfacial.

En el calentamiento convencional, la energía térmica es transferida al material desde el exterior hacia el interior por la conducción, convección y radiación producida por una fuente externa. Por otra parte, en el calentamiento con

microondas, debido al poder de penetración de las microondas, el calor es generado dentro del mismo material, sin que éste deba estar en contacto con la fuente de calor.

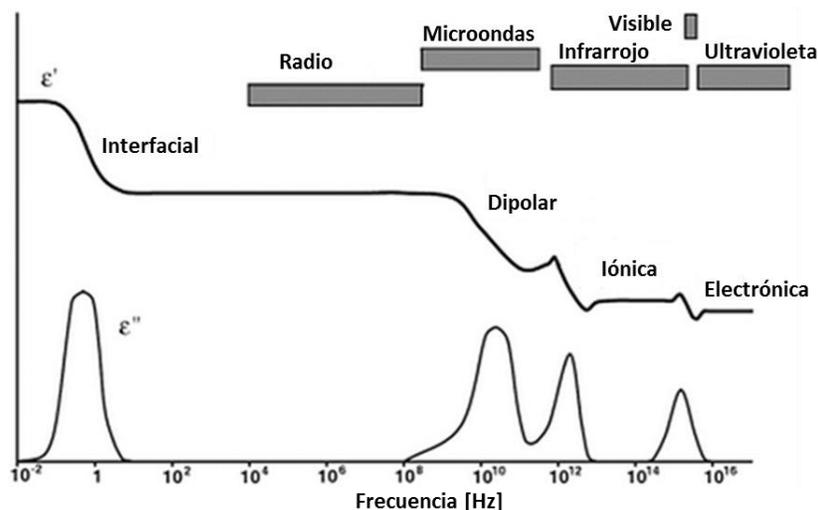


Figura 11. Dependencia de los mecanismos de polarización de la frecuencia de la radiación electromagnética.

Dependiendo de condiciones de síntesis, como la naturaleza del disolvente o de los reactivos, la capacidad de las microondas de penetrar y calentar el material desde su interior trae importantes ventajas como:

- Incremento en la rapidez de síntesis: Como el incremento en la temperatura puede aumentar el valor de la constante de rapidez de la reacción de síntesis de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ecuación XIX, Anexo I-IV), y la temperatura de síntesis es alcanzada en poco tiempo y ésta es constante en todo el medio de reacción, el tiempo necesario para realizar por completo la reacción disminuye considerablemente.
- Incremento del rendimiento: El calentamiento homogéneo del medio y el tiempo corto de reacción, minimizan la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias al mantener constantes las condiciones de síntesis.
- Mayor pureza de productos: La rapidez y selectividad con las que ocurre una reacción calentada con microondas incrementan su rendimiento, a su vez, al disminuir los productos secundarios es posible reducir el número de pasos necesarios para purificar el producto.

- Mayor reproducibilidad: El control que se tiene de las condiciones de reacción permite reproducir experimentos sin que las condiciones de reacción entre uno experimento y otro sean muy distintas, obteniendo así resultados comparables.
- Amplio intervalo de condiciones de reacción: El calentamiento con microondas en combinación con el control de la presión de reacción, permiten trabajar en condiciones difíciles de conseguir en calentamiento convencional.

La respuesta del agua al calentamiento con microondas ha despertado gran interés como disolvente en síntesis asistida por microondas. A 25 °C, las propiedades dieléctricas del agua destilada son¹⁶: $\epsilon' = 78.8$, $\epsilon'' = 12.0$. La tangente de pérdida sería 0.1538. Esto quiere decir que del 100% de radiación de microondas que penetra en moléculas de agua, sólo el 15.38 % es absorbida, mientras que el 84.61% restante se pierde como calor, por esta razón el agua es un medio capaz de lograr un calentamiento efectivo con microondas. Cuando se usa agua como medio de reacción, el control de la presión de la reacción durante el calentamiento con microondas, permite trabajar agua líquida en condiciones de sobrecalentamiento ($T > 100$ °C). En estas condiciones, Tabla 5, las propiedades químicas y físicas del agua se modifican considerablemente, brindando una amplia y diversa gama de medios de reacción. El uso de microondas es una forma efectiva de proveer calor homogéneo y constante a una reacción química, y trae consigo numerosos beneficios al proceso de síntesis. Por estas razones, el calentamiento con microondas es un gran recurso experimental para el desarrollo de rutas sintéticas sencillas y eficientes. Se ha investigado la síntesis de electrocatalizadores metálicos mediante calentamiento con microondas, obteniendo resultados similares a electrocatalizadores sintetizados por calentamiento convencional¹⁹⁻²¹.

Tabla 5. Propiedades del agua a diferentes condiciones de temperatura y presión¹⁸.

Fluido	Temperatura [°C]	Presión [bar]	Densidad [g cm ⁻³]	Constante dieléctrica ϵ' [F/m]	pK _w
Agua ordinaria (T < 150 °C) (p < 0.4 MPa)	25	1	1	78.5	14

Agua sub crítica (T=150-350 °C) (p=0.4-20 MPa)	250	50	0.8	27.1	11.2
Agua súper crítica (T>374 °C) (p>22.1 MPa)	400	250	0.17	5.9	19.4

6. Procedimiento Experimental

6.1 Síntesis asistida por microondas

Los materiales basados en rutenio fueron sintetizados calentando con microondas una mezcla del precursor dodecacarbonil trirrutenio, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99% Aldrich) y agua desionizada ($18.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$), siendo la temperatura el factor a variar en cada síntesis. Las síntesis se llevaron a cabo en un reactor de microondas Anton Paar Synthos 3000. Las condiciones de síntesis se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Condiciones experimentales de las síntesis asistidas por microondas de electrocatalizadores basados en rutenio.

Material	Masa [mg]	Agua ($18.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$) [mL]	Temperatura [°C]	Tiempo de síntesis [min]	Potencia [W]	Presión máxima [bar]
Ru-140 °C	80	10	140	30	600	60
Ru-180 °C	80	10	180	30	600	60
Ru-220 °C	80	10	220	30	600	60

En las tres síntesis se obtuvieron polvos negros suspendidos en el medio de reacción. Los productos recuperados fueron centrifugados. El exceso de agua fue retirado, los precipitados fueron secados al vacío. Por último, los productos fueron lavados con acetona, para retirar los restos de precursor sin reaccionar.

6.2 Caracterización estructural y morfológica

La caracterización estructural se realizó con espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier, y con Rayos-X de polvos.

Mediante la técnica de reflectancia total atenuada de espectroscopia de infrarrojo (ATR-FTIR, por sus siglas en inglés), se determinó la presencia de grupos funcionales, tanto en el precursor como en los materiales sintetizados. Para realizar mediciones en la técnica ATR no es necesario preparar una pastilla o película con el analito, sólo se debe cubrir la lente del equipo una pequeña cantidad del analito, compactada a baja presión. Los experimentos de espectroscopia de infrarrojo se llevaron a cabo en un espectrómetro. Thermo Scientific FT-IR.

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue obtenida mediante difracción de rayos X de polvos, así como sus parámetros de red, su grupo espacial

y el tamaño de cristalito. Se usó un equipo Rigaku D/max-2100 para obtener los difractogramas de los materiales de rutenio.

La caracterización morfológica y la determinación de composición química se realizaron con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, ambas técnicas fueron llevadas a cabo en un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU1510, con sonda de análisis químico por rayos X. Los polvos de rutenio fueron introducidos al microscopio en charolas de aluminio.

6.3 Caracterización electroquímica

6.3.1. Preparación del electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo consistió en un electrodo de pasta de carbono preparado con los materiales de rutenio sintetizados. La pasta de carbono, también conocida como tinta electrocatalítica se preparó mezclando 0.6 mg de rutenio sintetizado con 1.4 mg de soporte de carbono. A esta mezcla se le agregó 15 μL de una disolución de Nafion al 5% en alcohol isopropílico (ElectroChem). La mezcla se agitó por sonicación, hasta que la suspensión fue homogénea. Se depositó 5 μL de la tinta electrocatalítica sobre el electrodo de disco de carbón vítreo (con área geométrica de 0.196 cm^2), Figura 12, y se dejó secar a temperatura ambiente durante minutos. Además de los materiales de rutenio sintetizados, se prepararon electrodos de platino y platino-rutenio comerciales depositados en carbón negro (Pt 30%/Vulcan XC-72 y Pt-Ru 30%/Vulcan XC-72) como referencia.

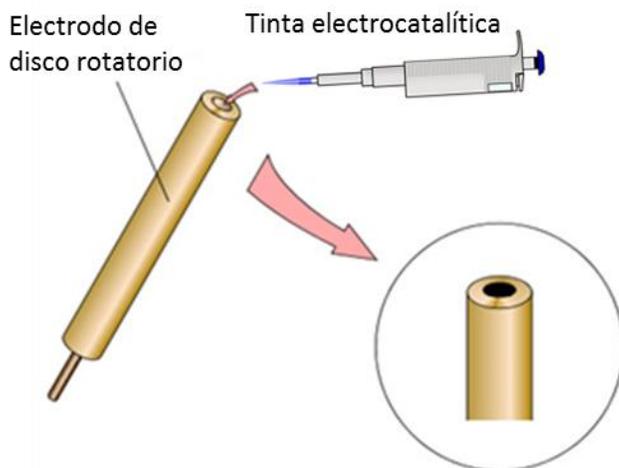


Figura 12. Depósito de tinta electrocatalítica en electrodo de disco de carbón vítreo.

6.3.2 Montaje de la celda electroquímica

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo dentro de una jaula de Faraday, en una celda de tres electrodos, Figura 13, compuesta por:

- Electrodo de trabajo: Tinta catalítica depositada sobre el electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (Princeton Applied Research Model 616A)
- Electrodo de referencia: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M||, $E^\circ=0.68$ V/ENH;
- Electrodo auxiliar: Barra de grafito.

El electrolito soporte fue una disolución 0.5 M de H_2SO_4 (J.T. Baker) en agua desionizada ($18.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Los resultados son reportados respecto al electrodo normal de hidrógeno.

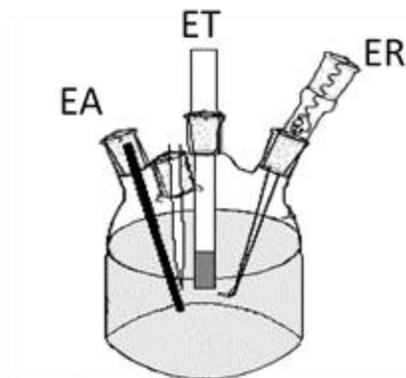


Figura 13. Representación de la celda electroquímica de tres electrodos empleada en el estudio de las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno.

6.3.3. Voltamperometría cíclica

El inicio de cada sesión experimental consistió en eliminar el oxígeno disuelto en el electrolito burbujeando nitrógeno (Praxair 5.0) por 15 min, seguido de la activación y limpieza de la superficie del electrodo de trabajo mediante voltamperometría cíclica. Con un potenciostato Pine, modelo AFCBP1, se aplicaron 35 ciclos de barrido de potencial, al final de los cuales los voltamperogramas de los materiales permanecían sin modificaciones. Se usó el software Aftemath para monitorear los experimentos. La rapidez de barrido y el intervalo de potencial, en que se realizaron los barridos de activación y estudio, de cada electrocatalizador son reportados en la Tabla 7. El cálculo de la densidad de corriente de las pruebas electroquímicas se realizó considerando el área geométrica del electrodo ($A= 0.196 \text{ cm}^2$).

Una vez activado el electrodo, se obtuvo un voltamperograma cíclico correspondiente al perfil electroquímico de cada material estudiado. Para estudiar la reacción de oxidación de metanol se inyectó metanol (J. T. Baker, 99.9 %) al electrolito, suficiente para alcanzar concentraciones 1 y 2 M.

Tabla 7. Programa de perturbación para activación y estudio de la superficie electrocatalítica de los materiales estudiados.

Catalizador	E_i [V/ENH]	E_{λ_1} [V/ENH]	E_{λ_2} [V/ENH]	E_f [V/ENH]	v [mV/s]
Pt 30%/Vulcan XC-72	0.68	0.00	1.58	0.68	50
Pt-Ru 30%/Vulcan XC-72	0.68	0.00	0.98	0.68	20
Ru-140 °C	0.68	0.00	0.98	0.68	20
Ru-180 °C	0.68	0.00	0.98	0.68	20
Ru-220 °C	0.68	0.00	0.98	0.68	20

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

6.3.4. Voltamperometría de barrido lineal

Mediante voltamperometría de barrido lineal con electrodo de disco rotatorio se estudiaron las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno. Para ambos estudios se burbujeó el gas correspondiente (H₂ Praxair 5.0; O₂ Praxair 5.0) en el electrolito y se midió el potencial a circuito abierto del sistema, potencial a partir del cual se iniciaron las mediciones.

La reacción de oxidación de hidrógeno se estudió haciendo barridos lineales de potencial a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹, desde el potencial a circuito abierto, 0.0 V/ENH, hasta 0.38 V/ENH, usando un potenciostato Dropsens, modelo μ Stat 400, y el software Dropview. Se realizaron experimentos de barrido lineal a las velocidades de rotación 100, 200, 400, 600 rpm.

La reacción de reducción de oxígeno se estudió con el potenciostato Pine, modelo AFCBP1, aplicando un barrido lineal de potencial a 5 mV s⁻¹, desde el potencial a circuito abierto, 0.849 V/ENH, hasta 0.0V/ENH, a las mismas velocidades de rotación que en el estudio de oxidación de hidrógeno. Los experimentos de reducción de oxígeno se realizaron en ausencia y presencia de metanol (1 y 2 M).

6.4 Evaluación en celda de combustible comercial

6.4.1. Activación de la membrana

Se prepararon ensambles membrana electrodo de acuerdo al método conocido como Hot-Pressing (Prensado en caliente). El primer paso fue cortar fragmentos de membrana de Nafion (N-115 Fuel Cell Store) de dimensiones de 5x5 cm. Las membranas recibieron tratamiento con peróxido de hidrógeno al 3% en ebullición durante 30 min, con el fin de eliminar impurezas orgánicas. El siguiente paso fue enjuagar las membranas con agua desionizada en ebullición ($18.1 \Omega \text{ cm}^{-1}$). En seguida las membranas fueron tratadas con una disolución en ebullición de 0.5 M de H_2SO_4 durante 30 min. Se enjuagó repetidamente las membranas con agua desionizada caliente, hasta que el pH de los lavados fuera neutro. Las membranas activadas fueron almacenadas en agua desionizada.

6.4.2. Preparación de ensamble membrana-electrodo

Sobre la membrana activada se depositó una capa de 5 cm^2 de tinta electrocatalítica, con carga de catalizador de 1 mg/cm^2 , por el método de Spray, cuya ventaja es su rapidez y homogeneidad de depósito. La tinta electrocatalítica se preparó de la misma forma que el electrodo de trabajo de las pruebas de media celda (sección 5.3.1), sin embargo, se añadió a la tinta cuanto alcohol isopropílico (J.T.Baker, 99.0%) fuera necesario, con el fin de volverla menos viscosa y poder recuperarla toda del recipiente. Con un aerógrafo (Paasche) se depositó la tinta sobre la membrana, usando nitrógeno a presión. El depósito se realizó bajo una atmósfera de aire caliente, de esta manera el alcohol isopropílico es evaporado con rapidez sin deformar la superficie de la membrana.

En la Tabla 8 se presentan las características de los ensambles membrana-electrodo preparados con los materiales de rutenio sintetizados a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ y $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Se escogieron estos materiales para comparar los extremos de temperatura de síntesis únicamente, debido a que los resultados de la caracterización electroquímica demostraron que los materiales sintetizados son idénticos en sus parámetros cinéticos. El cálculo de la densidad de corriente de las pruebas en celda se realizó considerando el área geométrica del electrodo ($A= 5.0 \text{ cm}^2$).

Tabla 8. Preparación de ensambles membrana-electrodo.

Ensamble	Ru-140 °C Pt 30%	Pt 30% Ru-140 °C	Ru-220 °C Pt 30 %	Pt 30 % Ru-220 °C	Pt 30 % Pt 30 %
Anodo	Ru-140 °C	Pt 30%	Ru-220 °C	Pt 30%	Pt 30%
Carga	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²
Cátodo	Pt 30%	Ru-140 °C	Pt 30%	Ru-220 °C	Pt 30%
Carga	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²	1 mg/cm ²
Area	5 cm ²	5 cm ²	5 cm ²	5 cm ²	5 cm ²

6.4.3. Prensado de difusores

Sobre los electrocatalizadores de los ensambles membrana-electrodo se prensaron difusores de tela de carbono de 2.24x 2.24 cm² (Fuel Cell Store). El prensado se realizó en placas de acero inoxidable a una temperatura de 60 °C y una presión de 100 kg/ cm², durante 5 min, en una prensa Carver, modelo 4386.

6.4.4. Evaluación en celda de combustible comercial

Los ensambles membrana-electrodo preparados fueron evaluados, a 25 y 80 °C, en un sistema de evaluación de celdas de combustible, Scribner 850e Fuel Cell Test System. Los materiales de rutenio sintetizados fueron evaluados desempeñándose como ánodo y como cátodo, siendo platino su contraparte. Se evaluó también un ensamble membrana-electrodo cuyo ánodo y cuyo cátodo eran de platino, para comparar con los ensambles con algún electrodo de rutenio. En la Tabla 9 se presentan los parámetros experimentales de la evaluación de ensambles membrana electrodo.

Tabla 9. Condiciones experimentales de la evaluación de ensambles en monocelda de combustible.

Temperatura de celda [°C]	25	80
Presión de sellado de celda [psi]	80	80
Flujo de H ₂ [L/min]	0.5	0.5
Temperatura de H ₂ [°C]	25	82
Presión de H ₂ en la celda [psi]	40	40
Flujo de O ₂ [L/min]	0.5	0.5
Temperatura de O ₂ [°C]	25	82
Presión de O ₂ en la celda [psi]	100	100

7. Resultados

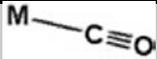
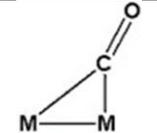
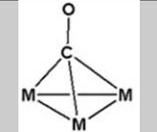
7.1 Caracterización estructural y morfológica

7.1.1. Espectroscopía de infrarrojo

Mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) de reflectancia total atenuada (ATR) se monitoreó la presencia de grupos funcionales, en especial carbonilos metálicos, en los materiales de rutenio obtenidos después del tratamiento térmico con microondas del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Existen diferentes tipos de carbonilos metálicos (M-CO), cuya estructura depende del número de átomos metálicos a los que está unido el grupo carbonilo²². Los carbonilos terminales están unidos a un solo átomo metálico; mientras que los carbonilos puente pueden estar unidos a dos átomos metálicos (bicoordinados) o a tres átomos metálicos (tricoordinados). Cada tipo de carbonilo puede distinguirse con facilidad en un espectro de infrarrojo, debido a que el estiramiento del enlace C-O de cada tipo de carbonilo tiene señales características en intervalos de número de onda bien definidos, Tabla 10. Es a partir de estas señales que se identificará el tipo de carbonilo presente en los materiales obtenidos.

Tabla 10. Estructura y señales características de los diferentes tipos de carbonilos metálicos²².

Tipo de carbonilo	Estructura	Señal característica [cm^{-1}]
Terminal		2130-1900
Puente bicoordinado (μ_2)		1900-1780
Puente tricoordinado (μ_3)		1750-1620

En la Figura 14 se presentan los espectros de infrarrojo de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220°C y del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. En el espectro del precursor, alrededor de 2000 cm^{-1} se observa una señal intensa que, de acuerdo a la Tabla 10 corresponde a un carbonilo terminal. Además de la señal a 2000 cm^{-1} ,

los picos observados no se considerados señales correspondientes a algún grupo funcional.

Por otra parte, en ninguno de los espectros de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220°C se detecta alguna señal perteneciente a grupos carbonilo, ni a enlaces C-C, ni C-H. Esto revela que durante la síntesis asistida con microondas los carbonilos del precursor se separaron por completo de los átomos de rutenio, y que no se formaron nuevos enlaces de átomos de rutenio con hidrógeno, carbono u oxígeno, presentes en el medio de reacción.

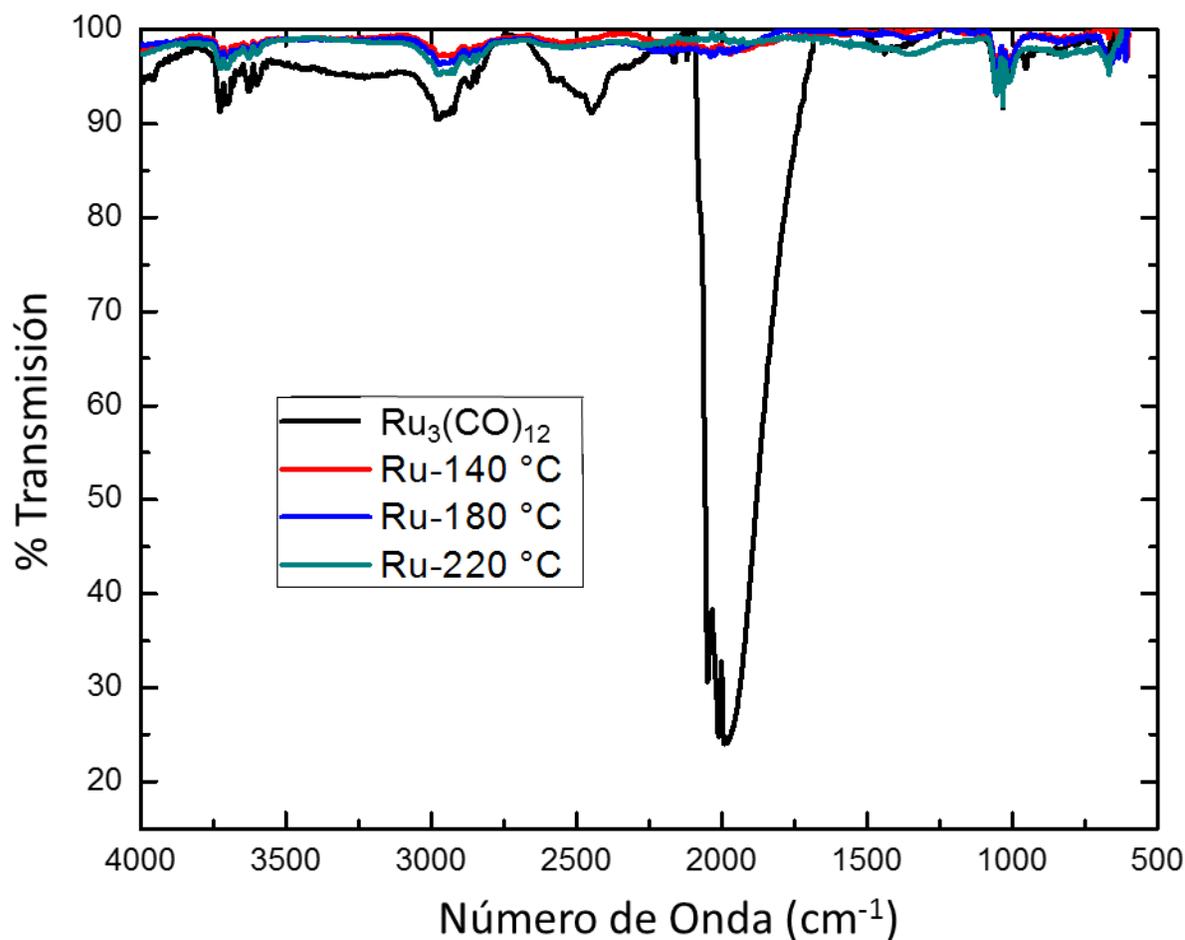


Figura 14. Espectro de infrarrojo del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, y de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C.

7.1.2. Rayos X de polvos

En la Figura 15 se muestran los difractogramas de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C, obtenidos con difracción de rayos X de polvos.

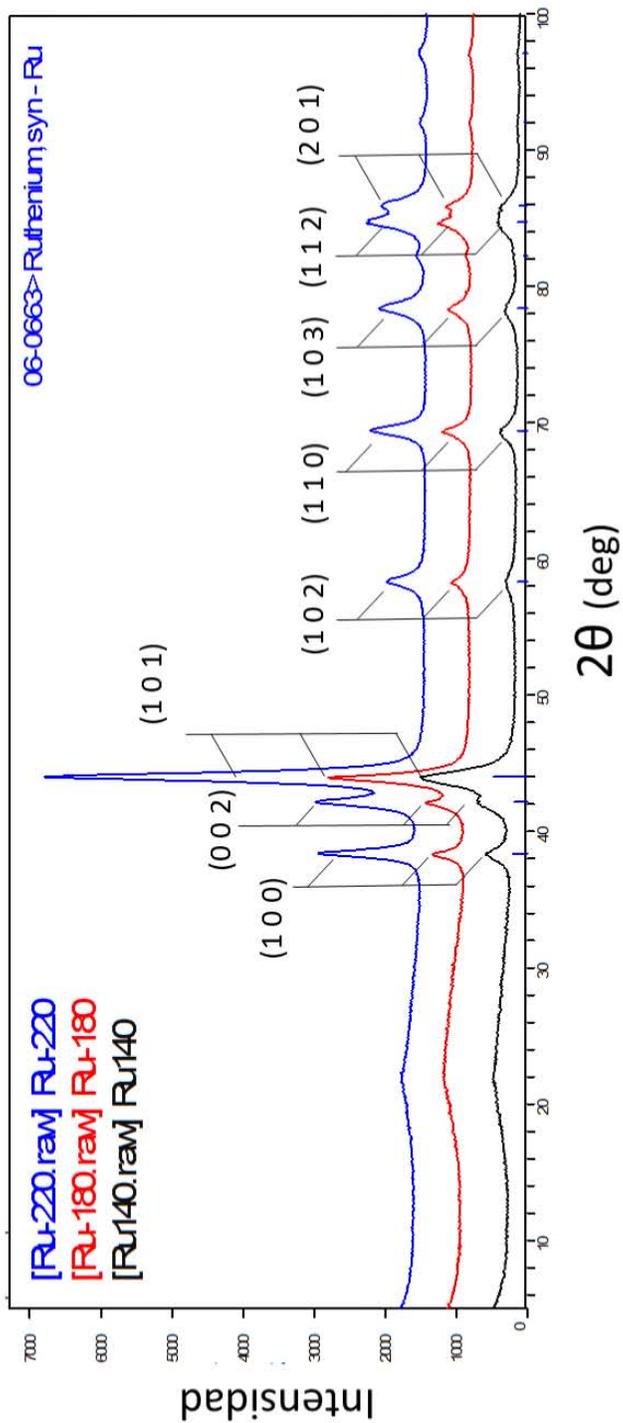


Figura 15. Difractogramas de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C

En el difractograma de los materiales de rutenio sintetizados, se puede observar que los tres materiales (Ru-140 °C, Ru-180 °C, y Ru-220 °C) presentan las mismas señales, indicando que comparten la misma estructura. Las señales observadas y la información cristalográfica obtenida de ellas, coinciden con las pertenecientes a rutenio metálico sintético²³ (en la Naturaleza, el rutenio no se encuentra en forma metálica, el rutenio metálico es sintetizado), cuyo sistema cristalino es hexagonal, contiene 2 átomos de rutenio por celda unitaria y su grupo espacial es P 63/mmc. En la Tabla 11 se presentan los parámetros de celda y otra información cristalográfica de los materiales de rutenio sintetizados con microondas y de rutenio metálico sintético reportado²⁴. Se puede observar que, de acuerdo con la referencia de rutenio metálico, los materiales sintetizados están compuestos únicamente por rutenio, y no se detectan otras fases cristalinas que no sean la de rutenio hexagonal (P 63/mmc). Esto concuerda con los resultados de espectroscopía de infrarrojo, donde no se detectó la presencia de grupos funcionales unidos a rutenio. La similitud entre la información cristalográfica de los materiales de rutenio sintetizados con microondas sugiere que el resultado de la síntesis es el mismo en el intervalo de temperaturas en que se trabajó. La única diferencia sustancial entre los materiales sintetizados es el tamaño de grano, siendo el material sintetizado a 140 °C el que presenta un menor tamaño de grano.

Tabla 11. Parámetros estructurales de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180, 220 °C, obtenidos con difracción de rayos X de polvos.

Parámetro		Material			
		Ru-140 °C	Ru-180 °C	Ru-220 °C	Ru ²⁴
Parámetros de celda	a [Å]	2.343	2.343	2.343	2.696
	b [Å]	2.343	2.343	2.343	2.696
	c [Å]	4.284	4.284	4.284	4.269
	α	90 °	90 °	90 °	90 °
	β	90 °	90 °	90 °	90 °
	γ	120 °	120 °	120 °	120 °
Volumen [Å ³]		20.367	20.367	20.367	26.87
Tamaño de grano [nm]		11.1	15.0	14.0	---
Sistema cristalino		Hexagonal	hexagonal	hexagonal	Hexagonal
Z: átomos por celda		2	2	2	2
Grupo espacial		P 63/m m c			

7.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 16 muestra la morfología del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y de los materiales sintetizados a 140, 180 y 220 °C obtenidas por microscopía electrónica de barrido. Macroscópicamente, se observa que la morfología del precursor es cristalina. Después de la síntesis, los materiales obtenidos son polvos, se pierde la morfología cristalina y compacta del precursor, en cambio, su morfología se vuelve porosa. Se observan partículas de diferentes tamaños. El tamaño y la morfología de los materiales tienen un papel muy importante en electrocatálisis. Mientras menor sea el tamaño de partícula de un material, mejor podrá distribuirse a lo largo de una superficie; y mientras más homogéneo sea el tamaño de partícula más homogéneas serán las superficies electródicas preparadas con este material; sin embargo, los resultados muestran que la técnica no ofrece control sobre el tamaño de partícula. De la misma forma, mientras más poroso sea un material, mayor será su área efectiva, la cual puede determinarse mediante experimentos de isoterma de adsorción. Es conveniente que los materiales obtenidos sean polvos porosos.

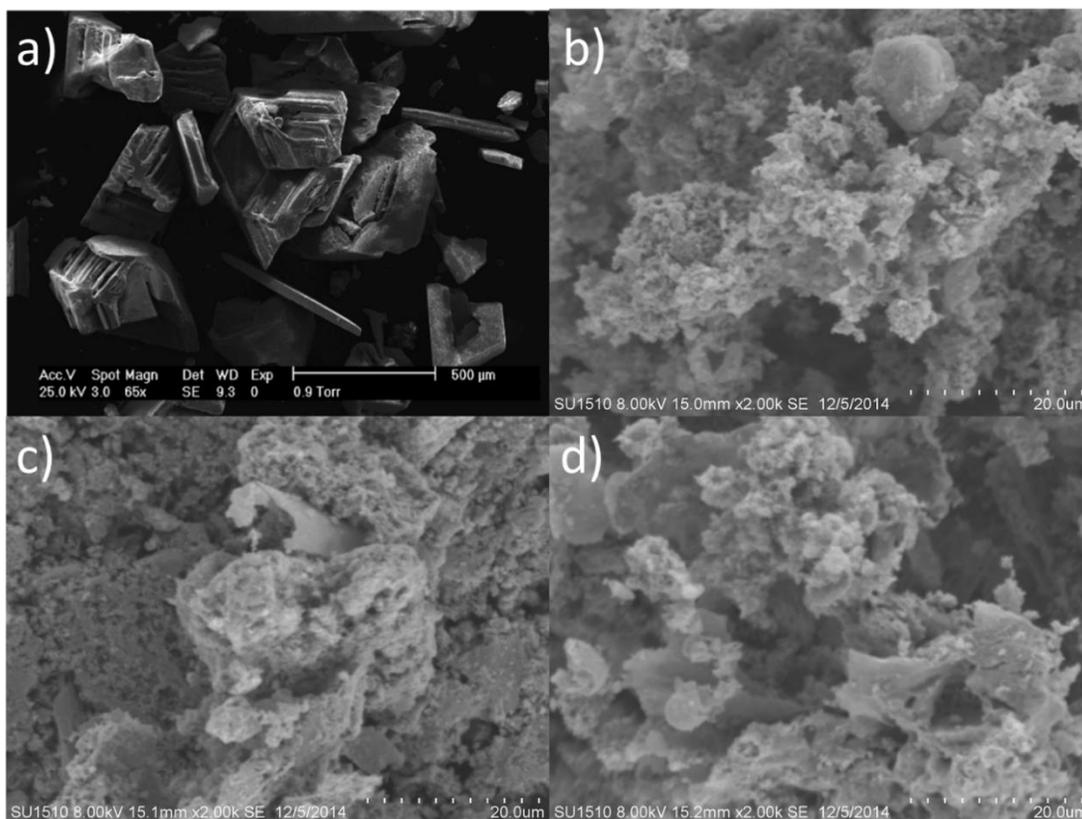


Figura 16. Microscopías electrónicas de barrido de: a) precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; b) Ru-140 °C; c) Ru-180 °C; d) Ru-220 °C.

7.2. Caracterización electroquímica

7.2.1. Voltamperometría cíclica

El voltamperograma cíclico de Pt-30%/Vulcan en H₂SO₄ (0.5 M) se muestra en la Figura 17. En el voltamperograma se observan cuatro procesos importantes:

- (1) Oxidación y reducción de hidrógeno: En la sección 5.8.1. se planteó que para llegar a la oxidación o reducción de hidrógeno, antes ocurren sobre la superficie del electrodo procesos como la adsorción de H₂ en el electrodo y la formación o disociación del enlace H-H, por mecanismos que dependen de la naturaleza del electrodo (Tafel-Volmer y Tafel-Heyrovsky). En el intervalo de potencial 0.0 < E < 0.3 V/ENH, se observan las señales I y II, sobre las que existe controversia. El par de señales anódicas (I y II) corresponden a la adsorción de H₂ y sus procesos de oxidación. El par de señales catódicas (I' y II') corresponden a la adsorción de H⁺ y la formación del enlace H-H. La desorción de H₂ (g) ocurre a potenciales menores a 0.0 V/ENH en la región de evolución de hidrógeno. Clavilier y colaboradores proponen que las señales I y I' corresponden a la adsorción de hidrógeno en el plano cristalográfico (1 1 0), mientras que para las señales II y II' la adsorción es en el plano (1 0 0) ²⁵. Por otra parte, Bewick y colaboradores proponen que el hidrógeno puede unirse al electrodo de dos formas diferentes, cuya diferencia es la fuerza de la interacción; fuerte para I y I', y débil para II y II' ²⁵.
- (2) Formación y reducción de óxidos en la superficie del electrodo: En la sección 5.7.1. se presentó que al interaccionar el agua con la superficie de platino se forman óxidos, Pt / PtO E°=0.88 V/ENH; Pt / Pt(OH)₂ E°=0.98 V/ENH; Pt(OH)₂ / PtO₂ E°=1.11 V/ENH. En un barrido anódico de potencial en el intervalo 0.5 < E < 1.2 V/ENH, se puede detectar la formación de los óxidos, mientras que en un barrido catódico se detecta la reducción de estos.
- (3) Evolución de oxígeno: A partir de potenciales mayores a 1.23 V/ENH, ocurre en el electrodo la formación y desprendimiento de O₂ (g), de acuerdo a la reacción 5.6.2: 2H₂O → O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ E°=1.23 V/ENH.

El cálculo de la densidad de corriente de las pruebas electroquímicas se realizó considerando el área geométrica del electrodo ($A= 0.196 \text{ cm}^2$).

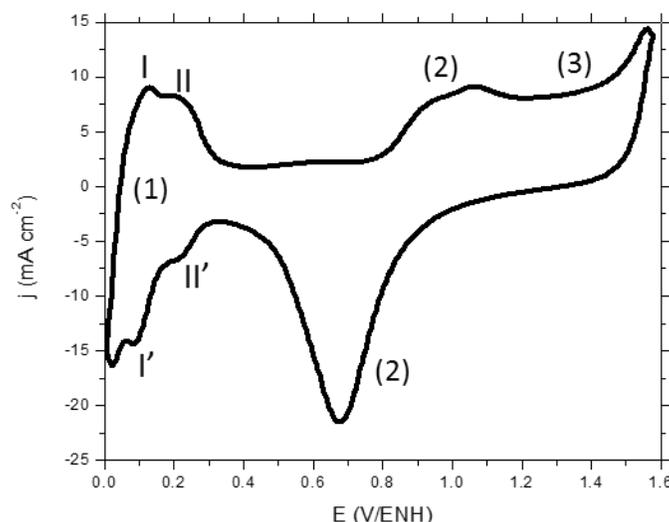


Figura 17. Voltamperograma cíclico de Pt 30%/Vulcan en H_2SO_4 [0.5 M] como electrolito a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Los voltamperogramas cíclicos de Pt-Ru 30%/Vulcan y de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C, dispersos en Vulcan, se muestran en la Figura 18. Las señales que se observan en los voltamperogramas de la mezcla platino-rutenio, y de los materiales sintetizados corresponden a los siguientes procesos:

(1) Oxidación/reducción de hidrógeno: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $E^\circ = 0.00 \text{ V/ENH}$

(2) Formación de óxidos sobre la superficie del electrodo²⁶:



(3) Evolución de oxígeno: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ $E^\circ = 1.23 \text{ V/ENH}$

En el voltamperograma de Pt-Ru 30%/Vulcan, Figura 18a, en el intervalo de potencial $0.0 < E < 0.2 \text{ V/ENH}$ se encuentra la región en la que ocurre la oxidación de hidrógeno a corrientes anódicas, mientras y la evolución de hidrógeno a corrientes catódicas. La región de formación y reducción de óxidos se observa en el intervalo $0.4 < E < 0.8 \text{ V/ENH}$ (reacciones 5.8.12 y 5.8.15).

Los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C presentan un perfil similar entre sí en sus respectivos voltamperogramas cíclicos, Figura 18b, 18c, 18d, y a su vez estos perfiles son similares al reportado para electrodos de rutenio metálico²⁷.

Este comportamiento no es extraño, ya que mediante rayos X se determinó que los tres materiales de rutenio tienen la misma estructura cristalina correspondiente a rutenio metálico sintético. Para los tres materiales de rutenio en el intervalo $0.0 < E < 0.2$ V/ENH ocurre en corrientes anódicas la oxidación de hidrógeno y en corrientes catódicas la evolución de hidrógeno (1). A potenciales entre $0.2 < E < 0.6$ V/ENH se encuentra la formación y reducción de óxidos (2). Una propuesta es que a potenciales menores a 0.7 V/ENH predomina la especie $Ru-OH$, formada en la reacción $Ru + H_2O \rightarrow Ru-OH + H^+ + e^-$ (reacción 5.8.15) ²⁸.

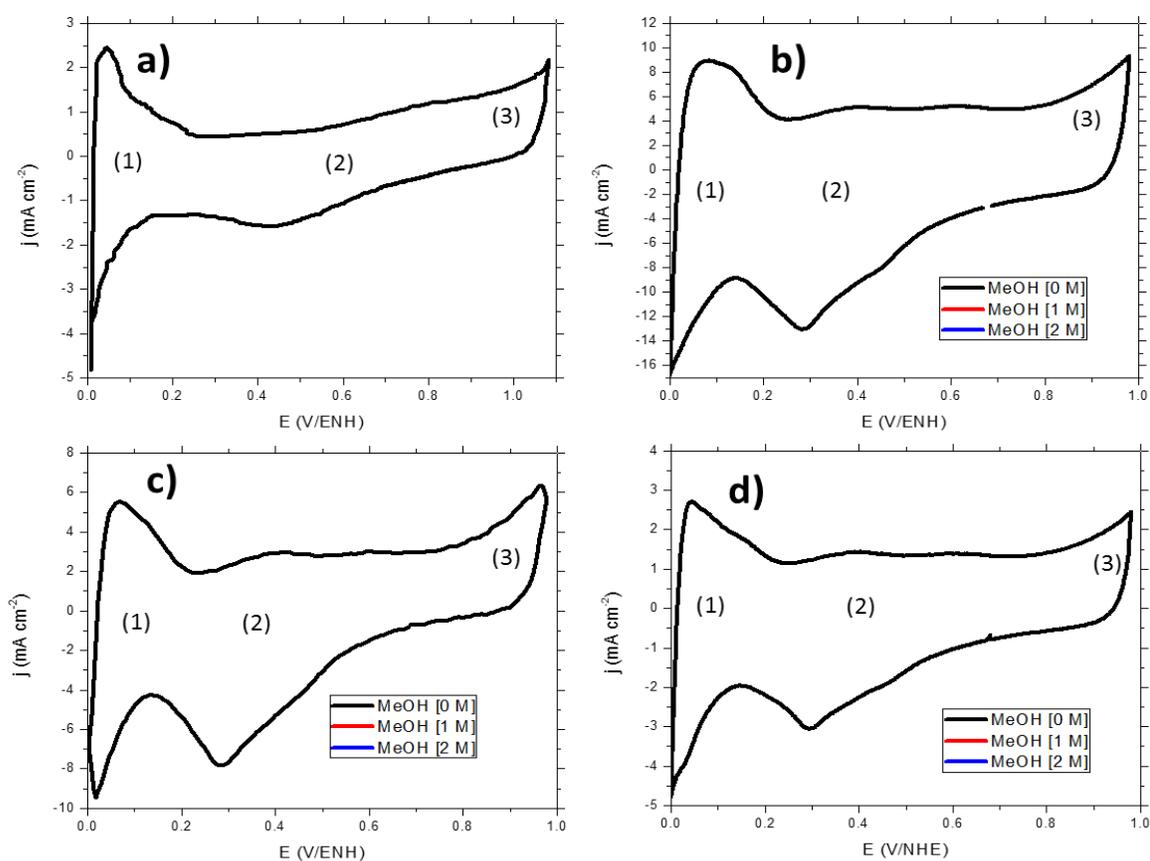


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de a) Pt-Ru 30% /Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan; d) Ru-220 °C/Vulcan.

La Figura 19 presenta el voltamperograma cíclico de Pt-30%/Vulcan en H_2SO_4 (0.5 M), en ausencia y presencia de metanol (1 M y 2 M). En presencia de metanol el voltamperograma de Pt 30%/Vulcan es modificado considerablemente. En el intervalo $0.5 < E < 1.2$ V/ENH aparecen dos señales intensas, la primera es debida a la oxidación de metanol sobre la superficie de platino, reacción que fue descrita en

la sección 5.8.1.2. Se ha reportado que no todo el metanol es electrooxidado hasta CO_2 , detectándose adsorbidos sobre la superficie del electrodo CO y residuos orgánicos hidrogenados (CH_xO) cuya especiación depende de la estructura superficial electródica²⁹. Este proceso modifica la naturaleza del electrodo. La segunda señal corresponde a la oxidación de los residuos orgánicos adsorbidos que ocurre sobre la superficie del electrodo de platino modificado con los residuos orgánicos. En esta gráfica se puede observar que el *crossover* de metanol, del ánodo hacia el cátodo en una celda de combustible, afectará el desempeño del cátodo de platino, debido a su capacidad de interactuar tanto con metanol como con oxígeno.

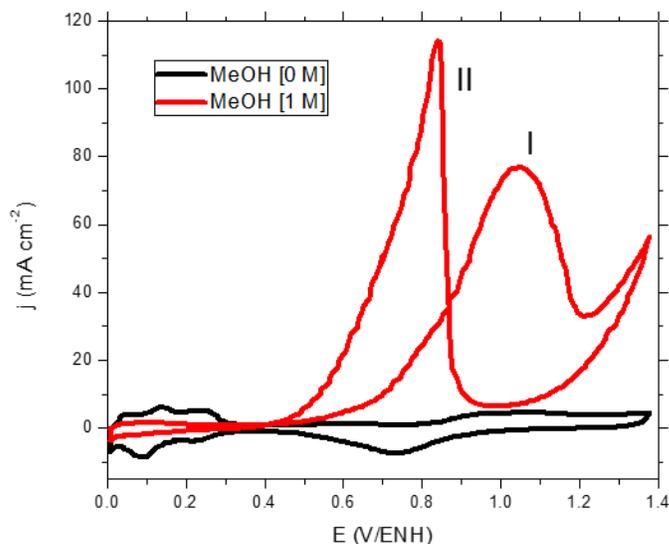


Figura 19. Voltamperograma cíclico, en ausencia y presencia de metanol, de Pt 30%/Vulcan.

En la Figura 20 se muestran los voltamperogramas cíclicos en ausencia y presencia de metanol (1 y 2 M) de la mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan, como también de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C, dispersos en Vulcan. En el voltamperograma de platino-rutenio, Figura 20a, como en el caso de platino, se observan dos señales, en el intervalo $0.5 < E < 1.1$ V/ENH, la primera debida a la electrooxidación de metanol, mientras que la segunda es debida a la electrooxidación de residuos generados en la oxidación de metanol. Esta segunda señal es menos intensa que en el electrodo de platino debido a que la oxidación de metanol ocurre mediante un mecanismo bifuncional que lleva a cabo la oxidación

de metanol a CO₂ con más eficiencia, descrito en la sección 5.8.1.3., en las reacciones 5.8.14 a 5.8.17.

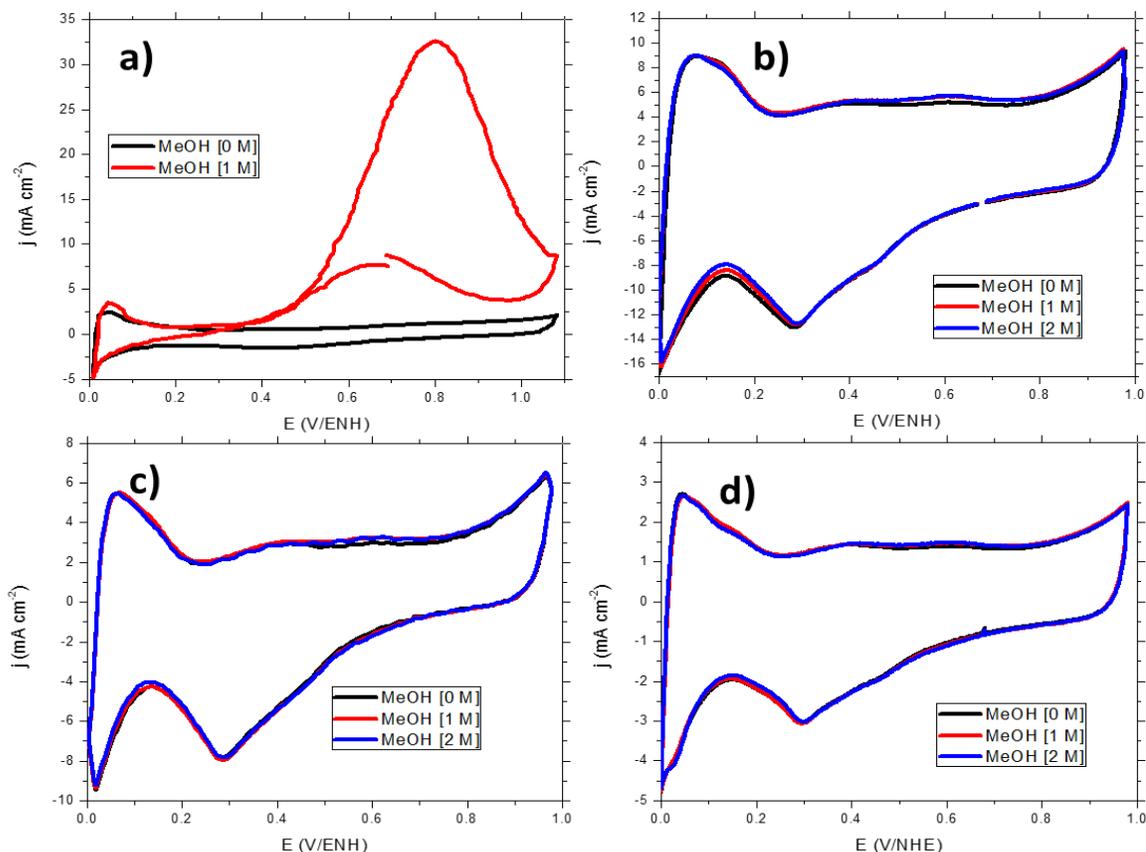


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos, en ausencia y presencia de metanol, de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan.

En presencia de metanol, Figura 20b, aún a una concentración de metanol 2 M, los voltamperogramas de los materiales de rutenio sintetizados con microondas no presentan modificación significativa alguna, comportamiento distinto a platino y la mezcla platino-rutenio y prueba de que no son capaces de oxidar metanol en su superficie. Los materiales de rutenio sintetizados no podrían ser usados como ánodo en una celda de combustible de metanol. Sin embargo, al no oxidar metanol, los materiales podrían funcionar como cátodo, sin que el *crossover* de metanol afecte su desempeño.

7.2.2. Reacción de reducción de oxígeno (RRO)

7.2.2.1. Voltamperometría de barrido lineal

El estudio de la reducción de oxígeno sobre la superficie de electrodos de platino y rutenio se realizó mediante voltamperometría de barrido lineal, burbujeando oxígeno

en el electrolito. Los voltamperogramas de barrido lineal de Pt 30%/Vulcan, en ausencia y presencia de metanol (1 M), se muestran en la Figura 21. En ausencia de metanol, el potencial a circuito abierto (potencial de equilibrio cuando el paso de corriente en el sistema es nulo) tiene un valor de 1.013 V/ENH. Las señales observadas en el voltamperograma de barrido lineal de Pt 30%/Vulcan indican que la reducción de oxígeno puede llevarse a cabo sobre el electrodo. Es posible identificar en estas señales las tres zonas en las que se acostumbra dividir este tipo de voltamperogramas, las cuales son:

- (1) Zona de control cinético (transferencia de carga): En esta zona inicia la transformación del analito a partir de las partículas de analito que se encuentren en la superficie del electrodo. Debido a la cercanía de la especie electroactiva al electrodo, en esta zona el proceso está controlado únicamente por la transferencia de carga entre las partículas de analito y el electrodo.
- (2) Zona de control mixto: Conforme se agota el analito en la superficie del electrodo, se forma un gradiente de concentración, y nuevas partículas de analito difundirán de las inmediaciones del electrodo hacia la superficie de este. El proceso está controlado tanto por la difusión del analito (transporte de masa) como por la transferencia de carga en el electrodo.
- (3) Zona de control difusional (transporte de masa): Una vez que el analito se agota en las inmediaciones del electrodo, éste será transportado hacia el electrodo desde el seno de la disolución. En este momento, la corriente eléctrica medida llegará a su valor máximo, que permanecerá constante debido a que está limitado por el transporte del analito hacia el electrodo. El analito puede ser transportado por migración, difusión y convección. El transporte por migración es minimizado al usar un electrolito soporte. Mientras que la difusión del analito tiene un valor prácticamente constante, el transporte por convección puede controlarse experimentalmente. La corriente límite dependerá, entonces, de la velocidad de agitación, o rotación en caso de electrodos de disco rotatorio.

Así como se observó en los experimentos de voltamperometría cíclica, Figura 19, el proceso estudiado sobre el electrodo de platino es afectado por la presencia de metanol (1 M). El potencial a circuito abierto disminuye a 0.53 V/ENH debido a la formación de un potencial mixto en la superficie del electrodo, razón por la cual resulta tan grave el cruce de metanol en una celda de combustible tipo PEM.

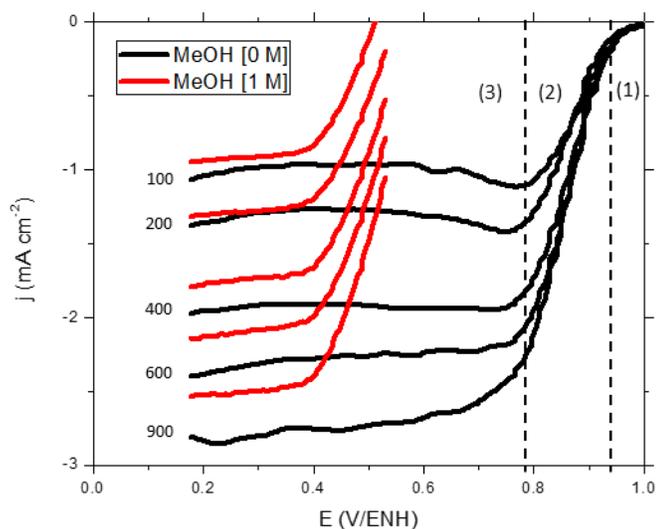


Figura 21. Voltamperogramas de barrido lineal para la RRO (en ausencia y presencia de metanol) de Pt 30%/Vulcan.

Los voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la reducción de oxígeno, en ausencia y presencia de metanol, sobre la superficie de los electrodos de platino-rutenio y de los materiales de rutenio sintetizados con microondas se muestran en la Figura 22. Para un proceso controlado por difusión, en su correspondiente voltamperograma, la forma de la zona de control difusional debe ser la de una meseta, constante hasta que ocurra un nuevo proceso. En el voltamperograma de la mezcla Pt-Ru 30%/Vulcan, Figura 22a, no se observa una meseta en la zona de control difusional sino una pendiente pronunciada. Esto puede deberse a que el proceso no está controlado enteramente por difusión^{30,31}. Como se planteó en la sección 5.8.2, el paso inicial de la RRO es la adsorción del oxígeno en la superficie del electrodo. Cuando hay procesos de adsorción, la difusión no es pura, ya que se requiere tiempo y energía para adsorber los reactivos y desorber los productos, esto se refleja en la pendiente de la meseta. Otra razón que puede afectar a la meseta difusional es que otros procesos electroquímicos ocurran en potenciales cercanos a los de la reacción estudiada. Como en este caso, en que la meseta difusional de

la RRO coincide con la reducción de óxidos de rutenio que ocurre en el intervalo de potencial $0.4 < E < 0.8$ V/ENH.

La presencia de metanol afecta también la RRO sobre la superficie del electrodo de Pt-Ru, similar a como ocurrió en el electrodo de platino, formando un potencial mixto en la superficie del electrodo. El potencial a circuito abierto disminuyó de 0.98 V/ENH (en ausencia de metanol) a 0.37 V/ENH, valor 2.65 veces menor.

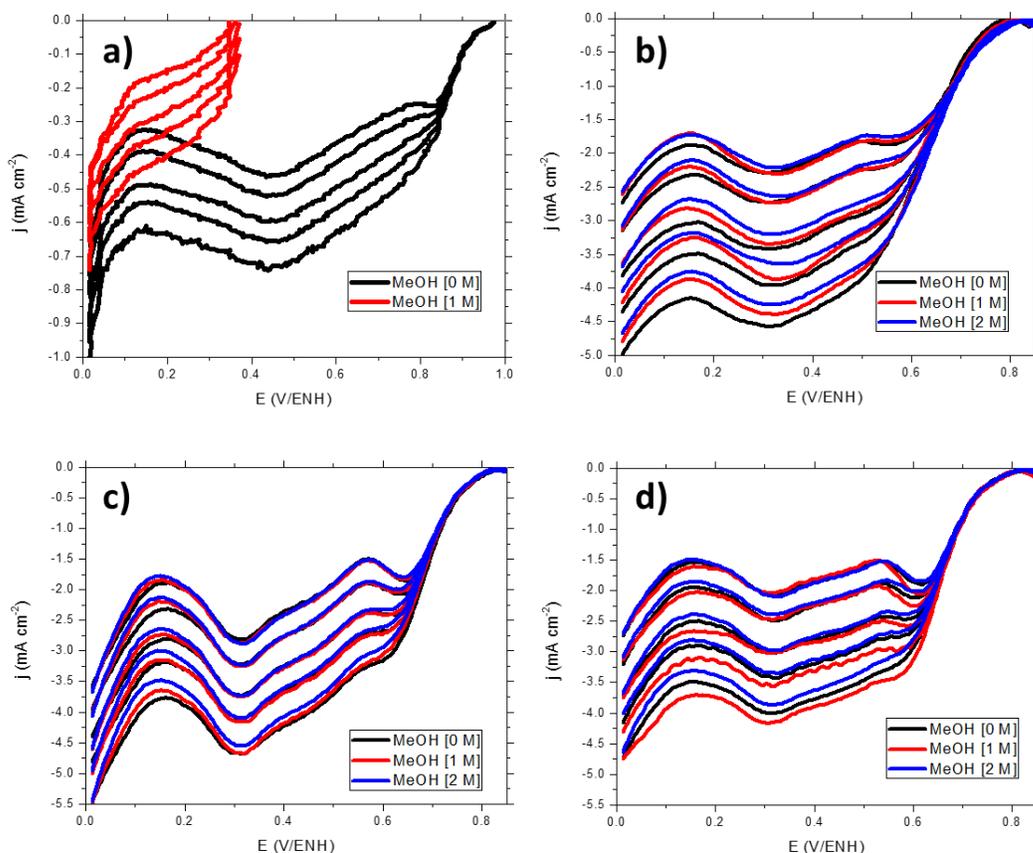


Figura 22. Voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la RRO, en ausencia y presencia de metanol, en: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan °C; y d) Ru-220 °C/Vulcan.

Por otra parte, en los voltamperogramas de barrido lineal para la RRO sobre electrodos de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C (Figura 22b, 22c y 22d), también se observa la inclinación de la meseta difusional, debido a la cercanía entre los intervalos de potencial a los que ocurre la RRO ($0.6 < E < 0.85$ V/ENH) y la reducción de óxidos ($0.2 < E < 0.6$ V/ENH). Al igual que los resultados observados en voltamperometría cíclica, Figura 20, la presencia de metanol no afecta el transcurso de la RRO sobre los electrodos de rutenio (sintetizados a 140, 180 y 220 °C), incluso

en concentraciones excesivas como lo es 2 M. La capacidad de llevar a cabo la reducción de oxígeno, sin perturbaciones debidas a la presencia de metanol es una característica importante en materiales que funcionarán como cátodos en celdas de combustible tipo PEM, ya que su eficiencia no disminuirá por el cruce de combustible, como es el caso de los electrodos de platino y platino-rutenio.

7.2.2.2 Gráficos de Koutecky-Levich

En la Figura 23 se presentan los gráficos de Koutecky-Levich teóricos para la reacción de reducción de oxígeno llevada a cabo mediante el intercambio de dos electrones, y el intercambio de cuatro electrones; y el gráfico experimental para la RRO sobre el electrodo de Pt 30%/Vulcan.

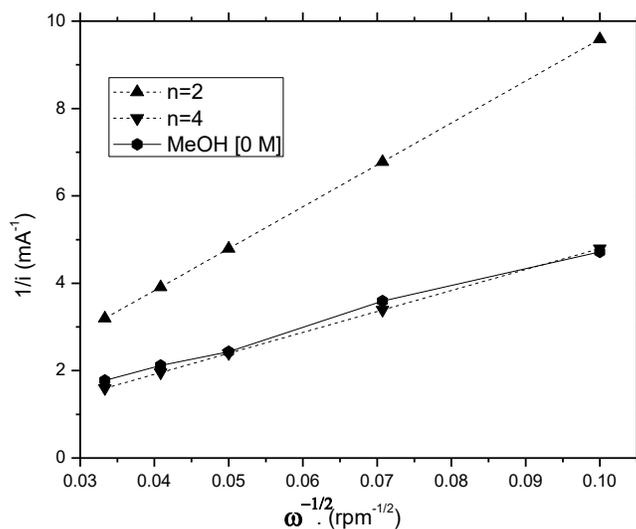


Figura 23. Gráficos de Koutecky-Levich para el estudio de la RRO en Pt 30%/Vulcan en ausencia de metanol.

No se realizó el gráfico de Koutecky-Levich para la RRO en presencia de metanol debido a que la zona de control difusional para ese experimento no está bien definida. Como se plantea en el Anexo I-III la pendiente de un gráfico de Koutecky-Levich es proporcional al número de electrones intercambiados. Al comparar el gráfico experimental para la RRO con los gráficos teóricos es posible estimar el número de electrones intercambiados. El gráfico de Koutecky-Levich de un proceso controlado enteramente por difusión presenta un comportamiento lineal, paralelo al gráfico teórico que intercambia un número similar de electrones. La RRO sobre el electrodo de Pt 30%/Vulcan es un proceso controlado por difusión en el que se

intercambian cuatro electrones, Figura 23. En la Tabla 12 se presentan los valores experimentales de pendientes de Koutecky-Levich y los valores teóricos de las pendientes de procesos donde se intercambian 2 y 4 electrones, para facilitar su comparación.

Tabla 12. Pendientes de Koutecky-Levich teóricas para procesos que intercambian 2 y 4 electrones, y experimentales.

	MeOH [M]	m_{K-L}
n=2	0	95.859
n=4	0	47.929
Pt 30%	0	44.519
Pt-Ru 30%	0	43.092
Ru-140 °C	0	30.015
	1	31.122
	2	30.545
Ru-180 °C	0	30.944
	1	30.587
	2	30.552
Ru-220 °C	0	31.431
	1	30.878
	2	31.154

En la Figura 24 se muestran los gráficos teóricos para la reducción de oxígeno mediante las vías en las que se intercambian dos y cuatro electrones, así como también los gráficos experimentales para la RRO sobre electrodos de Pt-Ru 30%/Vulcan y de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C. Ninguno de los gráficos de Koutecky-Levich tanto de Pt-Ru 30%/Vulcan como los de rutenio sintetizados por microondas, presentan un comportamiento lineal. No obstante, su perfil es más cercano al perfil del proceso en que se intercambian cuatro electrones, Tabla 12, que al proceso en que se intercambian dos electrones.

El comportamiento no lineal indica que la RRO sobre la superficie electródica no está controlada completamente por difusión. Estos gráficos revelan el mismo resultado que la voltamperometría de barrido lineal, Figura 22. En las velocidades de rotación bajas (100, 200 rpm) la cantidad de oxígeno que llega al electrodo no es suficiente para compensar la limitación por transporte de masa. Pero cuando aumenta la velocidad de rotación (400, 600, 900 rpm) el control por difusión

predomina y el comportamiento del gráfico experimental de Koutecky-Levich se acerca a la linealidad de un proceso en el que se intercambian cuatro electrones.

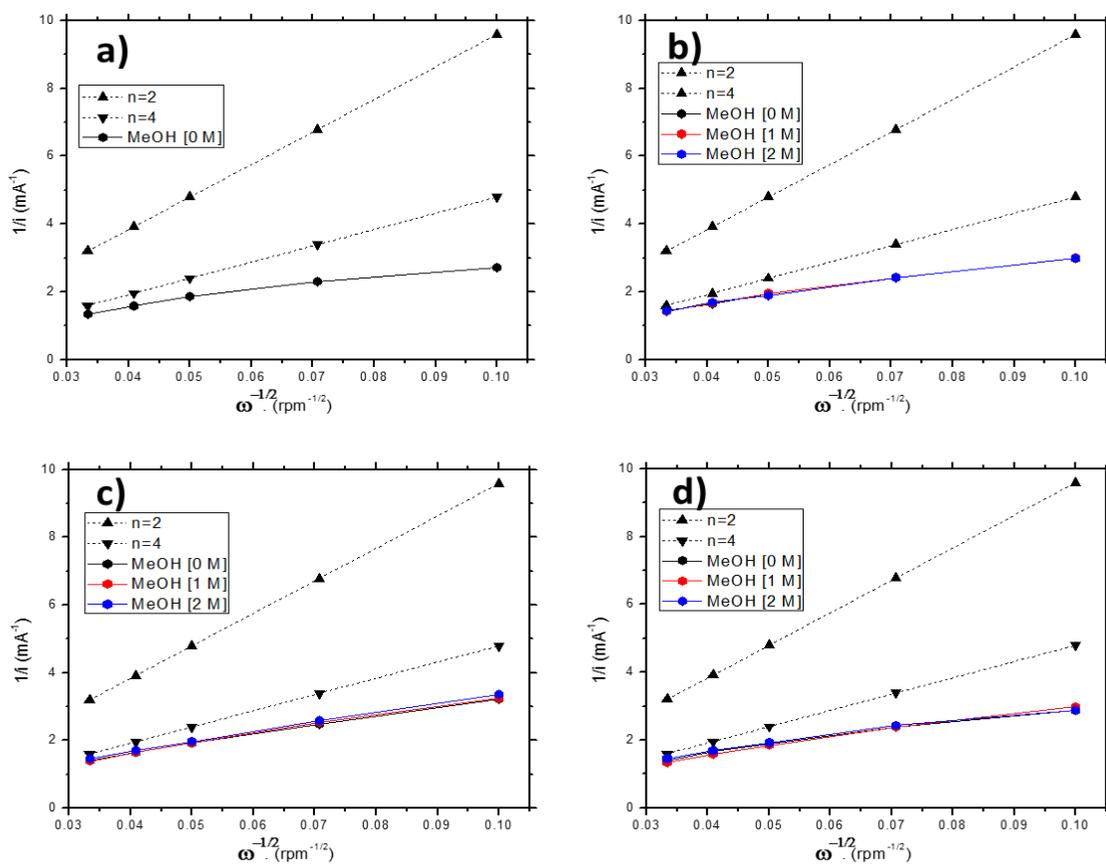


Figura 24. Gráficos de Koutecky-Levich para el estudio de la RRO sobre electrodo de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan; y d) Ru-220 °C/Vulcan. Los incisos b), c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.

No se realizó un gráfico de Koutecky-Levich experimental para la RRO en presencia de metanol sobre el electrodo de Pt-Ru 30%/Vulcan, Figura 24a, porque en presencia de metanol su zona de control difusional no está bien definida. En los gráficos experimentales para la RRO sobre los electrodos de rutenio sintetizados con microondas (Figura 24b, 24c y 24d) se observa, de nuevo, que la reducción de oxígeno no se ve afectada por la presencia de metanol.

7.2.2.3. Gráficos de Tafel

A partir de los datos generados en los experimentos para el estudio de la reducción de oxígeno sobre superficies electrónicas (mediante voltamperometría de barrido

lineal) se construyeron gráficos del logaritmo de la densidad de corriente cinética en función del potencial llamados gráficos de Tafel (Anexo I-IV). La densidad de corriente cinética se determina usando la ecuación VI. Mediante el análisis de los gráficos de Tafel es posible obtener parámetros cinéticos como la densidad de corriente de intercambio, (j_0), y la pendiente de Tafel, (b). El coeficiente de transferencia de carga (α) se puede calcular de la pendiente de Tafel, ya que son proporcionales entre sí.

El gráfico de Tafel catódico para el estudio de la reducción de oxígeno sobre electrodo de Pt 30%/Vulcan se muestra en la Figura 25. Debido a la perturbación que sufre la RRO en presencia de metanol, sólo se hizo el gráfico de Tafel en ausencia de metanol.

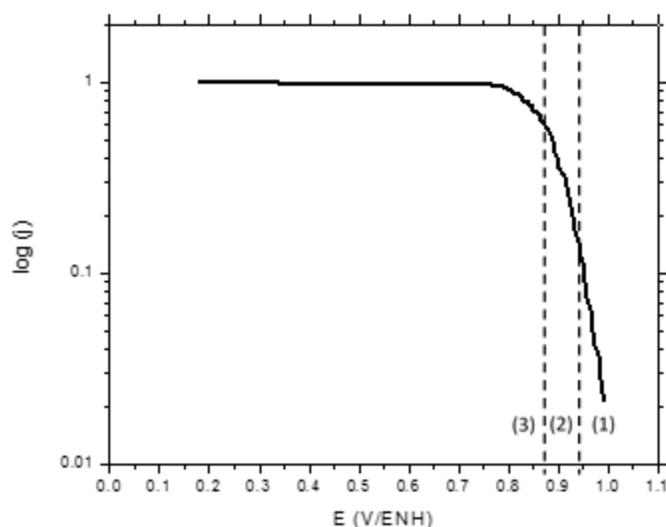


Figura 25. Gráfico de Tafel para el estudio de la RRO sobre electrodo de Pt 30%/Vulcan en ausencia de metanol.

Un gráfico de Tafel es dividido en tres regiones:

- (1) Región de bajos sobrepotenciales: Potenciales cercanos al potencial a circuito abierto.
- (2) Región de altos sobrepotenciales: Es en esta región donde se obtienen los parámetros cinéticos de la reacción, mediante el análisis lineal con la ecuación de IX, Anexo I-IV , la región de datos por analizar elegida es aquella que presenta un coeficiente de correlación cuadrado (R^2) más cercano a 1.
- (3) Región de control difusional.

Los gráficos de Tafel para el estudio de la RRO en electrodos de Pt-Ru 30%/Vulcan y de los materiales de rutenio sintetizados por microondas se presentan en la Figura 26. El gráfico de Tafel para el electrodo de Pt-Ru 30%/Vulcan sólo se realizó en ausencia de metanol, debido al efecto perturbador que tiene este en la reducción de oxígeno, Figura 26a. En los gráficos de Tafel para los electrodos de rutenio sintetizados por microondas (Figura 26b, 26c y 26d), también se observa que la presencia de metanol no afecta el transcurso de la RRO sobre la superficie electródica.

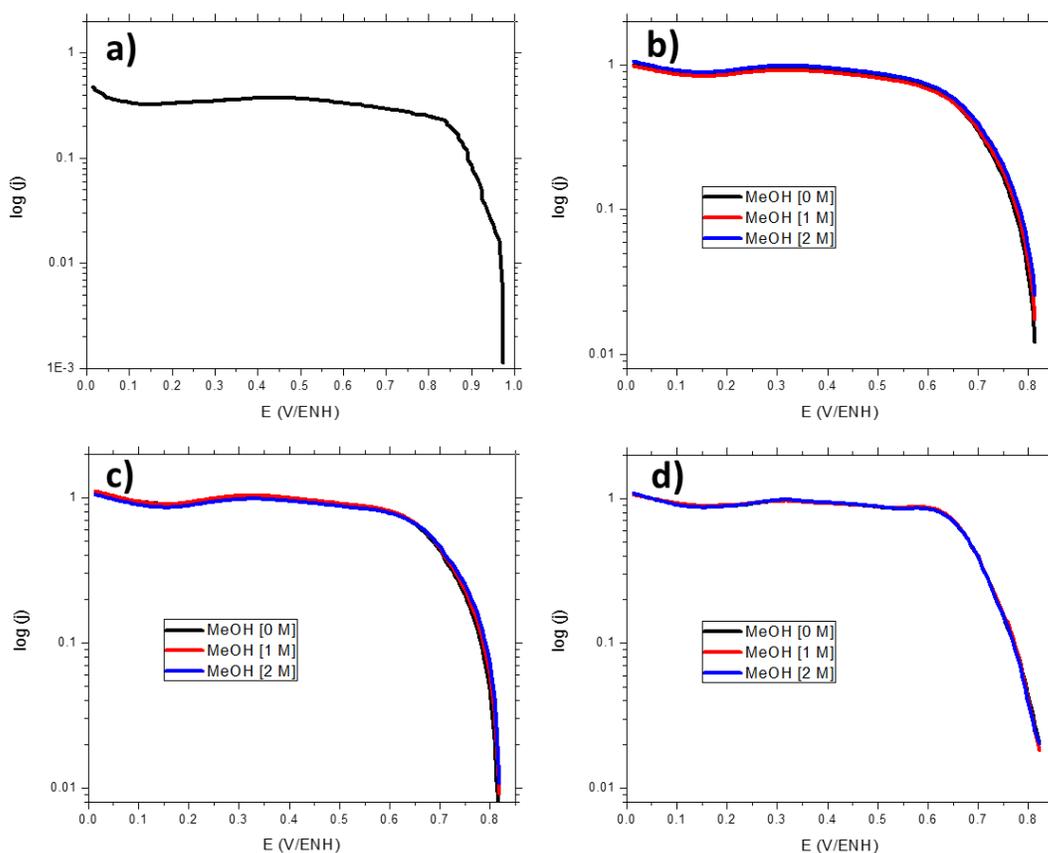


Figura 26. Gráficos de Tafel para el estudio de la RRO sobre electrodo de: a) Pt-Ru 30%/Vulcan; b) Ru-140 °C/Vulcan; c) Ru-180 °C/Vulcan; y d) Ru-220 °C/Vulcan. Los incisos b), c) y d) se realizaron en ausencia y presencia de metanol.

7.2.2.4. Parámetros cinéticos

En la Tabla 13 se presentan los parámetros cinéticos de la reducción de oxígeno sobre las superficies electródicas estudiadas, obtenidos mediante el análisis de los correspondientes gráficos de Tafel, así como sus respectivos potenciales a circuito abierto en ausencia y presencia de metanol.

El potencial a circuito abierto es un parámetro termodinámico de gran importancia en el desempeño de una celda de combustible, ya que representa el potencial máximo alcanzable por la celda, como fue planteado en la sección 5.7.1. El electrocatalizador que presentó un mayor potencial a circuito abierto fue Pt 30%, seguido por Pt-Ru 30%. Sin embargo, el potencial a circuito abierto de ambos electrocatalizadores es sensible a la presencia de contaminantes como el metanol, que provocan que su valor disminuya por lo menos a la mitad, lo que compromete su desempeño en una celda de combustible tipo PEM, sección 7.2.2.1.

Tabla 13. Potencial a circuito abierto y parámetros cinéticos promedio de la RRO sobre la superficie de los electrocatalizadores Pt, Pt-Ru, y Ru sintetizado a 140, 180 y 220 °C, en ausencia y presencia de metanol.

	MeOH [M]	E_{ca} [V/ENH]	α	j_0 [mA cm ⁻²]	b [V/década]
Pt 30%	0	1.009 (5.66x10 ⁻³)	0.498 (1.82x10 ⁻³)	5.65 x10 ⁻⁴ (5.98 x10 ⁻⁵)	-0.119 (4.34 x10 ⁻⁴)
	0	0.980 (7.25x10 ⁻³)	0.613 (4.18x10 ⁻³)	4.50 x10 ⁻⁵ (2.92 x10 ⁻⁵)	-0.096 (6.57 x10 ⁻⁴)
Ru-140 °C	0	0.839 (1.70x10 ⁻²)	0.493 (4.50x10 ⁻³)	6.82 x10 ⁻⁵ (4.52 x10 ⁻³)	-0.120 (7.73 x10 ⁻⁴)
	1	0.837 (1.62x10 ⁻²)	0.491 (5.75 x10 ⁻³)	5.71 x10 ⁻⁵ (4.74 x10 ⁻³)	-0.120 (1.40 x10 ⁻³)
	2	0.838 (1.88 x10 ⁻²)	0.492 (8.46 x10 ⁻³)	4.69 x10 ⁻⁵ (5.51 x10 ⁻³)	-0.120 (2.09 x10 ⁻³)
Ru-180 °C	0	0.847 (2.44 x10 ⁻⁴)	0.494 (8.69 x10 ⁻³)	2.90 x10 ⁻⁵ (1.35 x10 ⁻³)	-0.120 (2.12 x10 ⁻³)
	1	0.846 (2.44 x10 ⁻⁴)	0.494 (3.09 x10 ⁻³)	3.23 x10 ⁻⁵ (1.10 x10 ⁻⁵)	-0.120 (7.47 x10 ⁻⁴)
	2	0.847 (0.00 x10 ⁻⁰)	0.494 (8.33 x10 ⁻³)	3.45 x10 ⁻⁵ (1.10 x10 ⁻⁵)	-0.120 (1.99 x10 ⁻³)
Ru-220 °C	0	0.848 (2.54 x10 ⁻³)	0.495 (3.04 x10 ⁻³)	2.51 x10 ⁻⁵ (2.12 x10 ⁻⁶)	-0.119 (7.32 x10 ⁻⁴)
	1	0.846 (2.82 x10 ⁻³)	0.491 (2.09 x10 ⁻³)	2.58 x10 ⁻⁵ (9.04 x10 ⁻⁷)	-0.121 (5.13 x10 ⁻⁴)
	2	0.846 (2.82 x10 ⁻³)	0.495 (5.28 x10 ⁻³)	2.30 x10 ⁻⁵ (3.02 x10 ⁻⁶)	-0.120 (1.28 x10 ⁻³)

Caso contrario de los electrocatalizadores de rutenio sintetizados por microondas, cuyos valores de potencial abierto son ligeramente menores a los del electrocatalizador de platino, pero estos no se ven afectados por la presencia de metanol, por lo que podrían funcionar como cátodos en celdas de combustible tipo PEM de metanol, sin que el cruce de combustible afecte su desempeño.

El coeficiente de transferencia de carga, α , representa la fracción del potencial interfacial que contribuirá a disminuir la energía de activación de la reacción electroquímica, sección 5.8.3.4, la cual está relacionada con el mecanismo de reacción, por lo que el coeficiente de transferencia de carga está asociado también

con el mecanismo de reacción. Los electrocatalizadores de rutenio sintetizados por microondas tienen el mismo valor de coeficientes de transferencia de carga. Esto significa que la reducción de oxígeno sobre la superficie electródica de los materiales de rutenio ocurre por el mismo mecanismo. La presencia de metanol no afecta el valor de α de los materiales de rutenio, confirmando que el mecanismo de reacción sería el mismo en ausencia y presencia de metanol. Los valores de los coeficientes de transferencia de carga de los materiales de rutenio también son cercanos a los de Pt 30%. La simple comparación no permite asegurar si el mecanismo de reacción de la RRO es el mismo para los ambos materiales o si es diferente. Para distinguirlos habría que tener bien definidos ambos mecanismos, lo cual no se ha logrado todavía con certeza.

La densidad de corriente de intercambio, j_0 , de una reacción es directamente proporcional a la constante de rapidez global de la reacción, ecuación XII, Anexo I-IV. Por esta razón, mientras menor sea la densidad de corriente de intercambio más lenta será la cinética de la reacción y mayor será el sobrepotencial necesario para activar la reacción. De los electrocatalizadores estudiados, el que realiza la reducción de oxígeno más rápido es Pt 30%. Los valores de j_0 de Pt-Ru 30% y de los electrocatalizadores de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C, se encuentran en el mismo orden de magnitud (10^{-5} mA cm⁻²). El electrocatalizador de rutenio con j_0 más grande fue el sintetizado a 140 °C, siendo 1.8 y 2.33 veces más grande que los valores de j_0 para rutenio sintetizado a 180 y 220 °C respectivamente. Sin embargo, en presencia de metanol los valores de j_0 de los materiales sintetizados permanecen sin cambios.

Al igual que el coeficiente de transferencia de carga, la pendiente de Tafel, b , proporciona información sobre el mecanismo de reacción, ya que uno de sus componentes es el coeficiente de transferencia de carga. Además, también da información sobre el paso lento de la reacción. Cuando un mecanismo de reacción ya ha sido estudiado y sus parámetros cinéticos reportados, es posible hacer la comparación entre los parámetros cinéticos de la misma reacción catalizada por un material distinto y decidir si el mecanismo de reacción es el mismo que el

mecanismo reportado o si es un mecanismo diferente. La pendiente de Tafel es un parámetro cinético conveniente ya que experimentalmente es más fácil de obtener que el coeficiente de transferencia de carga. La pendiente de Tafel para la reducción de oxígeno sobre la superficie de Pt 30% tiene un valor aproximado de -0.119 V/década, el cual ha sido asociado para el caso del platino con un mecanismo cuyo paso lento es la transferencia de 1 electrón. La pendiente de Tafel para Pt-Ru 30% es distinto, -0.096 V/década, indicando que su mecanismo de reducción de oxígeno es distinto al de Pt 30%, ya que su mecanismo involucra la acción coordinada de platino y de rutenio, cómo se indicó en la sección 5.8. Las pendientes de Tafel de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C tienen un valor de -0.120 V/década, lo que podría sugerir que sobre su superficie la RRO ocurre por el mismo mecanismo que sobre la superficie de Pt 30%. Sin embargo, se necesitaría más evidencia para confirmar esta suposición.

De acuerdo a los parámetros cinéticos obtenidos se puede concluir que los tres electrocatalizadores de rutenio sintetizados por microondas tienen el mismo comportamiento electroquímico respecto a la reducción de oxígeno, el cual no se ve afectado por la presencia de metanol, aún en concentraciones elevadas (2 M).

7.2.3. Reacción de oxidación de hidrógeno (ROH)

7.2.3.1. Voltamperometría de barrido lineal

En la Figura 27 se presentan los voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la oxidación de hidrógeno sobre la superficie de los materiales sintetizados con microondas, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600 rpm), usando H₂SO₄ (0.5 M) como electrolito.

En los tres voltamperogramas se observa que la ROH sobre la superficie de rutenio no es un proceso controlado por difusión y que el aumento en la velocidad de rotación no ejerce una influencia significativa en la oxidación de hidrógeno. Antes de que se defina la zona de control difusional la corriente decae con intensidad produciendo un pico de corriente

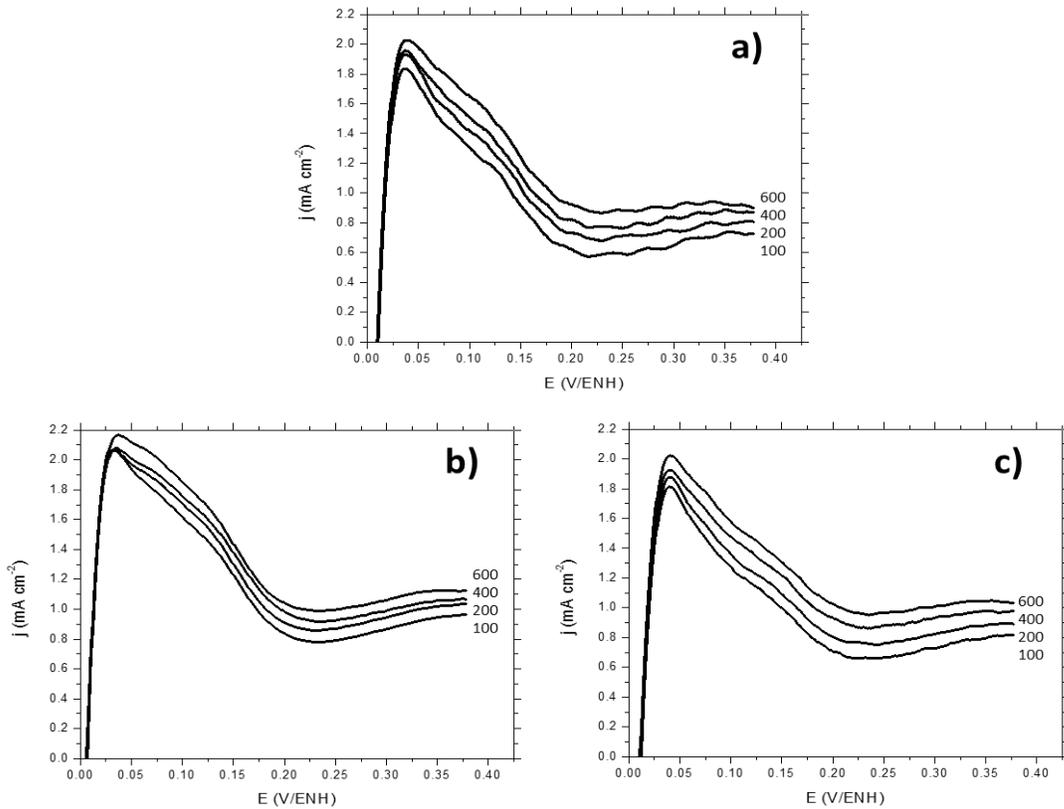


Figura 27. Voltamperogramas de barrido lineal para el estudio de la ROH sobre electrodo de: a) Ru-140 °C/Vulcan; b) Ru-180 °C/Vulcan °C; y c) Ru-220 °C/Vulcan

. Este comportamiento indica cambios en la superficie electródica que inhiben la oxidación de hidrógeno³². Los electrodos de rutenio tienden a formar óxidos en su superficie a bajos sobrepotenciales que podrían participar en la inhibición de la oxidación de hidrógeno, este fenómeno es conocido como pasivación del electrodo³³.

7.2.3.2. Gráficos de Tafel

En la Figura 28 se presentan los gráficos de Tafel anódicos, corregidos por transporte de masa, para el estudio de la oxidación de hidrógeno sobre la superficie electródica de los materiales de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C.

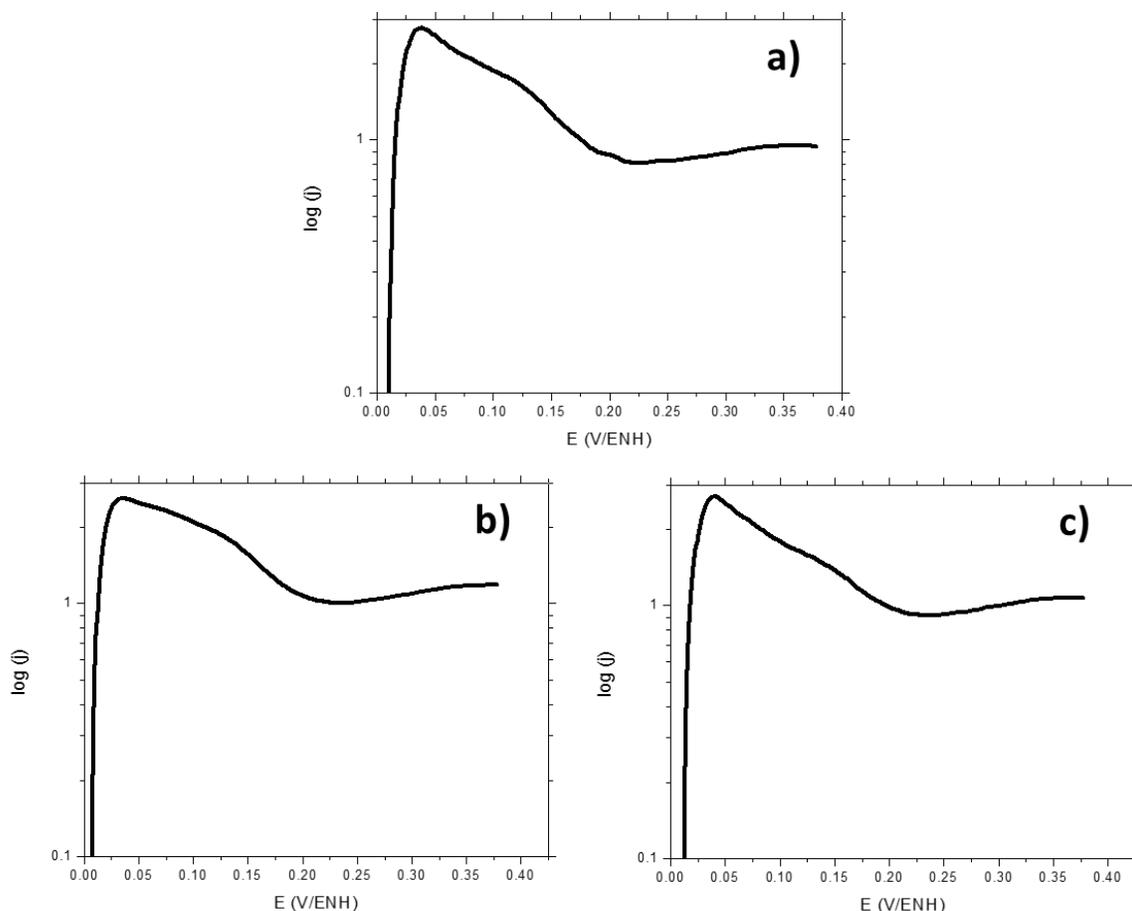


Figura 28. Gráficos de Tafel para el estudio de la ROH sobre electrodo de: a) Ru-140 °C/Vulcan; b) Ru-180 °C/Vulcan °C; y c) Ru-220 °C/Vulcan.

Para su análisis, estos gráficos también fueron divididos en tres regiones, como se hizo para la reducción de oxígeno en la sección 7.2.2.3. Los parámetros cinéticos para la HOR sobre la superficie electródica también fueron obtenidos en la región de altos sobrepotenciales. En la forma de los gráficos de Tafel, Figura 28, se puede observar que la zona de control difusional no está bien definida debido a la pasivación del electrodo, provocada por la formación de una capa de óxidos sobre la superficie del electrodo.

7.2.3.3. Parámetros cinéticos

En la Tabla 14 se muestran los parámetros cinéticos de la oxidación de hidrógeno sobre la superficie de rutenio sintetizado por microondas, así como el potencial a circuito abierto. El potencial a circuito abierto de los tres materiales es 0.0 V/ENH el mismo que el potencial termodinámico del par H^+/H_2 , esto indica que no se necesita

de un sobrepotencial para llevar a cabo los procesos redox del hidrógeno sobre la superficie de los electrodos de rutenio sintetizados por microondas; y además que, no hay procesos simultáneos sobre el electrodo que afecten la HOR formando un potencial mixto, como ocurre con la formación de óxidos y la reducción de oxígeno, sección 5.7.1.

Tabla 14. Potencial a circuito abierto y parámetros cinéticos promedio de la HOR sobre la superficie de los electrocatalizadores de rutenio sintetizados a 140, 180 y 220 °C.

Material	E_c [V/ENH]	$1-\alpha$	j_0 [mA cm ⁻²]	b [V/década]
30 %Pt/Vulcan ³⁴	0.00	0.508	3.21×10^{-1}	0.039
Ru-140 °C	0.00	0.426	7.07×10^{-1}	0.042
Ru-180 °C	0.00	0.454	5.68×10^{-1}	0.041
Ru-220 °C	0.00	0.453	3.12×10^{-1}	0.041

Que el parámetro $(1-\alpha)$ sea por poco menor 0.5 indica que el proceso de reducción de protones está ligeramente más favorecido que la que la oxidación de hidrógeno. Las reacciones electroquímicas de hidrógeno están mejor estudiadas que las de reducción de oxígeno. En la sección 5.8.1 se presentaron dos mecanismos para la oxido-reducción de hidrógeno, Heyrovsky-Volmer y Tafel-Volmer, como también la relación entre el paso lento de estos mecanismos y su correspondiente pendiente de Tafel, Tabla 4. Los valores de pendiente de Tafel para la HOR sobre la superficie de los electrocatalizadores de rutenio indican que el mecanismo por el que ocurre la reacción es el de Heyrovsky-Volmer, siendo la reacción de Volmer la etapa limitante de la reacción.

Los valores de densidad de corriente de intercambio, j_0 , para la oxidación de hidrógeno sobre los electrocatalizadores de rutenio se encuentran en el mismo orden de magnitud (10^{-1} mA cm⁻²). El material de rutenio sintetizado a 140 °C es el que tiene el valor de j_0 más elevado entre los materiales de rutenio sintetizados por microondas.

Al comparar los parámetros cinéticos de la ROH de los materiales de rutenio sintetizados con los parámetros cinéticos de platino reportado en la literatura³⁴, se observa la cercanía que hay entre estos. Los valores de $(1-\alpha)$ y de pendiente de

Tafel de platino sugieren que la ROH también ocurre por el mecanismo de Heyrovsky-Volmer, con la reacción de Volmer como etapa limitante. La densidad de corriente de intercambio de la ROH sobre la superficie de platino es del mismo orden de magnitud ($10^{-1} \text{ mA cm}^{-2}$) que los valores de j_0 de los materiales de rutenio sintetizados, indicando que la ROH ocurre a velocidades similares.

7.3. Evaluación en celda de combustible comercial

Si bien los parámetros cinéticos obtenidos mediante pruebas en una celda electroquímica permiten estimar la capacidad de un material para catalizar alguna reacción propia de la celda de combustible, no son suficientes para predecir el desempeño del electrocatalizador como electrodo en el dispositivo.

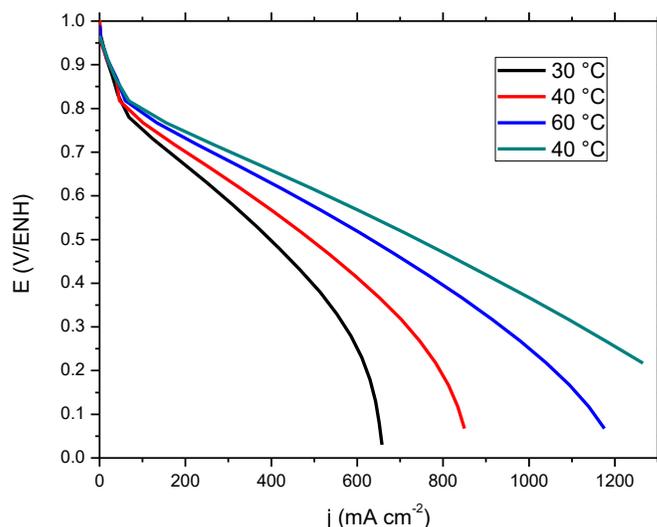


Figura 29. Efecto de la temperatura en una curva de descarga de. Ánodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm^{-2}). Cátodo: Pt 30%/Vulcan 1 mg cm^{-2}

Por esta razón es necesario probar el electrocatalizador en una celda de combustible. En la Figura 29 se presentan las curvas de descarga de un ensamble membrana-electrodo cuyos ánodo y cátodo son de platino (sección 5.4.2) a diferentes temperaturas.

En las curvas obtenidas se observan las pérdidas de potencial descritas en la sección 5.8.4. Tanto la densidad de corriente como la densidad de potencia se reportan respecto a un área de 5 cm^2 . Se observa también que la temperatura juega un papel crucial en el desempeño de la celda de combustible. Mientras los

materiales lo resistan, al imponer una mayor temperatura a la celda y los gases, mejor será el desempeño del dispositivo. De acuerdo a estos resultados las pruebas en celda de los materiales de rutenio sintetizados se realizaron imponiendo en la celda las temperaturas de 80 °C, y 30 °C para comparar, según se describió en la sección 5.4.4. A partir de los datos obtenidos en una curva de descarga es posible calcular la densidad de potencia y la eficiencia de una celda de combustible, sección 5.6. En la Figura 30 se muestran las curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente y de eficiencia en función de la densidad de potencia. En la figura 30a se observa que no es necesario llegar al límite de densidad de corriente de la celda para obtener la mayor densidad de potencia.

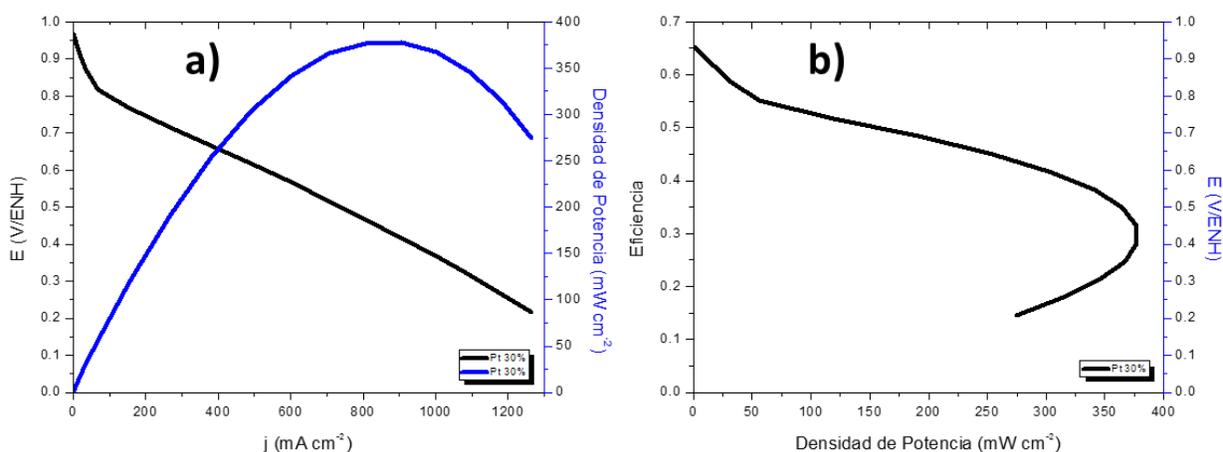


Figura 30. Curvas de: densidad potencia vs. densidad de corriente; y b) eficiencia vs. densidad de potencia. Ánodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm^{-2}). Cátodo: Pt 30%/Vulcan (1 mg cm^{-2}).

Mientras que en la figura 30b se observa que la eficiencia de la celda de combustible para transformar la energía del combustible en electricidad disminuye conforme se demanda a la celda una mayor densidad de potencia. La eficiencia que se obtuvo en el máximo de densidad de potencia llegó al valor de 28.1%.

En la Figura 31 se muestran las curvas de descarga de la prueba como ánodo y como cátodo de los materiales de rutenio sintetizados por microondas (su preparación se describió en la sección 5.4.2). Debido a la similitud entre los parámetros cinéticos de los materiales de rutenio se decidió probar sólo los materiales sintetizados a 140 °C y 220 °C para contrastar los extremos de temperatura de síntesis.

Las pruebas como ánodo de los materiales de rutenio sintetizados se muestran en la Figura 31a. Se observa que tanto a 30 y 80 °C el material sintetizado a 140 °C presenta un mejor comportamiento. En la zona de pérdida de potencial por concentración la densidad de corriente disminuye con intensidad, esto puede deberse a la pasivación del electrodo observada en la caracterización electroquímica, sección 7.2.3.1. En la Figura 31b se presentan las curvas de descarga de la prueba como cátodo de los materiales de rutenio sintetizados. Como cátodo, de nuevo, el material sintetizado a 140 °C presenta el mejor comportamiento, a 30 y 80 °C.

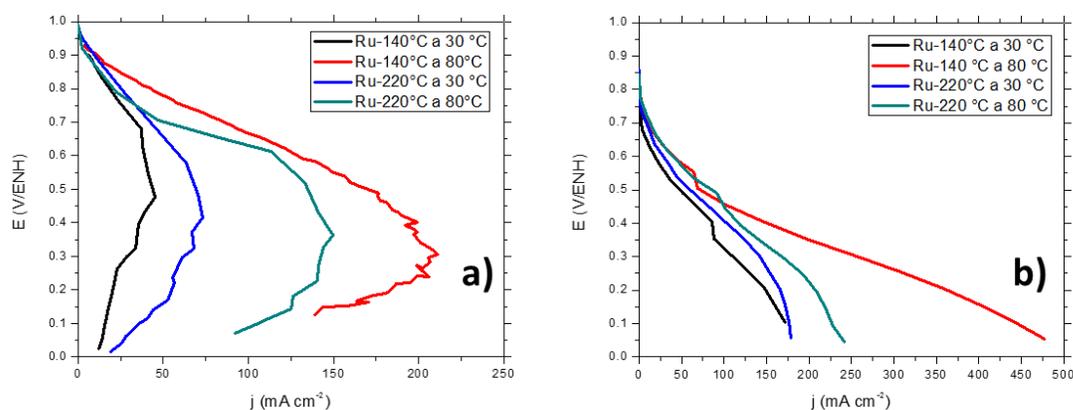


Figura 31. Curvas de descarga para los ensambles membrana-electrodo: a) Ánodo: Rutenio-140/220 °C en Vulcan (1 mg cm^{-2}). Cátodo: Pt 30% en Vulcan (1 mg cm^{-2}). b) Ánodo: Pt 30% en Vulcan (1 mg cm^{-2}). Cátodo: Rutenio-140/220 °C en Vulcan (1 mg cm^{-2}).

En la Figura 32 se muestran las curvas de densidad de potencia y de eficiencia de los materiales de rutenio sintetizados con microondas al ser empleados como ánodo. El rutenio sintetizado a 140 °C presenta una mayor densidad de potencia, Figura 32a. La eficiencia que ambos materiales de rutenio presentaron en su respectivo máximo de densidad de potencia, Figura 32c y 32d, fue mayor a la obtenida por platino, 33.0% a 0.489 V/ENH para Ru-140 °C y 41.4% a 0.520 V/ENH para Ru-220 °C.

En la Figura 33 se muestran las curvas de densidad de potencia y de eficiencia (ecuación 5.6.14) obtenidas al usar como cátodo los materiales de rutenio sintetizados con microondas. La mayor densidad de potencia la presentó el material de rutenio sintetizado a 140 °C, Figura 33a. Sin embargo, en este caso, la mayor

eficiencia de los materiales de rutenio fue menor a la obtenida con platino, 17.2% a 0.391 V/ENH para Ru-140 °C y 19.8% 0.251 V/ENH para Ru-220 °C, ambos potenciales son bajos para la operación de dispositivos eléctricos.

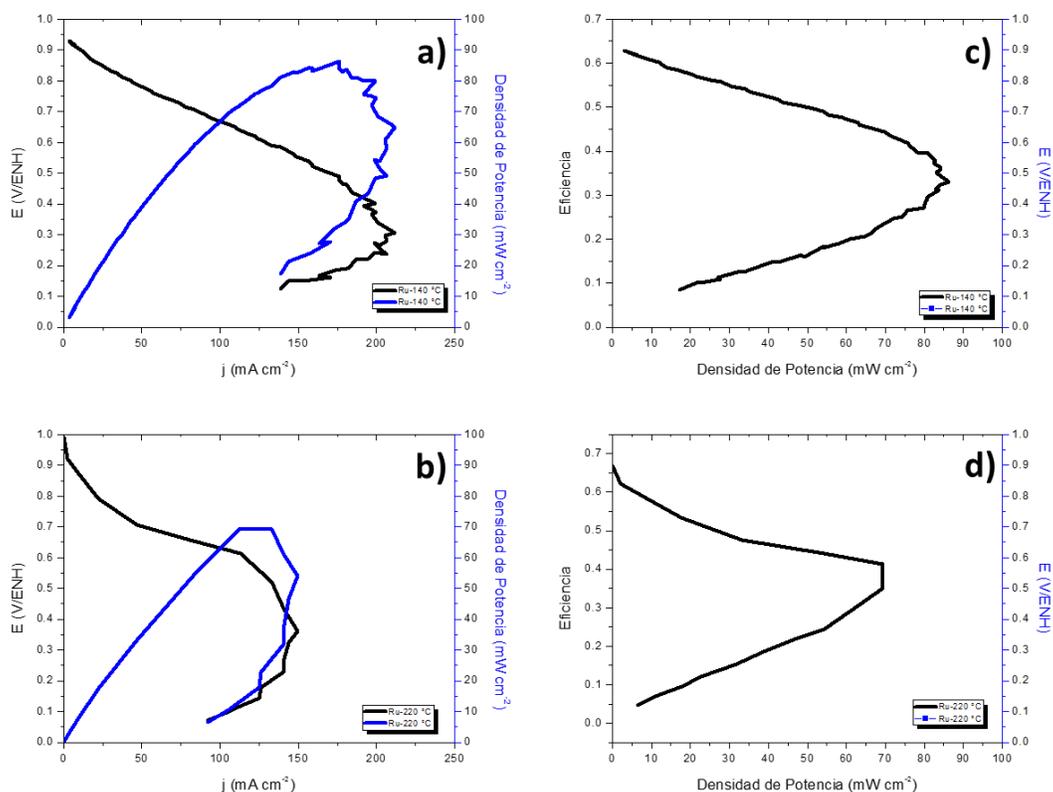


Figura 32. Curvas de densidad potencia vs. densidad de corriente a 80 °C de rutenio como ánodo (1 mg cm⁻²): a) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Curvas de eficiencia vs densidad potencia de rutenio como ánodo: c) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Cátodo: Pt 30 %/Vulcan (1 mg cm⁻²).

En la Tabla 15 se reúnen los parámetros de eficiencia obtenidos de la evaluación de los diferentes ensambles membrana-electrodo en celda de combustible. En general el ensamble preparado únicamente con platino muestra el mejor desempeño. De los ensambles preparados con rutenio, el mejor fue el que empleaba rutenio sintetizado a 140 °C como cátodo, que a su vez fue el material de rutenio con mejores parámetros cinéticos. Sin embargo, la diferencia entre los parámetros cinéticos de los materiales de rutenio sintetizados no era grande, por lo que se esperaba que el desempeño en la celda de cada material no fuera tanta. El menor desempeño presentado por el rutenio sintetizado a 220 °C podría estar relacionado con la preparación del ensamble membrana-electrodo.

Tabla 15. Parámetros de eficiencia de los ensambles membrana electrodo evaluados en celda de combustible a 80 °C.

Ánodo Cátodo	E_{celda}^{ca} [V]	W [$mW\ cm^{-2}$]	Eficiencia %	E_{celda} [V]
Pt Pt	0.966	377.07	28.1	0.467
Ru-140 °C Pt	0.916	86.18	33.0	0.489
Ru-220 °C Pt	0.990	69.22	41.4	0.520
Pt Ru-140 °C	0.807	78.22	17.2	0.391
Pt Ru-220 °C	0.845	50.25	19.8	0.251

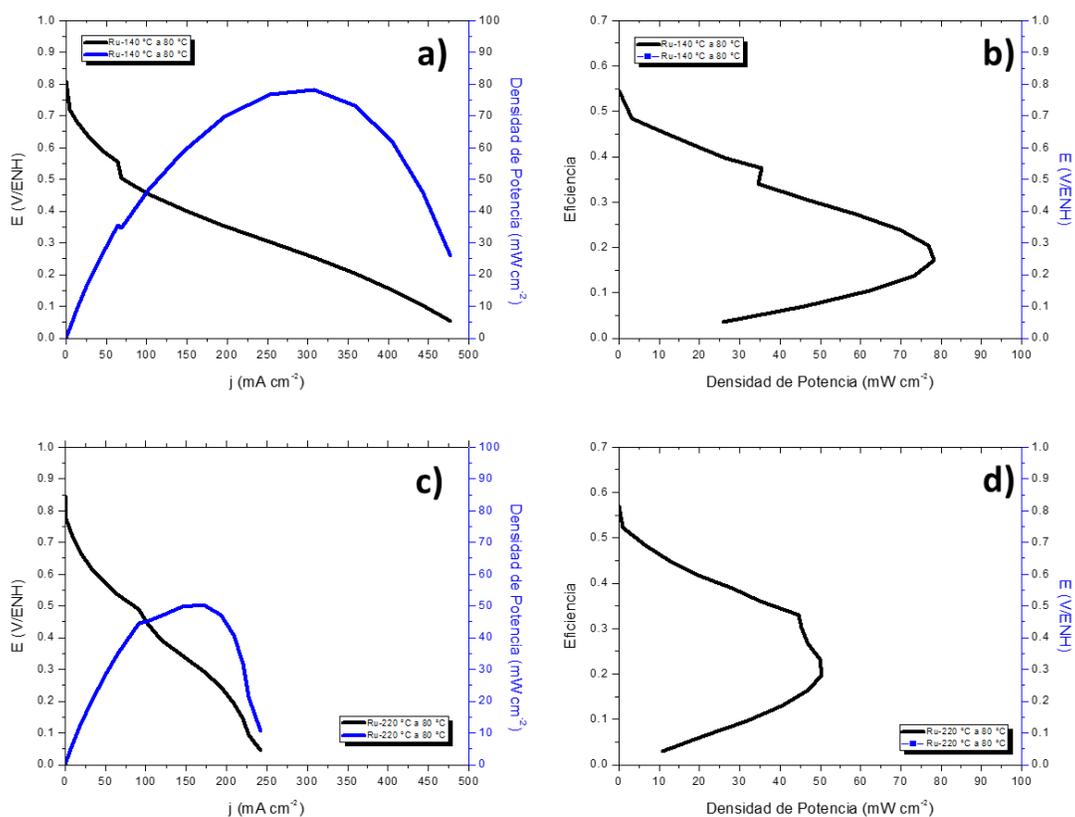


Figura 33. Curvas de densidad potencia vs. densidad de corriente a 80 °C de rutenio como cátodo ($1\ mg\ cm^{-2}$): a) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Curvas de eficiencia vs densidad potencia de rutenio como ánodo: c) Ru-140 °C; b) Ru-220 °C. Ánodo: Pt 30%/Vulcan ($1\ mg\ cm^{-2}$).

8. Conclusiones

1. Se cumplió el objetivo de sintetizar electrocatalizadores de rutenio por medio de un método no convencional asistido por microondas a 140, 180 y 220 °C, usando agua desionizada como medio de reacción cumpliendo el objetivo planteado.
2. Se determinó que los materiales sintetizados a 140, 180 y 220 °C están compuestos primordialmente por rutenio metálico cuya estructura cristalina es hexagonal, su grupo espacial P 63/mmc, y su tamaño de grano está en el orden de magnitud de 10 nm. La morfología de los materiales de rutenio sintetizados es porosa, característica importante para electrocatalizadores.
3. Los tres materiales de rutenio sintetizados son capaces de llevar a cabo sobre su superficie, en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M), las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO).
4. Ninguno de los materiales de rutenio sintetizados son capaces de catalizar la oxidación de metanol, siendo capaces de realizar la RRO sin ser afectada por la presencia de metanol, incluso en altas concentraciones (2 M). Esta característica es de gran importancia, ya que los materiales sintetizados podrían funcionar como cátodo en una celda de combustible de metanol sin ser afectados por el cruce de combustible.
5. El estudio electrocinético de los materiales de rutenio sugieren que, sobre su superficie, la RRO ocurre por medio de un mecanismo vía cuatro electrones.
6. Los parámetros cinéticos obtenidos para la ROH indican que esta reacción ocurre por el mecanismo de Heyrovsky-Volmer.
7. La similitud entre la caracterización estructural de los materiales de rutenio sintetizados, y sus parámetros cinéticos para la ORR y la ROH, demuestra que la síntesis asistida por microondas de estos materiales puede llevarse a una baja temperatura de 140 °C obteniendo los mismos resultados.
8. Se prepararon ensambles membrana-electrodo con los materiales de rutenio sintetizados a 140 °C y 220 °C, para evaluar su desempeño como ánodos y como cátodos en una celda de combustible tipo PEM. Los materiales sintetizados probaron ser mejores como ánodos que como cátodos.

Anexo I: Técnicas para el estudio electroquímico de catalizadores

Anexo I-I: Voltamperometría cíclica ^{30,35}

Las técnicas voltamperométricas consisten en la medición de la corriente eléctrica generada al imponer un barrido de potencial en una región de potencial determinada. Durante el experimento el potencial varía linealmente a una velocidad constante, $v = dE / dt$, por lo que la corriente eléctrica medida está en función del tiempo.

En voltamperometría cíclica, el barrido de potencial va de un potencial inicial, E_i , en un sentido hasta alcanzar un valor de potencial determinado, $E_{\lambda 1}$, llamado potencial de inversión, en donde se invierte el sentido del barrido de potencial hasta alcanzar un segundo potencial de inversión, $E_{\lambda 2}$, en el que el sentido del barrido de potencial vuelve a invertirse hasta llegar al potencial final. Es común que el potencial final tenga el mismo valor que el potencial inicial. Dado que el barrido de potencial se realiza a velocidad constante, el potencial de inversión se alcanza en un tiempo determinado, t_i , de esta forma el barrido de potencial puede ser descrito en función del tiempo y la velocidad de barrido:

$$\bullet \quad E = E_i \pm 2v t_i \mp vt \quad (I)$$

donde E_i es el potencial inicial, en volts [V]; v es la velocidad de barrido en V/s, y t es el tiempo en segundos [s]. Cuando el barrido va de un potencial menor a uno mayor es llamado barrido anódico. Cuando el barrido va de un potencial mayor a uno menor es llamado barrido catódico. Los símbolos superiores en \pm y \mp corresponden a un barrido anódico, mientras que los inferiores a un barrido catódico. La forma de una gráfica de potencial en función del tiempo para un experimento de voltamperometría cíclica es la de una onda triangular, Figura 34.

La voltamperometría cíclica es conocida como una técnica de régimen no convectivo, esto significa que el electrolito no es agitado y el transporte de analitos a la interfaz electrodo-electrolito ocurre únicamente por difusión. La migración de especies al electrodo es minimizada al agregar un electrolito soporte al electrolito, que suele ser un ion inerte en la región de potencial a estudiar.

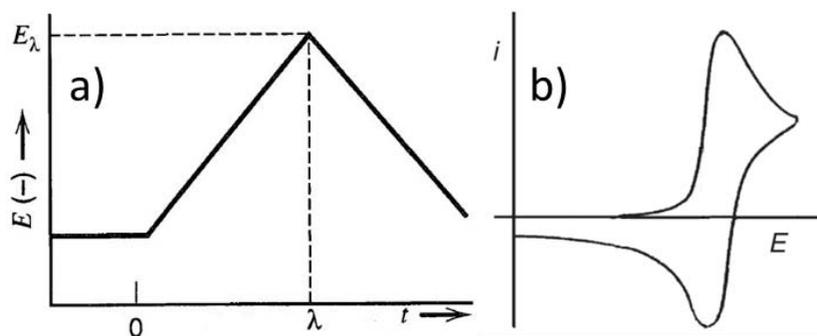


Figura 34. Gráfico del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.

Un experimento de voltamperometría cíclica permite estudiar el comportamiento redox en diferentes regiones de potencial de especies presentes en el electrolito (analitos) cuando estos alcanzan la interfaz electrodo-electrolito. Mediante técnicas voltamperométricas no sólo es posible determinar la concentración de los analitos presentes en el electrolito, sino también detectar diferentes etapas en un proceso electroquímico o reacciones químicas acopladas a la reacción estudiada. La velocidad de barrido, la magnitud de la región de potencial estudiado, y la composición del electrolito son parámetros importantes en voltamperometría cíclica, modificando alguno de estos se logra diseñar una serie de experimentos que llevan a una mejor comprensión del fenómeno investigado.

Anexo I-II: Voltamperometría de barrido lineal ^{30,35}

En voltamperometría de barrido lineal, el barrido de potencial va de un potencial inicial, E_i , a un potencial final, E_f , sin que haya inversión en el sentido del barrido, como en voltamperometría cíclica. La ecuación que describe el barrido lineal de potencial es más sencilla:

- $E = E_i \pm vt$ (II)

donde el signo determina si el barrido es anódico o catódico. La variación del potencial en función del tiempo durante el barrido es lineal, Figura 35.

La velocidad de barrido tiene un papel crucial en esta técnica. A velocidades de barrido muy lentas (0.1-5 mV/s) las mediciones son llevadas a cabo en un estado cuasi estacionario en el que es posible detectar otros procesos además de la transformación del analito. Estos procesos pueden ser la lenta formación y/o

reducción de óxidos superficiales, y pueden llegar a causar desviaciones en la medición.

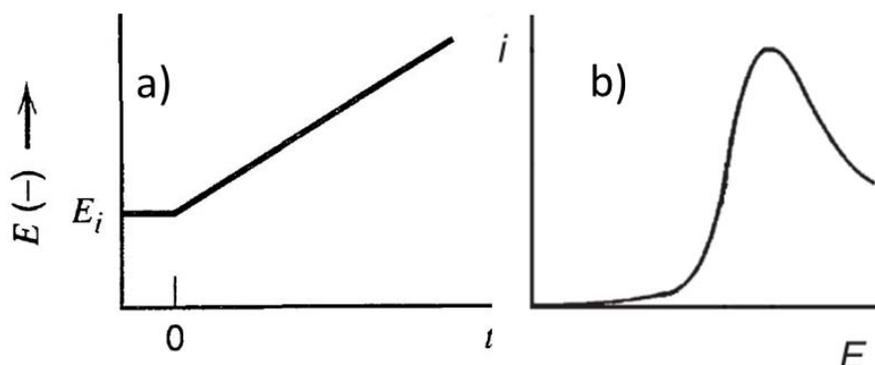


Figura 35. Gráfico del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría de barrido lineal.

Mediante técnicas espectroscópicas y/o microscópicas acopladas a la medición electroquímica se puede estudiar más a fondo la naturaleza de las especies en la superficie electrodo.

Otra diferencia entre esta técnica y voltamperometría cíclica es que es de régimen convectivo (hidrodinámico), es decir, el experimento se realiza con agitación constante del electrolito. Esto minimiza el transporte de materia por difusión, mientras que el electrolito soporta minimiza el transporte por migración. Las mediciones se realizan, entonces, en estado estacionario, lo que aumenta su precisión.

Anexo I-III Ecuación de Koutecky-Levich ³⁶

La voltamperometría de barrido lineal se puede llevar a cabo en un electrodo de disco rotatorio, que consiste en un disco de un material conductor soportado en una barra de un material aislante, unida a un rotor que controla la rotación del electrodo Figura 12 (pag 49). Esto es equivalente a controlar la agitación del electrolito, debido a que la rotación, ω [revoluciones por minuto (rpm)], genera que el electrolito fluya ascendentemente hacia el electrodo, renovando constantemente la concentración del analito en la interfaz electrodo-electrolito.

En un experimento de voltamperometría de barrido lineal la corriente medida alcanzará un valor máximo, la corriente límite (ecuación 5.7.10) que es proporcional a la concentración del analito. En un régimen hidrodinámico la concentración del

analito en la superficie del electrodo es cercana a la concentración en el seno de la disolución. Sin embargo, en un electrodo de disco rotatorio, es posible aumentar gradualmente la agitación del electrolito al controlar la velocidad de rotación. Conforme aumenta la velocidad de rotación del electrodo, la concentración del analito en la interfaz electródica es cada vez más cercana a la concentración en el seno de la disolución. De esta forma, aumenta el valor de la corriente límite debido a que la influencia del transporte de materia en la corriente medida es cada vez menor. La corriente límite dependiente de la velocidad de rotación es conocida como corriente difusional, i_d , y la ecuación que la describe recibe el nombre de ecuación de Levich:

$$\bullet \quad i_d = 200nFAD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}C \quad (\text{III})$$

donde i_d , está dada en mA; n es el número de electrones intercambiados; F es la constante de Faraday en C mol⁻¹; « A » es el área del electrodo en cm²; D es coeficiente de difusión en cm² s⁻¹; « v » es la viscosidad cinemática de la disolución en cm² s⁻¹; y C es la concentración en mol cm⁻³. Esta ecuación es válida cuando el proceso electroquímico en un electrodo de disco rotatorio está controlado totalmente por transferencia de masa y predice que la corriente límite será proporcional a la concentración y a la velocidad de rotación.

La relación que existe entre la corriente medida, i , y las corrientes difusional y cinética, i_d e i_k respectivamente, es descrita por la ecuación de Koutecky-Levich, la cual considera que la corriente eléctrica medida en un proceso electroquímico está regida por la contribución tanto de factores cinéticos como por el transporte de masa.

$$\bullet \quad \frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (\text{IV})$$

Sustituyendo la ecuación de Levich, (III), en (IV):

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

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

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

donde:

- $m_{KL} = \frac{1}{200nFAD^{2/3}v^{1/6}C}$ (VII)

La gráfica del inverso de la corriente en función del inverso de la velocidad de rotación ($\omega^{-1/2}$), Figura 36, tiene un comportamiento lineal, en el que la pendiente está relacionada a la corriente difusional. De la extrapolación a $\omega^{-1/2} = 0$ se obtiene $1/i_k$. i_k , es llamada corriente cinética, y representa la corriente que no está limitada por la transferencia de masa, sino por la cinética de la transformación electroquímica.

La ecuación V calcula la corriente debida únicamente a procesos cinéticos, es decir, la contribución a la corriente medida sin considerar la contribución de cualquier efecto de transferencia de masa.

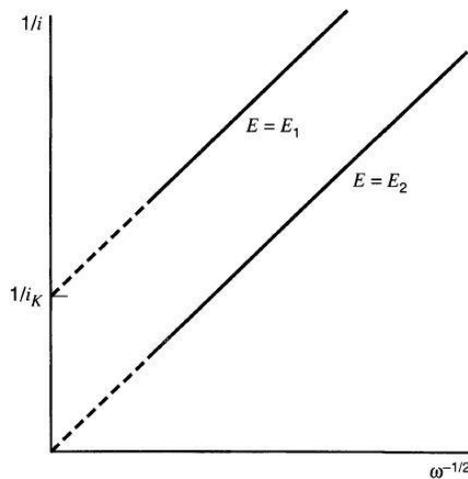


Figura 36 Gráfico de Koutecky-Levich.

Dado que la pendiente de Koutecky-Levich, m_{KL} , se obtiene experimentalmente, es posible determinar el valor experimental de alguno de los parámetros que la componen si se conoce o estima el resto de ellos. De esta forma es posible calcular el área experimental del electrodo, A , que en realidad sería el área efectiva de la superficie catalítica. Se espera que el área efectiva sea diferente al área geométrica del electrodo, ya que la superficie del catalizador no es regular al estar depositado

en un soporte poroso. El área efectiva es calculada despejándola de la ecuación de la pendiente de Koutecky-Levich³⁶:

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

Anexo I-IV Ecuación de Tafel ³¹

La transformación electroquímica de analitos en el electrodo es poco afectada por el transporte de masa cuando, al inicio del proceso, el analito se encuentra en la interfaz electrodo-electrolito. El efecto del transporte de masa también es mínimo en condiciones de buena agitación y cuando el sobrepotencial impuesto al sistema es bajo. En este tipo de sistemas la corriente se relaciona de forma exponencial con el sobrepotencial « η » ($\eta = E - E^\circ$) donde E representa el potencial medido y E° el potencial estándar:

$$\bullet i = ae^{\eta/b} \quad (\text{IX})$$

Expresada en forma logarítmica, la ecuación IX es llamada ecuación de Tafel:

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

donde $a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log i_0$, y la pendiente es $b = \frac{2.3RT}{\alpha F}$. α es conocido como coeficiente de transferencia de carga, y b como pendiente de Tafel, y son descritos más adelante.

La velocidad de reacción de un proceso electroquímico reversible



es proporcional a la corriente eléctrica

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

La velocidad de formación v_f de R es proporcional a la concentración de O en la superficie del electrodo. La concentración en la superficie electródica se expresa a una distancia « x » de la superficie, a un tiempo « t », De esta forma la concentración en la superficie sería $C_o(0,t)$; mientras que C^* representa la concentración en el seno de la disolución. La constante de formación, k_f , representa la proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración

- $v_f = k_f C_O(0, t) = \frac{i_c}{nFA}$ (XIII)

Para el proceso inverso:

- $v_r = k_r C_R(0, t) = \frac{i_a}{nFA}$ (XIV)

donde i_c es la corriente catódica e i_a es la corriente anódica, n es el número de electrones intercambiados y F es la constante de Faraday. La velocidad total del proceso depende tanto de la velocidad de formación como la velocidad del proceso inverso, o bien puede expresarse en función de las corrientes anódicas y catódicas:

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

Dado que la corriente eléctrica total está compuesta por la corriente catódica y la corriente anódica, ésta se expresa como:

- $i = i_c - i_a = nFA[k_f C_O(0, t) - k_r C_R(0, t)]$ (XVI)

La cinética de una reacción electroquímica es afectada significativamente por el potencial impuesto en el electrodo. Al graficar la energía libre de la reacción $O+e \rightarrow R$, en función de la coordenada de reacción, Figura 37, ΔG^\ddagger_{0a} y ΔG^\ddagger_{0c} serán las energías de activación anódica y catódica, respectivamente, cuando el electrodo se encuentre en el potencial de equilibrio. Al aplicar al sistema una diferencia de potencial, ΔE , la energía relativa del electrodo es modificada en una proporción de $-F \Delta E = -F(E - E^\circ)$.

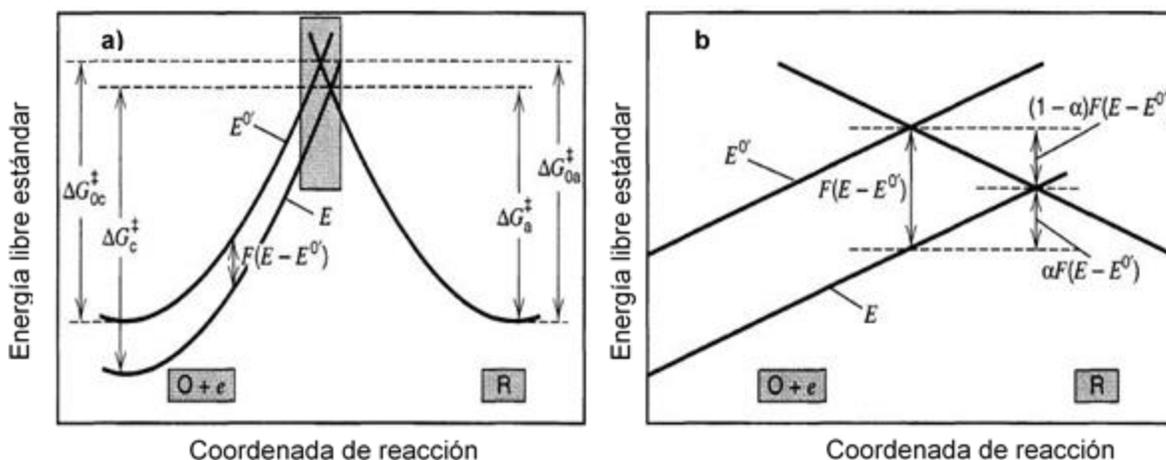


Figura 37. a) Efecto del cambio de potencial sobre la energía estándar de activación de las reacciones de oxidación y reducción. b) Ampliación del área resaltada en el inciso a).

La energía catódica de activación ΔG^{\ddagger}_c , será una fracción $\alpha F(E - E^\circ)$ menor que ΔG^{\ddagger}_{oc} cuando se aplica una diferencia de potencial hacia potenciales negativos, ecuación (XVII). α , el coeficiente de transferencia de carga, es una medida de la simetría de la barrera energética de la reacción, pero también representa la fracción del potencial interfacial que contribuirá a disminuir la energía de activación de la reacción electroquímica.

- $\Delta G^{\ddagger}_c = \Delta G^{\ddagger}_{oc} + \alpha F(E - E^\circ)$ (XVII)

Cuando se aplica una diferencia de potencial hacia potenciales positivos la energía de activación ΔG^{\ddagger}_a será una fracción $(1 - \alpha) F(E - E^\circ)$ mayor que ΔG^{\ddagger}_{oa} :

- $\Delta G^{\ddagger}_a = \Delta G^{\ddagger}_{oa} - (1 - \alpha) F(E - E^\circ)$ (XVIII)

La ecuación de Arrhenius describe la constante de velocidad de una reacción química:

- $k = A e^{\Delta G^{\ddagger}/RT}$ (XIX)

Las constantes de velocidad de la reacción electroquímica $O + e \rightarrow R$ se obtienen al sustituir las ecuaciones XVII o XVIII en la ecuación de Arrhenius, XIX:

- $k_f = A e^{\Delta G^{\ddagger}_{oc}/RT} * e^{-\alpha f'(E - E^\circ)}$ (XX)

$$\bullet \quad k_r = A e^{\Delta G^\ddagger_{0a}/RT} * e^{(1-\alpha)f'(E-E^\circ)} \quad (\text{XXI})$$

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

Cuando el potencial del electrodo es el potencial estándar de la reacción $O+e \rightarrow R$, E° , las concentraciones en el electrodo de O y R serán iguales, $C_O=C_R$, En estas condiciones, $k_f C_O = k_r C_R$; por lo tanto $k_f = k_r$. El valor en el que $k_f = k_r$ se llama constante de velocidad estándar k^0 . Las constantes de velocidad pueden expresarse en términos de k^0 :

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

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

De la sustitución de las ecuaciones XXII y XXIII en la ecuación 5.8.38 se obtiene una ecuación llamada ecuación de Butler-Volmer:

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

Una reacción química cuya constante de velocidad estándar, k^0 , sea grande, en poco tiempo llegará al equilibrio. En el caso contrario, si k^0 fuera pequeña, la reacción química necesitaría de un tiempo mayor para llegar al equilibrio.

El producto $F A k^0 C$ es conocido como corriente de intercambio i_0 . Es un parámetro cinético de gran importancia, debido a que, al ser proporcional a k^0 , también proporciona información sobre la rapidez de la reacción. Sin embargo, experimentalmente, es mucho más sencillo determinar i_0 que k^0 . Al considerar el producto $F A k^0 C$ como la corriente de intercambio, i_0 , la ecuación XXIV puede ser expresada como:

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

Si la agitación del electrolito es vigorosa y constante, $C(0,t) = C^*$. Por lo que la ecuación XXV se transforma en

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

A un alto sobrepotencial catódico, $e^{-\alpha f' \eta} \gg e^{(1-\alpha) f' \eta}$, el componente anódico de la ecuación XXVI se vuelve despreciable. De la misma manera, a un alto sobrepotencial anódico, $e^{-\alpha f' \eta} \ll e^{(1-\alpha) f' \eta}$, el componente catódico es despreciable. Las ecuaciones obtenidas a alto sobrepotencial, catódico o anódico, son conocidas como ecuación de Tafel catódica o anódica, respectivamente:

$$i = i_0 [e^{-\alpha f' \eta}] = i_0 [e^{-\alpha f' (E-E^{\circ})}] = \frac{i_0}{e^{\alpha f' E^{\circ}}} [e^{-\alpha f' E}] \quad (\text{XXVII})$$

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

A partir de la expresión logarítmica de la ecuación XXVII o XXVIII se construye un gráfico, llamada gráfico de Tafel, Figura 38. De esta gráfica, al realizar un análisis por mínimos cuadrados en la zona de alto sobrepotencial, como se muestra en la Figura 38, se puede obtener experimentalmente parámetros cinéticos como la corriente de intercambio, i_0 , y el coeficiente de intercambio, α , descritos anteriormente. La pendiente de Tafel, catódica $b_c = \frac{-\alpha F}{2.3 RT}$, o anódica $b_a = \frac{(1-\alpha) F}{2.3 RT}$, es también un parámetro cinético importante, ya que puede relacionarse con mecanismos de reacción previamente estudiados.

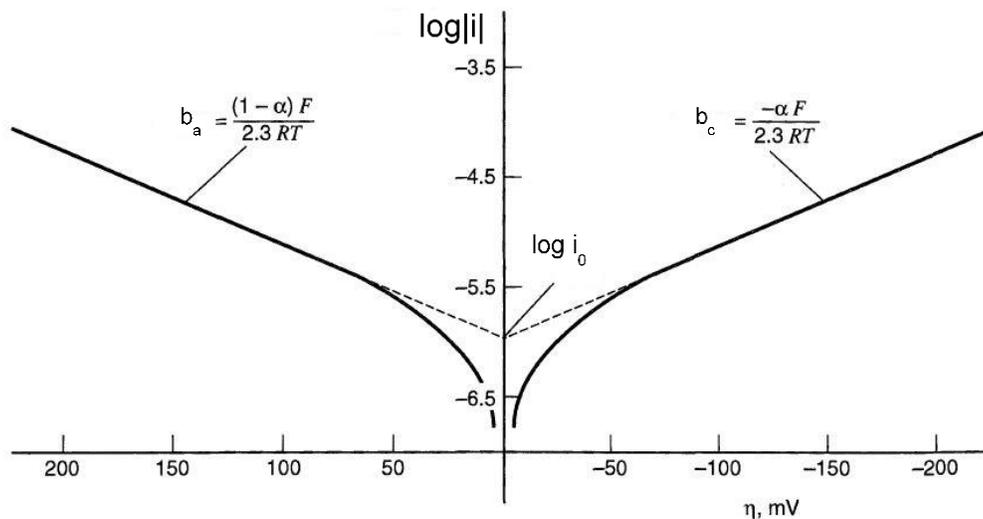


Figura 38. Gráfico de Tafel para las ramas anódica y catódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O+e \rightleftharpoons R$ con $\alpha=0.5$ y $j_0=10^{-6}$ A cm^{-2} .

9. Bibliografía desglosada por temas

4. Introducción

1. Demirel, Y. *Energy: Production, Conversion, Storage, Conservation and Coupling*. (Springer, 2012)

5. Antecedentes

5.1 Desarrollo histórico de las celdas de combustible.

2. Ramos, G. P. *Dos siglos de electroquímica*. (Instituto Tecnológico Metropolitano, 2010).
3. Kurzweil, P. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel cells: History*. 579–595 (Elsevier, 2009).
4. Dincer, I. & Li, X. *Principles of fuel cells*,.Cap I (Taylor & Francis, 2006).

5.2. Definición de una celda de combustible.

5. Kreuer. K., *Fuel Cells: Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Cap I (Springer, 2013).

5.3. Clasificación de las celdas de combustible.

4. Dincer, I. & Li, X. *Principles of fuel cells*,.Cap I (Taylor & Francis, 2006).
6. Larminie, J. & Dicks, A. *Fuel cell systems explained*. Cap I (Wiley, 2003).
7. Gogel, V. *Direct Methanol : Overview*. *Direct* 370–380 (2009).

5.4. Aplicación de las celdas de combustible.

8. Kundu, A. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel cells: Portable Devices*. 39–45 (Elsevier, 2009).
9. Whitehouse, N. & Whitehouse, S. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel cells: Buses*. 193–202 (Elsevier, 2009).
10. Appleby, A., *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Fuel cells: Stationary Fuel Cells*. 76–107 (Elsevier, 2009).

5.5. Componentes de una celda de combustible.

11. Barbir, F. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice*. *PEM Fuel Cells*, Cap IV (Elsevier Academic Press, 2005).

12. Sammes, N. *Fuel cell Technology, Reaching Towards Commercialization. Membrane Technology*, Cap II (Springer, 2006).

5.6. Termodinámica de las celdas de combustible.

11. Barbir, F. *PEM Fuel Cells, Theory and Practice.*, Cap II (Elsevier Academic Press, 2005).
13. Zhang, J. *PEM Fuel Cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications.* Cap I (Springer, 2008).

5.7. Pérdidas irreversibles de potencial

6. Larminie, J. & Dicks, A. *Fuel cell systems explained. Fuel* (Wiley, 2003).
13. Zhang, J. *PEM Fuel Cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications.* Cap I (Springer, 2008).
14. Srinivasan, S. *Fuel cells. From Fundamentals to Applications.* Cap IV (Springer, 2006).

5.8. Reacciones electroquímicas de una celda de combustible.

4. Dincer, I. & Li, X. *Principles of fuel cells.* Cap X (Taylor & Francis, 2006).
14. Srinivasan, S. *Fuel cells. From Fundamentals to Applications.* Cap IV (Springer, 2006).
15. Pletcher, D. *A First Course in Electrode Processes.* Cap V (RSC Publishing, 2009).

5.9. Síntesis de electrocatalizadores

13. Zhang, J. *PEM Fuel Cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications.* Cap IX (Springer, 2008).
16. Gupta, M. & Leong, E. W. W. *Microwaves and Metals.* (Wiley, 2008).
17. Hayes, B. L. *Microwave synthesis: chemistry at the speed of light.* Cap I (Wiley-VCH 2002).
18. Kappe, C. O., Dallinger, D. & Murphree, S. S. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols.* Cap II (Wiley-VCH, 2009).
19. Uribe-Godínez, J., Castellanos, R. H., Borja-Arco, E., Altamirano-Gutiérrez, a. & Jiménez-Sandoval, O. Novel osmium-based electrocatalysts for oxygen reduction and hydrogen oxidation in acid conditions. *J. Power Sources* **177**, 286–295 (2008).
20. Borja-Arco, E., Sandoval, O. J., Escalante-García, J., Sandoval-González, a. & Sebastian, P. J. Microwave assisted synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous methanol. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 103–110 (2011).

21. Borja-Arco, E., Castellanos, R. H., Uribe-Godínez, J., Altamirano-Gutiérrez, a. & Jiménez-Sandoval, O. Osmium-ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant electrocatalysts for oxygen reduction. *J. Power Sources* **188**, 387–396 (2009).

6. Resultados

6.1 Caracterización estructural y morfológica

22. Stuart, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Methods* **8**, (2004)
23. *International tables for crystallography volume A: space-group symmetry.* (2005).
24. Morozkin, A. V. & Seropegin, Y. D. Sm-Ru-Ge system at 1070 K. *J. Alloys Compd.* **365**, 168–172 (2004)

6.2. Caracterización electroquímica

25. R. J. Gale. *Spectroelectrochemistry. Angewandte Chemie* (Plenum Publishing Corporation, 1988).
26. Lamy, C., Léger, J.-M. & Srinivasan, S. *Direct Methanol Fuel Cells: From a Twentieth Century Electrochemist's Dream to a Twenty-first Century Emerging Technology. Modern Aspects of Electrochemistry* **34**, (Springer, 2002)
27. Anastasijević, N. A., Dimitrijević, Z. M. & Adžić, R. R. Oxygen reduction on a ruthenium electrode in acid electrolytes. *Electrochim. Acta* **31**, 1125–1130 (1986).
28. Iwasita, T. Methanol and CO electrooxidation. *Handb. Fuel Cells - Fundam. Technol. Appl.* **2**, 603–624 (2003)
29. Bontempelli, G. & Toniolo, R. Measurement Methods | Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. 643–654 (Elsevier, 2009).
30. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications.* Cap III (Wiley & Sons, 2001).
31. Inoue, H., Wang, J. X., Sasaki, K. & Adzic, R. R. Electrocatalysis of H₂ oxidation on Ru(0001) and Ru(10-10) single crystal surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **554-555**, 77–85 (2003).
32. Schmickler, W. & Santos, E. *Interfacial electrochemistry. Interfacial Electrochemistry* (2010).
33. Borja-Arco, E., Jiménez-Sandoval, O., Magallón-Cacho, L. & Sebastian, P. J. Ruthenium based electrocatalysts for hydrogen oxidation, prepared by a microwave assisted method. *J. Power Sources* **246**, 438–442 (2014).

Anexo I.

29. Bontempelli, G. & Toniolo, R. Measurement Methods | Electrochemical: Linear Sweep and Cyclic Voltammetry. 643–654 (Elsevier, 2009).
30. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. Cap III (Wiley & Sons, 2001).
34. Gileadi, E. *Physical Electrochemistry. Fundamentals, Techniques and Applications*. (Wiley-VCH, 2011).
35. Pingarrón, J. & Batanero, P. *Química Electroanalítica E: Fundamentos y Aplicaciones*. (Síntesis, 1999).