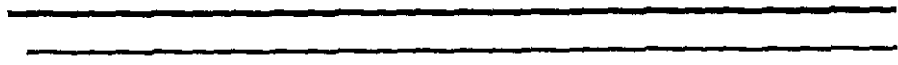


03073

1
lej

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO



**UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS
PROFESIONAL Y DE POSGRADO**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $Ru_x(CO)_n$ COMO
MATERIAL ELECTROCATALIZADOR PARA SU
APLICACIÓN EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN ENERGÍA SOLAR
(OPCIÓN FOTOTÉRMICA)**

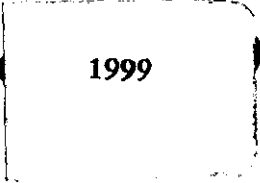
**P R E S E N T A
ING. TATIANA ROMERO CASTAÑÓN**

DIRECTORES DE TESIS:

DR. OMAR SOLORZA FERIA

DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH

JUNIO DE 1999



279260.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Esta tesis se realizó con el apoyo de los proyectos: CONACYT 25519A y DGAPA IN108198 otorgados en el CIE-UNAM.

Agradezco el apoyo del Dr. Omar Solorza y del Q.I. Rubén Rivera (CINVESTAV-IPN) en la asesoría y caracterización electroquímica.

También agradezco la colaboración de José Guzmán (IIM-UNAM) en la caracterización con el microscopio electrónico de barrido y a Leticia Baños (IIM-UNAM) en la difracción de rayos X.

INDICE

	Páginas
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Materiales Electrocatalíticos	4
1.2 Celdas de Combustible	7
Capítulo 2. Conceptos Teóricos	
2.1 Celda de Combustible	11
2.1.1 Tipos de Celdas y su funcionamiento	13
2.1.2 Termodinámica de las celdas de combustible	17
2.2 Reducción de Oxígeno	
2.2.1 Electrodo Disco Rotatorio	25
2.2.2 Electrodo Disco Anillo Rotatorio	28
Capítulo 3. Experimentación	
3.1 Preparación de $Ru_x(CO)_n$	30
3.2 Caracterización Electroquímica	31
3.2.1 Electrodo Disco Rotatorio	31
3.2.2 Electrodo Disco Anillo Rotatorio	35
3.2.3 Desempeño de $Ru_x(CO)_n$ como cátodo en una celda de combustible	37
3.3 Caracterización Física	38
Capítulo 4. Análisis de Resultados	
4.1 Caracterización Electroquímica	
4.1.1 Electrodo Disco Rotatorio	39
4.1.2 Electrodo Disco Anillo Rotatorio	50
4.1.3 Desempeño de $Ru_x(CO)_n$ en una celda de combustible tipo PEM	56
4.2 Caracterización Física	
4.2.1 Difracción de Rayos-X	59
4.2.2 Espectroscopia Infrarroja	61
4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido	63
Capítulo 5. Conclusiones	66
Bibliografía	67

Introducción

El crecimiento acelerado de la población mundial en los últimos años, ha ocasionado un aumento en la demanda de energía y una mayor emisión de contaminantes a la atmósfera, ya que la producción mayor de energía eléctrica requiere de la combustión de hidrocarburos. Esta combustión de combustibles fósiles es un proceso ineficiente e incompleto en ambientes pobres de oxígeno que produce monóxido de carbono y emisiones de hidrocarburos ligeros. Por otro lado, la que se lleva a cabo con exceso de aire y a altas temperaturas produce óxidos de nitrógeno, los cuáles contribuyen a la formación de smog y lluvia ácida.

El uso indiscriminado de combustibles fósiles ha propiciado un calentamiento global del planeta, ocasionando cambios climáticos con terribles consecuencias. Aproximadamente el 50% de los compuestos contaminantes son emitidos por vehículos de combustión interna, el otro 50% es debido a calderas y hornos industriales.

Los problemas de contaminación han originado un cambio en la perspectiva de la generación de energía a nivel mundial. Desde hace tres décadas se están realizando grandes esfuerzos para idear procesos de combustión más limpios y eficientes, un ejemplo son las celdas de combustible. Estos dispositivos trabajan en función de reacciones electroquímicas en las cuales la energía molecular de un combustible y un oxidante es transformada directamente a energía eléctrica, sin producción de contaminantes.

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove. Pero fue hasta 1960 cuando comenzó el interés en las aplicaciones prácticas de estos dispositivos. Con el programa espacial de los Estados Unidos se comenzó el verdadero desarrollo de las celdas de combustible, las misiones Géminis y Apolo fueron abastecidas de electricidad y agua durante su operación en el espacio por este tipo de dispositivos. Sin embargo, a pesar de las grandes ventajas que proporcionan las celdas de combustible, la comercialización masiva de estas no se ha dado todavía. El principal problema a vencer es el alto costo de producción, ya que generalmente los materiales electrocatalizadores que se usan en los electrodos de estos dispositivos son metales nobles como el platino, oro, níquel, etc.

El platino, que es considerado el mejor electrocatalizador junto con otros electrodos de metales nobles, catalizan la reacción de reducción de oxígeno con una corriente directa de intercambio en un rango de 10^{-9} a 10^{-11} A/cm². Cuando este valor es comparado con 10^{-3} A/cm² para la reacción de hidrógeno en platino, es obvio que aún el mejor catalizador para la reducción de oxígeno es un catalizador “pobre”[Damjanovic].

En general, las necesidades para desarrollar un electrocatalizador son:

1. Que sea un buen conductor (electrónico)
2. Debe sostener altos potenciales en presencia de O₂ sin que exista destrucción significativa (corrosión)
3. Que la energía de enlace del oxígeno o de los intermediarios de la reacción sea tal, que se obtengan las óptimas condiciones necesarias para incrementar la cinética de la reacción.

Es por eso que, desde hace algunos años, investigadores de todo el mundo dedican un gran esfuerzo por lograr reducir los altos costos de producción, buscando materiales alternos que permitan un buen desempeño de las celdas de combustible (de baja temperatura) con eficiencias altas, tratando de igualar o superar al platino en la reacción de reducción que se lleva a cabo en el cátodo de una celda de combustible.

En este trabajo de tesis experimental se presentan los resultados obtenidos en la elaboración de un electrocatalizador aplicable a una celda de combustible. Se presenta su comportamiento como electrodo positivo ó cátodo en la celda de combustible, así como los resultados de los estudios ópticos y cinéticos para la caracterización del material, ya que es éste el que determina el proceso global.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo de tesis son: preparar un material electrocatalítico ($\text{Ru}_x(\text{CO})_n$) a partir de compuestos carbonílicos de rutenio por pirólisis química (reacción de condensación), como un material alternativo al catalizador de Pt utilizado en la reducción de oxígeno en una celda de combustible; determinar los parámetros cinéticos de este nuevo material en la reacción de reducción de oxígeno mediante técnicas electroquímicas, determinar sus características físicas por medio de técnicas ópticas, y finalmente conocer su desempeño como material electroreductor de oxígeno en una monocelda de combustible tipo PEM.

Capítulo 1. Antecedentes

1.2 Materiales Electrocatalíticos

Aunque es relativamente sencillo construir una celda de combustible en el laboratorio, es muy difícil obtener alta potencia. El mayor problema es que las semi-reacciones son muy lentas en la mayoría de las superficies de los electrodos. La reacción H_2/H^+ es rápida (con respecto a la reducción de oxígeno) en platino finamente dividido, pero el Pt no es una opción práctica en aplicaciones de gran escala para su comercialización.

La reducción de oxígeno es un problema todavía más serio, ya que la velocidad de esta reacción es lenta aún sobre electrodos de metales nobles. Esta es la reacción limitante en la operación de una celda de combustible, aunque existen también otros factores que disminuyen el desempeño, como la caída de potencial óhmico en la solución electrolítica durante el funcionamiento [Rieger, p.49].

Actualmente se sabe que el platino es el mejor electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno (con un sobrepotencial de activación entre -300 a -450 mV), este metal presenta algunos inconvenientes debido a su alta irreversibilidad en la reacción catódica, su alto costo y la tendencia a disolverse lentamente. En los últimos años se han dedicado muchos esfuerzos para la investigación de aleaciones de metales nobles así como de nuevos materiales electrocatalíticos, con el fin de reducir los altos costos de los electrocatalizadores y buscar sustitutos en la utilización del platino. Por ejemplo, para utilizar platino negro como catalizador para celdas de combustible tipo PEM, se requiere una carga de 4 mg/cm². Se ha buscado la manera de reducir la carga del material electrocatalizador y utilizar un soporte de material conductor como el carbón, de tal manera que si se deposita sobre el soporte 0.1 mg/cm² del metal precioso, se obtiene un buen desempeño de la celda de combustible [W. Dönitz et al., 1995].

La reacción de reducción de oxígeno se ha estudiado también sobre diferentes materiales como óxidos mixtos y complejos de metales de transición mezclados con carbón o soportados en carbón, aunque debe aclararse que nunca se ha alcanzado con estos la

actividad de los catalizadores de metales más activos. Otros materiales son NiCo_2O_4 , y un dímero con dos iones de cobalto, ambos catalizadores reducen oxígeno en medio alcalino [G. Poillerat], [U. Morales *et al.*, 1999].

En años más recientes se publicaron estudios cinéticos de diversos compuestos de metales de transición (Ru, Os, W y Mo) tipo cúmulos organometálicos, los cuales presentan una óptima eficiencia para la reducción de oxígeno, dependiendo del medio en que se encuentran. La principal ventaja que ofrecen estos materiales es la baja temperatura a la que se obtienen [D. A. Rice *et al* (1992)], [O. Solorza *et al* (1997)], [N. A. Vante *et al* (1995)], [R. H. Castellanos *et al* (1998)].

Rice *et al* (1992) propone una síntesis a baja temperatura para obtener calcogenuros del tipo: MnS , FeS_2 , CrS_3 , MoS_4 y WS_5 a partir de la reacción del carbonilo del metal de interés con azufre, en reflujo con 1,2-diclorobenceno. A partir de análisis realizados a los calcogenuros preparados, se concluyó que estos eran nuevos materiales que no contenían grandes cantidades de azufre libre, lo que indicaba una ruta eficiente para la preparación de sulfuros de metales de transición a baja temperatura.

Basados en este procedimiento para síntesis a baja temperatura de materiales calcogenuros (S ó Se) de metales de transición (Mo, Ru, W, Os), aparecieron estudios, en los que se determina la actividad electrocatalítica de estos materiales en la reducción de oxígeno molecular. Los resultados indicaron que estos materiales son óptimos reductores de oxígeno en medio ácido. En estos trabajos, se menciona que la actividad catalítica se debe principalmente a la formación de complejos polinucleares con enlaces metal-metal, llamados cúmulos [R.H Castellanos, 1997], lo que proporciona una mayor superficie activa para la catálisis. Se han reportado calcogenuros de metales de transición en forma de cúmulos donde se incrementa la deslocalización de electrones, de forma tal que se evita la relajación de los estados electrónicos y permite una transferencia de carga multi-electrónica, ya que funcionan como un depósito de cargas [N. A. Vante *et al.*, 1995]. Estos materiales fueron investigados en un principio como semiconductores tipo-*n* para la foto-

oxidación de agua, con un ancho de banda de 1.3 eV en el caso de RuS₂ y 0.76 eV para RuSe₂[O. Solorza-Feria *et al.*, 1997]

Este tipo de compuestos, caracterizados por un cúmulo central octahédrico de un metal de transición de alta valencia, se conocen como materiales de fase-Chevrel (M₆X₈, M= metal de transición: Mo, X= calcogenuro: S, Se, Te). Existen en la naturaleza procesos que son catalizados por enzimas que contienen sulfuros de metales de transición tipo cúmulos, como centros activos. Tributsch (1986) probó también que los materiales de sulfuro de hierro como Fe-S y Mo-Fe-S como cúmulos, ocurren de manera natural en fases de Chevrel y fueron probados con éxito como electrocatalizadores para la reducción de oxígeno.

Específicamente, los calcogenuros de rutenio se mencionan en estos trabajos como una atractiva opción de nuevos materiales electrocatalíticos, con la capacidad de donar 2 ó 4 electrones [C. Shi *et al.* 1994] [N. Alonso-Vante *et al.* 1995], [O. Solorza *et al.* 1997], [R.H. Castellanos *et al.*, 1998].

También se publicaron trabajos sobre materiales ternarios obtenidos a partir de la síntesis a baja temperatura de compuestos carbonílicos, como el dodecarbonilo de trirutenio Ru₃(CO)₁₂, hexacarbonil de tungsteno W(CO)₆ y/o hexacarbonil de molibdeno Mo(CO)₆ con algún calcogenuro como selenio, telurio o azufre puros. Los compuestos ternarios obtenidos fueron analizados por diferentes técnicas electroquímicas y resultaron con elevada actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno. Sin embargo, los análisis más recientes realizados sobre estos materiales por Trapp *et al.*, sugieren que esta síntesis de baja temperatura no produce materiales de fase-Chevrel. Se determinó, después de la síntesis, que en el sistema Mo-Ru-S aparecen grupos carbonilos y óxidos dentro de la estructura del producto. Además, que la composición relacionada con la más alta actividad para reducción de oxígeno no es una fase de Chevrel, aunque sí con una composición aproximada: Mo₂Ru₅S₅.

S. M. Durón *et al.*, propone que después de llevar a cabo la pirólisis de Ru₃(CO)₁₂ con azufre, para la obtención de un electrocatalizador para la reducción de oxígeno, en realidad

se obtiene una mezcla de compuestos carbonilos del tipo: $Ru_xS_y(CO)_n$ y no el calcogenuro de metal de transición puro RuS_2 , como se ha obtenido de pirólisis a alta temperatura.

Habiendo analizado los trabajos recientemente publicados, se decidió tomarlos como punto de partida para el desarrollo e investigación de este trabajo de tesis. Siguiendo el mismo procedimiento para la síntesis de calcogenuros reportado, se obtuvo para el presente trabajo, una mezcla de compuestos carbonílicos representados como $Ru_x(CO)_n$: pirolizando el compuesto dodecarbonil de trirutenio disuelto en 1,2-diclorobenceno a 180°C durante 20 horas, manteniendo atmósfera inerte y reflujo del disolvente. El compuesto que se obtuvo, $Ru_x(CO)_n$, se analizó con las técnicas espectroscópicas (difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido, FT-IR) y electroquímicas (voltamperometría con electrodo disco rotatorio y con electrodo disco-anillo rotatorio, y polarización en una celda de combustible tipo PEM), para determinar su estructura química, morfología y actividad electrocatalítica.

1.2 Celdas de Combustible

En los últimos años las Celdas de Combustible de Membranas de Intercambio Protónico, PEM, (por sus siglas en inglés) han tenido un gran progreso por diversas investigaciones y proyectos de demostración que se han realizado, ya que este tipo de celdas tiene las propiedades más adecuadas para aplicaciones en el transporte. Su baja temperatura de operación de 80°C permite un encendido rápido. Las altas densidades de potencia permiten velocidades aceptables, así como una buena aceleración y frenado debido a la rápida respuesta de los módulos que forman la celda.

Para las misiones espaciales Géminis de la NASA desde 1962 a 1966, se utilizó tecnología de Celdas de Combustible con un polímero como electrolito, desarrollado por General Electric Company. El electrolito era una delgada membrana (~ 0.25 mm) intercambiadora de iones H^+ , al principio de poliestireno sulfonado y después de politetrafluoretileno sulfonado (Nafion) muy estable [Blomen, 1993, p32]. En el programa Géminis, existían dos módulos a bordo, con una batería de 1kW de 96 celdas en tres grupos paralelos de 32 celdas. La densidad de potencia fue de 38 mW/cm^2 y un voltaje de 0.83 V por celda .

En plantas de potencia estacionarias ha habido gran progreso con tecnologías de celdas de combustible del tipo de carbonatos fundidos y óxidos sólidos, las cuales operan entre 600-700°C y desde 750-1000°C, respectivamente. A tan altas temperaturas no se requieren electrocatalizadores basados en platino. Es en sistemas de celdas de combustible de baja temperatura, en donde la velocidad de reacción es muy lenta aún usando platino como catalizador [Ralph, 1999].

Actualmente el mercado de automóviles y autobuses es el que mayor demanda ha tenido con las celdas de combustible tipo PEM, debido entre otros factores a su tamaño compacto y su alta eficiencia eléctrica (>40%). Actualmente, se está llevando a cabo en Chicago una evaluación de autobuses energizados por medio de celdas de combustible (de Ballard) tipo PEM, los cuales funcionan con hidrógeno y aire; en Marzo de 1998 se pusieron en marcha los primeros autobuses de pasajeros en estudio. Cada autobús es alimentado con energía por medio de una celda de combustible de 275HP formada de 20 x 13 kW módulos, los cuales ocupan el mismo espacio que un motor diesel. El desempeño es comparable a un autobús con motor diesel en todos los aspectos, excepto en que la única emisión es de vapor de agua pura. Se planea seguir con esta evaluación por al menos dos años, antes de producir en serie este tipo de máquinas para autobuses.

En lo que respecta al mercado de automóviles, se requiere de un mayor desempeño de los módulos y no existe suficiente espacio para almacenar H₂ a bordo. Se requiere integrar un sistema procesador de combustible para suministrar H₂ con cierta pureza a partir de combustibles fósiles, consistente de un reformador y una subsecuente unidad de limpieza de monóxido de carbono (CO). El costo máximo por sistema está alrededor de 50\$US/kW, equivalente a una décima parte del costo máximo de un sistema para autobús. Sin embargo, en 1996, la compañía Daimler Benz presentó un auto de celda de combustible, llamado NECAR II, el cual es un "mini-van" con dos módulos de celdas de combustible con una potencia eléctrica total de 50 kW, alimentados con hidrógeno presurizado, proveniente de tanques situados en el techo del automóvil. La eficiencia total del carro es suficientemente alta para llevar seis ocupantes por mas de 250 km con un solo tanque.

A pesar de que la baja temperatura de operación produce muy poco calor de deshecho, ya se han desarrollado aplicaciones de potencia estacionarias. Corporaciones en Estados Unidos y Japón (Ballard, GPU, EBARA) están desarrollando unidades de 250kW para generación de potencia y su distribución a hoteles, hospitales e industrias. Plantas de potencia residenciales también se han desarrollado: en 1998 fue presentado en Nueva York (por Plug Power LLC) un sistema de 7kW alimentado con H₂ y se planea comercializarlo en dos años, usando un sistema procesador del combustible con un costo aproximado de 500 \$US/kW.

Todos estos ejemplos de aplicación demuestran el alto potencial para la comercialización de las celdas de combustible tipo PEM, en diferentes mercados, pero es necesaria una reducción en el costo de los módulos, así como un mayor desarrollo en la tecnología.

Actualmente, los materiales para membranas más comúnmente usadas son fabricadas de ácido perfluorosulfónico (Nafion, Dupont), a pesar del alto costo que implica (50-70 \$US/ft²), por lo que uno de los retos es reducir el costo a un rango de 5 a 15 \$US/ft² para el año 2000 (en el mercado automotriz) [Wilkinson *et al.*, 1997] con una nueva tecnología de fabricación para este material o encontrar electrolitos poliméricos alternativos. Recientes trabajos realizados por Ballard se han concentrado en membranas intercambiadoras basadas en compuestos copoliméricos de trifluoroestireno [J. Wei *et al.*, 1995],[J.Wei *et al.*, 1996]; el desarrollo de esta nueva familia de membranas se ha analizado en trabajos recientemente desarrollados [E. Steck, 1995].

La mayoría de las celdas de combustible tipo PEM utilizan platos de grafito para colección de corriente, control térmico y distribución de gas. Otros candidatos para utilizarse como platos bipolares son plásticos conductores, metales como aluminio y acero inoxidable están bajo consideración, aunque en general, estos materiales son inferiores a los platos de grafito debido a la resistencia de contacto y problemas de potencial con el tiempo. Existen materiales ligeros de grafito de bajo costo fabricados por Ballard, con un desempeño comparable a los caros platos bipolares de alta pureza que son comúnmente utilizados [Wilkinson *et al.*, 1997].

El desarrollo de catalizadores con una gran área superficial soportados en carbón, el diseño de estructuras de electrodos con baja carga de catalizador, que maximizan la utilización del catalizador y minimizan pérdidas debido al transporte de masa, son las tareas más importantes a realizar en la investigación de materiales electrocatalizadores para las reacciones que se llevan a cabo en una celda de combustible.

Capítulo 2. Conceptos Teóricos

2.1 Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que transforman la energía de una reacción química directamente a energía eléctrica. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible no consumen sustancias químicas que forman parte de su estructura o se encuentran almacenadas dentro de ellas; los reactivos son suministrados desde el exterior de la celda, por lo que pueden mantenerse en operación de manera continua.

En las celdas de combustible como en las baterías, reacciones silenciosas producen una corriente eléctrica. Una celda de combustible consiste de un acoplamiento de dos electrodos con un electrolito en medio de ellos.

El oxígeno que pasa a través de un electrodo y el hidrógeno que pasa a través del otro, generan electricidad, agua y calor. El hidrógeno que funciona como combustible es alimentado al ánodo de la celda de combustible en donde se oxida. El oxígeno (o aire) entra a la celda a través del cátodo, en donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno. Los electrodos en la celda de combustible funcionan como interfases entre el combustible u oxidante y electrolito, en su superficie se lleva a cabo la catálisis de las reacciones, además de que conducen los electrones generados hacia el sitio de corriente.

Comparadas con fuentes de energía convencionales basadas en combustibles fósiles, las celdas de combustible son excepcionalmente limpias y eficientes. Prácticamente su único producto de desecho es agua.

El mecanismo de reacción en una celda de combustible con electrolito ácido se describe esquemáticamente en la figura 2.1.: el hidrógeno es alimentado en el ánodo y a través de los poros del electrodo alcanza la interfase ánodo-electrolito, en donde se oxida y los iones hidrógeno formados son transportados por el electrolito a la interfase cátodo-electrolito, y así el oxígeno molecular alimentado es reducido a agua.

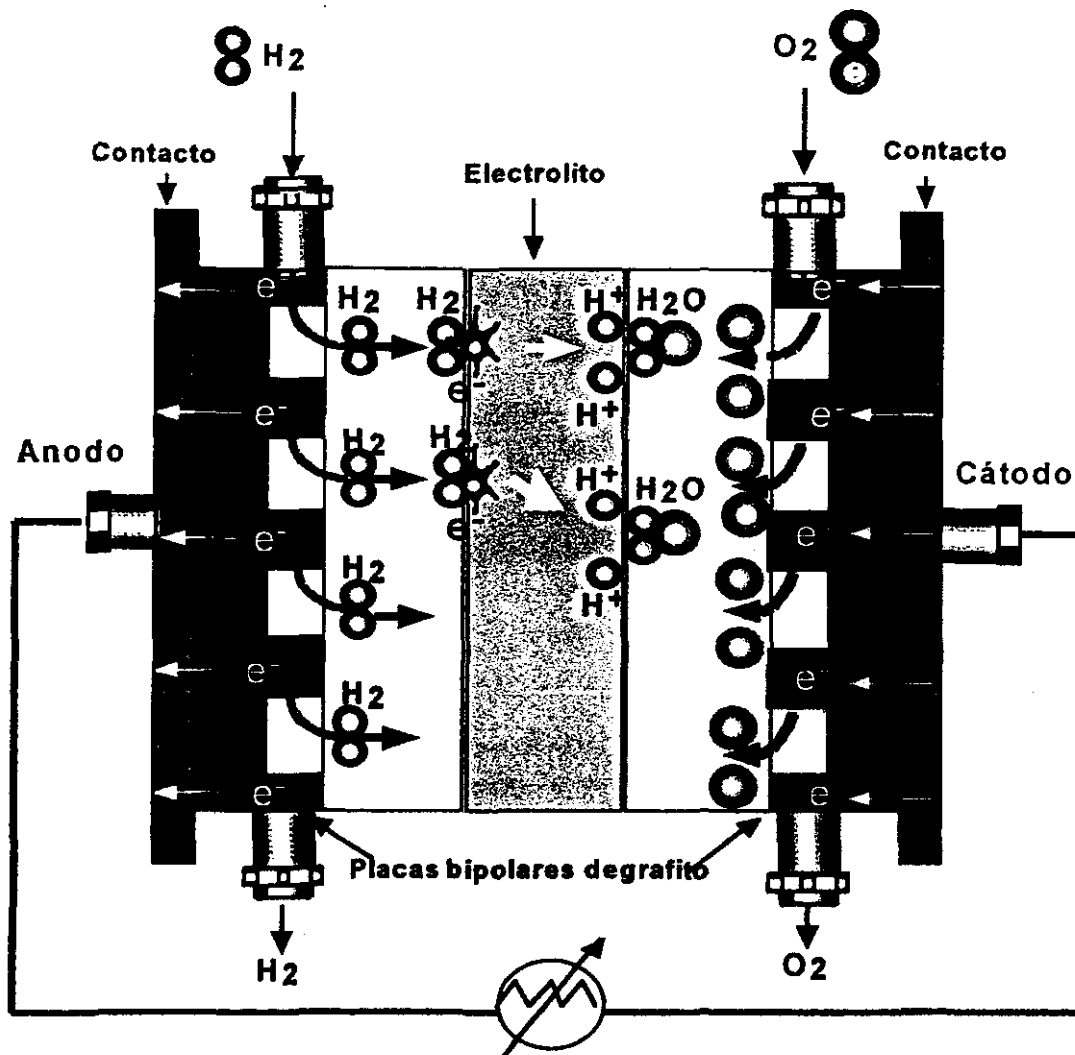


Figura 2.1. Esquema del mecanismo de reacción en una celda de combustible ácida.

2.1.1 Tipos de Celdas y su funcionamiento

Celdas de Combustible Acido Fosfórico (PAFC)

Estas celdas de combustible son las más comercialmente desarrolladas. El electrolito es ácido fosfórico al 100% en peso, el cual es buen conductor a temperaturas entre 150 y 220°C.

Las reacciones que se llevan acabo son:

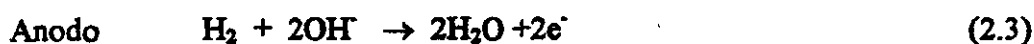


Estas celdas tienen diversas aplicaciones como en hospitales, hoteles, oficinas, plantas de potencia, etc.

Estas celdas generan electricidad con una eficiencia mayor al 40% y casi 85% si el vapor que se produce es usado en cogeneración, comparado con el 30% para la más eficiente de las máquinas de combustión interna. La temperatura de operación está en el rango de 204°C. Estas celdas de combustible también pueden ser usadas en vehículos grandes como camiones.

Celdas de Combustible Alcalinas

La primera celda de este tipo fue construida por F.T. Bacon. La razón principal por la que eligió un electrolito alcalino es que con éste no son necesarios electrocatalizadores de metales nobles. El mas utilizado de los electrolitos alcalinos es el hidróxido de potasio por ser el electrolito alcalino más conductor. Los iones OH⁻ son las especies conductoras en la solución, así el agua producida en el ánodo migra hacia el cátodo de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

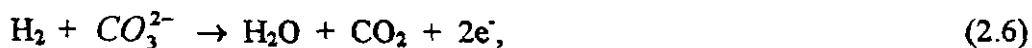


Celdas de Combustible de Carbonatos Fundidos (MCFC)

En estas celdas de combustible de carbonatos fundidos, la mezcla de carbonato fundido se encuentra retenida dentro de una matriz de aluminato de litio poroso que funciona como electrolito. En el cátodo, hecho de NiO con litio, el oxígeno reacciona con CO₂ y electrones para formar iones carbonatos:



La corriente iónica a través del electrolito es conducida por los iones carbonatos y forman vapor de agua y dióxido de carbón:



liberando electrones al circuito externo.

Estas celdas operan a 650°C, por lo que su aplicación es en plantas de potencia. Entre sus ventajas se encuentran: 1) que las pérdidas por polarización son reducidas, por lo que no requieren catalizadores caros como las celdas de baja temperatura, y 2) la temperatura de operación de estas celdas de combustible (MCFC) es tan alta que el calor de deshecho tiene una alta calidad y puede ser utilizado para procesamiento de combustible y cogeneración.

Celdas de Combustible de Oxidos Sólidos (SOFC)

Esta es una celda altamente prometedora, ya que puede ser usada en aplicaciones de alta potencia incluyendo estaciones para generación eléctrica industrial y centrales a gran escala. Un sistema de celda de combustible de óxido sólido usualmente usa un material cerámico, como zirconia estabilizado con Ytrio, en vez de un electrolito líquido, e hidrocarburos en lugar de H₂ como combustible, permitiendo temperaturas de operación cercanas a 1000°C. Las eficiencias de generación de potencia pueden alcanzar 60%. En las celdas SOFC, la corriente eléctrica es transportada por los iones oxígeno de acuerdo a las reacciones:



Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC)

Esta es quizás la más elegante de todas las celdas de combustible en términos de diseño y modo de operación. Consiste de una membrana sólida polimérica que actúa como electrolito. La membrana es ensamblada entre dos electrodos porosos catalizados comúnmente con platino. Las estructuras de soporte son de grafito y tienen guías para el recorrido del gas, permitiendo un flujo laminar a través del electrodo. En la figura 2.2 se presenta el montaje de una monocelda, comprimida por tornillos.

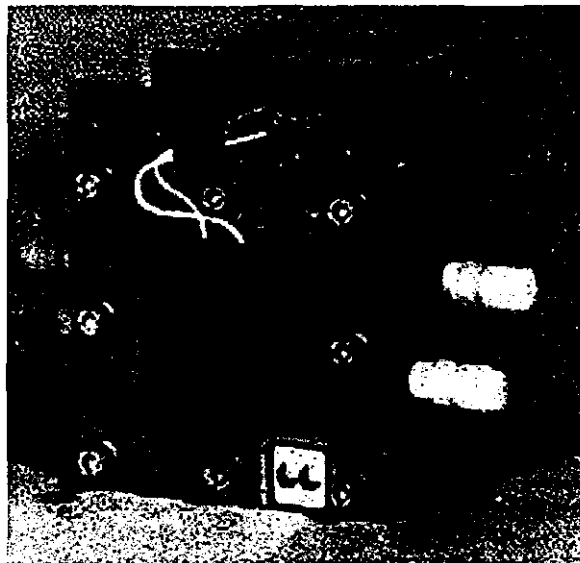


Figura 2.2. Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones.

La celda de combustible requiere para su funcionamiento de gases hidrógeno y oxígeno, humificados. El hidrógeno es oxidado en un lado de la membrana y los protones formados en este proceso se transportan a través de la membrana hacia el otro lado, donde interactúan

con el oxígeno del aire que es alimentado para formar agua. Esta agua es removida de la celda mediante una mecha por efecto de capilaridad. Las reacciones electroquímicas globales que ocurren en los sitios electrocatalíticos son:



Las celdas de combustible tipo PEM operan a temperaturas bajas (menores a 100°C) comparadas con SOFC y MCFC. El límite en la temperatura es fijado por la estabilidad térmica y características conductivas de la membrana polimérica que se usa como electrolito. Con Nafion es conveniente no exceder una temperatura de operación de 85°C. Con los nuevos tipos de ionómeros desarrollados por la compañía Dow Chemical, esta temperatura puede incrementarse entre 10 y 20°C más. Las presiones de operación pueden ser desde la atmosférica hasta 8 atm. Por lo general, las presiones se mantienen igual en ambos lados de la membrana, lo cual minimiza el problema de cruzamiento del gas a través de la membrana. Este cruzamiento reduce el potencial de la celda y también incrementa el riesgo de formar una mezcla explosiva de hidrógeno y oxígeno. El mejor desempeño reportado para una celda de combustible con membrana de intercambio protónico (con una carga de 4 mg/cm² de platino) lo realizó la corporación Ballard.

La eficiencia de conversión de energía de una celda de combustible tipo PEM usadas en misiones espaciales fue de 65%. Por comparación, una máquina de calor, operando a su máxima eficiencia teórica de Carnot de 85%, tendría que ser calentada a 975°C para alcanzar la misma eficiencia de conversión de energía.

2.1.2 Termodinámica de las celdas de combustible

Las celdas de combustible convierten la energía química directamente a energía eléctrica por un proceso isotérmico, el cual no está sujeto a las limitaciones del Ciclo de Carnot. Esto significa que, en principio, se deben obtener altas eficiencias.

Debido a que las máquinas de calor convierten calor a trabajo mecánico, transfiriendo calor de una fuente a temperatura T_1 a un sumidero a más baja temperatura T_2 , se puede mostrar que la eficiencia de la máquina de acuerdo con Carnot será $(T_1 - T_2)/T_1$. Como $T_1 - T_2 < T_1$, la eficiencia deberá ser menor al 100 por ciento. Es decir, no todo el cambio de entalpía de la reacción (ΔH) puede ser convertido a trabajo.

Esta eficiencia limitada es intrínseca al sistema y no puede ser mejorada ni con un mejor diseño de máquina. Sin embargo, una máquina de calor no alcanza nunca el máximo valor teórico determinado por Carnot debido a las pérdidas en las partes móviles de la máquina. La mayoría de estas máquinas operan con eficiencias de 10-20 % [G. J. Kleywegt *et al.*, 1988].

Bajo la suposición válida de que las celdas de combustible trabajan isotérmicamente, un flujo de calor aparece durante la reacción de la celda, dependiendo de la magnitud y dirección del cambio de entropía. Este cambio será negativo si el flujo de calor es hacia los alrededores. De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, para un proceso reversible puede escribirse:

$$\Delta Q_{rev} = T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (2.11)$$

en donde T es la temperatura absoluta en K, S es la entropía, H es entalpía y G la energía libre de Gibbs.

Para todos los sistemas de producción de energía, ΔH es negativo. Y considerando que la reacción en la celda es irreversible, ambas reacciones, la del cátodo y la del ánodo, se realizan con sobrepotenciales. Así mismo, la conductividad del electrolito es finita y es la

causa de la producción de calor si una corriente eléctrica es generada. De tal manera que el flujo total de calor, $\Delta \dot{Q}_{tot}$ (en W ó J.s⁻¹), es:

$$\Delta \dot{Q}_{tot} = \Delta \dot{Q}_{rev} + \Delta \dot{Q}_{irrev} \quad (2.12)$$

En las reacciones que se llevan a cabo en las celdas de combustible el cambio de entalpía, es independiente de los cambios de temperatura (mientras no haya cambios de fase), así que para una celda operando reversiblemente, el coeficiente de temperatura es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}, \quad (2.13)$$

en donde U es la fuerza electromotriz (V) y es equivalente a la energía de Gibbs por:

$$U = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (2.13a), \text{ con } n \text{ como el número de cargas y } F \text{ la constante de Faraday. Para la}$$

mayoría de los sistemas de celda de combustible, ΔS es negativo y esto significa que U disminuirá con el incremento de la temperatura. Este efecto es importante, considerando celdas de alta temperatura. Sin embargo, el sobrevoltaje disminuirá drásticamente a altas temperaturas, de tal manera que la potencia de salida será mayor. Por esta razón, es mejor comparar el desempeño de una celda de combustible con la densidad de potencia (W.m⁻²) que con la densidad de corriente (A.m⁻²).

La eficiencia de conversión eléctrica de una celda de combustible, está dada por:

$$\eta = \frac{\text{energía eléctrica producida}}{\text{energía térmica total producida durante una reacción química}} \quad (2.14)$$

Si la celda opera reversiblemente, entonces

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{-U}{-U + T\Delta S} = \frac{U}{U - T(\partial U / \partial T)_p} \quad (2.15)$$

El coeficiente de temperatura en la mayoría de los casos está entre -0.1 y -1.0 mV/°C, lo que causa que η_{rev} sea mayor que 0.9. En la reacción: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$, $(\partial U/\partial T)_p = 0.84$ mV/°C a 298K.

En realidad, una celda de combustible no opera de manera reversible, así que la eficiencia de conversión eléctrica real es:

$$\eta = \frac{-nFU_i}{\Delta H} = \frac{-U_i}{\Delta H/nF} = \frac{-(\Delta G/\Delta H)U_i}{(\Delta G/\Delta H)(\Delta H/nF)} = \eta_{rev} \left(\frac{U_i}{U} \right) = \eta_{rev} \eta_u \quad (2.16)$$

en donde U_i es el voltaje de la celda (V) para un valor de I dado. El coeficiente U_i/U es siempre menor que 1 y es llamado la *eficiencia de voltaje*, η_u . También se debe considerar la *eficiencia de la corriente*, η_i , que idealmente debería ser 1, sin embargo este nunca es el caso y la expresión de la eficiencia cambia a

$$\eta = \eta_{rev} \eta_u \eta_i \quad (2.17)$$

Para el sistema de celda de combustible completo, que incluye el pretratamiento de los gases, el reciclamiento de los gases de reacción, etc., este valor de η tiene que ser multiplicado por la eficiencia del sistema, η_s . Así, la expresión final para la *eficiencia de conversión a energía eléctrica* del sistema de celda de combustible es:

$$\eta = \eta_{rev} \eta_u \eta_i \eta_s \quad (2.18)$$

Con lo anterior se aclara que la investigación en las celdas de combustible se debe concentrar en incrementar η_u (electrocatalisis, electrolito y diseño de la celda), η_i (electrocatalisis) y η_s (sistema total y diseño del sistema).

Existen diferentes métodos para determinar la eficiencia de una celda de combustible. En general, para cualquier celda de combustible se dice que la eficiencia está definida como la relación entre la potencia eléctrica de salida y el combustible alimentado, ambos en las mismas unidades (W):

$$\eta = \frac{\text{Potencia eléctrica de salida } (P_s)}{\text{Combustible alimentado } (C_s)} \quad (2.19)$$

Para determinar la eficiencia, primero se debe conocer la potencia eléctrica de salida que es el producto del potencial (V) y la corriente (A), y el combustible alimentado (en watts) que es el producto de la velocidad de consumo de hidrógeno (g/s) y su contenido energético, usualmente entalpía (ΔH) en unidades de J/g.

La velocidad de consumo de hidrógeno se puede determinar mediante la ley de Faraday como:

$$q_{H_2} = \frac{mI}{nF} \quad (2.20)$$

en donde:

m = peso molecular del hidrógeno (2.016 g/mol)

I = corriente (A)

n = número de electrones involucrados (4)

F = constante de Faraday (96,450 C/mol)

Por lo tanto, el combustible de salida se determina por:

$$C_s = q_{H_2} \times \Delta H = \frac{m\Delta H}{nF} I = [J/s] \quad (2.21)$$

en donde:

$\Delta H=142,000$ J/g para el hidrógeno en la reacción: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

Combinando ecuaciones (2.19), (2.20) y (2.21) se tiene:

$$\eta = \frac{VnF}{m\Delta H} = \frac{V}{0.742} \quad (2.22)$$

con V en Volts.

Esta ecuación muestra la dependencia de la eficiencia con el potencial de la celda, por lo que la eficiencia es también una función de la densidad de potencia [Barbir, 1996].

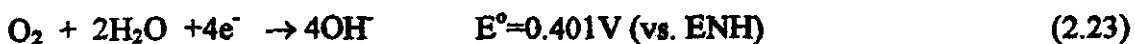
2.2 Reducción de Oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiada, su cinética y mecanismos han sido investigados sobre un amplio rango de materiales catódicos y en una variedad de electrolitos. En las décadas de los 60's y 70's, esta área recibió mucho ímpetu debido al creciente interés en celdas de combustible de baja temperatura de operación. El alto sobrepotencial para la reducción de oxígeno en este tipo de celdas, es una barrera limitante para la comercialización de esta tecnología [K. Kinoshita, 1992]. Debido a esto, se ha dedicado un mayor esfuerzo para descubrir electrocatalizadores que tengan un buen desempeño como cátodos para celdas de combustible de baja temperatura.

La RRO ha sido fuertemente estudiada en electrodos de platino en soluciones acuosas [S. K. Zecevic *et al*, 1997], [J. B. Floriano *et al*, 1994], [S. J. Clouser *et al*, 1993], [W. E. O'Grady *et al*, 1982]; en electrodos de oro [Halina S. Wroblowa *et al*, 1976], Ftalocianinas [J. Zagal *et al*, 1980] y de calcogenuros de metales de transición [N. Alonso-Vante *et al*, 1995], [O. Solorza-Feria *et al*, 1997],

La cinética y el mecanismo para la reducción catódica de oxígeno son funciones de factores experimentales, como el tipo de material en el cátodo y del electrolito. La reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir por dos caminos: *i*) vía 4 electrones o *ii*) vía dos electrones.

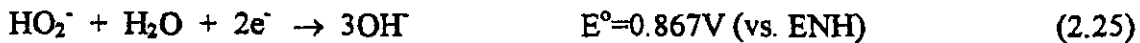
La cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre platino en solución *alcalina* ha sido explicada mediante un mecanismo que involucra dos caminos paralelos [C. F. Zinola *et al*, 1994): el primero consiste de una reducción directa de oxígeno a ion OH⁻ con una transferencia de cuatro electrones,



y el segundo camino involucra un proceso de transferencia de dos electrones, transformando oxígeno a HO_2^- ,



seguida por la reducción de peróxido



ó la descomposición de peróxido



El mecanismo propuesto por Damjanovic *et al.* ha sido exitosamente aplicado para reducción de oxígeno sobre sustratos de platino en medio *ácido*, en el se proponen dos caminos opcionales para la reducción de oxígeno, uno mediante la transferencia de cuatro electrones formando directamente agua,



y el segundo con una transferencia de dos electrones para obtener H_2O_2



que es parcialmente reducido a H_2O vía dos electrones

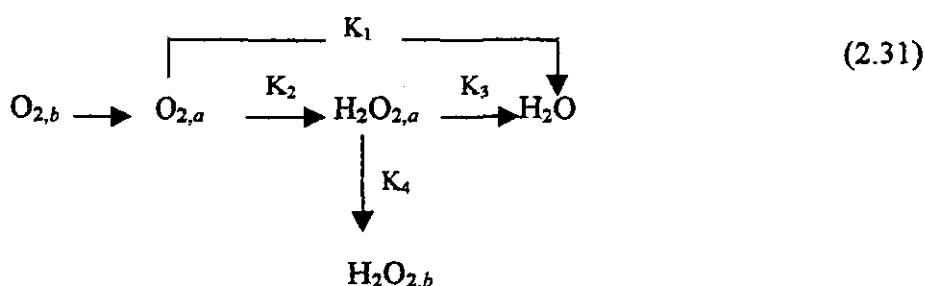


ó descompuesto en agua y oxígeno



Existen varios mecanismos propuestos para la RRO en medio ácido, entre los más conocidos están los de Wroblowa, Appleby y Savy, Zurilla y Bagotskii entre otros. En todos estos mecanismos se propone una etapa inicial de adsorción del oxígeno sobre el material electrocatalítico.

El esquema global de la reducción de oxígeno en medio ácido propuesto por Damjanovic *et al.*, puede representarse de la siguiente manera:



En donde los subíndices *b* y *a* indican *en solución* y *adsorbido*, respectivamente.

La técnica del electrodo disco-anillo rotatorio ha sido extensamente usada para la investigación del mecanismo de la RRO, en la cual, H_2O_2 es formado como un intermediario. En este método, la reducción de oxígeno se lleva a cabo sobre un electrodo disco central y el anillo detecta el H_2O_2 formado como intermediario. Se han propuesto más de 14 rutas de reacción para la reducción de oxígeno, sin embargo se sabe que ésta es una reacción lenta y aún el mejor catalizador, platino, necesita un sobrepotencial de casi 0.5V para obtener una densidad de corriente razonable. Con otros metales como Hg y carbones, el sobrepotencial es del orden de 1.5V. Con respecto a los valores cinéticos reportados por

Kinoshita, el valor de la densidad de corriente de intercambio i_0 es de $10^{-15} \text{ Acm}^{-2}$ para Au y Rh y de 10^{-6} Acm^{-2} para Pt en H_2SO_4 0.5M, mientras que el valor de pendiente de Tafel

es de -35mV/década para Os y negro de carbón en NaOH, y de -240mV/década para Co_3O_4 en KOH. En la tabla 2.1 se presenta un resumen de los valores de la pendiente de Tafel y la corriente de intercambio de algunos materiales electrocatalíticos para la reducción de oxígeno. Se debe recordar que la i_0 indica la velocidad de una reacción electroquímica en ambas direcciones: catódica y anódica cuando el sistema está en equilibrio y la pendiente de Tafel está determinada por la relación entre $\log i$ y E , el potencial y sirve como parámetro para conocer la velocidad de la reacción., de manera que altos valores en la primera y bajos en la segunda son lo deseable en un buen electrocatalizador.

Tabla 2.1. Reducción de oxígeno con varios electrocatalizadores en electrolitos acuosos.

Electro-catalizador	Electrolito	Temp. °C	Pendiente de Tafel b(-mV/log i)	i_0 (A/cm ²)	Referencia
Pt	0.05MH ₂ SO ₄	25	145	3×10^{-6}	Fischer et al, 1980.
Pt	0.1N NaOH	25	53	1×10^{-10}	Gnanamuthu, 1967.
Au	1N H ₂ SO ₄	25	100	1×10^{-13}	Gnanamuthu, 1967.
Pd	0.1N NaOH	25	47	1×10^{-12}	Gnanamuthu, 1967.
Vulcan XC-72(negro de carbón)	1M NaOH	22	45	5.16×10^{-13}	Enayetullah, 1989.
Pt negro	30%KOH	70	50	4×10^{-10}	Vogel, 1970

Analizando el caso de reducción de oxígeno en Pt, que es el mejor electrocatalizador para esta reacción, se puede observar que la corriente de intercambio es mucho menor comparada con la correspondiente a la oxidación de hidrógeno (10^{-3} Acm^{-2} aproximadamente). Estos datos proporcionan una idea más clara de la complejidad de la RRO, y de la necesidad de encontrar un catalizador eficiente y con menor costo que el Pt.

2.2.1. Electrodo Disco Rotatorio

Existen muchas maneras de incrementar la velocidad de transporte de masa por agitación. Mover el electrodo en solución es más eficiente que mover la solución por burbujeo de un gas, usando un agitador magnético, etc. Uno de los mejores métodos para obtener transporte de masa eficiente de una manera reproducible es con el uso del electrodo disco rotatorio (*edr*). El *edr* consiste de una barra de metal cilíndrica empotrada en una pieza cilíndrica de plástico más grande, que puede ser de Teflón o de alguna resina. La barra es sujeta a un motor directamente por una flecha flexible rotatoria y es rotada a cierta frecuencia, f (revoluciones por segundo). El parámetro de interés es la velocidad angular, ω (seg^{-1}), en donde $\omega=2\pi f$. [Bard, p.284]. Conforme el electrodo gira, la solución adyacente es atraída por arrastre viscoso y alejada del eje de rotación debido a la fuerza centrífuga. El disco rotatorio funciona como una bomba, la cual mueve la solución de abajo hacia arriba y hacia fuera, como lo muestra la figura 2.3.

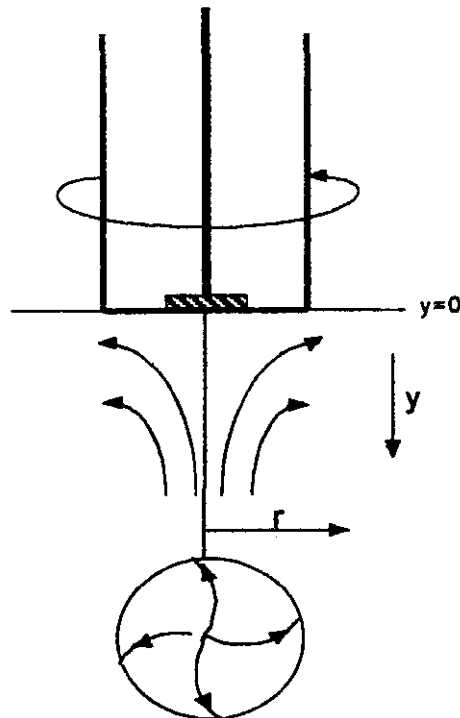


Figura 2.3. Esquema de flujo causado con un rde.

La técnica consiste en observar el comportamiento corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación del electrodo de trabajo. A nivel experimental, las velocidades de rotación pueden ir de 100 a 5000 rpm, pero se expresan en términos de velocidad angular (s^{-1}). La velocidad de rotación del disco influye en la velocidad de difusión convectiva y en el espesor de la película, disminuyendo el grosor de la película con el aumento en la velocidad de rotación. Este comportamiento se describe mediante la ecuación:

$$\delta = \frac{1.61\nu^{1/6} D^{1/3}}{\omega^{1/2}}, \quad (2.32)$$

siendo δ , el grosor de la película de difusión; D , coeficiente de difusión [cm^2/s], ν , la viscosidad cinemática [cm^2/s] y ω , la velocidad angular de rotación [s^{-1}].

La respuesta corriente-potencial obtenida con estos experimentos, presenta regularmente un incremento en la corriente de reducción con el aumento de la velocidad de rotación del electrodo. A potenciales en los cuales la concentración de las especies electroactivas es cero debido a que existe una rápida transferencia de carga, la densidad de corriente tiende a un valor límite y su dependencia con la velocidad de rotación está dada por:

$$I = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C\omega^{1/2} \quad (2.33)$$

ecuación conocida como *ecuación de Levich*, la cual muestra el comportamiento lineal de la densidad de corriente con $\omega^{-1/2}$. De datos experimentales, un gráfico de I vs $\omega^{-1/2}$ con un comportamiento lineal pasando por el origen, es una aseveración de que la corriente está controlada por transporte de masa. De la pendiente se puede determinar el coeficiente de difusión de la especie que reacciona.

Ya que la reacción de reducción de oxígeno es una reacción de primer orden, la corriente límite se expresa como: $I_d = B\omega^{1/2}$ donde

$$B = 0.62nFCD^{2/3}\nu^{-1/6}, \quad (2.34)$$

siendo B , la pendiente de Levich, n el número de electrones transferidos, y C la concentración del gas disuelto.

Los parámetros cinéticos se determinan a partir de las corrientes cinéticas, sustrayendo de la corriente total la aportación debida al transporte de masa. La zona de corriente desde el potencial de equilibrio hasta antes de llegar a los valores límites se considera que están bajo un control mixto, es decir, que existen aportaciones cinéticas y de transporte de masa.

Uno de los parámetros cinéticos importantes que se obtienen a partir de esta corrección por transporte de masa es la pendiente de Tafel, b , que está definida en la ecuación de Tafel.

La ecuación de Tafel fue por primera vez escrita en 1905 en la forma:

$$\eta = a - b \log i \quad (2.35)$$

siendo una ecuación empírica que relaciona el sobrepotencial observado η con la densidad de corriente. Esta ecuación se determinó durante la evolución de hidrógeno en electrodos de mercurio y muestra una relación lineal entre el sobrepotencial y $\log i$ con una pendiente b , conocida como la *pendiente de Tafel*. El valor numérico que observó Tafel fue de 0.1 V por década de corriente. Durante muchos años, la ecuación de Tafel fue considerada solamente como una ecuación empírica, y fue hasta 1930 que se realizó la interpretación teórica por Eyring et al.

La ecuación de Tafel fue determinada para la reacción de evolución de hidrógeno en mercurio, igualmente se ha desarrollado una expresión general para describir la relación corriente-potencial en sistemas catalíticos. Para una reacción catódica sencilla, se tiene:

$$i = i_0 \exp(-\alpha\eta F / RT) \quad (2.36)$$

Con una Pendiente de Tafel, b definida por:

$$b = (\partial\eta / \partial \log i)_{P,T,C} = -2.3(RT / \alpha F) \quad (2.37)$$

donde α se refiere al coeficiente de transferencia de carga catódico, η al sobrepotencial y F es la constante de Faraday. De esta ecuación es claro que sistemas altamente

electrocatalíticos, caracterizados por coeficientes de transferencia de carga grandes, darán pendientes de Tafel chicas.

2.2.2 Electrodo Disco Anillo Rotatorio

La técnica de electrodo disco anillo rotatorio (*edar*) ha sido ampliamente utilizada para la investigación del mecanismo de la reacción de oxígeno, en la cual el H_2O_2 es formado como intermediario. En este método, la reducción de oxígeno se lleva a cabo en el electrodo de disco central del material activo y el peróxido de hidrógeno formado se monitorea en el electrodo anillo concéntrico que está separado del disco por una capa fina de aislante.

El *edar* consiste de un anillo delgado como segundo electrodo que es colocado concéntricamente alrededor del disco, se construye de tal manera que ambos electrodos están en el mismo plano. La brecha r_2-r_1 entre el disco y el anillo es muy angosta (menos de 1mm). La reacción primaria electroquímica ocurre en el disco. El anillo se usa cuantitativamente, y algunas veces cualitativamente para la determinación de productos de la reacción (intermediarios y finales), los cuales son formados en el disco. [Bagotzky, p.101]

Debido a que los dos electrodos (disco y anillo) están en el mismo régimen de flujo, las ecuaciones para la corriente límite en ambos electrodos pueden ser resueltas simultáneamente. Para operar un *edar*, se requiere de un potencióstato para cuatro electrodos, frecuentemente llamado "bi-potencióstato". Para entender mejor el funcionamiento del sistema, se deben tomar al disco y al anillo como electrodos de trabajo, con un contraelectrodo común y un electrodo de referencia común. El punto importante es considerar que el bi-potencióstato controla el potencial del disco y del anillo, con respecto al electrodo de referencia, independientemente y mide la corriente que fluye a través de ellos de manera separada.

El *edar* se calibra, determinando su eficiencia de colección N . Este parámetro se define como la fracción de una especie formada en el disco que llega al anillo y reacciona ahí. La

relación de las corrientes del disco y del anillo observadas bajo estas condiciones definen a la eficiencia de colección [Gilealdi, 1993]:

$$N \equiv i_A / i_D \quad (2.38)$$

Hsueh *et al.* (1983) derivaron las expresiones necesarias para el cálculo de las constantes de velocidad individuales para los pasos intermedios de la reacción de reducción de oxígeno. Mediante experimentos con platino en H₂SO₄ 0.55M a 25°C, demostraron que de todos los modelos conocidos, el sugerido por Damjanovic, Genshaw y Bockris (1966) es el más aplicable dentro de un rango más amplio de potencial. Los modelos que involucran la absorción/desorción de H₂O₂ son aplicables en un rango muy pequeño de potencial, mientras que los modelos que incluyen la descomposición química del H₂O₂ son inconsistentes.

CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de $Ru_x(CO)_n$

La pirólisis del compuesto electrocatalítico $Ru_x(CO)_n$, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito para reacciones de precipitación a baja temperatura [Rice *et al.*, 1992], como lo muestra la figura 3.1. En un matraz de bola se colocaron 100 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich, 99%), el cual fue desoxigenado por media hora con Nitrógeno para evitar una posible oxidación de los reactivos durante la pirólisis. Posteriormente, se disolvieron 0.15 mM de dodecarbonil de trirutenio, $Ru_3(CO)_{12}$ (Aldrich) en el disolvente y se elevó la temperatura hasta $170^{\circ}C$ para permanecer así durante 20 horas con agitación constante. Una solución oscura se obtuvo al final, la cual fue filtrada para recuperar un fino polvo oscuro, el cual se representa como: $Ru_x(CO)_n$. Posteriormente, este polvo se lavó con éter (etílico) y agua destilada para eliminar residuos del disolvente.

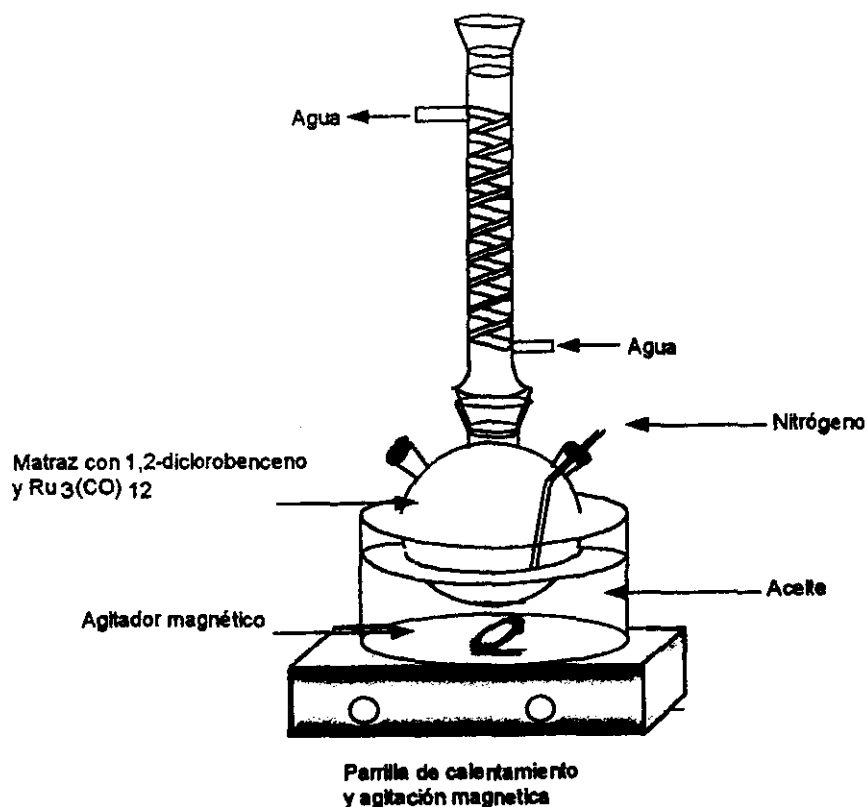


Figura 3.1. Sistema químico utilizado para la preparación de $Ru_x(CO)_n$ en 1, 2-diclorobenceno.

3.2 Caracterización Electroquímica

Las reacciones de precipitación de carbonilos de metales de transición, conducen a la formación de diversos compuestos carbonílicos de baja y alta nuclearidad. A esta mezcla de compuestos se les denominó: $Ru_x(CO)_n$. Esta mezcla de compuestos se caracterizó electroquímicamente mediante la técnica de voltamperometría con electrodo disco rotatorio (*edr*) y con electrodo disco anillo rotatorio (*edar*). Estas técnicas permiten conocer parámetros cinéticos importantes en la determinación de la actividad catalítica del material en estudio, $Ru_x(CO)_n$ como reductor de oxígeno.

3.2.1 Electrodo Disco Rotatorio (*edr*)

Para la formación de electrodos, se depositó sobre carbón vítreo, una película delgada de una suspensión del material electroactivo en estudio, $Ru_x(CO)_n$, que se preparó mezclando 8 μ l de Nafion líquido (Dupont, 5%), 0.2 mg de Vulcan (XC-72, Cabot Corp.) y 1 mg del material electrocatalizador, homogeneizándolo durante 1 min. en un baño ultrasónico. La pieza de carbón vítreo con un diámetro de 3 mm, se colocó en un portaelectrodo de acero inoxidable recubierto con Nylamid, En la figura 3.2 se muestra la preparación del electrodo. El contacto eléctrico entre el carbón vítreo y el acero inoxidable se realizó con plata epóxica.

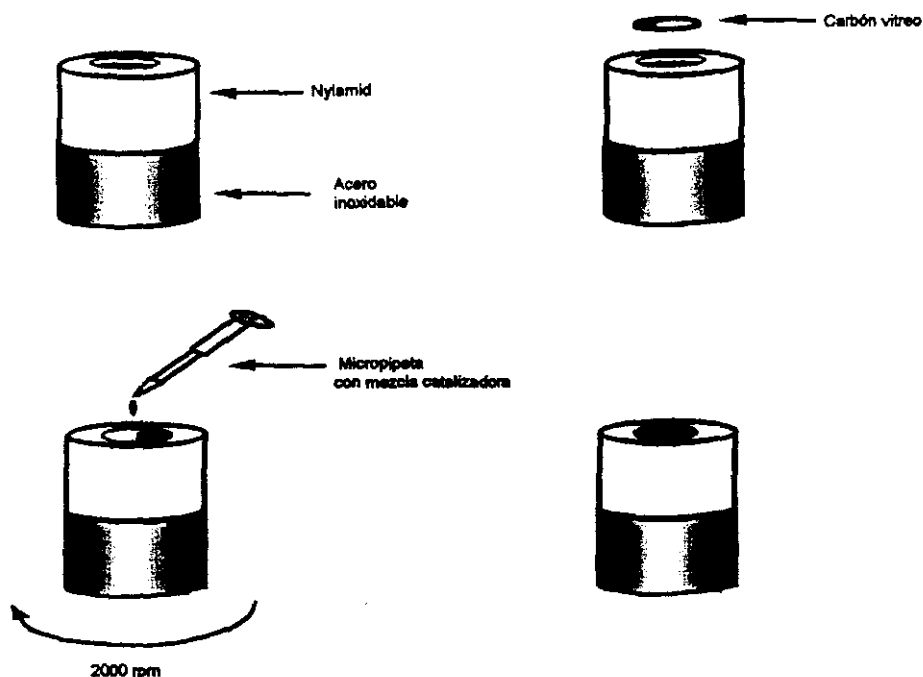


Figura 3.2. Electrodo de disco rotatorio utilizado para la caracterización electroquímica.

Una vez que se tiene el portaelectrodo listo, éste se colocó en la barra metálica que conforma el rotor del *edr*, tal como se demuestra en la figura 3.3.

El sistema que se utilizó para el análisis electroquímico fue una celda de vidrio Pyrex acoplada a un baño termostatzado para el control de la temperatura de la celda y con entrada superior para tres electrodos: el *edr* funcionó como electrodo de trabajo, como contraelectrodo se utilizó una malla de platino y como referencia un electrodo de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5M ($E_{AS}=E_{NH}-0.668\text{V}$), sumergidos en una solución electrolítica de H_2SO_4 0.5M (ver figura 3.3).

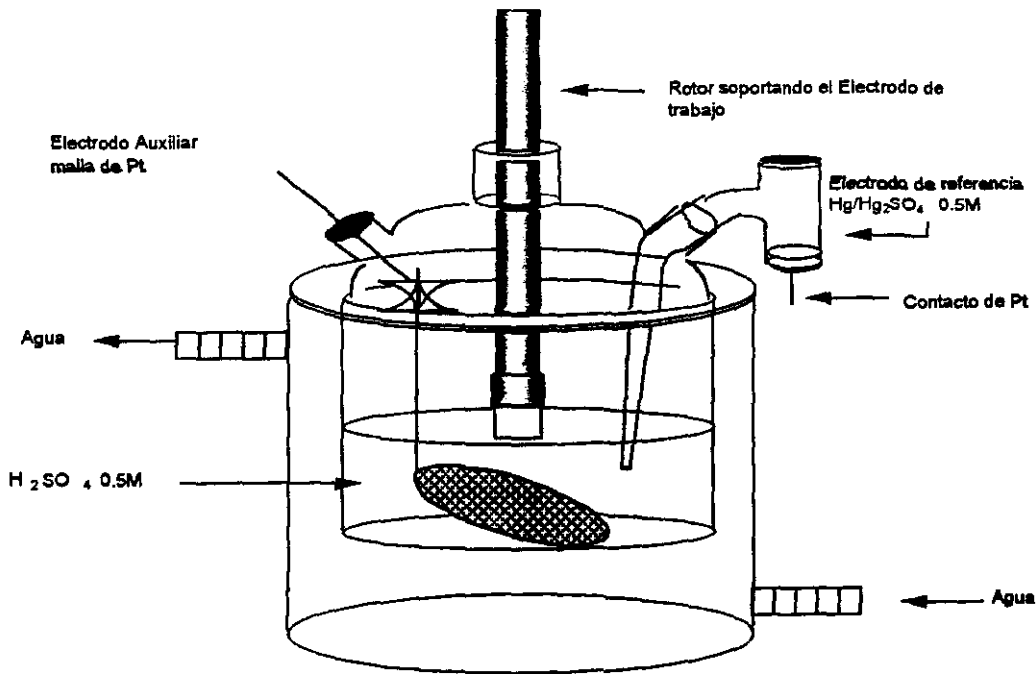


Figura 3.3 Celda Electroquímica típica utilizada para la determinación de los parámetros cinéticos.

Todos los electrodos se conectaron a un potenciostato-galvanostato (Parc 273A, EG&G), también se utilizó un sistema de control de rotación del *edr* (Pine, AMFSRX), así como una computadora PC para la adquisición de datos. La figura 3.4 muestra la distribución del sistema completo.

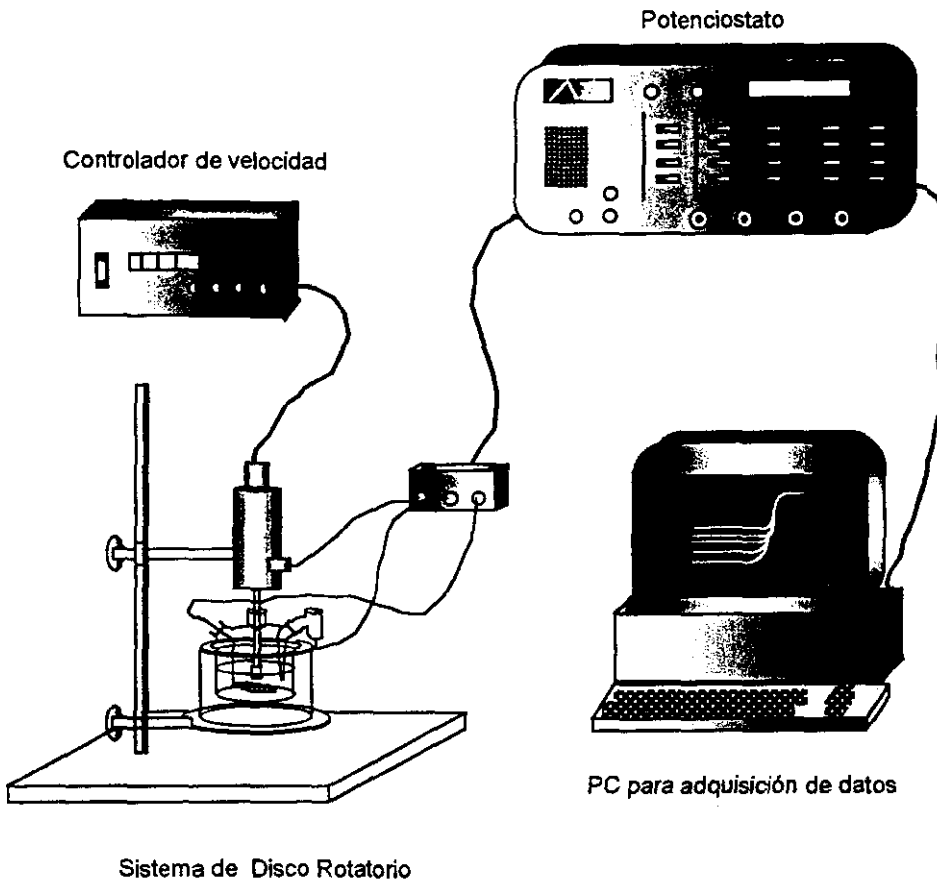


Figura 3.4. Diagrama Esquemático para las mediciones electroquímicas con electrodo disco rotatorio .

Activación con *edr*

La actividad específica de los materiales electrocatalíticos para la reducción de oxígeno es aumentada por un pretratamiento (ó activación) que oxida y reduce las impurezas en la superficie del material de una manera controlada. Existen métodos químicos, electroquímicos y térmicos para activar electrocatalizadores de la reacción de reducción de oxígeno.

La activación electroquímica puede ser benéfica por varias razones: *i)* remueve impurezas adsorbidas sobre la superficie del electrodo, *ii)* modifica la estructura de la superficie del electrodo, y *iii)* cambia la composición en la superficie del electrodo [Kinoshita, 1992, p.58].

Convencionalmente, la voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica, útil en el estudio cinético de las reacciones que ocurren en la interfase electrodo-solución. En este caso, el perturbar la interfase mediante esta técnica, permitió activar los electrodos en estudio para eliminar las posibles impurezas que se encuentren presentes en el material electrocatalítico. Esta técnica consiste en aplicar un potencial de onda triangular a la celda, de manera tal que el potencial del electrodo indicador es perturbado a través de la onda voltamétrica [Rieger, p.186]

Antes de llevar a cabo la medición, la solución dentro de la celda fue burbujeadada con Nitrógeno durante 20 min., eliminando así la presencia de oxígeno. El barrido de potencial para la activación se realizó desde 0.668 a 0.168 V (ENH) con una velocidad de 50 mV/seg, manteniendo una atmósfera inerte constante durante los 50 ciclos realizados, hasta alcanzar una corriente capacitiva definida.

Reducción de oxígeno

Con el potencióstato se aplicó un barrido de potencial lineal al electrodo con una velocidad constante de 5 mV/s en dirección catódica.

La respuesta en corriente es grabada simultáneamente con el potencial, los resultados son usualmente reportados en forma gráfica como i contra E (de ahí el nombre de voltamperometría) [Bagotzky, p.177]

Esta técnica permitió realizar la reacción de reducción de oxígeno sobre el material electrocatalítico en estudio a diferentes velocidades de rotación. Primeramente se saturó de Oxígeno la solución de la celda y se midió el potencial de equilibrio siendo de: +0.768 mV (ENH), después se realizó el barrido de potencial desde 0.8 V (ENH) hasta 0 V (ENH) para velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. Este experimento se repitió para temperaturas de operación de: 20, 30, 40 y 50°C manteniendo controlada la temperatura con un termostato (Haake F3).

3.2.2 Electrodo Disco Anillo Rotatorio (*edar*)

Mediante esta técnica fue posible determinar de manera cualitativa y cuantitativa, los productos de reacción intermedios y finales, que para el caso de la reducción de oxígeno se trata de H_2O_2 y H_2O , respectivamente.

El disco se preparó depositando la misma suspensión del material activo, $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$ sobre un electrodo de carbón vítreo (3 mm de diámetro) de la misma manera que se describió para el *edr*. El disco se montó en un portaelectrodo de bronce recubierto con Teflón separado de un anillo concéntrico de platino tal como se muestra en la figura 3.5. El espacio entre el anillo y el disco se rellenó con resina epóxica. El factor de geometría ó de colección, N , se determinó a partir de la pendiente de la gráfica de I_D vs. I_R a varias velocidades de rotación y a un potencial constante utilizando $5 \times 10^{-3} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en $\text{K}_2\text{SO}_4 10^{-1} \text{ M}$, y el valor experimental determinado fue de 0.20.

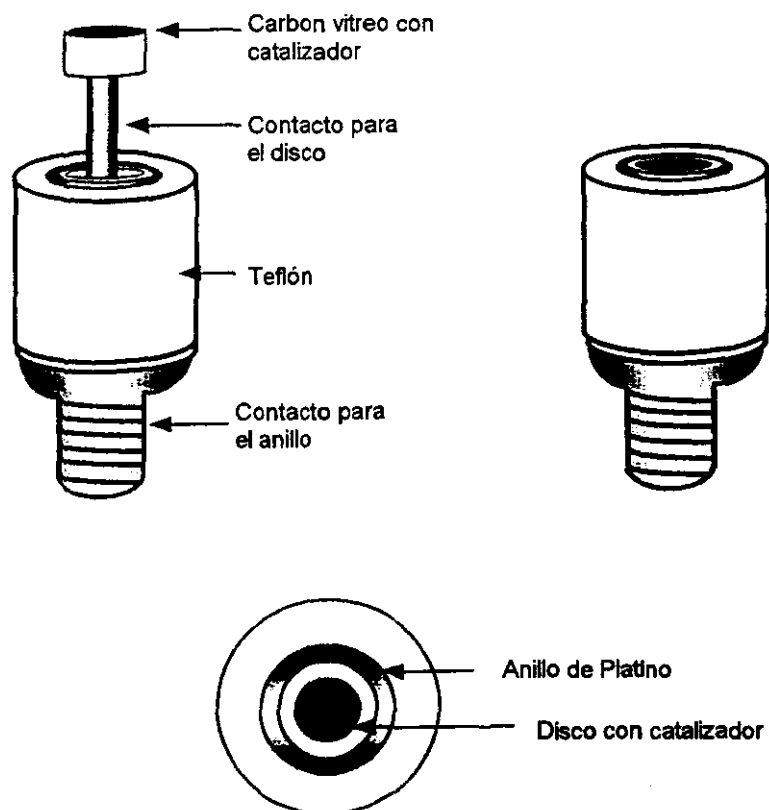


Figura 3.5 Electrodo Disco-Anillo Rotatorio utilizado para la detección y cuantificación de H_2O_2 producido. El electrodo *edar* con un sistema de control de rotación (Pine, AMFSRX), se conectó a un bi-potenciostato (EG&G 366A). En la celda electroquímica constituida de vidrio pyrex se introdujeron el *edar* como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y como referencia un electrodo de $Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$ todos sumergidos en una solución de H_2SO_4 0.5M. El bi-potenciostato se acopló a dos graficadores XY Houston. La figura 3.6 muestra la distribución de los equipos.

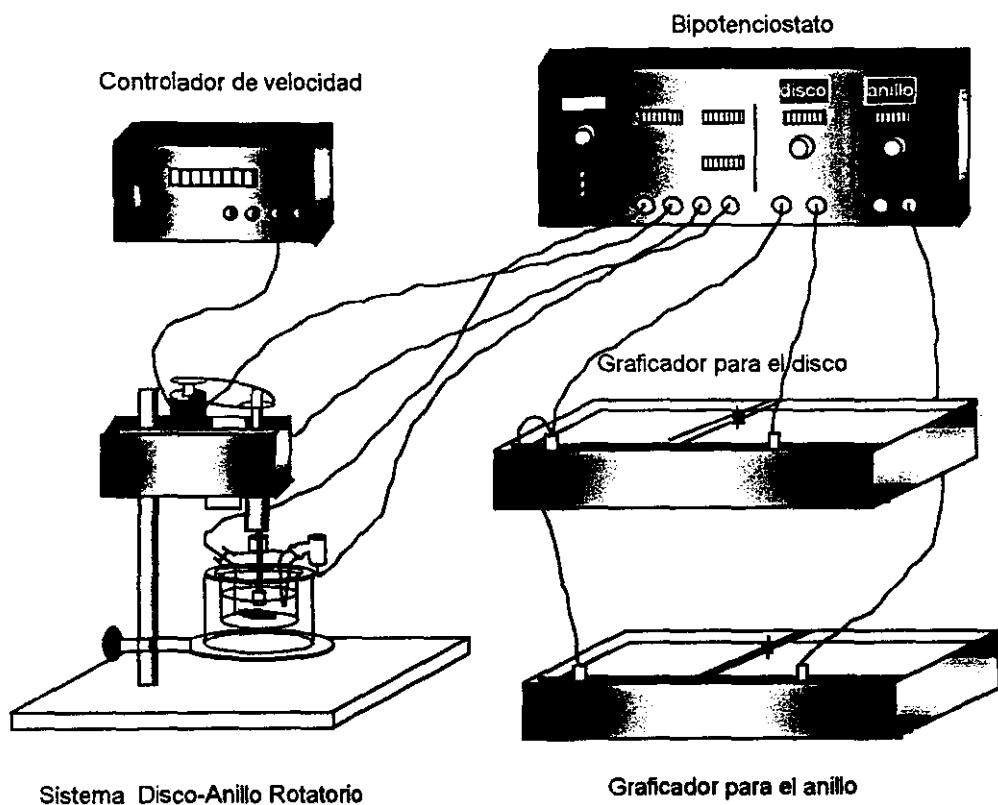


Figura 3. 6. Diagrama esquemático del sistema para mediciones con electrodo disco-anillo rotatorio.

Antes de iniciar las pruebas electroquímicas, la solución dentro de la celda fue saturada con nitrógeno para realizar la activación del electrodo, de manera semejante a la que se utilizó para el *edr*.

Después de la activación, la solución fue burbujeada con oxígeno y durante el barrido de potencial, el flujo de oxígeno se mantuvo sobre la solución para evitar señal de ruido en el diagrama. La voltamperometría se llevó a cabo con un barrido de potencial lineal en el disco de 0.8 V a 0.0 V (vs. ENH), con una velocidad de 5mV/s y variando la velocidad de rotación de 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm, mientras que el anillo se mantuvo a un potencial fijo de 1.4 V (ENH), que es el potencial de oxidación de H₂O₂ formado en el anillo y que es oxidado a H₂O. Los experimentos con el electrodo disco-anillo se realizaron a temperatura ambiente.

3.2.3 Desempeño de Ru_x(CO)_n como cátodo en una celda de combustible

Preparación de los electrodos

El electrodo que funciona como cátodo se preparó con papel Toray® (Electrochem) de 5 cm² de área superficial y se depositó sobre él 1mg del material electrocatalizador, Ru_x(CO)_n, por cada cm² del electrodo, mezclados con 8μl de Nafión (Dupont) líquido y Vulcan (XC-72, Cabot, Co.) al 20% en peso con respecto al catalizador. La mezcla se homogeneizó en ultrasonido por 5 minutos antes de ser depositada sobre el papel Toray.

Para el electrodo que funciona como ánodo se siguió el mismo procedimiento descrito para el cátodo, pero en este caso el material electrocatalítico depositado sobre el papel Toray fue platino (grado celda de combustible, Strem).

Mediciones Potenciostáticas

Cuando los electrodos estuvieron listos, se colocaron a cada lado de la membrana polimérica (Nafion 117, Dupont) que funciona como electrolito y que previamente había sido activada mediante un tratamiento químico[Paganin *et al.*, 1996]. El ensamble formado por los electrodos y la membrana se completa con una placa bipolar de grafito y una placa de cobre a cada lado. Todo esto se atornilla y se realizan las conexiones de los electrodos a

una estación de prueba para celdas de combustible (Scribner Ass., Series 890). La celda de combustible fue alimentada con gas hidrógeno en el lado del ánodo y con oxígeno por el cátodo, ambos gases fueron previamente humidificados antes de entrar a la celda en un régimen de 10 cc/min para el hidrógeno y 20 cc/min para el oxígeno.

Se realizaron barridos potencioestáticos a temperatura de 35, 40, 50 y 60°C a una velocidad de 15 min/volt, para obtener las curvas de i vs. E correspondientes.

3.3 Caracterización Física

Los polvos electrocatalíticos, $Ru_x(CO)_n$, que se obtuvieron después de la síntesis química fueron analizados por difracción de rayos X (Diffraktometer D5000, Siemens) con radiación de cobre $K\alpha$ para determinar su estructura y composición.

Por medio de un microscopio electrónico de barrido (Cambridge Leica, Stereoscan 440) se analizó el polvo electrocatalítico $Ru_x(CO)_n$ sobre portamuestras de aluminio con recubrimiento de tintura de plata. De esta manera se determinó la morfología, así como la composición atómica del material mediante un análisis electrónico de difracción.

También se utilizó la técnica de espectroscopía por infrarrojo para el análisis del polvo electrocatalítico, $Ru_x(CO)_n$, incorporándolo a una pastilla de bromuro de potasio. Empleando un espectrofotómetro NICOLET-55X y mediante transformadas de Fourier por absorción de radiación infrarroja (FT-IR), se identificaron los grupos funcionales característicos en la muestra.

CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACION ELECTROQUIMICA

4.1.1 Electrodo Disco Rotatorio (edr)

Después de haber realizado la activación de los electrodos, se prosiguió al análisis de las respuestas electroquímicas de la reacción de reducción de oxígeno.

Empleando la técnica de electrodo disco rotatorio (*edr*) se obtuvieron las curvas de polarización para la reducción de oxígeno a diferentes temperaturas, y a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. La figura 4.1 muestra la respuesta corriente-potencial, donde se pueden identificar tres zonas: la zona de control cinético de 0.8 a 0.65 V (ENH) aproximadamente, donde la densidad de corriente es independiente de la velocidad de rotación; de 0.65 a 0.23 V la región de control mixto y finalmente la zona de control por transferencia de masa a partir de 0.23 a 0 V, en esta zona se observa un incremento de la densidad de corriente catódica con la velocidad de rotación del electrodo.

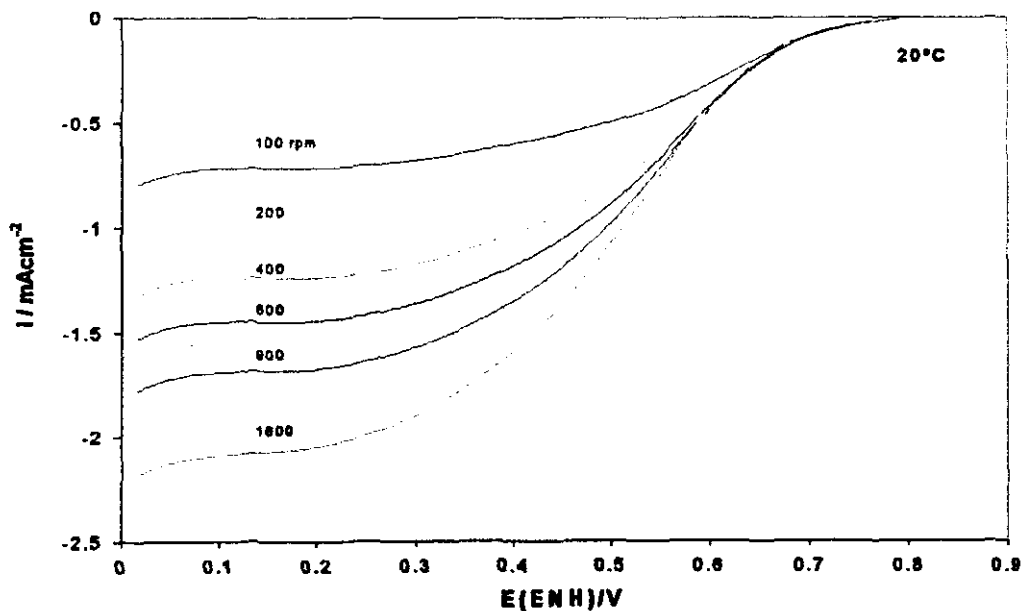


Figura 4.1. Curvas corriente-potencial para la reducción de O_2 a 20°C con $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en H_2SO_4 0.5M .

Las curvas corriente-potencial obtenidas a una velocidad de rotación de 200 rpm, para las temperaturas de 20°, 30°, 40° y 50°C se presentan en la figura 4.2, en estas también se observan claramente las tres zonas importantes. Si se observa la figura 4.2, se puede notar un incremento en la densidad de corriente cuando la temperatura sube de 20 a 30°C. De 30 a 40°C aumenta un poco más, pero a 50°C, el valor de la densidad de corriente se mantiene constante, debido a que la disminución de la solubilidad del oxígeno con el aumento de la temperatura, provoca una disminución en el oxígeno reducido y por lo tanto una disminución en la densidad de corriente.

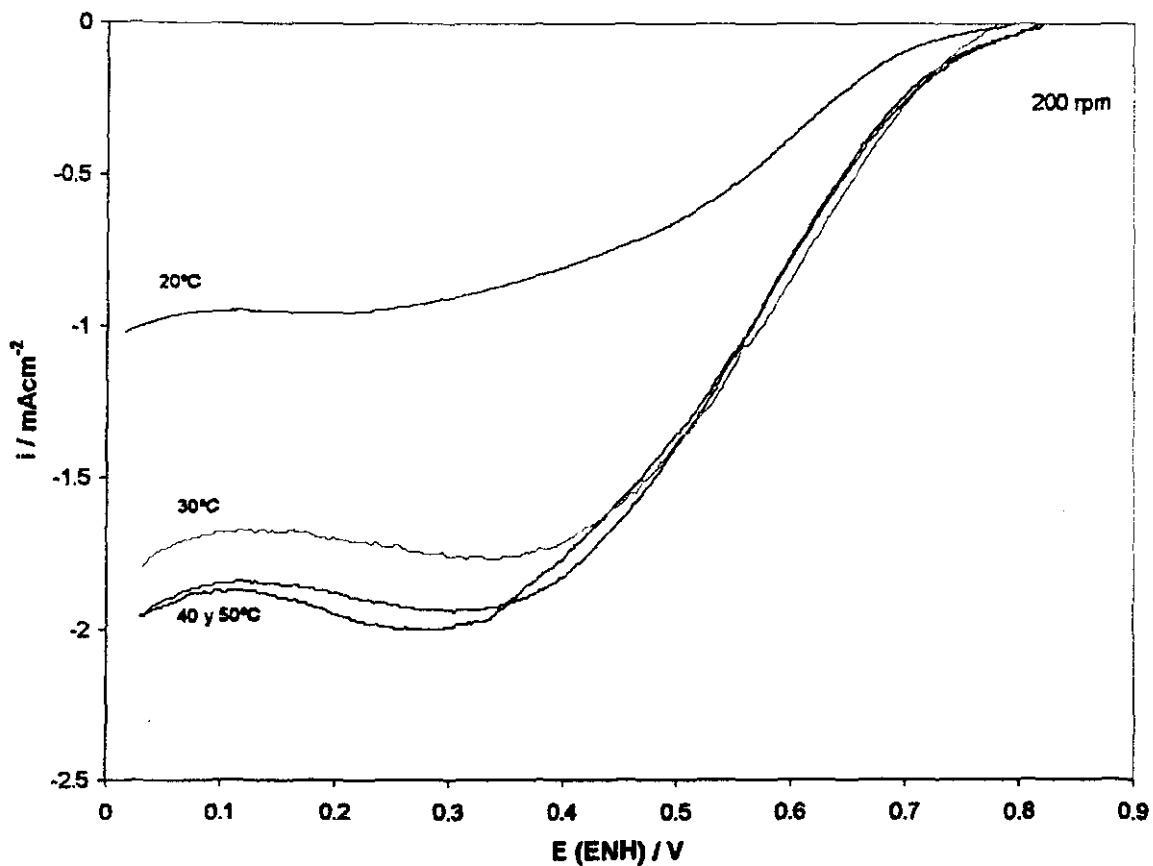


Figura 4.2. Curvas corriente-potencial obtenidas a 200 rpm a diferentes temperaturas.

Frecuentemente, la cinética de la reacción de reducción de oxígeno se supone de primer orden en todos los pasos de la reacción [S.Duron, et al]. Para confirmar esta suposición, se tomaron valores de potencial dentro de la zona de control de transferencia de masa y la corriente límite difusional [Pleskov, et al. 1976] [V.Vesovic, et al.1987]. El orden de reacción, m , está relacionado con la corriente total del disco, i , y la corriente límite difusional, i_d , por la ecuación:

$$\log i = m \log \left(1 - \frac{i}{i_d}\right) + \log i_k \quad (4.1)$$

m se deduce de las pendientes de la gráfica de $\log i$ vs. $\log (1-i/i_d)$ a diferentes velocidades

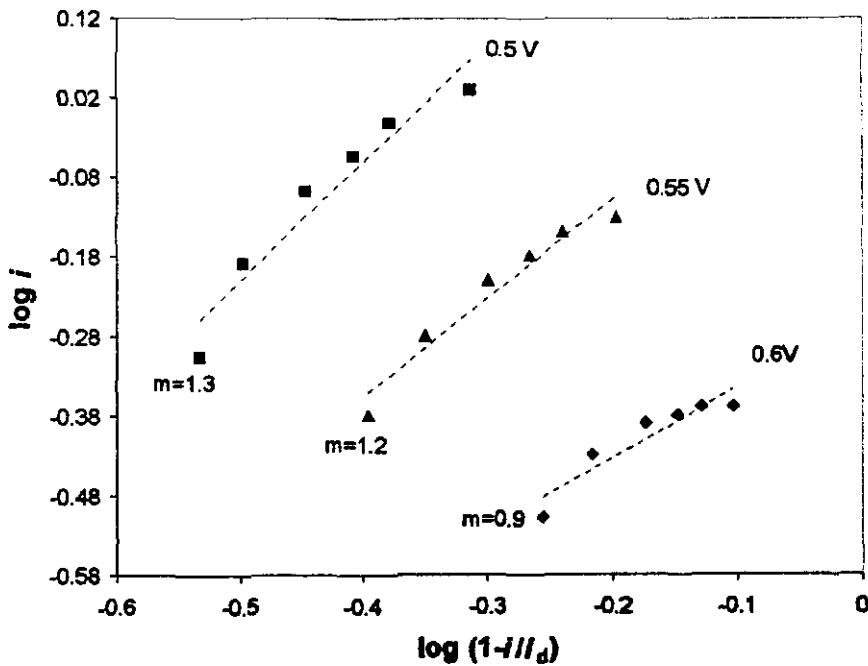


Figura 4.3. Gráfica del orden de reacción para la reducción de oxígeno con Ru_x(CO)_n.

de rotación y potenciales del electrodo [O. Solorza-F., et al. 1997]. La figura 4.3 muestra el comportamiento lineal de las curvas de $\log i$ vs. $\log (1-i/i_d)$ obtenidas de los datos de la gráfica 4.1 a 0.5, 0.55 y 0.6 V. Cada línea recta representa un potencial constante con una pendiente cercana a 1, lo que corresponde a una reacción de primer orden con respecto al oxígeno y confirma la transferencia de un solo electrón en el proceso de adsorción del oxígeno sobre la superficie del electrodo [Zinola et al., 1994], [Gnanamuthu et al., 1967].

La densidad de corriente cinética i_k y la densidad de corriente límite difusional i_d pueden definirse de la siguiente manera:

$$i_k = nFkAc_{O_2} \quad (4.2)$$

$$i_d = 0.62nFD_{O_2}^{2/3} AC_{O_2} \nu^{1/6} \omega^{1/2} \quad (4.3)$$

en donde k es la constante de velocidad global. Si la corriente límite difusional, se debe a la difusión del oxígeno hacia la superficie del electrodo, entonces, la cinética de la reducción de esta especie adsorbida se convierte en el paso determinante de la reacción: $(O_2)_{ads} + e^- \rightarrow (O_2^-)_{ads}$ [Solorza et al., 1997].

Para una reacción de primer orden, la corriente difusional y la corriente cinética están relacionadas con la velocidad de rotación del electrodo, ω , de acuerdo a la ecuación de Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{(B\omega^{1/2})} \quad (4.4)$$

$$\text{en donde } B = 0.62nFC_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} A_D \quad (4.5)$$

y se conoce como la pendiente de Levich, i_k es la densidad de corriente de la reacción de electroreducción de oxígeno, ω es la velocidad de rotación (rad/seg), m es el orden de reacción, n es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, A_D es el área superficial del disco, C_{O_2} es la concentración del oxígeno disuelto, D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno y ν es la viscosidad cinemática del electrolito.

En la figura 4.4, se graficaron los valores recíprocos de la densidad de corriente del disco, $1/i$, contra la raíz de la frecuencia de rotación, $\omega^{-1/2}$, la cual muestra una dependencia lineal.

La linealidad y paralelismo de estas curvas, confirma un comportamiento de primer orden con respecto al oxígeno disuelto [Pleskov *et al.*, 1976] en todas las gráficas a diferentes temperaturas.

Con lo valores [J. Zagal, *et al.*, 1980] para el oxígeno:

$$C_{O_2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$$

$$D_{O_2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$v = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$F = 96484.6 \text{ C/mol}$$

y suponiendo n igual a 4 electrones intercambiados en la reacción, se calculó el valor teórico de la pendiente de Koutecky-Levich, a partir de la ecuación (4.5), obteniendo:

$$B = 1.062 \times 10^{-4} \text{ As}^{1/2} \text{ cm}^{-2}.$$

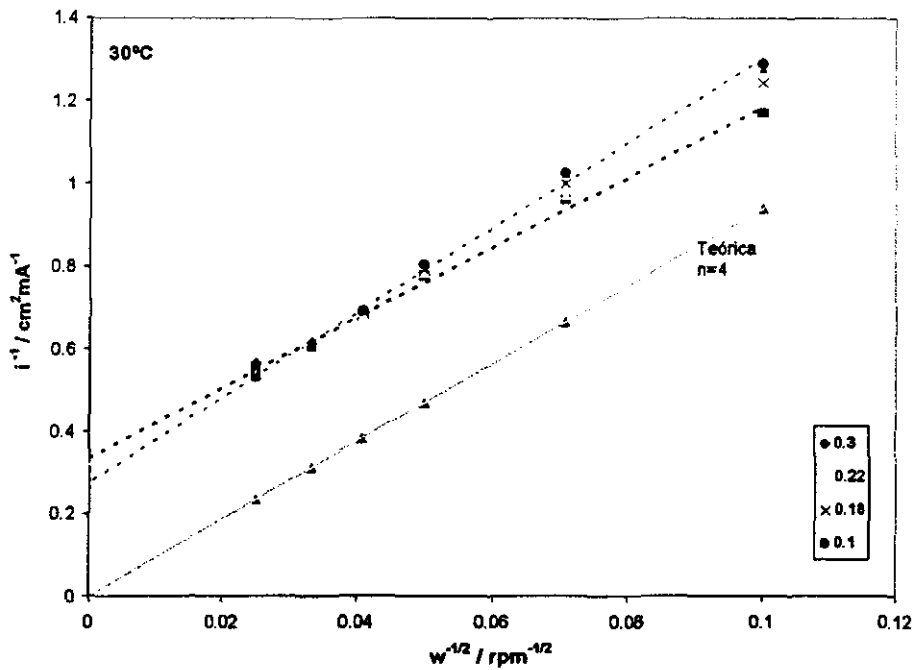
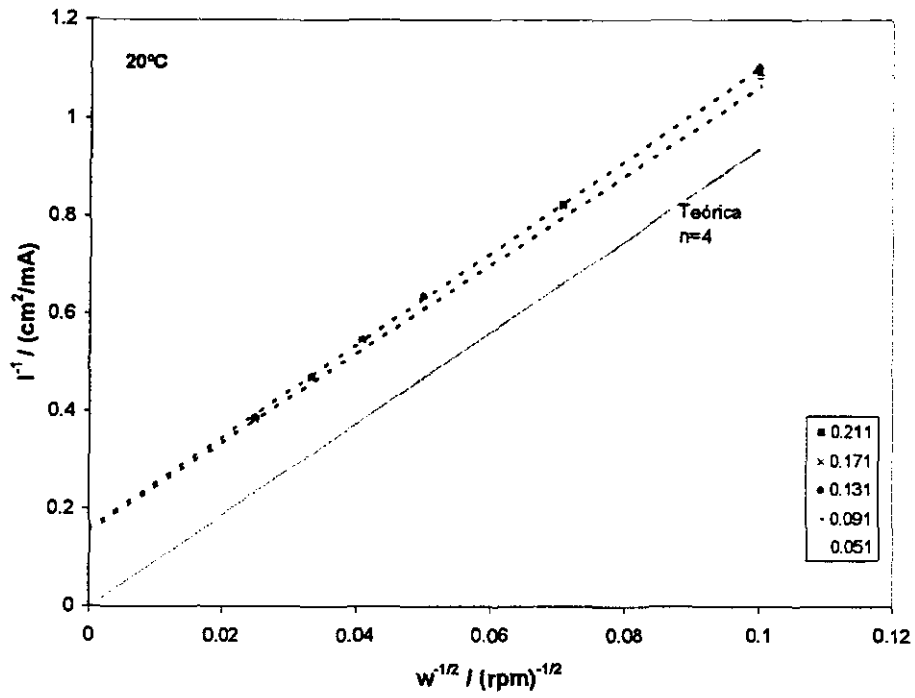


Figura 4.4.a. Gráficas de i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ a varios potenciales, obtenidas de los voltamperogramas a 20 y 30°C.

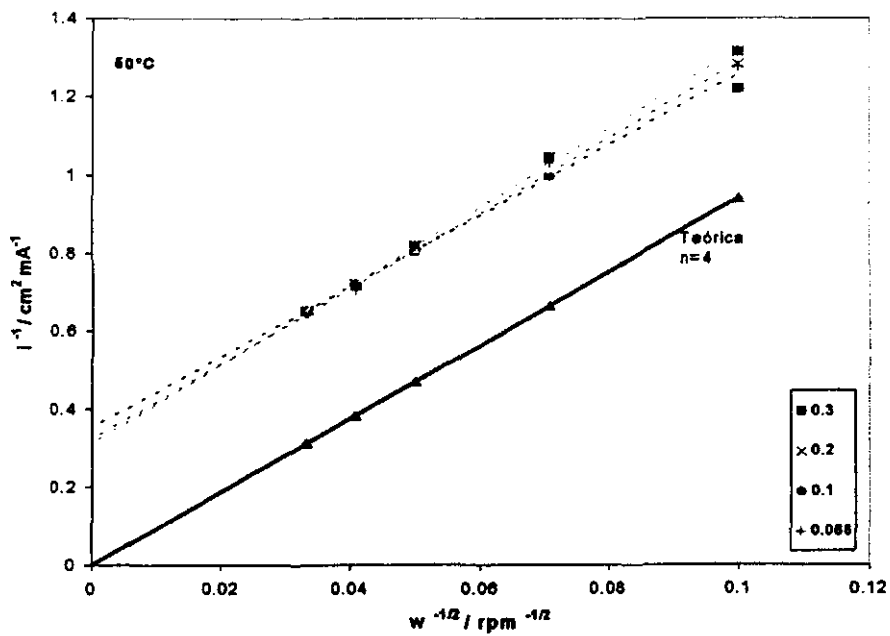
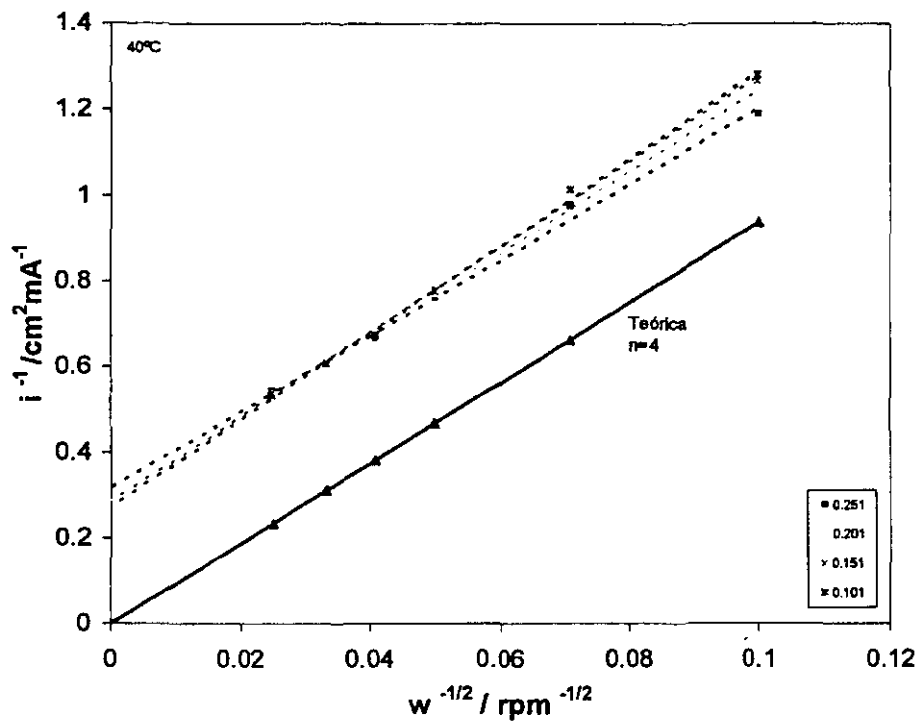


Figura 4.4.b. Gráficas de i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ a varios potenciales, obtenidas de los voltamperogramas a 40 y 50 °C.

De las gráficas de la figura 4.4, se determinó el valor de la pendiente de cada línea, obteniendo, de esta manera el valor promedio de la pendiente de Levich, B , para cada gráfica a diferente temperatura. En la tabla 4.1, se muestran los valores de B obtenidos a la temperatura correspondiente:

Tabla 4.1. Valores de la Pendiente de Koutecky-Levich a diferentes temperaturas

Temperatura / °C	$B_{exp}(As^{1/2}cm^{-2})$	$B_{teórica}(As^{1/2}cm^{-2})$
20	1.068×10^{-4}	1.062×10^{-4}
30	1.094×10^{-4}	1.062×10^{-4}
40	1.04×10^{-4}	1.062×10^{-4}
50	1.068×10^{-4}	1.062×10^{-4}

De acuerdo a los valores de B , obtenidos experimentalmente, se puede observar una aproximación muy cercana al valor teórico en todos los casos, lo que concuerda con la transferencia de carga multi-electrónica propuesta para la reducción de oxígeno molecular con $Ru_x(CO)_n$, y $n=4$ electrones. La diferencia entre el valor calculado y el experimental de la pendiente de Levich, puede deberse a la geometría de la superficie catalíticamente activa (área reactiva), que regularmente es mayor que el área geométrica [N. Alonso-Vante *et al.*, 1995].

Para obtener otros parámetros cinéticos, la corriente obtenida del disco se dividió entre el área reactiva, calculada a partir de la ecuación de Levich:

$$A_{reactiva} = \left(\frac{60}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\nu^{1/4}}{nFBC_{O_2}D_{O_2}^{3/4}} \quad (4.6)$$

para obtener la densidad de corriente corregida por difusión, i_d .

El valor del área reactiva para cada temperatura se muestra en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Area geométrica comparada con el área reactiva de los electrodos utilizados para *edr*.

Temperatura °C	Area geométrica cm ²	Area Reactiva cm ²
20	0.108	0.154
30	0.125	0.24
40	0.125	0.235
50	0.125	0.222

Considerando $n = 4$ electrones, se determinó la densidad de corriente cinética, i_k , a partir de la corrección por difusión que se hizo con el valor del área reactiva, de acuerdo a la ecuación:

$$i_k = i_d i / (i - i_d) \quad (4.7)$$

La figura 4.5 muestra el gráfico de Tafel corregido por difusión, correspondiente al voltamperograma de la figura 4.1. La línea recta que se observa en el rango de 0.64V a 0.77V muestra una pendiente de Tafel, $b = -114$ mV/dec. A densidades de corriente mas altas se observa una desviación de la corriente cinética con una pendiente mayor, lo cual es atribuido a un cambio en el mecanismo cinético debido a la adsorción de especies intermedias [Tarasevich et al., 1983], [Castellanos et al., 1998].

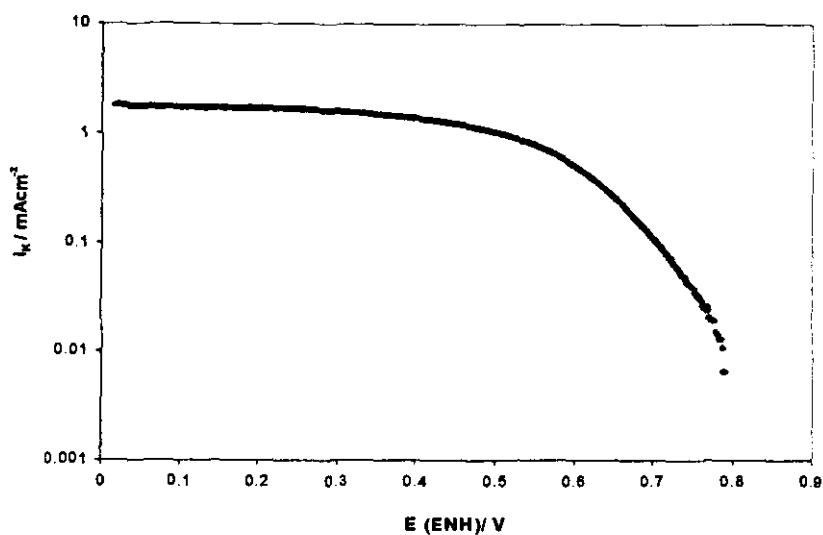


Figura 4.5 . Gráfico de Tafel para la reducción de O_2 con $Ru_x(CO)_n$ en H_2SO_4 0.5M a 20°C.

Estudios sobre platino en medio ácido, han determinado pendientes de Tafel entre -0.120 a -0.150 V/dec a polarizaciones altas ($<0.7V$ vs. RHE a temperatura ambiente). Según Clouser (1993), una pendiente de Tafel dentro de este rango obtenida a altos sobrepotenciales y a temperatura ambiente, indica que la transferencia del primer electrón es la velocidad determinante en la reacción global de reducción de oxígeno.

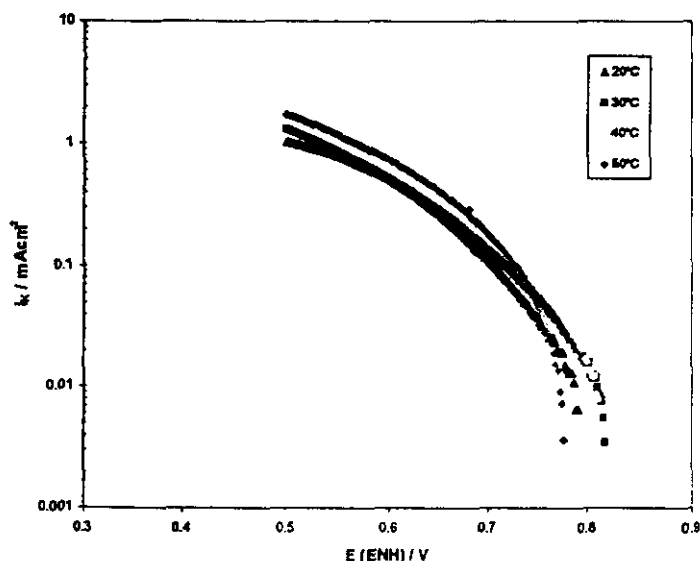


Figura 4.6. Gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa a diferentes temperaturas.

Los valores de la pendiente de Tafel por corrección de transferencia de masa que se obtuvieron en los experimentos realizados a diferentes temperaturas, se pueden observar en la figura 4.6. Es evidente que la pendiente de Tafel es un parámetro independiente de la temperatura, ya que los valores son muy parecidos.

Extrapolando la línea que representa la pendiente de Tafel (figura 4.6), hasta el valor del potencial termodinámico para el oxígeno (1.23V/ENH), se obtiene el valor de la densidad de corriente de intercambio, $i_0=2 \times 10^{-6} \text{ mAcm}^{-2}$ (a 20°C). El significado físico de la corriente de intercambio, i_0 se refiere a la velocidad a la cual la reacción electroquímica procede hacia delante y hacia atrás del punto de equilibrio cuando la velocidad neta de la reacción, observada como un flujo de corriente a través del circuito externo, es cero. La densidad de corriente de intercambio es una función de la concentración de reactantes y productos [Gilealdi, 1993].

En la tabla 5.2, se presentan los valores de la pendiente de Tafel, densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga, obtenidos a diferentes temperaturas:

Tabla 5.2. Parámetros cinéticos obtenidos a varias temperaturas de $Ru_x(CO)_n$.

T/ °C	b/Vdec ⁻¹	$i_0/ mAcm^{-2}$	α
20	-0.114	2×10^{-6}	0.51
30	-0.110	2×10^{-6}	0.55
40	-0.109	1×10^{-6}	0.57
50	-0.083	1×10^{-6}	0.77

El coeficiente de transferencia de carga, α , se determinó a partir de la ecuación:

$$\left[\frac{\partial E}{\partial \ln(i)} \right]_T = b = -\frac{RT}{\alpha F}, \quad (4.8)$$

en donde R es la constante universal de los gases y F la constante de Faraday. El comportamiento del coeficiente de transferencia con respecto a la temperatura, indica una proporcionalidad directa con esta, aunque anteriormente, la mayoría de los tratamientos cinéticos relacionaban el coeficiente de transferencia con un factor de simetría β . Se decía que si α era igual a β , entonces el paso de la transferencia del primer electrón era la etapa determinante. Con $\alpha=0.5$ y suponiendo $\beta=0.5$, se propone entonces, una transferencia del primer electrón como la velocidad determinante para la reducción de oxígeno. [Clouser *et al.*, 1993].

De acuerdo a los valores reportados para compuestos basados en metales de transición y platino metálico, la actividad electrocatalítica para $Ru_x(CO)_n$ es muy similar al comparar los valores cinéticos (ver tabla 2.1).

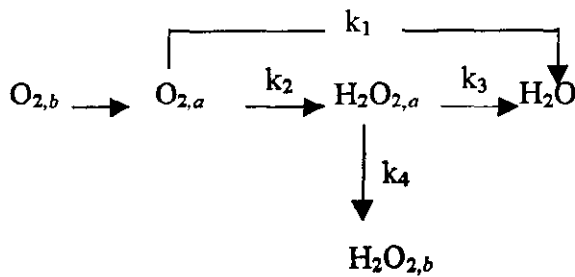
4.1.2 Electrodo Disco-Anillo Rotatorio (*edar*)

Con base en el mecanismo de reacción propuesto para reducción de oxígeno en medio ácido (ec.2.17) por Damjanovic *et al.*, se determinó la cantidad de peróxido de hidrógeno formado como intermediario durante la reacción, mediante la técnica de voltamperometría con electrodo disco anillo rotatorio (*edar*).

Los resultados de las mediciones se presentan en la figura 4.7, con una gráfica que es típica para películas delgadas depositadas sobre carbón vítreo [Alonso-Vante *et al.*, 1995]. Las

corrientes del disco y del anillo fueron normalizadas por el factor de colección, N . El potencial de equilibrio se encuentra en $0.8V/ENH$, se observa un desplazamiento de la corriente del disco, I_D y del anillo, I_R hacia valores mas altos con la variación de la velocidad de rotación del electrodo.

Con las expresiones matemáticas derivadas del trabajo teórico presentado por Hsueh *et al.* (1983), se determinaron las constantes de velocidad de los pasos intermedios de la reducción de oxígeno para el modelo de Damjanovic *et al.*:



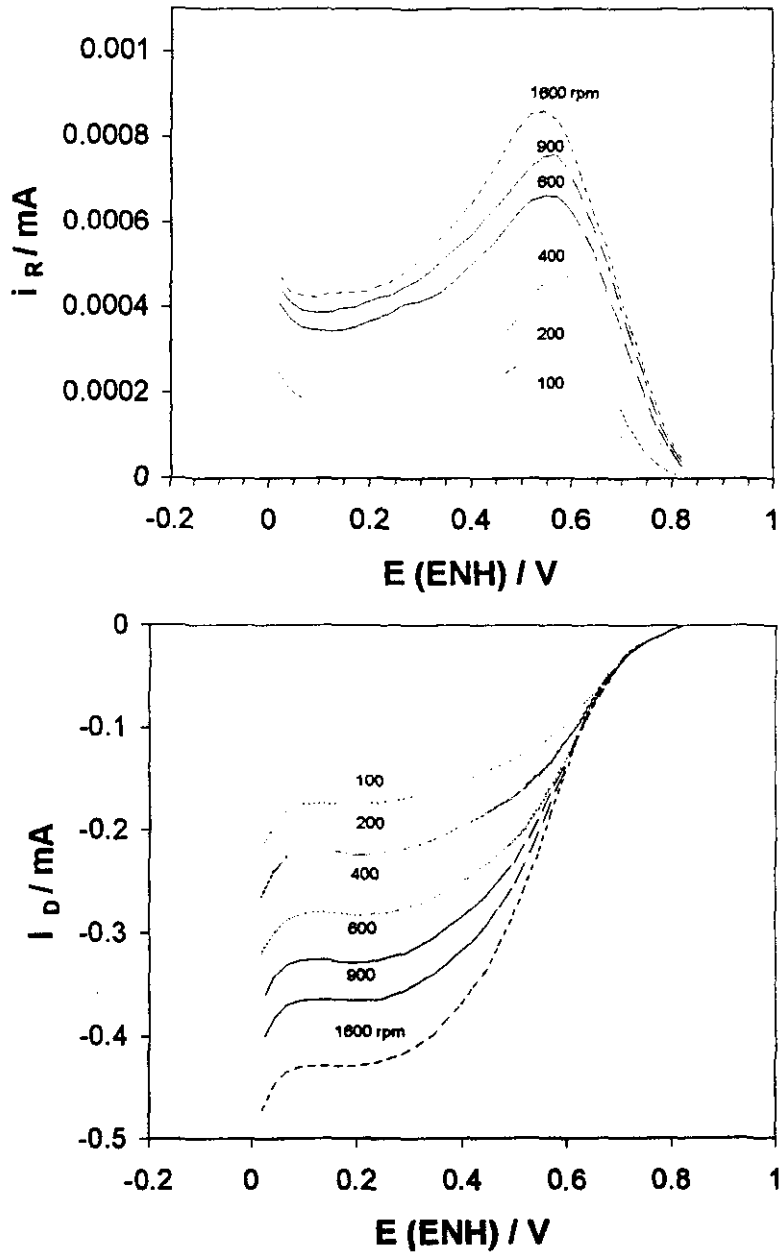


Figura 4.7. Gráfico de las corrientes del disco y del anillo como una función del potencial del disco para la reducción de O_2 en $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$.

El tratamiento teórico realizado por Hsueh et al., supone que no existe descomposición catalítica del H_2O_2 , que las reacciones de adsorción y desorción del H_2O_2 son rápidas y están en equilibrio y que la constante de velocidad para la oxidación electroquímica del H_2O_2 es despreciable.

Considerando los balances de materia para las especies O_2 y H_2O_2 se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$Z_1 \omega^{1/2} (c_{1b} - c_1) - (k_1 + k_2) c_1 = 0 \quad (\text{para } O_2) \quad (4.9)$$

$$k_2 c_1 - (k_3 + Z_2 \omega^{1/2}) c_2 = 0 \quad (\text{para } H_2O_2) \quad (4.10)$$

Las corrientes del disco (I_D) y del anillo (I_R) están dadas por:

$$I_D = 2S_D F [(2k_1 + k_2) c_1 + k_3 c_2] \quad (4.11)$$

$$I_R = 2S_D F N Z_2 c_2 \omega^{1/2} \quad (4.12)$$

De las ecuaciones (4.9) a (4.12), la relación entre la concentración de $O_{2,b}$ y $O_{2,a}$ se puede expresar así:

$$c_1 = c_{1s} \left[1 - \frac{I_R / N + I_D}{I_{RL} / N + I_{DL}} \right] \quad (4.13)$$

Para la reducción de O_2 , se ha observado que la corriente del anillo es más pequeña que la corriente del disco. Por lo que la ecuación (4.13) puede simplificarse:

$$c_1 = c_{1s} [1 - I_D / I_{DL}] \quad (4.13a)$$

Reacomodando las ecuaciones (4.10), (4.11) y (4.12), se tiene:

$$\frac{I_D}{I_R} = \frac{1}{N} \left[1 + 2 \frac{k_1}{k_2} \right] + \left[\frac{2(k_1/k_2 + 1)}{N Z_2} k_3 \right] \omega^{-1/2} \quad (4.14)$$

Combinando las ecuaciones (4.9), (4.11) y (4.13a), se tiene:

$$\frac{I_{DL}}{I_{DL} - I_D} = 1 + \frac{k_1 + k_2}{Z_1} \omega^{-1/2} \quad (4.15)$$

Esta sencilla ecuación, en combinación con la ec. (4.14) es la más valiosa para el cálculo independiente de k_1 y k_2 . Las constantes de velocidad k_1 , k_2 y k_3 son calculadas de las intersecciones y pendientes de la gráfica de I_D/I_R vs. $\omega^{1/2}$ y de las pendientes de la gráfica de $I_{DL}/(I_{DL}-I_D)$ vs. $\omega^{1/2}$ a diferentes potenciales del disco. Finalmente, las expresiones para las constantes de velocidad están dadas por:

$$k_1 = S_2 Z_1 (I_1 N - 1) / (I_1 N + 1) \quad (4.16)$$

$$k_2 = 2 Z_1 S_2 / (I_1 N + 1) \quad (4.17)$$

$$k_3 = Z_2 N S_1 / (I_1 N + 1) \quad (4.18)$$

en donde $Z_1 = 0.62 D_{O_2}^{3/4} \nu^{-1/4}$; $Z_2 = 0.62 D_{H_2O_2}^{3/4} \nu^{-1/4}$, con $D_{O_2} = 1.4 \times 10^{-5}$ cm²/seg y $D_{H_2O_2} = 6.8 \times 10^{-6}$ cm²s⁻¹; I_1 y S_1 son la intersección y pendiente respectivamente, de la gráfica de I_D/I_R vs. $\omega^{1/2}$. S_2 es la pendiente de la gráfica de $I_{DL}/(I_{DL}-I_D)$ vs. $\omega^{1/2}$; N es el factor de colección del electrodo. c_1 , es la concentración de oxígeno cerca del electrodo, c_{1s} es la concentración de oxígeno en el seno de la solución. I_{DL} es la corriente límite del disco e I_{RL} es la corriente del anillo a la condición de corriente límite del disco.

Los valores de las constantes de velocidad que se obtuvieron se presentan en la figura 4.8. En la mayor parte del intervalo de potencial estudiado, k_1 presenta el valor más alto, mientras que k_2 tiene siempre el menor valor en la gráfica. Este comportamiento indica que la mayor parte de O₂ es reducido directamente a H₂O vía 4 electrones, mientras que el peróxido formado se reduce a agua tan rápido como se forma.

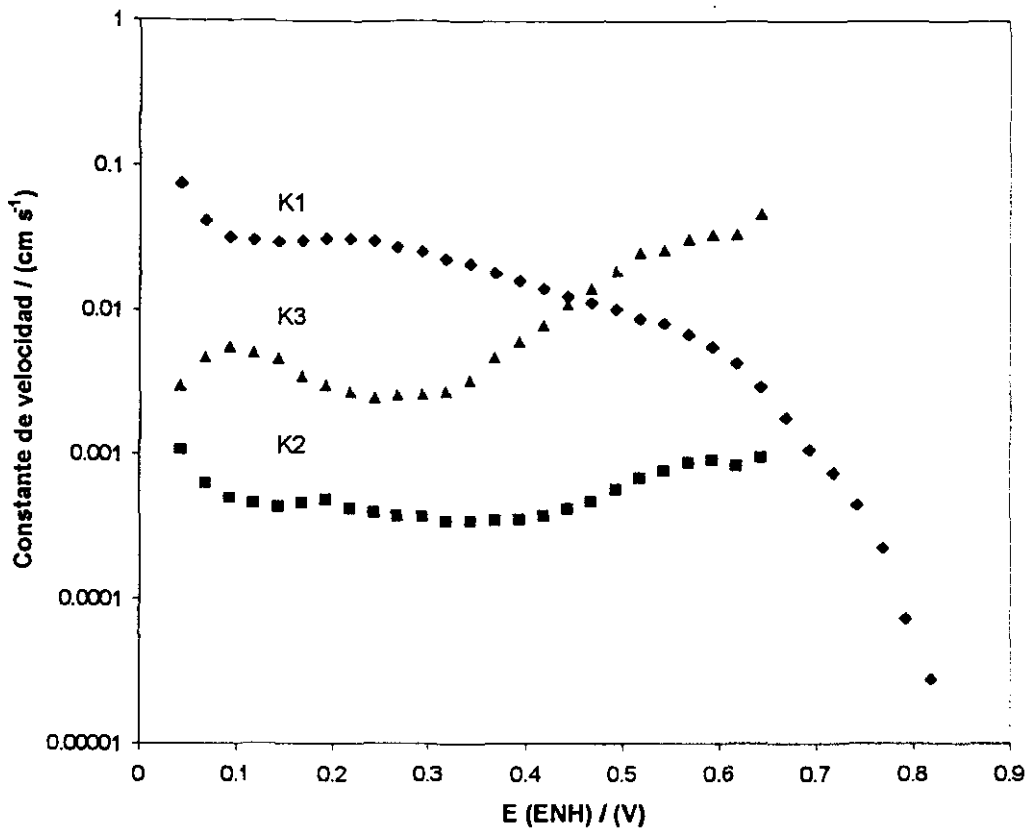


Figura 4.8. Constantes de velocidad evaluadas según el modelo de Damjanovic, para la reducción de O₂ con Ru_x(CO)_n en H₂SO₄ 0.5M.

La figura 4.9 presenta la cantidad de peróxido de hidrógeno producido con respecto a la variación del potencial, es fácil observar que el máximo porcentaje de H₂O₂ producido se da en 0.8 V /ENH con un valor de 8%. De esta manera, se deduce que el 92% de O₂ es reducido directamente a H₂O.

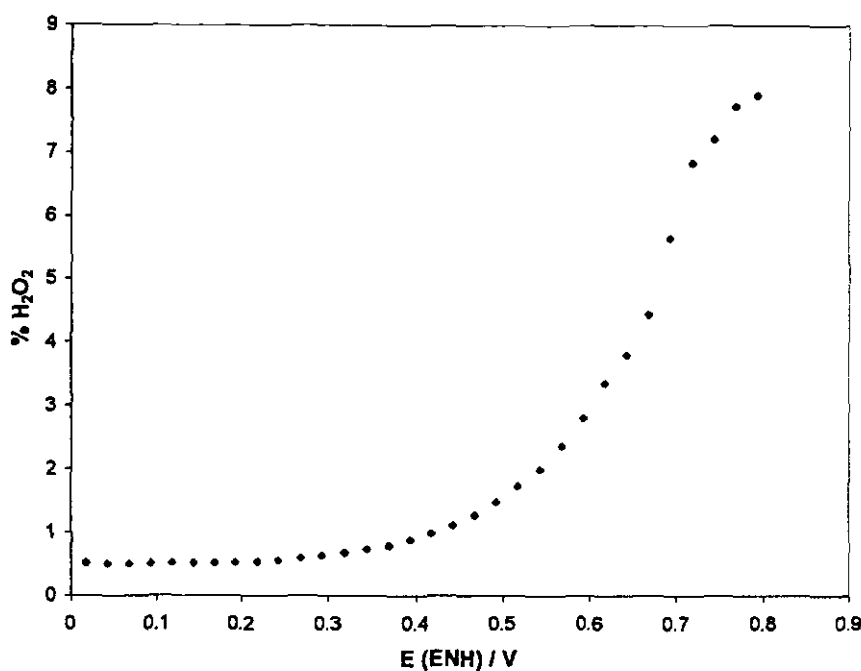


Figura 4.9. Producción de peróxido de hidrógeno

Habiendo analizado los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas de *edr* y *edar*, se resume que el material $Ru_x(CO)_n$ propuesto como electrocatalizador, es capaz de llevar a cabo la reducción de oxígeno en un proceso de transferencia de 4 electrones, con una formación de agua cercano al 92%.

4.1.3 Desempeño de $Ru_x(CO)_n$ en una celda de combustible tipo PEM

Una vez ensamblada la celda con la membrana y los electrodos, se midió la respuesta corriente-potencial a las temperaturas de 35, 40, 50 y 60°C. La figura 4.10 presenta la curva de desempeño de la celda de combustible trabajando con $Ru_x(CO)_n$ como cátodo y Pt como ánodo, ambos electrocatalizadores depositados sobre papel Toray.

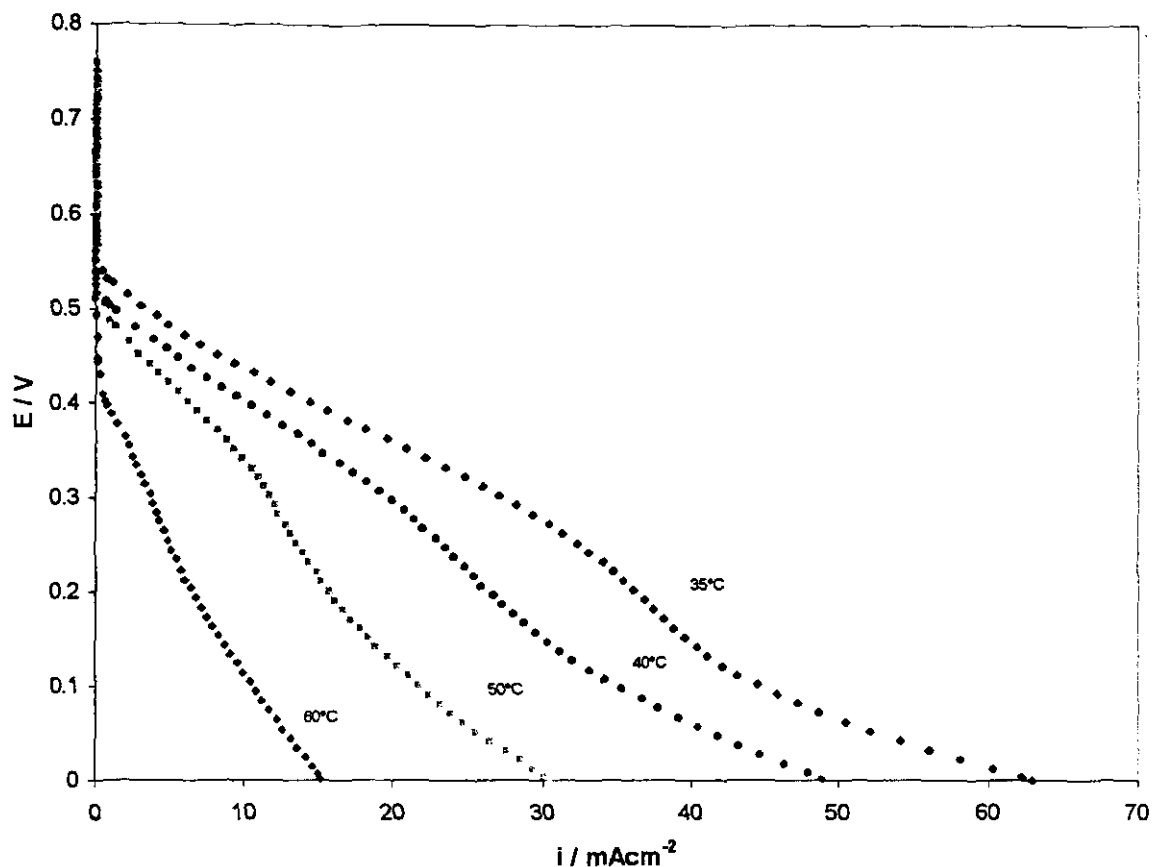


Figura 4.10. Curvas corriente vs. potencial, obtenidas en la celda de combustible PEM con $Ru_x(CO)_n$ como cátodo y Pt como ánodo a diferente temperatura de operación.

El comportamiento de las curvas i vs. E de la figura 4.10, es característico del desempeño de las celdas de combustible. En estas se observa la disminución en la densidad de corriente, así como el desplazamiento del potencial hacia valores menores al aumentar la temperatura de operación.

A partir de la ecuación 2.22 y con los datos de la gráfica 4.10, se calcularon los valores de la eficiencia como función del potencial de la celda y por lo tanto de la densidad de potencia.

La figura 4.11 muestra el comportamiento de la eficiencia con respecto a la densidad de potencia a diferentes temperaturas de operación de la celda. Se observa que para las temperaturas de 35, 40 y 50°C, el valor de la eficiencia es un valor arbitrario dentro del

rango de 0.4 a 0.7, mientras que a la temperatura de 60°C, el rango de la eficiencia se corre de 0.55 a 0.3.

El comportamiento de estas curvas indica que para el valor máximo de la potencia de salida corresponde el mínimo valor de la eficiencia, por lo que las celdas de combustible son muy atractivas y eficientes para aplicaciones con variación frecuente de la carga, en donde la mayor parte del tiempo la celda de combustible es operada con carga baja y alta eficiencia [Barbir, 1996].

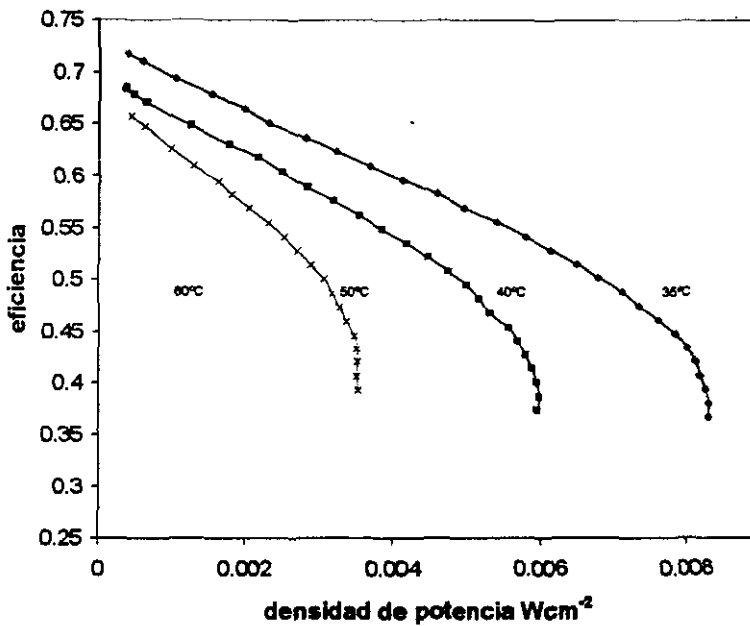


Figura 4.11. Relación entre la eficiencia de la celda de combustible y la potencia de salida.

En conclusión, se puede decir que la eficiencia nominal para esta celda de combustible tipo PEM que trabajó con $Ru_x(CO)_n$ como cátodo y platino como ánodo, está dentro del rango de 0.4 a 0.7, trabajando con temperaturas entre 35 y 50°C y este valor de eficiencia depende de las necesidades de potencia que se requieran.

4.2 CARACTERIZACION FISICA

La caracterización electroquímica realizada con el material electrocatalítico preparado, $Ru_x(CO)_n$ (llamado así, ya que por análisis de microestructura se determinó que contiene varios grupos carbonilos de estequiometrías diferentes y desconocidas, como se verá más adelante), proporcionó la información necesaria para determinar la actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno del material, sin embargo las propiedades físicas o químicas del material que propician este comportamiento son desconocidas hasta ahora.

A partir de las técnicas ópticas que a continuación se presentan, se determinaron ciertos parámetros físicos con los que es posible elaborar una hipótesis a corroborar en futuras investigaciones.

4.2.1 Difracción de Rayos-X

Esta técnica permite determinar la estructura del material analizado mediante el bombardeo de ondas electromagnéticas (rayos-X) que al chocar con la muestra, se difractan en ciertos ángulos, los cuales son característicos de cada material [Ewing, 1978]. En este caso, se analizaron las muestras de la materia prima, $Ru_3(CO)_{12}$ y las muestras obtenidas después del proceso de síntesis, $Ru_x(CO)_n$.

La figura 4.11 muestra el difractograma del compuesto, $Ru_3(CO)_{12}$, con los picos característicos de este material en los diferentes valores de 2θ .

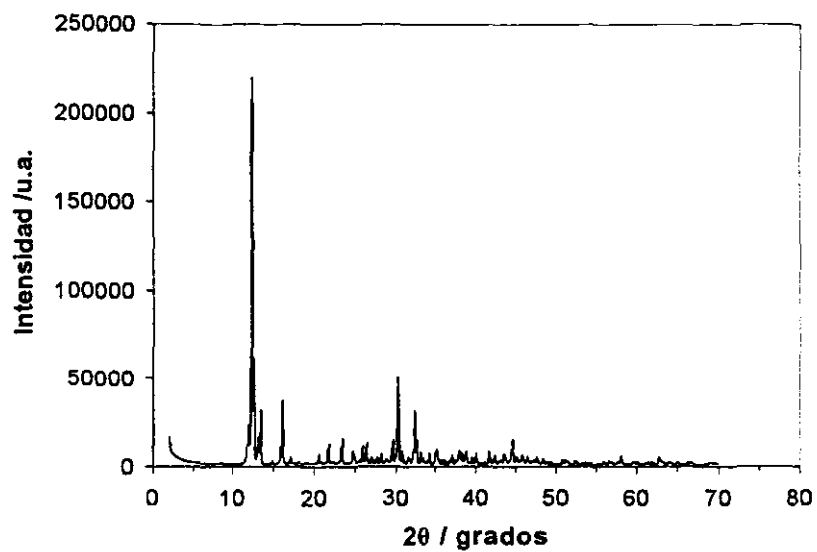


Figura 4.11. Difractograma de Rayos-X de la muestra $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

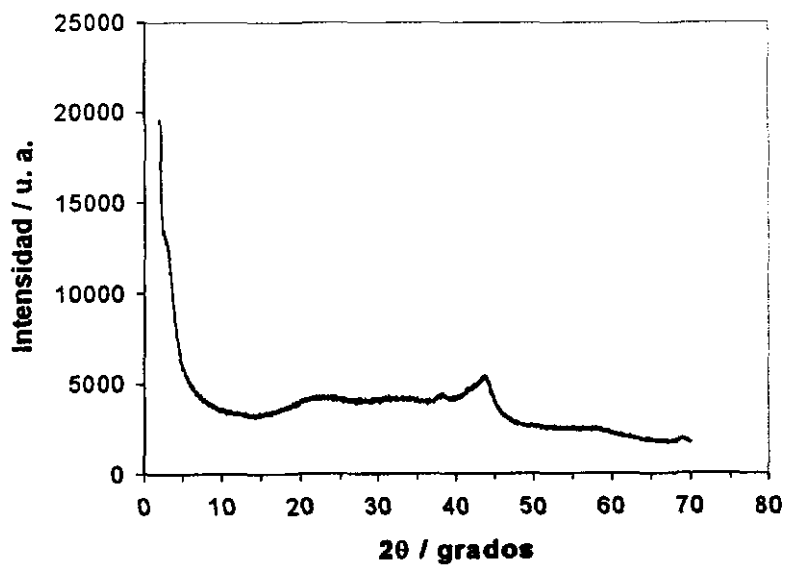


Figura 4.12. Difractograma de Rayos-X para la mezcla de compuestos carbonilos, $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$.

La muestra en polvo del material electrocatalítico $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$, analizada por difracción de rayos X presenta una estructura totalmente amorfa, como se observa en la figura 4.12. Al comparar con la difracción de la materia prima $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Figura 4.11), es evidente el cambio en la estructura que sufre el material después del tratamiento térmico con reflujo del disolvente, pasando de cristalino a amorfo y afectando principalmente a los planos que difractan alrededor de 12° , en donde desaparecen los picos mas grandes.

Mediante esta técnica se determinó la presencia de rutenio metálico, ya que los valores de la distancia interplanar observados en la difracción de $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$, -2.35 , -2.14 , -2.06 , corresponden a las líneas de mayor intensidad del Ru con valores de 2θ de: 38.38° , 42.15° y 44.00° , respectivamente. Estos datos dan la certeza de que el compuesto final que se obtiene a partir del tratamiento térmico con reflujo, contiene además de compuestos carbonílicos, Ru metálico, pero carece de la presencia de óxidos del tipo cristalino, siendo imposible descartar su presencia en forma amorfa.

4.2.2 Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

En la región de infrarrojo cercano se observan los espectros de las vibraciones de los átomos que constituyen a la molécula. Estos espectros son originados por las transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula en el mismo estado electrónico [Nakamoto, 1986].

La condición de absorción de la radiación infrarroja requiere de uniones covalentes, y se da únicamente si hay cambio en el momento dipolar de la molécula. Casi todas las moléculas con uniones covalentes muestran algún grado de absorción selectiva en el infrarrojo, las excepciones son los elementos diatómicos como el H_2 , N_2 y O_2 , en los que no es posible encontrar una forma de vibración o rotación que produzca un cambio en el momento dipolar [Ewing, 1978, p.118].

De acuerdo al espectro de la figura 4.13, (correspondiente a $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) las bandas en 2060, 2054, 2027, 2000, 1987 cm^{-1} son bandas $\nu(\text{CO})$ características del compuesto dodecarbonyl de trirutenio, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [Seddon & Seddon, p. 981]. Sin embargo, también aparecen bandas en 2074 y 2017 cm^{-1} que corresponden a otro compuesto carbonil, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, y 2039 cm^{-1} que indica la presencia de una mezcla de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}(\text{CO})_5$ [Seddon & Seddon, p. 929]. Se ha reportado que el compuesto $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ no se encuentra generalmente en su forma

pura, siempre va ligado al $\text{Ru}(\text{CO})_5$, que a su vez forma $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$ a bajas temperaturas y radiación.

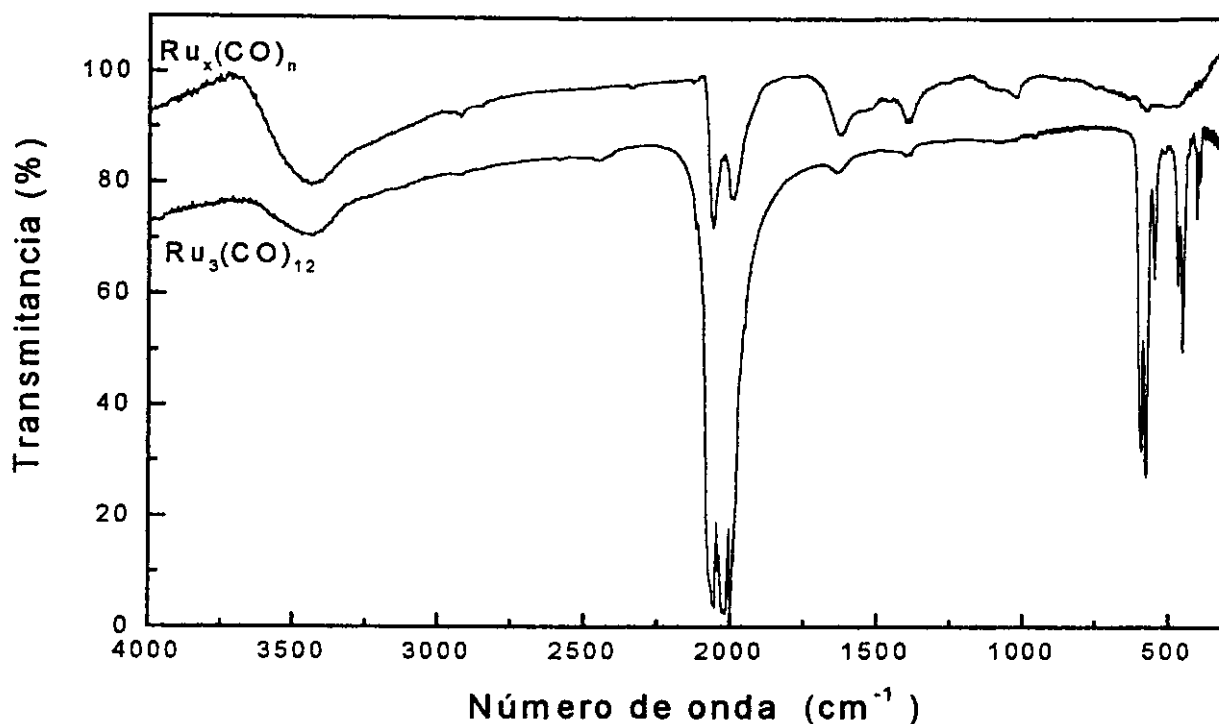


Figura 4.13 Espectros de Infrarrojo para las muestras de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$ en pastillas de KBr.

Al analizar el espectro de la muestra de $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$, se observa la disminución en la intensidad de las bandas de absorción características de los compuestos carbonilos, por lo que se infiere que después del tratamiento térmico con reflujo, sigue habiendo compuestos carbonilos ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ y $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$) pero en menor proporción y favoreciendo una mezcla empobrecida en $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Esto último se deduce de la forma de la banda al rededor de 2000 cm^{-1} , donde el contorno de 3 picos cambia a uno de 2 picos después del reflujo, lo que indica cambios importantes en la geometría de la molécula

En las dos muestras, las bandas que aparecen en 3400 y 1621 cm^{-1} pueden deberse a H_2O proveniente de la humedad en el ambiente, o en 1621 y 1400 cm^{-1} a posibles residuos de

carboxilatos presentes, ya que una ruta de síntesis para el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ es a partir de carboxilatos sometidos a alta presión.

A partir de estos resultados, se comprueba la formación de un compuesto nuevo a partir de calentamiento a 180°C con reflujo del disolvente por 20 horas, que contiene en su estructura una mezcla de compuestos carbonilos, con una cierta estequiometría a la que se denominó $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$, en donde la relación $x:n$ es muy diferente a la realación 3:12 de la materia prima.

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En el microscopio electrónico los electrones son generados por emisión termoiónica desde un filamento de cátodo (frecuentemente tungsteno) y monocromados por aceleración a través de un potencial. La baja energía de los electrones secundarios emitidos desde la superficie de la muestra provee la base para un tipo determinado de imagen. De esta manera, se obtuvieron las microscopías correspondientes para la muestra de la materia prima $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y del material electrocatalizador después del tratamiento $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$. La figura 4.14 muestra la estructura del compuesto antes del tratamiento. Se observa la estructura cristalina de una partícula formada por capas bien definidas de los átomos ordenados en un sistema monoclinico, según el estándar de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

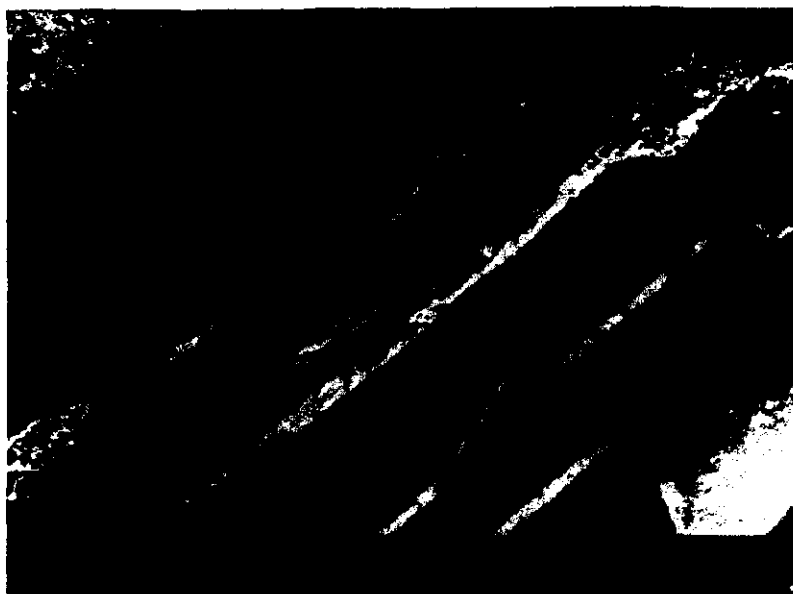


Figura 4.14 Micrografía Electrónica de Barrido de la materia prima: $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

La figura 4.15 muestra la micrografía de la muestra de $Ru_x(CO)_n$ y permite observar el cambio drástico que sufrió el material en su estructura, disminuyendo el tamaño de partícula y formando aglomerados en dos o tres fases: una fase dispersa con partículas de 500 nm y otra casi continua con un tamaño de partícula promedio de 1 μm . La diferencia en contrastes y colores indican un cambio en la composición química del material. Aunque la escala en ambas fotografías no es la misma, y la diferencia observada no es tan dramática una vez que se igualan las escalas, sigue existiendo una mayor rugosidad y un menor tamaño de grano en el material sometido a reflujo.

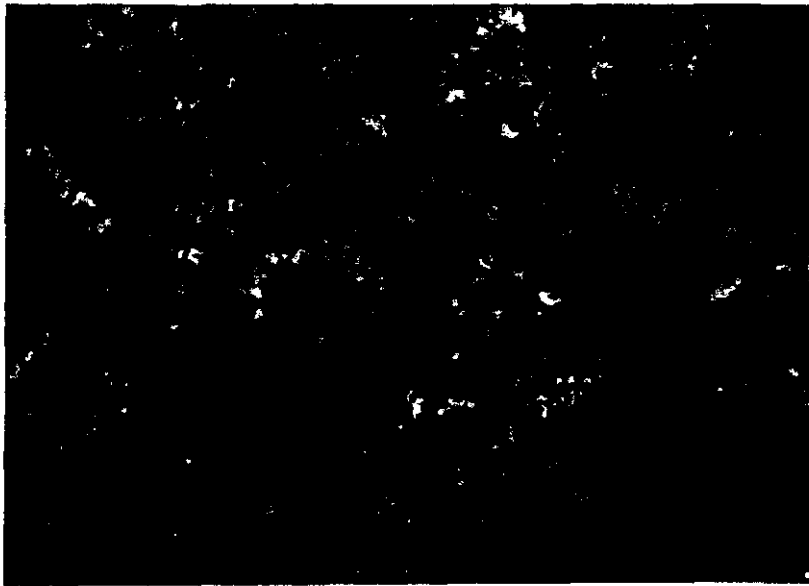


Figura 4.15 Micrografía Electrónica de Barrido de la materia prima: $Ru_3(CO)_{12}$.

El análisis cuantitativo de los rayos X emitidos por la muestra de $Ru_x(CO)_n$ se realizó puntualmente en las tres zonas, las que se pueden diferenciar por la intensidad del color como blanca, gris y negra. En las tres se identificaron y cuantificaron los elementos: C, O y Ru. A continuación se presentan los valores que se obtuvieron de la materia prima y de la muestra tratada como un promedio de los valores encontrados en cada fase. En la tabla 4.1 se resumen los resultados obtenidos:

Tabla 4.1. Valores del análisis de composición atómica.

Elemento	Ru ₃ (CO) ₁₂ % Atómico	Ru _x (CO) _n % Atómico
C	44.73	23.58
O	50.41	52.54
Ru	4.86	23.88

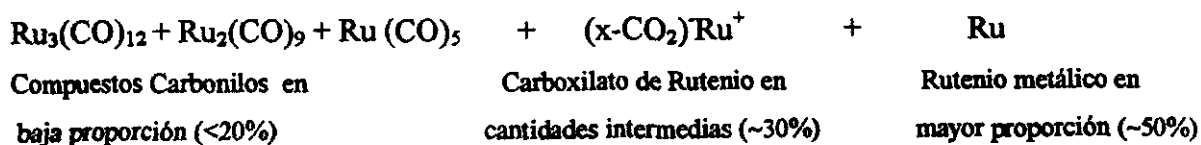
Como se puede observar, el Ru aumentó de 4.86 a 23.88% atómico después del tratamiento térmico a reflujo, el C disminuyó de 44.73 a 23.58% atómico, mientras que el O se mantuvo casi en el mismo valor con alrededor de 50% atómico. Estos cambios en la composición química del material son consistentes con la disminución de carbonilos observada por IR, sin embargo, el ligero aumento en el porcentaje de oxígeno observado en la muestra tratada, indica que no todo el C perdido estaba en forma de CO, o bien habría que considerar también una fuente rica en oxígeno que compensara la pérdida de O en forma de CO, una fuente tal como un carboxilato, que perdiera el C y dejara el O en forma de óxido amorfo. El aumento de la proporción de Ru es congruente con la observación de Ru metálico en el espectro de difracción de Rayos X de las muestras tratadas térmicamente. La estequiometría del compuesto de Ru₃(CO)₁₂ no concuerda con el análisis por SEM. Esto indica que la materia prima tiene gran abundancia de Ru(CO)₅ y de otros compuestos de Ru ricos en C y O.

Considerando los valores de la composición atómica de Ru_x(CO)_n, podríamos suponer una secuencia de eventos en donde los compuestos ricos en C y empobrecidos en Ru sufren las siguientes transformaciones:

i) pérdida de carbonilos y

ii) enriquecimiento de carboxilatos,

dejando un polvo cuya composición sería:



De acuerdo al análisis de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas mencionadas anteriormente, se determinó que el tratamiento térmico bajo reflujo de la materia prima, con cristalinidad identificada como $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, pero con gran abundancia de otros compuestos amorfos, causó un cambio en la estructura y composición química del material primario, haciendo que perdiera la cristalinidad y formara un aglomerado de partículas muy finas, en donde la aparición de Ru cristalino es clara, así como la pérdida preferencial de carbono, que no concuerda con la pérdida de oxígeno, por lo que la eliminación de grupos CO no es el único proceso que se lleva a cabo. El enriquecimiento de carboxilatos parece ser un evento importante que se lleva a cabo en las condiciones de reflujo.

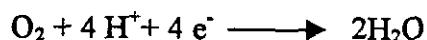
La disminución de carbonilos, así como la aparición de Ru metálico en el material, concuerdan con lo reportado por Seddon and Seddon [1984, p. 984], quienes mencionan la pérdida de CO ocasionada por incremento de la temperatura del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en donde a partir de 70°C el material comienza a perder CO hasta obtener Ru metálico a temperaturas mayores a 170°C .

Para descartar la posibilidad de que la actividad electrocatalítica del material se debiera a algún compuesto ya conocido, se probó de manera electroquímica, mediante la técnica de electrodo disco rotatorio, los siguientes compuestos: Ru metálico, óxido de Rutenio y la materia prima $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Se determinó que ninguno de estos materiales posee las características de un electrocatalizador con la capacidad de reducir de oxígeno.

La formación de partículas finas después del tratamiento térmico con reflujo, es otro de los factores que facilita la electrocatalisis de la reducción de oxígeno y es otra explicación muy lógica para entender la actividad electroquímica del $\text{Ru}_x(\text{CO})_n$, ya que cuando las partículas del electrocatalizador disminuyen en su tamaño, una fracción mayor del número total de átomos en la partícula están asociados con sitios de reacción, y las propiedades de esos átomos de superficie pueden diferir significativamente de aquellos átomos con tamaño mayor [Kinoshita, 1992].

CONCLUSIONES

Se determinó que el material electrocatalítico, $Ru_x(CO)_n$, es capaz de llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno en un proceso de transferencia de 4 electrones, con una pendiente de Tafel de alrededor de -100 mV/dec, lo que significa que es un buen candidato para su aplicación como cátodo en una celda de combustible, en donde el proceso es 92% favorable hacia la formación de agua, es decir, que la mayor parte de oxígeno suministrado a la celda es reducido directamente a agua en la reacción electroquímica:



También se encontró que la reacción de condensación a la que es sometida la materia prima, cuya cristalinidad está dada por $Ru_3(CO)_{12}$ cambia la estructura y la estequiometría del material, aumentando la nuclearidad, y quizás es este cambio el que favorece la actividad electroquímica, aumentando los sitios de reacción al disminuir el tamaño de partícula y cambiando la estructura de cristalina a amorfa. La aparición de Ru metálico y el enriquecimiento de un compuesto rico en oxígeno como algún carboxilato, en la muestra del electrocatalizador, $Ru_x(CO)_n$, son factores que deben tomarse en cuenta para futuras investigaciones.

Finalmente, la aplicación de $Ru_x(CO)_n$ como cátodo en una monocelda de combustible sencilla tipo PEM obtuvo una eficiencia nominal que varía en el rango de 40 a 70% para una densidad de potencia de salida entre 2 y 8 mW/cm² para un solo módulo de 5 cm² de área superficial. Esto comprueba la factibilidad de aplicación de este material en una celda de combustible.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, permiten determinar que el material propuesto $Ru_x(CO)_n$, es un material con las características deseables en un electrocatalizador para llevar a cabo de manera óptima y eficiente la reacción de reducción de oxígeno en una celda de combustible. Con la utilización de materiales como este, alternos al platino, se acelera el proceso de comercialización de estos dispositivos para la generación de energía eléctrica, contribuyendo así al mejoramiento de el medio ambiente.

Referencias

- N. Alonso-Vante, H. Tributsch, *Nature* (London), (1986), 323.
- N. Alonso-Vante, H. Tributsch and O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 567.
- N. Alonso-Vante, *Curso de Electrocatálisis I. Teoría y Práctica*, CINVESTAV (1996)
- V. S. Bagotzky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Moscow, 1987.
- F. Barbir and T. Gómez, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21 (1996) 891-901.
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley, USA, 1980.
- Leo J. M. J. Blomen and Michael Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, N. Y., 1993.
- R.H Castellanos, Memorias del XII Cong. Nal. De la Soc. Mex. De Electroq., 1997 ,p.241
- R. H. Castellanos, A. Campero and O. Solorza, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23 (1998) 1037
- A. K. Cheetham and P. Day, *Solid State Chemistry Techniques*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- S. J. Clouser, J. C. Huang and E. Yeager, *J. Applied Electrochem.*, 23 (1993) 597.
- A. Damjanovic, M. A. Genshaw and J. O'M Bockris, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 4057.
- W. Dönitz, G. Gutmann, P. Urban, Daimler- Benz AG, en *New Materials for Fuel Cell Systems*, Ed. l'Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, 1995.
- S. Durón, R. Rivera-Noriega, M.A. Leyva, P. Nkleng, G. Poillerat and O. Solorza-Feria, *J. Sol. St. Electrochem.* (en prensa), 1999.
- M. A. Enayetullah and O'Bockris, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials And Processes for Energy Conversion and Storage*.(S. Srinivasan, S. Wagner and H. Wroblowa, eds), Vol.87-12, p. 256, 1987.
- G. W. Ewing, *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*, McGraw Hill, México, 1978.
- P. Fischer and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, 112, (1980) 231.
- J. B. Floriano, E.A Ticianelli and E.R. Gonzalez, *J. Electroanal. Chem.*, 367 (1994)157.
- E. Gileadi, *Electrode Kinetics*, VCH, USA, 1993.
- D. S. Gnanamuthu, J. V. Petrocelli, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1036.
- J. I. Goldstein, A. D. Romig, Jr., D. Newbury, C. E. Lyman, P. Echlin, C. Fiori, D. C. Joy, E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.*, Plenum Press, N. Y., 1992.
- David K. Gosser, *Cyclic Voltammetry*, VCH Publishers, Inc., USA, 1993.

- Halina S. Wroblowa, Yen-Chi-Pan and Gerardo Razumney, *J. Electroanal. Chem.*, 69 (1976) 195.
- K. L. Hsueh and D. T. Chin, *J. Electroanal. Chem.*, 153 (1983) 79-95.
- K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley & Sons, USA, 1992.
- Gerard J. Kleywegt and Willem L. Driessen, *Chem. Brit.*, 24 (1988) 5.
- Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley & Sons, USA, 1986.
- U. Morales, A. Campero and O. Solorza-Feria, *J. New Mat. For Electroch. Systems* 2, (1999) 5-9.
- W. E. O'Grady, E. J. Taylor and S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.*, 132 (1982) 137.
- V. A. Paganin, E. A. Ticianelli and E. R. González, *J. Applied Electrochem.*, 26 (1996) 297-304.
- T. R. Ralph, *Platinum Metal Review*, 43 (1999) 14-17.
- D. A. Rice, S. J. Hibble, Mathew J. Almond, K. A. Hassan Mohammad and S. P. Pearse, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 895.
- P. H. Rieger, *Electrochemistry*, Chapman & Hall, 1994.
- I. Rubinstein, *Physical Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1995.
- Elaine E. Seddon and Kenneth R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, The Netherlands, 1984.
- C. Shi and F.C Anson, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1613.
- D. F. Shriver, H. D. Kaesz and R. D. Adams, *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH, 1990.
- O. Solorza-Feria, S. Ramírez-Raya, R. Rivera-Noriega, e. Ordoñez-Regil, S. M. Fernández-Valverde, *Thin solid films*, 311 (1997) 164.
- O. Solorza-Feria, R. Rivera-Noriega and N. Alonso-Vante, *Proceedings of New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems II*, Ed. l'Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, 1997, p.666.
- A. E. Steck, en *Proceedings of New Materials for Fuel Cell Systems I*, p. 74, Ed. l'Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, 1995.
- S. Strbac, N. A. Anastasijevic and R. R. Adzic, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 983.
- Tarasevich, M. R. Sadkowsky, A. And Yeager, E. B., in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7, ed. J. O'M. Bockris, E. B. Yeager, S. M. Kahn and R. E. White. Plenum Press, 1983, Ch. 7, pp.301-398.
- V. Vesovic, N. Anastasijevic, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.*, 218 (1987) 53.
- W. Vogel and J. T Lundquist, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 1512.

-
- David P. Wilkinson and David Thompsett, Proceedings of Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems II, Ed. l'Ecole Polytechnique de Montreal, Montreal, 1997, p.666.
 - J. Wei, C. Stone and A. E. Steck, US Patente 5, 422, 411 (1995).
 - J. Wei, C. Stone and A. E. Steck, US Patente 5, 498, 639 (1996).
 - Yu. V. Pleskov, V. Yu. Filinovskii, *The Rotating Disc Electrode*, Consultant Bureau, New York, 1976.
 - C. Y. Yuh, J. R. Selman, *AIChE Journal*, 34 (1998) 1949.
 - J. Zagal, P. Bindra and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1506.
 - S. K. Zecevic, J. S. Wainright, M. H. Litt, S. Lj. Gojkovic and R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 2973.
 - C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J. Applied Electrochem.* 24 (1994) 531.
 - C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, A. J. Arvia, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1951.