



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDAS DEL ELECTROCATALIZADOR
RuFe PARA SU APLICACIÓN EN UNA MONOCELDA DE COMBUSTIBLE
TIPO PEM”**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

Q. JAVIER SU GALLEGOS

TUTOR PRINCIPAL:

DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO
FACULTAD DE QUÍMICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
FACULTAD DE QUÍMICA

DR. JOSEPH SEBASTIAN PATHIYAMATTOM
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE, 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero

PRIMER VOCAL: Dr. Edgar Jesús Borja Arco

SEGUNDO VOCAL: Dra. Ana Lilia Ocampo Flores

TERCER VOCAL: Dr. José Reyes Gasga

SECRETARIO: Dr. Sergio Alberto Gamboa Sánchez

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA

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

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Edgar Jesús Borja Arco

SUSTENTANTE:

Q. Javier Su Gallegos

Agradecimientos

Y he aquí el final de un ciclo y el comienzo de otro, mi reconocimiento es para todos los que confiaron en mí y de alguna u otra manera me ayudaron incondicionalmente. Muchas gracias:

A mis padres Ma. Elena Gallegos Retama y Javier Su Sánchez por su amor, apoyo, consejos y por la educación que me brindaron.

A mi hermana Mey Lay Su Gallegos por siempre confiar en mí y nunca dejarme solo.

A mis tías Carmen Su Sánchez y Teresa Su Sánchez, por todos los buenos momentos que he pasado a su lado y que me ayudaron a seguir adelante.

A mi novia Paulina Ruíz Hernández, por el cariño y por todo su apoyo durante este tiempo.

Al Dr. Edgar Jesús, a la Dra. Lorena y a Lila, por su amistad y grandes enseñanzas.

A todos mis nuevos y viejos amigos.... ustedes saben a quienes me refiero.

A mis compañeros del laboratorio y del posgrado.

Agradecimientos Especiales

Sin su ayuda y dedicación mucho de lo reportado en este trabajo no sería posible, muchas gracias a:

A la Dra. Gabriela Díaz por sus valiosos comentarios y enseñanzas.

El Dr. José Reyes Gasga por las clases y por permitirme trabajar con él y con su equipo de trabajo.

Al Tec. Pablo López Herrera por la ayuda en el laboratorio de Física y Nuevos Materiales.

Al Ing. Químico Samuel Tehuacanero Nuñez, por la asesoría y apoyo técnico en la observación con el microscopio electrónico de barrido.

Al Arq. Diego Quiterio Vargas por la ayuda en la preparación de muestras en el Laboratorio Central de Microscopía.

Al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa por las asesorías en el Laboratorio Central de Microscopía.

Al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph por permitirnos trabajar en su laboratorio durante la síntesis asistida por microondas.

Al Tec. Lab. Alberto Huerta Delfino por el soporte técnico durante el trabajo de investigación.

A la Dra. Ana Lilia Ocampo por el apoyo y la asesoría con la prensa hidráulica.

Al Dr. José Manuel Olivares por su apoyo y asesorías durante la evaluación en celda.

Al Dr. Sergio Gamboa por sus comentarios y sugerencias con la tesis.

De igual forma muchas gracias a:

CONACYT por la beca de maestría otorgada.

Universidad Nacional Autónoma de México



-
Al Instituto de Energías Renovables, al Instituto de Física, a la Universidad Tecnológica de San Juan del Río y a todas las personas que hicieron de mi estancia en estos lugares, más agradable.

A los proyectos PAPIIT-IA 104415-UNAM y PAIP-5000-9014-UNAM

Índice

1. Resumen	1
2. Objetivos.....	2
3. Hipótesis	3
4. Justificación	3
5. Antecedentes.....	4
5.1 Celdas de combustible.....	4
5.1.1 Historia de las celdas de combustible.....	4
5.1.2 ¿Qué es una celda de combustible?	5
5.1.3 ¿Por qué una celda de combustible?.....	5
5.1.4 Clasificación de las celdas de combustible.....	7
5.1.5 Componentes de una celda de combustible tipo PEM	9
5.1.6 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM	10
5.1.7 Funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo	12
5.1.8 Pérdidas de energía irreversibles	14
5.2 Fundamentos de Electroquímica	19
5.2.1 Cinética electroquímica	19
5.2.2 Ecuación de Butler-Volmer.....	19
5.2.3 Formas aproximadas de la ecuación de Butler Volmer.....	22
5.2.4 Fenómenos de transporte de masa	24
5.3 Electrocatalizadores	27
5.3.1 Definición	27
5.3.2 Electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM.....	27
5.3.3 Síntesis asistida por microondas.....	28
6. Metodología Experimental	30
6.1 Síntesis asistida por microondas	30
6.2 Caracterización morfológica y estructural	31
6.3 Caracterización electroquímica.....	31
6.3.1 Preparación del electrodo de trabajo y tintas catalíticas.....	31
6.3.2 Celda electroquímica	32
6.3.3 Voltamperometría cíclica	32
6.3.4 Voltamperometría de barrido lineal.....	32
6.4 Evaluación en celda.....	33
6.4.1 Limpieza y activación de membranas intercambiadoras de protones	33
6.4.2 Preparación de los ensambles membrana electrodo	33

6.4.3 Evaluación de ensambles membrana electrodo	34
7. Resultados.....	35
7.1 Síntesis asistida por microondas	35
7.2 Caracterización morfológica y estructural	36
7.2.1 Difracción de Rayos X	36
7.2.3 Micrografías SEM	38
7.2.4 Mapeos elementales.....	43
7.3 Caracterización electroquímica	45
7.3.1 Voltamperometría cíclica	45
7.3.2 Voltamperometría de barrido lineal (Reacción de reducción de oxígeno, RRO).....	47
7.3.3 Estimación del mecanismo de reacción de la RRO.....	50
7.3.4 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel para la RRO	52
7.3.5 Parámetros obtenidos para la RRO.....	55
7.3.6 Voltamperometría de barrido lineal (Reacción de oxidación de hidrógeno, ROH)	59
7.3.8 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel para la ROH.....	61
7.3.9 Parámetros obtenidos para la ROH	62
7.4 Evaluación en celda.....	63
7.4.1 Limpieza y activación de membranas intercambiadoras de protones	63
7.4.2 Preparación de los ensambles membrana electrodo	63
7.4.3 Evaluación de ensambles membrana electrodo	65
8. Conclusiones	69
9. Perspectivas a futuro	70
10. Referencias.....	72
11. Anexo.....	75
11.1 Micrografías	75
11.2 Difractogramas de Rayos X.	83
11.3 Voltamperometrías cíclicas	91
11.4 Voltamperometrías lineales RRO.....	92
11.5 Gráficos de Koutecky-Levich	93
11.6 Gráficos de Tafel.....	94

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación general de las celdas de combustible.....	8
Tabla 2. Materiales reportados con su densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga.....	22
Tabla 3. Condiciones de reacción.....	30
Tabla 4. Ensamblajes membrana electrodo.....	34
Tabla 5. Observaciones y pesos obtenidos de cada material.....	35
Tabla 6. Fases identificadas en los materiales sintetizados.....	36
Tabla 7. Características de las fases identificadas.....	38
Tabla 8. Micrografías a X 2,000 con su descripción para cada material.....	39
Tabla 9. Micrografías a X 100,000 con su descripción para cada material.....	41
Tabla 10. Mapeos elementales.....	43
Tabla 11. Potenciales a circuito abierto.....	47
Tabla 12. Potenciales a circuito abierto y síntesis reportadas en la literatura.....	48
Tabla 13. Áreas estimadas.....	52
Tabla 14. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la RRO.....	55
Tabla 15. Densidades de corriente de intercambio y pendientes de Tafel reportados en la literatura.....	59
Tabla 16. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la ROH.....	62

Índice de Figuras

Figura 1. Desarrollo de las celdas de combustible en el tiempo.....	4
Figura 2. Esquema de una celda de combustible tipo PEM con sus principales componentes.	9
Figura 3. Estructura química semidesarrollada del Nafion®.....	9
Figura 4. Principio básico de operación de una celda de combustible tipo PEM.....	12
Figura 5. Representación esquemática de los pasos y posibles intermediarios en la oxidación de metanol.....	13
Figura 6. Principio básico de operación de una celda de combustible de metanol directo...	14
Figura 7. Esquemas eléctricos de una celda de combustible a) con circuito abierto y b) con circuito cerrado.	15
Figura 8. Curva de descarga para celda de combustible tipo PEM de hidrógeno con las áreas asociadas a pérdidas irreversibles por a) Cambio en la entropía de la reacción, b) Cruce de combustible, c) Polarización por activación, d) Polarización Óhmica y e) Polarización por transporte de masa. ^[11]	16
Figura 9. Energía teórica y pérdidas irreversibles de una celda de combustible. ^[12]	18
Figura 10. Efecto del coeficiente de transferencia de carga sobre la simetría de la curva de densidad de corriente-sobrepotencial. ^[16]	20
Figura 11. Influencia del factor de simetría en la barrera de energía para una reacción electroquímica. ^[13]	21
Figura 12. Voltamperograma de barrido lineal a diferentes velocidades para una reducción con las tres zonas características.	27
Figura 13. Representación esquemática y fotografía de la celda electroquímica.	32
Figura 14. Fotografía de la prensa Carver modelo 4386 con control de temperatura.	33
Figura 15. Fotografías de la estación eléctrica y monocelda de estudio.....	34
Figura 16. Fotografía de materiales en vaso de precipitado durante el lavado con agua desionizada.	36
Figura 17. Izquierda: Voltamperograma cíclico del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja). Derecha: Zoom de la gráfica en la zona de hierro.....	45
Figura 18. Voltamperograma lineal del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja).	49
Figura 19. Gráficos de Koutecky-Levich: teóricos de 2 electrones (línea verde) y 4 electrones (línea azul) y experimentales en ausencia de metanol (puntos negros) y en presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (puntos rojos), del material B1R, tomados a E≅0.2 V vs ENH.	51
Figura 20. Gráficos de Tafel del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja).	54

-

Figura 21. Gráficos de barras con los valores de las pendientes de Tafel en ausencia (barras negras) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (barras rojas) de los materiales sintetizados y el valor teórico de platino.	56
Figura 22. Ramas catódicas calculadas con la Ec. de Butler-Volmer y con los valores de coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio de la Tabla 14, se muestran los casos en ausencia de metanol y presencia de metanol 2 mol L^{-1} con 0 y 2 respectivamente después de la etiqueta del material.	57
Figura 23. Ramas catódicas calculadas con la Ec. de Butler-Volmer y con los valores de coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio de la Tabla 14 a bajos sobrepotenciales, se muestran los casos en ausencia de metanol y presencia de metanol 2 mol L^{-1} , con 0 y 2 respectivamente después de la etiqueta del material.....	58
Figura 24. Voltamperograma lineal del material B1 y B2.....	60
Figura 25. Gráficos de Koutecky-Levich: teórico de 2 electrones (línea verde) y experimentales de los materiales B1 y B2 (puntos azules y negros respectivamente, tomados a $E \cong 0.14 \text{ V vs ENH}$).	61
Figura 26. Gráficos de Tafel de los materiales B1 y B2.....	62
Figura 27. Del lado izquierdo fotografía de membranas sin activar y del lado derecho fotografía de membranas activadas.	63
Figura 28. Fotografía de las placas diseñadas e impresas con PLA para el depósito de las tintas.....	64
Figura 29. Fotografías del proceso de montaje de la membrana.	64
Figura 30. Fotografía de una membrana con el depósito de la tinta electrocatalítica.....	64
Figura 31. Fotografías de izquierda a derecha: membrana antes del prensado, membrana después del prensado y platos de acero que contenían el ensamble durante el proceso de prensado.....	65
Figura 32. Gráfico de $E(\text{V})$ vs tiempo con distintos flujos de O_2/H_2 en mL min^{-1} para el ensamble membrana electrodo Pt.....	66
Figura 33. Gráfico de $E(\text{V})$ vs tiempo a diferentes temperaturas y con flujos de $40/80 \text{ mL min}^{-1}$	66
Figura 34. Curvas de polarización de los ensambles membrana electrodo de la Tabla 5. Las etiquetas indican: cátodo/ánodo.....	67
Figura 35. Curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente de los ensambles membrana electrodo de la Tabla 5, cátodo/ánodo.	68
Figura 36. Diseños de platos polares y bipolares: a) plato polar para celda de hidrógeno (ánodo o cátodo), b) plato polar con perforaciones para el cátodo de una celda de hidrógeno, c) plato polar terminal de un stack, d) plato bipolar con canales de flujo en ambas caras para un stack y e) plato polar para una celda de metanol (ánodo).	70
Figura 37. Parte inferior: platos impresos con PLA, parte media: celdas armadas sin ensamble, parte superior: celdas armadas con electrocatalizadores comerciales y Nafion, del lado izquierdo stack, centro celda de metanol, lado derecho celda de hidrógeno... 70	70

-

-

Figura 38. Micrografías SEM del material B1 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	75
Figura 39. Micrografías SEM del material B2 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	76
Figura 40. Micrografías SEM del material C1 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	77
Figura 41. Micrografías SEM del material C2 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	78
Figura 42. Micrografías SEM del material B1R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	79
Figura 43. Micrografías SEM del material B2R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	80
Figura 44. Micrografías SEM del material C1R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	81
Figura 45. Micrografías SEM del material C2R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.	82
Figura 46. Difractograma de Rayos X del material B1.	83
Figura 47. Difractograma de Rayos X del material B1R.	84
Figura 48. Difractograma de Rayos X del material B2.	85
Figura 49. Difractograma de Rayos X del material B2R.	86
Figura 50. Difractograma de Rayos X del material C1.	87
Figura 51. Difractograma de Rayos X del material C1R.	88
Figura 52. Difractograma de Rayos X del material C2.	89
Figura 53. Difractograma de Rayos X del material C2R.	90
Figura 54. Voltamperogramas cíclicos de los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja).	91
Figura 55. Voltamperogramas lineales de todos los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja).	92
Figura 56. Gráficos de Koutecky-Levich: teóricos de 2 electrones (línea verde) y 4 electrones (línea azul) y experimentales en ausencia de metanol (puntos negros) y en presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (puntos rojos), de todos los materiales, tomados a E ≅ 0.2 V vs ENH.	93
Figura 57. Gráficos de Tafel de todos los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L ⁻¹ (línea roja).	94

-

1. Resumen

En las últimas décadas la contaminación generada por el uso excesivo del petróleo ha causado graves problemas ambientales, de salud y económicos. Es por ello que la implementación de un nuevo sistema de obtención de energía se ha vuelto crucial. Como resultado, en los últimos años se ha generado un gran interés en las celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno. Estos dispositivos transforman la energía química del hidrógeno en energía eléctrica de forma directa y eficiente. Sin embargo, su uso comercial está fuertemente limitado por los costos de los materiales con los cuales se fabrican.

Entre las distintas partes que conforman una celda de combustible tipo PEM, el electrocatalizador y los platos bipolares constituyen aproximadamente el 50 % del costo de la celda, por ello se hace imprescindible desarrollar nuevos materiales con menores costos de producción.

Con base en lo anterior, el presente trabajo se enfocó en la síntesis, caracterización y evaluación en celda de nuevos electrocatalizadores de rutenio/hierro con actividad semejante a la reportada para materiales de rutenio, pero con un costo de obtención inferior.

Los materiales se obtuvieron mediante una síntesis asistida por microondas en medio acuoso y en cada caso se repitió la síntesis para determinar la reproducibilidad de la metodología. Para la caracterización se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, mapeos elementales, voltamperometrías cíclicas y voltamperometrías lineales en ausencia y presencia de metanol. Por último, con los materiales obtenidos se fabricaron ensambles membrana electrodo y se evaluaron en una celda de combustible de hidrógeno.

Con base en los resultados, los materiales B1, B1R, C2 y C2R fueron los mejores materiales obtenidos en este trabajo de investigación debido a las siguientes características: 1) sus metodologías de síntesis fueron reproducibles, por lo que el material de la primera ronda y el de la segunda presentaron las mismas fases, 2) todos fueron activos frente a la reducción de oxígeno y presentaron una buena tolerancia a la presencia de metanol, además sus valores de densidad de corriente de intercambio y potencial a circuito abierto fueron de los más altos y 3) aunque sus resultados en la evaluación en celda no fueron los mejores, estos pueden ser mejorados al optimizar los parámetros de evaluación.

2. Objetivos

Objetivo general: Sintetizar, caracterizar y evaluar materiales electrocatalíticos de rutenio/hierro que puedan ser utilizados en celdas de combustible tipo PEM y con base en la información obtenida, determinar si es posible obtener electrocatalizadores eficientes y baratos por medio de la síntesis asistida por microondas.

Para cumplir el objetivo se hace necesario:

- Obtener distintos materiales a base de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con diferentes condiciones de reacción y diferentes relaciones molares entre el rutenio y hierro, mediante una síntesis asistida por microondas.
- Determinar la reproducibilidad de la metodología mediante la obtención de distintos lotes (al menos dos en cada caso).
- Mediante microscopía electrónica de barrido y mapeo elemental determinar la morfología, el tamaño de partícula obtenido y la distribución de las especies de interés en cada caso.
- Obtener el perfil electroquímico de cada material mediante voltamperometría cíclica.
- Caracterizar su actividad frente a la reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno mediante el uso de la voltamperometría de barrido lineal.
- Repetir las pruebas electroquímicas en presencia de metanol para determinar la tolerancia de los materiales a este alcohol.
- Elaborar y evaluar ensambles membrana electrodo en una celda de combustible de hidrógeno en condiciones óptimas.

3. Hipótesis

Revisiones bibliográficas e investigaciones previas relacionadas con la obtención de materiales para celdas de combustible tipo PEM hacen suponer que es posible obtener materiales a base de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que exhiban propiedades catalíticas frente a la reducción de oxígeno y a la oxidación de hidrógeno. Estas actividades podrán ser evaluadas mediante la obtención de los parámetros cinéticos y el potencial a circuito abierto en cada caso. Por el tipo de síntesis se espera la presencia de fases del tipo Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 y/o RuO_2 , las cuales podrán o no tener una fuerte repercusión en la actividad catalítica.

4. Justificación

Debido a la gran contaminación generada por el petróleo, se hace imprescindible un nuevo sistema de obtención de energía que pueda ser ecológico, pero también eficiente. Por ello, las celdas de combustible tipo PEM son el candidato perfecto para la implementación de este nuevo sistema, ya que presentan una alta eficiencia en la conversión de energía y una baja o nula emisión de dióxido de carbono. Sin embargo, sus altos costos en los materiales con los cuales se construyen (principalmente electrocatalizadores y platos bipolares), limitan su uso de manera comercial en distintas áreas.^{[1][2]}

Desde hace algunas décadas se ha investigado la actividad del rutenio y sus óxidos, y a pesar de que los electrocatalizadores de este metal funcionan con eficiencias comparables a las de platino, algunos problemas como su precio y complejas metodologías de obtención, no permiten que este tipo de electrocatalizadores se use de forma comercial. Por ello, en el presente trabajo se introdujo hierro a la síntesis para bajar las cantidades de rutenio en el material final, esto con el fin de no afectar drásticamente su actividad catalítica pero sí su precio de producción. Se eligió hierro debido a su gran abundancia, bajo costo y por su reactividad frente al oxígeno.

5. Antecedentes

5.1 Celdas de combustible

5.1.1 Historia de las celdas de combustible

En la Figura 1 se muestra una línea de tiempo con el desarrollo de las celdas de combustible desde su invención hasta la época actual. ^[2]

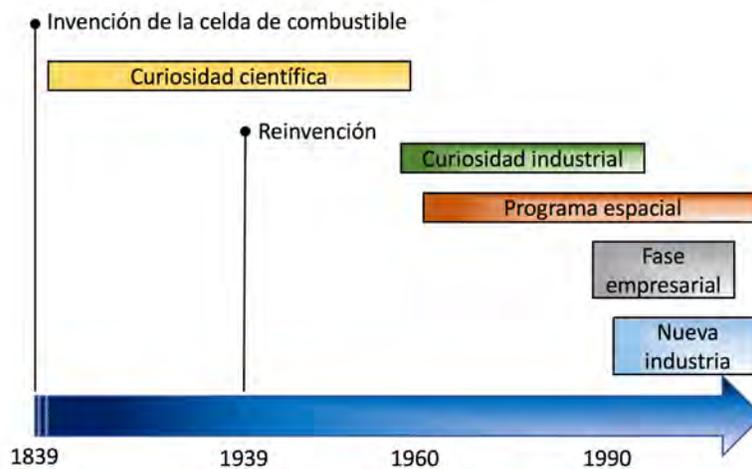


Figura 1. Desarrollo de las celdas de combustible en el tiempo. ^[2]

Las celdas de combustible junto con su principio básico de operación fueron desarrolladas por el científico Welsh y el abogado Sir William Grove en 1839. Tres años después Grove desarrolló la primera celda de combustible que producía energía eléctrica a partir de la combinación de hidrógeno y oxígeno, sin embargo, su invención permaneció solo como una curiosidad científica durante casi un siglo. En 1932 el ingeniero inglés Francis T. Bacon, logró crear un stack (conjunto de celdas de combustible conectadas en serie o paralelo) de 6 kW. Pero fue hasta 1960 que estos dispositivos fueron utilizados en el programa espacial de los Estados Unidos. A mediados de la misma década, General Motors experimentó con una camioneta que funcionaba con celdas de combustible, no obstante, su uso en vehículos terrestres se alcanzó hasta 1990. En 1993, Ballard Power Systems logró la operación de autobuses utilizando celdas de combustible. Alrededor del año 2000, las acciones de las compañías de celdas de combustible, tales como Ballard y PlugPower, aumentaron al igual que el número de patentes y publicaciones científicas en esta área, lo cual dio inicio a una nueva industria. ^[2]

5.1.2 ¿Qué es una celda de combustible?

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química contenida en un combustible simple (comúnmente hidrógeno) en energía eléctrica, en un solo paso y de forma continua mientras le sean suministrados el combustible y el agente oxidante (comúnmente oxígeno). De manera general, una monocelda de combustible está compuesta por un par de platos colectores de corriente, difusores, ánodo, cátodo y un electrólito; en la Sección 5.1.5 se profundizará más al respecto. ^{[2] [8] [9]}

5.1.3 ¿Por qué una celda de combustible?

La gran relevancia de estos dispositivos radica en que prometen poder ser aplicables a un gran número de áreas tecnológicas debido a que poseen una serie de características que los hacen más atractivos que los dispositivos convencionales que proveen energía a partir de un vector energético, entre las propiedades más interesantes se encuentran:

a) Alta eficiencia

Debido a que las celdas de combustible transforman la energía química en energía eléctrica de forma distinta que las máquinas de combustión interna, su eficiencia dependen de otros factores.

En la práctica es común manejar potenciales o diferencias de potencial en vez de energía eléctrica. El potencial eléctrico se define como la energía eléctrica por unidad de carga, por lo tanto, para este tipo de dispositivos la eficiencia se puede expresar en función del potencial como:

$$Eficiencia = \frac{E_{salida}}{E_{entrada}} \quad (1)$$

En donde E_{salida} es el potencial obtenido a partir de la energía libre de Gibbs de la reacción entre hidrógeno y oxígeno para formar agua en estado líquido ($237.34 \text{ KJ mol}^{-1}$), el número de electrones transferidos en la reacción y la constante de Faraday ($E_{salida} = \Delta G(nF)^{-1}$). Por lo que este potencial toma un valor de 1.23 V.

Por otra parte y de manera semejante, el $E_{entrada}$ representa el potencial obtenido a partir del valor máximo de calentamiento del hidrógeno, el cual se calcula a partir de la entalpía del hidrógeno (-286 KJ mol^{-1}), el número de electrones transferidos en la oxidación y la constante de Faraday ($E_{entrada} = \Delta H(nF)^{-1}$). Por ello este potencial toma un valor de 1.48 V.

Si se asume que toda la energía química puede ser convertida en energía eléctrica (es decir que toda la energía libre de Gibbs se puede transformar), la eficiencia máxima teórica es del

83 % ($Eficiencia = \frac{1.23 V}{1.48 V} = 0.83$).^{[2] [8] [9]} En la práctica se ha observado que la eficiencia obtenida ronda alrededor del 60 %, lo cual implica que no toda la energía libre de Gibbs se puede transformar. Por lo que, a partir de la ecuación 1 y con base en lo anterior, se puede llegar a una nueva expresión de eficiencia del tipo:

$$Eficiencia = \frac{E_{salida}}{E_{entrada}} = \frac{\frac{\Delta G_{celda}}{nF}}{\frac{\Delta H}{nF}} = \frac{E_{celda}}{1.482 V} \quad (2)$$

En donde ΔG_{celda} , representa una cantidad de energía menor al valor teórico y E_{celda} el potencial de celda. Como se observa, esta expresión depende del potencial real de la celda (E_{celda}) dividido entre potencial correspondiente al valor máximo de calentamiento del hidrógeno.

La diferencia entre la eficiencia teórica y la real es debido a que existen distintos tipos de pérdidas de energía que no son consideradas en el cálculo teórico (Sección 5.1.8). Sin embargo, este valor sigue siendo superior al alcanzado con una máquina de combustión interna, el cual es cercano al 20 %.^{[2] [8] [9]}

b) Nula o bajas emisiones

Las celdas de combustible que operan con hidrógeno no generan emisiones contaminantes y lo único que emiten es vapor de agua. Por otra parte, una celda de combustible también puede funcionar con metanol, el cual al ser oxidado genera una baja emisión de dióxido de carbono.^{[2] [8] [9]}

c) Seguridad

A pesar de que se tiene la idea de que el almacenamiento o transporte de hidrógeno puede ser peligroso. En las celdas de combustible el hidrógeno utilizado puede venir de una fuente alternativa, como por ejemplo de un electrolizador. Por lo tanto, deja de ser necesario el almacenamiento y transporte de hidrógeno en estado gaseoso.^{[2] [8] [9]}

d) Simplicidad y larga duración

Las celdas de combustible son extremadamente simples, están hechas por una serie de capas o componentes repetitivos que se encuentran compactados en un volumen muy pequeño, además, no generan ruido, su peso es ligero en comparación con los dispositivos actuales y no tienen partes móviles, esto último provoca que el tiempo de vida de estos dispositivos sea largo.^{[2] [8] [9]}

5.1.4 Clasificación de las celdas de combustible

Aunque existen diversas maneras de clasificar a las celdas de combustible, la más común es en función de su electrólito, la cual engloba a todas las celdas de combustible en 5 grupos principales:

a) Celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Utilizan una membrana polimérica conductora de protones delgada como electrólito, sus aplicaciones van desde la industria automotriz hasta la generación de potencia estacionaria a pequeña escala. Este tipo de celdas trabajan a una temperatura de entre 50 a 100 °C y presentan eficiencias entre el 40 y 60 %. Además, pueden trabajar con hidrógeno o con metanol. ^{[2] [8] [9]}

b) Celdas de combustible alcalinas (AFC, Alkaline Fuel Cell)

Este tipo de celda usa KOH_{conc} como electrólito para una temperatura de operación alta y un electrólito menos concentrado para temperaturas de operación más bajas, el electrólito se almacena en una matriz de asbesto; entre sus distintas aplicaciones, la más importante se encuentra en los programas espaciales. ^{[2] [8] [9]}

c) Celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell)

Utilizan $\text{H}_2\text{PO}_{4\text{conc}}$ como electrólito, el cual normalmente es retenido en SiC. Actualmente, este tipo de celdas se encuentran disponibles comercialmente para la generación estacionaria de electricidad. ^{[2] [8] [9]}

d) Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell)

En este tipo de celdas el electrolito utilizado se encuentra compuesto por una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K), los cuales son retenidos en una matriz de LiAlO_2 . Este tipo de celdas alcanzan temperaturas altas de operación (600-700 °C), lo cual genera una sal de carbonatos altamente conductiva. ^{[2] [8] [9]}

e) Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)

Utilizan como electrólito un óxido metálico sólido no poroso, usualmente Y_2O_3 con ZrO_2 . De forma similar a las MCFC, este tipo de celda opera a altas temperaturas (800-1000 °C), a las cuales ocurre una conducción iónica debida a los iones oxígeno.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de las características de cada tipo de celda en función del electrólito utilizado.

Tabla 1. Clasificación general de las celdas de combustible. ^[2]					
Parámetro	Tipo de celda (siglas en ingles)				
	PEMFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrólito	Membrana intercambiadora de protones	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico concentrado	Carbonatos alcalinos retenidos en una matriz de LiAlO_2	Óxidos Sólidos
Temperatura de operación	50-100 °C	50-200 °C	200 °C	650 °C	800-1000 °C
Combustible	H_2 puro o CH_3OH	H_2 puro	H_2 puro	H_2	H_2
Agente Oxidante	O_2 presente en el aire				
Eficiencia	40-60 %	50 %	40 %	> 50 %	> 50 %
*En todos los casos FC se refiere a Fuel Cell.					

Debido a su importancia tecnológica el presente trabajo está centrado en materiales catalíticos para las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones.

5.1.5 Componentes de una celda de combustible tipo PEM

En la Figura 2 se presenta de forma esquemática una celda de combustible tipo PEM, la cual está constituida principalmente por:

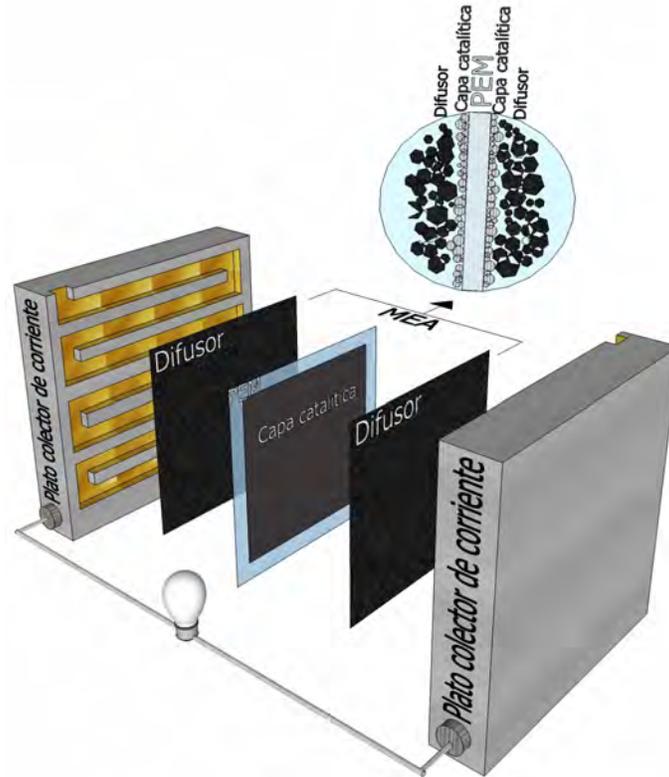


Figura 2. Esquema de una celda de combustible tipo PEM con sus principales componentes.

a) Membrana Intercambiadora de Protones (PEM, Electrólito)

La membrana comercialmente empleada es el Nafion®, el cual es un fluoropolímero-copolímero basado en tetrafluoroetileno sulfonado (Figura 3) que separa el ánodo del cátodo y sirve como camino iónico para el transporte de protones. En el presente trabajo se utilizaron membranas de Nafion® 115, las cuales se caracterizan por tener un espesor de 127µm. [2] [8] [9]

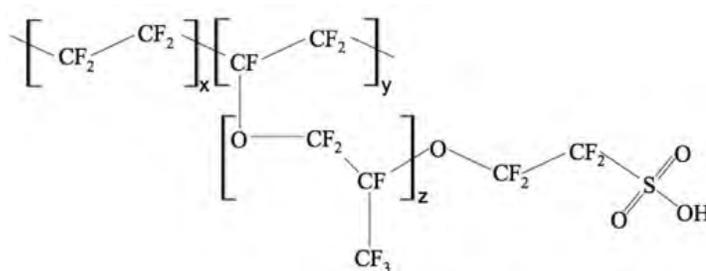


Figura 3. Estructura química semidesarrollada del Nafion®.

b) Platos colectores de corriente con canales de flujo

Son placas diseñadas con canales de flujo y fabricadas con materiales conductores; su tamaño, diseño y materiales de fabricación son muy variados, por lo que actualmente existen líneas de investigación que se centran en optimizarlas. Tienen la función de permitir el transporte de electrones, así como la de suministrar los reactivos hacia el ánodo y cátodo. ^[2]
^{[8] [9]}

c) Difusores

La capa difusora está compuesta principalmente por materiales porosos (fibra de papel, carbón o tela de carbón con un espesor de 100-500 μm) y tiene la función de distribuir de manera uniforme el combustible y el oxígeno, además dan soporte mecánico y crean un camino para los electrones obtenidos. En algunos casos estos materiales pueden ser recubiertos con carbón u otros materiales conductores. ^{[2] [8] [9]}

d) Ánodo y Cátodo (Capas catalíticas)

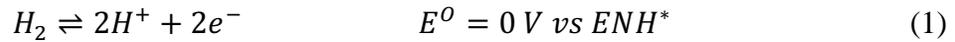
A cada lado de la membrana intercambiadora de protones se encuentran las capas catalíticas que contienen al electrocatalizador soportado generalmente en carbono poroso. En el ánodo se lleva a cabo la oxidación del combustible y en el cátodo la reducción del oxígeno. ^{[2] [8] [9]}

Comúnmente los difusores, las capas catalíticas y la membrana son nombrados en conjunto como ensamble membrana electrodo (por sus siglas en inglés MEA). El ensamble membrana electrodo o MEA es considerado el corazón de la celda de combustible ya que ahí es donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas que generan la energía eléctrica en la celda.

5.1.6 Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM

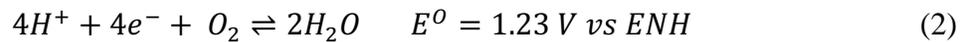
El funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM está basado en una serie de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo sobre la superficie del electrocatalizador. La Figura 4 ilustra de manera esquemática el principio básico de operación.

El hidrógeno es suministrado a la celda y distribuido por los canales de flujo de los platos colectores, posteriormente se distribuye uniformemente hacia el ánodo a través de la capa difusora y una vez que la molécula se encuentra en contacto con la capa catalítica, esta se adsorbe en la superficie del electrocatalizador y se lleva a cabo su oxidación (Reacción 1). Los electrones obtenidos son conducidos hacia un circuito externo en donde pueden realizar trabajo y los protones son transportados a través de la membrana intercambiadora hacia el cátodo.

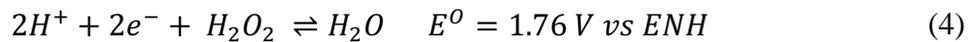
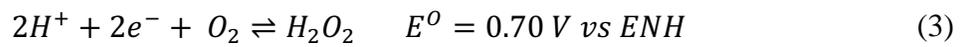


*En donde ENH son las siglas del Electrodo Normal de Hidrógeno.

Simultáneamente el oxígeno es suministrado a la celda y distribuido hacia el cátodo de manera semejante que el hidrógeno, una vez adsorbido en la superficie del electrocatalizador, este reacciona con los electrones provenientes del circuito externo y los protones transportados por la membrana para dar como producto final agua y como subproducto calor (Reacción 2). Cuando el oxígeno es reducido de esta manera, se dice que la reacción procedió por una vía directa.

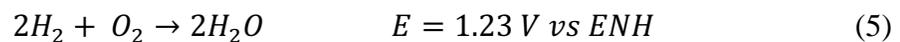


Sin embargo, el oxígeno puede reducirse también por una vía indirecta, la cual consta de dos reacciones que pueden o no ser consecutivas y que generan peróxido de hidrógeno como intermediario (Reacciones 3 y 4).



Por cuestiones prácticas y de eficiencia, siempre es deseable que el material que sea utilizado como cátodo lleve a cabo la reducción del oxígeno por una vía directa.

De esta manera la energía química es convertida y se obtiene un potencial de celda con una corriente eléctrica de salida; el máximo voltaje (o potencial) que se puede producir en estos dispositivos corresponde a la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo (Reacción 5) en condiciones termodinámicas reversibles (298 K, 1 atm, H₂ y O₂ puros).^{[2] [8] [9]}



Comúnmente este potencial es llamado *potencial de celda reversible*, y representa el máximo potencial que puede obtenerse en una celda de combustible tipo PEM.^{[3] [4]}

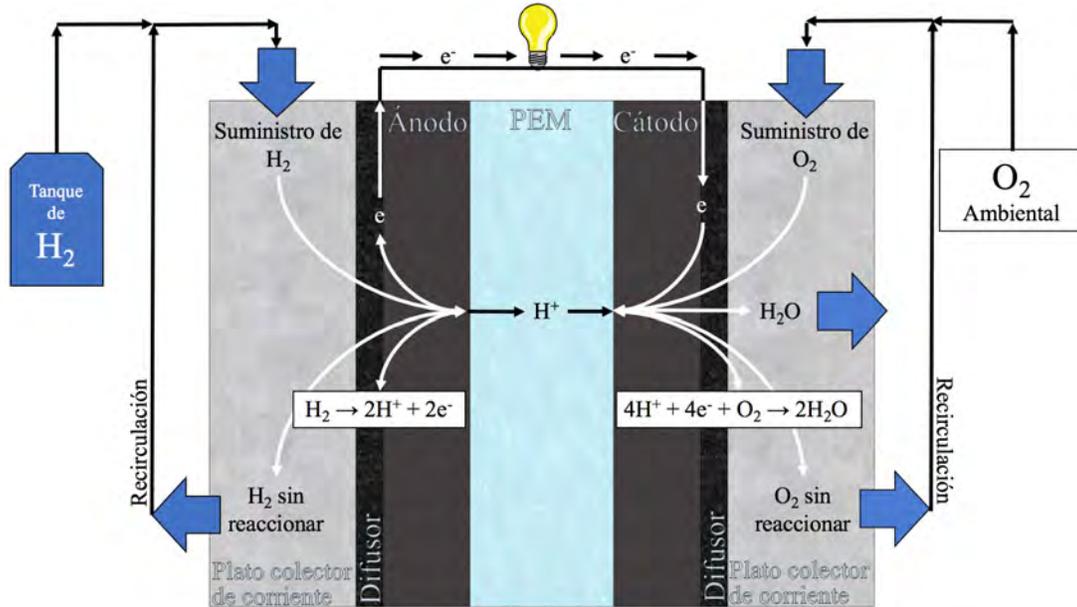


Figura 4. Principio básico de operación de una celda de combustible tipo PEM.

5.1.7 Funcionamiento de una celda de combustible de metanol directo

Como se mencionó anteriormente, una celda de combustible de metanol directo, es en sí, una celda de combustible tipo PEM que utiliza metanol como combustible, su funcionamiento al igual que en el caso anterior está basado en una serie de reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la superficie del electrocatalizador.

A diferencia de las celdas de combustible tipo PEM, las celdas de combustible de metanol directo tienen un espacio donde se puede cargar un volumen de alcohol. Cuando el alcohol ha sido depositado en el compartimiento, este entra en contacto con la capa catalítica. Una vez en contacto con la capa catalítica, la molécula del alcohol se adsorbe en la superficie y se lleva a cabo su oxidación (Reacción 6).



Aunque a primera vista la oxidación de metanol pareciera una reacción simple y directa, lo que ocurre en realidad es muy diferente. Esta reacción es muy compleja e involucra muchos pasos intermedios y muchas especies químicas intermedias, la Figura 5 muestra los posibles pasos y posibles intermedios en la oxidación del metanol.

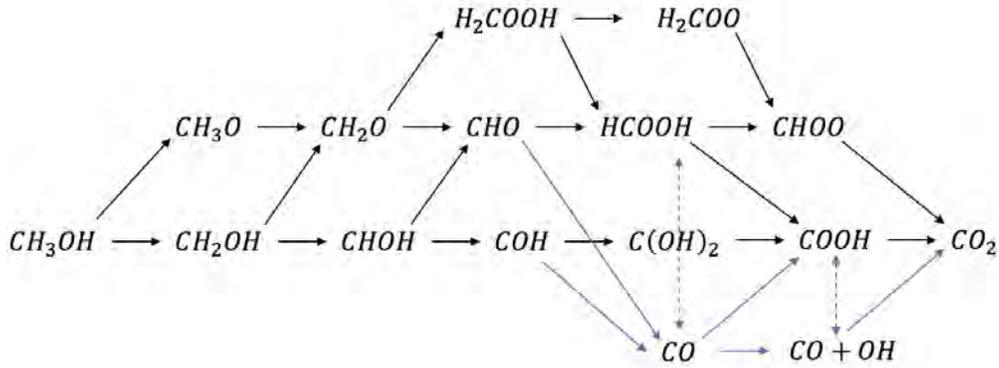
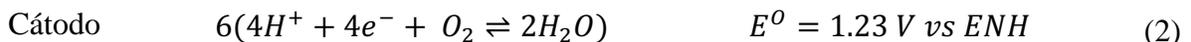
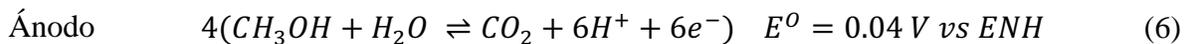


Figura 5. Representación esquemática de los pasos y posibles intermediarios en la oxidación de metanol. ^[10]

En la Figura 5 las flechas azules indican un mecanismo indirecto para la formación de dióxido de carbono (CO_2). Las flechas que apuntan hacia la derecha incluyen la generación de un par electrón/protón (no mostrados en el esquema) a partir de la especie anterior a la flecha o a partir del agua circundante (esta última indica la adición de un grupo hidroxilo). Las flechas punteadas indican reacciones sin generación de un par electrón/protón. ^[10]

La oxidación del metanol es un paso importante y un factor limitante en el rendimiento de una DMFC. El monóxido de carbono (CO) es un intermediario que limita la velocidad de reacción anódica, desafortunadamente, el monóxido de carbono es el intermediario más estable formado durante la oxidación y por esta razón los materiales catalíticos utilizados para esta celda (principalmente aquellos que contienen platino) presentan problemas de envenenamiento.

Por otro lado, en el cátodo se llevan a cabo los mismos procesos que en el caso de una celda de combustible de hidrógeno (Reacción 2 y/o 3 y 4), por lo tanto, el máximo voltaje que se puede obtener con una celda de metanol directo en condiciones termodinámicas reversibles (298 K, 1 atm, H_2 y O_2 puros) es:



La Figura 6 ilustra de manera esquemática el principio básico de operación.

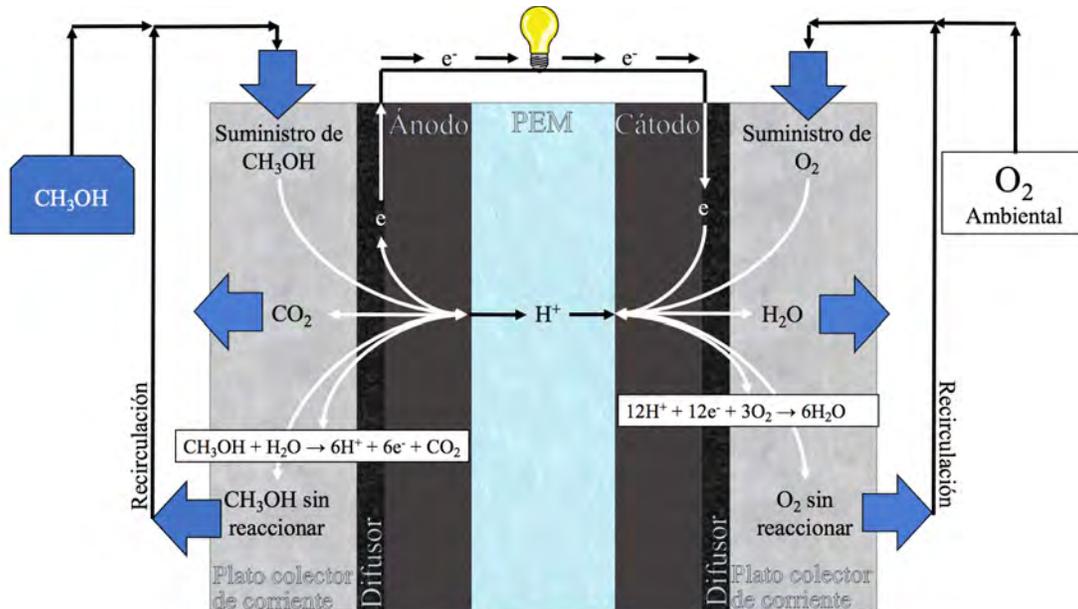


Figura 6. Principio básico de operación de una celda de combustible de metanol directo.

Con base en lo anterior, los potenciales de celda reversible son 1.23 V para las celdas de combustible de hidrógeno y 1.19 V para las celdas de combustible de metanol, ambos muy cercanos debido a los potenciales estándar de los combustibles.

5.1.8 Pérdidas de energía irreversibles

Cuando el circuito externo en una celda de combustible se encuentra abierto (Figura 7-a), el dispositivo no es capaz de generar ninguna corriente y por lo tanto se espera que el potencial de la celda sea igual o cercano al potencial de celda reversible (1.23 V ó 1.19 V); sin embargo, en la práctica este potencial, llamado comúnmente como *potencial a circuito abierto*, es menor al teórico. Esto sugiere que existen pérdidas de energía en la celda incluso cuando no es generada una corriente eléctrica. Cuando el circuito se cierra (Figura 7-b), una corriente fluye a través de la interfase electrodo-electrolito y el potencial de electrodo cambia del valor reversible a un valor inferior, la diferencia entre el potencial medido y el valor reversible es denominado *sobrepotencial* y se expresa como: ^{[2] [8] [9]}

$$\eta = E - E_{rev} \quad (3)$$

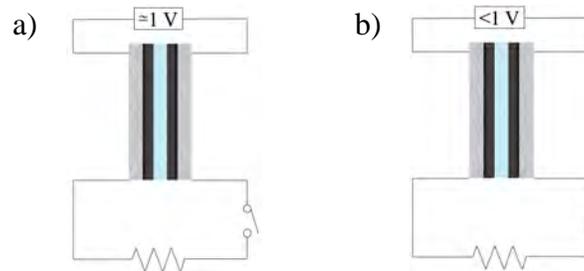


Figura 7. Esquemas eléctricos de una celda de combustible a) con circuito abierto y b) con circuito cerrado. ^[2]

Cuando un proceso anódico muestra un efecto de sobrepotencial, el potencial aplicado necesario para llevar a cabo una reacción electroquímica es siempre un valor más positivo que el potencial de equilibrio calculado, y para procesos catódicos, el sobrepotencial requiere un potencial más negativo que el valor calculado. ^{[2] [8] [9]}

A la pérdida de voltaje en una celda de combustible, comúnmente se le conoce como pérdida irreversible o *polarización* y puede ser causada por distintos factores como:

- La cinética de las reacciones electroquímicas.
- Las resistencias iónicas y eléctricas.
- Dificultades para que los reactivos lleguen a los sitios activos.
- Cruce de combustible.

En la Figura 8 se muestra una curva de descarga o *curva de polarización*, la cual es una gráfica de potencial contra densidad de corriente, en ella se han delimitado ciertas áreas que son afectadas por pérdidas irreversibles en la celda. Este tipo de gráficas son una herramienta de gran utilidad en la evaluación de celdas de combustible, ya que idealmente se espera que la celda mantenga un potencial cercano a 1.23 V en bajas y altas densidades de corriente. ^{[2] [8] [9]}

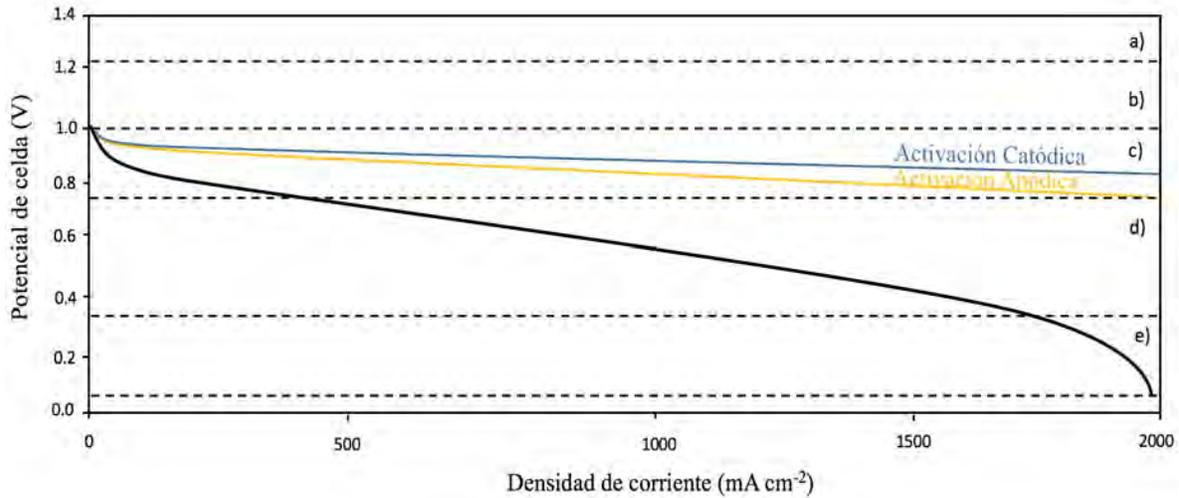


Figura 8. Curva de descarga para celda de combustible tipo PEM de hidrógeno con las áreas asociadas a pérdidas irreversibles por a) Cambio en la entropía de la reacción, b) Cruce de combustible, c) Polarización por activación, d) Polarización Óhmica y e) Polarización por transporte de masa. ^[11]

Las principales pérdidas irreversibles en una celda de combustible son las siguientes:

a) Pérdida por cambio en la entropía de la reacción

Desde un punto de vista termodinámico la primera pérdida (Figura 8-a) está asociada a un cambio en la entropía. Si se considera que el máximo trabajo que se puede realizar en una celda está determinado por el cambio en la entalpía a presión constante, es posible determinar el máximo potencial que termodinámicamente podría alcanzarse mediante la siguiente ecuación en condiciones reversibles:

$$E_t = \frac{\Delta H}{-nF} = 1.48 \text{ V} \quad (4)$$

En donde E_t , es el potencial termo-neutral, este se define como el potencial de celda cuando el calor que se produce es nulo, sin embargo, en una celda de combustible no sucede esto (ΔH , n y F tienen los significados usuales).

Como se mencionó anteriormente, no toda la energía puede ser convertida en trabajo eléctrico debido a que se necesita una parte de esta energía para compensar el cambio en la entropía a una temperatura T. Dejando al ΔG como el máximo de energía disponible para realizar trabajo eléctrico, en condiciones reversibles se tiene que:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{-nF} = 1.23 \text{ V} \quad (5)$$

De lo anterior se observa que la contribución en condiciones estándar de la entropía a 298 K (es decir $T\Delta S$) es de -0.25 V. Para densidades de corriente muy pequeñas, la producción de calor en la celda de combustible es sustancial, lejos de condiciones reversibles, donde hay una corriente neta, la producción de calor y la producción de entropía aumentan. ^[12]

b) Pérdida por potencial mixto y cruce de combustible

El potencial mixto en los electrodos se debe a reacciones parásitas inevitables que tienden a disminuir el potencial reversible del electrodo, estas reacciones en la mayoría de los casos generan una cantidad de electrones que son conducidos en sentido contrario en el circuito externo (del cátodo al ánodo). ^[8]

Para electrodos de platino existen tres reacciones parásitas principales:

- Oxidación del platino en el cátodo. Esta reacción genera un potencial de 0.88 V vs ENH, que, aunado a la reacción de reducción de oxígeno, genera un potencial mixto catódico de alrededor de 1.06 V. ^[8]
- Cruce de hidrógeno (efecto crossover). El cruce del combustible desde el ánodo, provoca que una cantidad pequeña de hidrógeno pueda ser oxidada en el cátodo, generando un potencial mixto semejante al caso anterior. ^[8]
- Cruce de metanol (efecto crossover). En este el cruce de combustible es uno de los factores que afectan principalmente el rendimiento de una celda de combustible de metanol directo. Este cruce causa que el metanol pueda ser oxidado en el cátodo lo que sumado con la reducción de oxígeno genera un potencial mixto, además, se genera un envenenamiento del electrodo debido a que durante la oxidación del metanol se produce monóxido de carbono, el cual es considerado como una especie desactivadora. *Es por ello, que se busca que los materiales catalíticos utilizados como cátodos en estas celdas, sean tolerantes a la presencia de metanol, es decir, no oxiden al combustible.* ^{[2][8][9][11]}

c) Polarización por activación (η_{act})

Este tipo de polarización surge cuando la velocidad de la reacción no es suficientemente rápida para dar corrientes de la intensidad demandada por la teoría, en el caso de una celda de combustible existen dos tipos de pérdidas, la primera por activación catódica y la segunda por activación anódica. Siendo la primera la que más afecta al potencial en las celdas de combustible tipo PEM de hidrógeno, mientras que en las celdas de metanol se observa lo contrario. De manera general, la polarización por activación aumenta con la densidad de

corriente, comúnmente disminuye con el aumento de la temperatura y su valor varía con la composición química del electrodo. ^{[2][8][9][11]}

Cuando se sintetizan nuevos materiales catalíticos se espera que estos disminuyan la pérdida por activación, en el caso del cátodo, se busca que tengan sobrepotenciales pequeños y velocidades de reacción más altas. ^{[2][8][9][11]}

d) Pérdidas por resistencia Óhmica

Este tipo de polarización ocurre debido a la resistencia a fluir de los iones en el electrolito y la resistencia de los electrones al moverse a través de los componentes conductivos de la celda de combustible. Este tipo de pérdida puede ser expresada por la ley de Ohm como:

$$\Delta V_{ohm} = jR_i \quad (6)$$

En donde j , es la densidad de corriente y R_i la resistencia total interna de la celda (la cual incluye la resistencia iónica, electrónica y por contacto). ^{[2][8][9][11]}

e) Polarización por transporte de masa o concentración

Este tipo de polarización ocurre cuando el reactivo es rápidamente consumido en la superficie del electrodo, esto genera un gradiente de concentración entre la superficie y el seno del electrolito, a altas densidades de corriente la curva de polarización cae rápidamente, siendo el cátodo el que más contribuye en esta polarización, debido a su lenta velocidad de reacción del oxígeno en la superficie. ^{[2][8][9][11]}

De manera general se muestra en la Figura 9 un esquema donde se muestran las magnitudes de la energía teórica y sus pérdidas irreversibles.

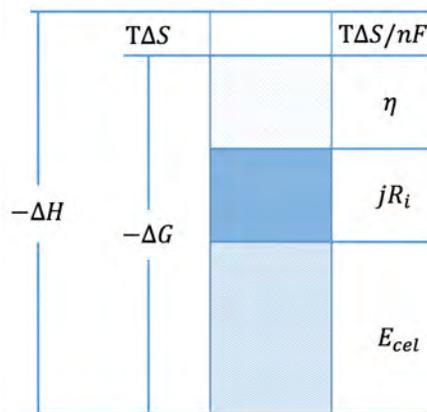


Figura 9. Energía teórica y pérdidas irreversibles de una celda de combustible. ^[12]

5.2 Fundamentos de Electroquímica

5.2.1 Cinética electroquímica

El estudio de reacciones al electrodo, implica aplicar conceptos básicos de cinética química, sin embargo, al estudiar reacciones que ocurren entre dos fases, aparecen algunas diferencias particulares que constituyen la base de la cinética heterogénea.

La cinética electroquímica es el estudio de la velocidad de transferencia de electrones en función de la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución, esta transferencia electrónica en la interfase determina la velocidad del proceso global en una reacción.

5.2.2 Ecuación de Butler-Volmer

Considerar como caso general la siguiente reacción electroquímica:



En donde O representa la forma oxidada del reactivo, R la forma reducida del mismo, k_f y k_b son las constantes de velocidad en cada caso.

Con base en la teoría del estado de transición para la cinética de reacciones electroquímicas y suponiendo que el potencial eléctrico afecta la barrera de energía de la reacción, la ecuación que describe la densidad de corriente, j , como una función del sobrepotencial η , para una reacción electroquímica elemental es:

$$j = j_o \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad (8)$$

En donde j_o y α son la densidad de corriente de intercambio y el coeficiente de transferencia de carga o factor de simetría, respectivamente. Ambos son considerados como los parámetros clave de la cinética electroquímica, los demás parámetros tienen el significado habitual. ^{[13][14]}

La ecuación 8 es nombrada comúnmente como la ecuación de Butler Volmer y permite expresar en una región relativamente cercana al equilibrio ($\eta = 0, j = 0$) la relación entre la corriente y el sobrepotencial (Figura 10). El primer término describe la componente catódica de la corriente y el segundo término la componente anódica a cualquier potencial. La ecuación fue obtenida de forma independiente por John Alfred Valentine Butler en 1924, Max Volmer y Tibor Erdey-Grúz en 1930. Y aunque teóricamente es muy útil, en la práctica no puede ser utilizada ya que no es posible trabajar con sobrepotenciales, por ello, a partir de

esta ecuación y haciendo una serie de suposiciones se obtienen expresiones más útiles en los experimentos. A continuación se explica brevemente la información obtenida de los parámetros j_o y α .^{[13][14]}

Coefficiente de transferencia de carga (α)

El coeficiente de transferencia de carga fue introducido originalmente en electroquímica por Butler, Volmer y Grúz, y representa físicamente la *fracción de energía que se utiliza en la reacción* de un electrodo, así mismo, también se le considera como un *coeficiente de simetría de la reacción* (En algunos libros el coeficiente de simetría se representa como β , y depende del valor de α).^{[13][14][15][16]}

El efecto del coeficiente de transferencia de carga sobre la simetría de polarización del electrodo se muestra en la Figura 10. Los valores negativos de sobrepotencial corresponden a la polarización del cátodo, mientras que los valores positivos corresponden a la polarización del ánodo. El eje vertical corresponde a la densidad de corriente. Para un coeficiente de transferencia de 0.5, la polarización afecta a la reacción anódica y catódica igualmente en un electrodo, por lo que la curva es simétrica alrededor del eje. Para un coeficiente de transferencia de carga de 0.75, la polarización requerida para una reacción catódica a una corriente dada es mucho menor que la polarización requerida para la oxidación en el ánodo. Comúnmente, para el cátodo se prefieren materiales con un coeficiente de transferencia cercano a 0.5, sin embargo, como parámetro de diseño, hay poco que se pueda hacer para alterar su valor en la práctica, por lo que se prefiere darle mayor importancia a aquellos parámetros que se pueden alterar, como es el caso de la densidad de corriente de intercambio, la cual en el diseño de celdas de combustible tiene un impacto mucho mayor.^{[13][14][15][16]}

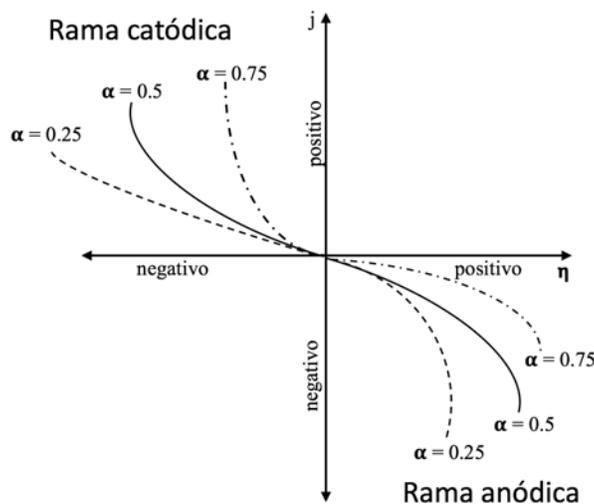


Figura 10. Efecto del coeficiente de transferencia de carga sobre la simetría de la curva de densidad de corriente-sobrepotencial.^[16]

Como se mencionó anteriormente, el coeficiente de transferencia de carga también es conocido como coeficiente de simetría, esto se debe a que su valor da indicio de la forma de la barrera de energía de una reacción electroquímica. En la Figura 11, se muestra el impacto del coeficiente de simetría en la barrera de energía.

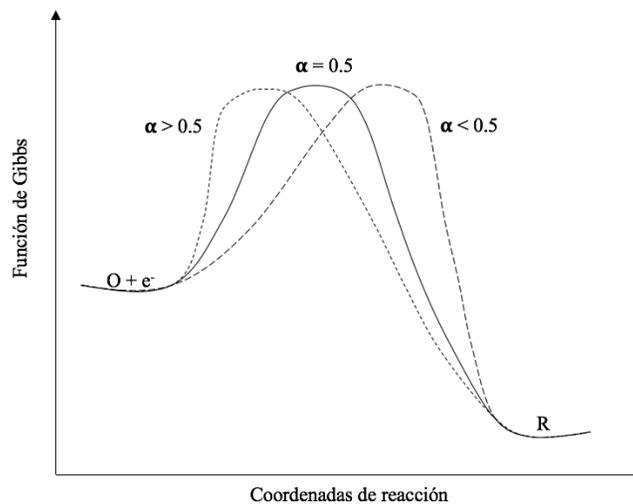


Figura 11. Influencia del factor de simetría en la barrera de energía para una reacción electroquímica. ^[13]

Densidad de corriente de intercambio (j_0)

La densidad de corriente de intercambio es uno de los parámetros más importantes de las reacciones al electrodo y está relacionada con la velocidad de las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la superficie. Si la reacción es rápida, entonces la densidad de corriente de intercambio es grande, por otro lado, si la reacción es lenta, la densidad de corriente de intercambio es pequeña. ^{[13][14][15][16]}

Desde un punto de vista teórico, la densidad de corriente de intercambio se define como la corriente que se genera y se consume cuando sobre la superficie de un metal se encuentran en equilibrio la reducción y la oxidación de una especie electroquímica. Este parámetro comúnmente toma valores de 10^{-20} a 10^{-1} A cm^{-2} . ^{[13][14][15][16]}

En el caso de un electrodo de platino, la densidad de corriente de intercambio para la oxidación de hidrógeno es mucho mayor (varios ordenes de magnitud) que la densidad de corriente de intercambio para la reducción del oxígeno; es por ello, que durante muchos años se han investigado diferentes materiales que presenten mayores valores que los obtenidos con platino. En la Tabla 2 se enlistan algunos materiales reportados con sus respectivos

valores de densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia asociados a la reducción de oxígeno.

Tabla 2. Materiales reportados con su densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia de carga. ^[8]

Material	j_o asociada a la reducción de oxígeno (mA cm ⁻²)	α	Condiciones de medición
Pt	2.8 E-04	0.48	Interfase Pt/Nafion ® a 30 °C
PtO/Pt	1.74 E-07	0.46	Interfase Pt/Nafion ® a 30 °C
FePc	1.3 E-04	-	Solución a pH = 3
PtFe/C	2.2 E-04	0.55	En H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a 60 °C
RuSe	2.2 E-05	0.52	En H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a 25 °C
RuFeSe	4.5 E-05	0.51	En H ₂ SO ₄ 0.5 mol L ⁻¹ a 25 °C

5.2.3 Formas aproximadas de la ecuación de Butler Volmer

a) Sin efectos de transferencia de masa

La expresión de la ecuación de Butler-Volmer presentada en la sección anterior, es válida siempre que la disolución se encuentre agitada de manera homogénea, es decir, que las concentraciones en la superficie no difieran considerablemente de las concentraciones en el seno de la disolución. Como en este caso el sistema no incluye los efectos por transferencia de masa, el sobrepotencial asociado a cualquier corriente solo sirve como una energía de activación para llevar a cabo el proceso en la superficie del catalizador. ^{[8][13][14]}

b) Pequeños sobrepotenciales (η)

En una función exponencial (e^x), cuando x toma valores pequeños, la función puede ser aproximada a $(1 + x)$; con base en esto para η pequeños la ecuación 8 puede escribirse como:

$$j = -j_o \frac{nF\eta}{RT} \quad (9)$$

Como se puede observar en la ecuación 9, la corriente total queda linealmente relacionada con el sobrepotencial en un intervalo estrecho de potenciales cercanos al E_{equi} o E_{rev} . El termino $-\frac{\eta}{j}$ tiene dimensiones de resistencia y es generalmente llamado resistencia de transferencia de carga, este parámetro puede ser evaluado directamente en algunos experimentos, y sirve como un parámetro de la facilidad cinética de la reacción. ^{[8][13][14]}

c) Altos sobrepotenciales (η)

Para altos sobrepotenciales, uno de los términos entre corchetes de la ecuación 8 se vuelve insignificante. En el caso de sobrepotenciales muy negativos la ecuación 8 queda expresada como:

$$j = j_o \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \right] \quad (10)$$

Y para el caso de sobrepotenciales positivos la ecuación 8 queda como:

$$j = j_o \left[e^{\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right] \quad (11)$$

Despejando el sobrepotencial de las ecuaciones 10 y 11 se llega a las siguientes expresiones:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha n F} \ln j \quad (12)$$

$$\eta = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln j - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln j_o \quad (13)$$

La ecuación 12 se obtiene de la rama catódica (ecuación 10) y la ecuación 13 de la rama anódica (ecuación 11). Ambas expresiones presentan la forma $\eta = a + b \log(j)$, esta expresión es conocida comúnmente como la ecuación de Tafel, y relaciona linealmente el sobrepotencial con el logaritmo de la densidad de corriente, su relevancia se basa en la estimación de la densidad de corriente de intercambio por medio de una extrapolación de la recta. Uno de los parámetros importante en esta relación es la pendiente (b), conocida comúnmente como pendiente de Tafel, su magnitud se relaciona directamente con el mecanismo de reacción, por ejemplo: un valor cercano a -120 mV dec^{-1} está asociado con la transferencia del primer electrón como paso determinante de la reacción. ^{[8][13][14]}

Para el caso de sobrepotenciales negativos las constantes de Tafel quedan expresadas como:

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \ln j_o \text{ y } b = \frac{2.3RT}{\alpha n F} \quad (14)$$

Y para sobrepotenciales positivos como:

$$a = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \ln j_o \text{ y } b = \frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (15)$$

Se puede esperar que la forma de Tafel se mantenga siempre que la reacción inversa contribuya con menos del 1 % de la corriente total. Cuando las cinéticas al electrodo son lentas y se requieren sobrepotenciales de activación altos, se puede apreciar buenos comportamientos de Tafel. Este punto remarca el hecho de que *el comportamiento de Tafel es un indicador de cinéticas totalmente irreversibles*. Los sistemas que caen en esta categoría no permiten que circule una corriente apreciable, excepto a sobrepotenciales muy altos, donde el proceso faradaico es efectivamente unidireccional y por lo tanto químicamente irreversible. Un gráfico de Tafel, es una herramienta útil para evaluar parámetros cinéticos, sin embargo, *los gráficos de corriente reales se desvían fuertemente de un comportamiento lineal a medida que el sobrepotencial se aproxima a cero*, esto debido a que la reacción inversa ya no puede ser considerada como irreversible. *El coeficiente de transferencia y la densidad de corriente de intercambio son fácilmente estimados a partir de este tipo de gráficos.* ^{[8][13][14]}

5.2.4 Fenómenos de transporte de masa

Cuando se lleva a cabo una reacción electroquímica sobre un electrodo, los reactivos son consumidos en las proximidades de la superficie, de forma que la reacción se detendría si no interviniesen fenómenos de transporte encargados de reponer la materia consumida. ^{[8][14]}

El transporte de masa, es el movimiento de un lugar a otro de especies en disolución y se origina por una diferencia de potenciales ya sea eléctrico o químico, o bien a través del movimiento de un volumen dentro de la disolución. ^{[8][14]}

Existen tres formas básicas de transporte de masa:

- Migración: se produce por el movimiento de especies cargadas debido a la influencia de un campo eléctrico. ^{[8][14]}
- Difusión: es el movimiento de una especie bajo la influencia de un gradiente de potencial químico; por ejemplo: un gradiente de concentración. ^{[8][14]}
- Convección: consiste en el desplazamiento de una sustancia bajo la influencia de agitación o cualquier otra forma de transporte hidrodinámico. ^{[8][14]}

En un electrodo sumergido en una disolución estática, el proceso dominante para el transporte de la especie alrededor de la superficie, es la difusión, además, puede existir una cierta convección natural debido a la temperatura, pero su efecto es mínimo. ^{[8][14]}

La tasa de transporte puede incrementarse significativamente cuando se introduce una forma de transporte hidrodinámico. La convección se puede lograr creando un movimiento relativo del electrodo con respecto al electrolito, un método popular para crear dicho movimiento es girando el electrodo, este método es denominado electrodo de disco rotatorio. ^{[8][14]}

Cuando un electrodo gira, el reactivo es arrastrado a la superficie del electrodo, y el producto es alejado de la superficie, durante este proceso existe una capa en donde se llevan las reacciones que cubre la superficie y el reactivo es transportado a través de esta por difusión. El espesor de dicha capa es controlado por la velocidad angular del electrodo (rpm), a una mayor velocidad angular se genera una capa más delgada. ^{[8][14]}

Tanto la difusión como la convección determinan la velocidad neta de transporte de masa de un reactivo a la superficie de un electrodo. La convección controla el espesor de la capa de difusión y la difusión controla la velocidad de transporte del reactivo a través de la capa. En un experimento de voltamperometría de barrido lineal en un electrodo de disco rotatorio, el potencial del electrodo es modificado desde un potencial donde no se produce reacción (o se encuentra en equilibrio) hasta un potencial que favorece una reacción. Se genera una corriente limite cuando el sobrepotencial es lo suficientemente alto para que la velocidad de la reacción dependa del transporte de masa del reactivo a una velocidad de rotación dada. La concentración superficial del reactivo cae a cero, y un perfil de transporte de masa constante se alcanza, por lo tanto, se logra una corriente controlada por difusión en estado estacionario, la cual es descrita por la ecuación de Levich. ^{[8][14]}

$$i_d = 200nAFC \left(D^{2/3} \right) \left(\nu^{-1/6} \right) \left(\omega^{1/2} \right) \quad (16)$$

En donde n , es el número de electrones, A , el área geométrica del electrodo, F , la constante de Faraday, C , la concentración de la especie, D , el coeficiente de difusión de la especie, ν , la viscosidad cinemática y ω , la velocidad de rotación. Comúnmente la ecuación 16 se simplifica como:

$$i_d = B \left(\omega^{1/2} \right) \quad (17)$$

En donde:

$$B = 200nAFC (D^{2/3})(\nu^{-1/6}) \quad (18)$$

En donde B se le conoce como la pendiente de Levich.

En los experimentos, la velocidad de barrido del potencial debe ser lo suficientemente lenta con respecto a la velocidad de rotación del electrodo para alcanzar un perfil de concentración de reactivo en estado estacionario, de lo contrario, la gráfica de j vs E mostrará un pico.

Antes de que la corriente del electrodo alcance el valor límite, esta se ve afectada tanto por la cinética de la reacción como por la velocidad de transporte de masa. En el potencial inicial, la corriente es controlada por la cinética de la reacción, a este tipo de corriente se le conoce como corriente cinética y puede ser expresada como:

$$i_k = nAFk_h C \quad (19)$$

En donde k_h , es la constante heterogénea de velocidad para la transferencia de un electrón.

Por otra parte, a las corrientes en donde existe una aportación debida al transporte de masa y otra debida al control cinético, se les conoce como corrientes por control mixto y pueden ser descritas con la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (20)$$

Al realizar un experimento de voltamperometría lineal en un electrodo de disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación, se espera que los gráficos de j vs E presenten tres zonas características (Figura 12). La primera zona donde la corriente depende de la cinética de la reacción, la segunda donde la corriente depende de un control mixto (cinética y difusional) y la tercera donde depende únicamente del control difusional.

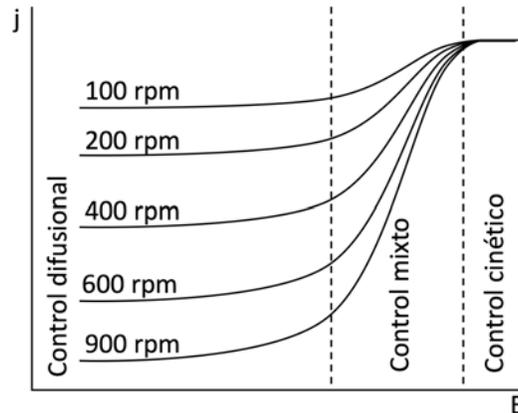


Figura 12. Voltamperograma de barrido lineal a diferentes velocidades para una reducción con las tres zonas características.

5.3 Electrocatalizadores

5.3.1 Definición

Un electrocatalizador es un material catalítico que aumenta la velocidad de una reacción electroquímica, son un tipo específico de catalizadores heterogéneos que funcionan como electrodos.

5.3.2 Electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM

En una celda de combustible tipo PEM, la reacción de oxidación de hidrógeno y/o metanol, y la reacción de reducción de oxígeno tienen lugar dentro de las respectivas capas catalíticas. Es por ello que los electrocatalizadores juegan un papel crítico en el rendimiento de las celdas de combustible. Para usos tecnológicos actuales, los electrocatalizadores más prácticos en las celdas de combustible tipo PEM son las nanopartículas altamente dispersas a base de platino. Sin embargo, este tipo de catalizadores tienen varios inconvenientes, tales como un alto costo, sensibilidad a los contaminantes, nula tolerancia al metanol (en el caso de una DMFC), una cantidad menor de reacciones que proceden por una vía directa en la reducción de oxígeno y disolución del platino. ^{[8][9]}

Las investigaciones alrededor de estos materiales han incluido el estudio de electrocatalizadores basados en paladio, rutenio e iridio, electrocatalizadores bimetalicos, macrociclos y calcogenuros de metales de transición, entre otros. Sin embargo, muchos de estos materiales todavía se encuentran en etapa de investigación ya que sus actividades catalíticas y su estabilidad no son comparables a las obtenidas con los electrocatalizadores basados en platino.

Otro enfoque en el diseño de electrocatalizadores, es el de reducir la cantidad de platino en las celdas mediante aleaciones, pero debido a los incrementos en el precio del platino, los

avances logrados en reducir la cantidad de este metal han sido contrarrestados por el aumento en el precio del mismo, es por ello que los electrocatalizadores de metales diferentes al platino parecen ser una posible solución para la comercialización de las celdas de combustible tipo PEM. ^{[8][9]}

Existe una gran cantidad de materiales que han sido sintetizados por diversos métodos para celdas de combustible, como precipitación química a baja temperatura, método coloidal, sol-gel, impregnación, microemulsión, electrodeposición, spray pirolisis, molienda mecánica, síntesis en estado sólido, entre otros. ^[8] Sin embargo, solo algunos han podido ser comercializados, lo cual no implica que sean los más económicos y eficientes. Algunos tipos de electrocatalizadores se muestran en las Tablas 1 y 3.

Debido a que las metodologías convencionales de síntesis involucran grandes tiempos de reacción, uso de disolventes orgánicos y bajas eficiencias, la síntesis asistida por microondas para electrocatalizadores ha generado un gran interés debido a sus ventajas sobre los métodos convencionales.

5.3.3 Síntesis asistida por microondas

El efecto de calentamiento por microondas fue descubierto accidentalmente en 1945 por Percy LeBaron Spencer cuando trabajaba en aplicaciones de radar con microondas, Percy observó que la barra de chocolate guardada en su bolsillo se había derretido debido a la acción de este tipo de radiación. ^[17]

Las microondas son un tipo de radiación electromagnética con frecuencias que van desde 0.3 y hasta 300 GHz y longitudes de onda entre 1mm y 1 m; se encuentran entre el infrarrojo y las ondas de radio en el espectro electromagnético. Las microondas utilizadas para equipos de radar y telecomunicaciones trabajan con longitudes de onda entre 0.001 y 0.25 m, debido a esto, los microondas utilizados para industria y hogar deben trabajar a longitudes de onda distintas, es por ello que los dispositivos utilizados en estos casos, funcionan a una frecuencia de 2.45 GHz ($\lambda = 12.24$ cm). ^[17]

El uso de microondas en síntesis inorgánica y orgánica inició a mediados de los ochenta, actualmente, las tecnologías de calentamiento por microondas están emergiendo como una fuente de calor alternativa para calentamientos rápidos con un tiempo de reacción más corto, una mayor selectividad y un mayor rendimiento en comparación con los métodos de calentamiento convencionales. Como resultado, el calentamiento por microondas ha abierto la posibilidad de realizar síntesis en periodos de tiempo muy cortos, usualmente minutos, en lugar de horas o incluso días, tiempos que generalmente eran requeridos por los métodos convencionales de calentamiento, trayendo como consecuencia un costo relativamente más bajo y una mayor eficiencia para la producción de materiales. ^[17]

El calentamiento convencional comúnmente implica el uso de un horno eléctrico o un baño de aceite que logra calentar el sistema de reacción primero en las paredes y posteriormente en el seno de la reacción por medio de la convección o conducción del calor. En estos casos el reactor actúa como un intermediario para transferir la energía térmica desde la fuente de calor externa al disolvente. Típicamente el seno de la disolución tarda mucho más tiempo en alcanzar la temperatura deseada, lo cual genera gradientes térmicos a lo largo del sistema y por lo tanto genera reacciones con bajas eficiencias y temperaturas no uniformes. En contraste, el calentamiento por microondas es capaz de calentar el sistema sin calentar las paredes del reactor, lo que ahorra tiempo y energía.^[17]

Las ventajas más importantes al utilizar una síntesis asistida por microondas son las siguientes:

- Calentamiento uniforme en el medio de reacción.
- Gasto energético menor comparado con una síntesis convencional.
- Menor tiempo de síntesis.
- Mayor selectividad hacia un producto.
- Obtención de nanopartículas en algunos tipos de reacción.
- Uso de agua como medio de reacción y/o disminución de disolventes orgánicos.
- Mejor relación costo/eficiencia.
- Metodología simple y rápida.
- Mayor seguridad.
- Adaptación y escalamiento sencillo.

Es por esto, que la síntesis asistida por microondas de electrocatalizadores para celdas de combustible tipo PEM, representa una metodología eficiente, económica y amigable para el medio ambiente en la obtención de estos materiales, trayendo como consecuencia una mayor eficiencia, menor tiempo de síntesis, obtención de nanopartículas y un mejor costo para las celdas de combustible.

Sin embargo, también existen desventajas como: en sistemas más complejos existe la posibilidad de tener una baja reproducibilidad y es necesaria la optimización de procedimiento para casos particulares.

Debido a que la síntesis asistida por microondas se considera una metodología hidrotermal, los productos más probables que se pueden obtener son del tipo óxido, ya que la alta temperatura y presión, además de la presencia de agua y oxígeno, contribuye en su obtención.

6. Metodología Experimental

6.1 Síntesis asistida por microondas

La síntesis asistida por microondas de los electrocatalizadores de RuFe se llevó a cabo en un equipo Anton Paar Synthos 3000, utilizando como precursores catalíticos el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99 % Aldrich) y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98 % Aldrich) en 10 mL de agua desionizada como medio de reacción ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$). Durante el trabajo de investigación se sintetizaron 6 materiales y sus repeticiones (R) para comprobar reproducibilidad con las condiciones de reacción presentadas en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de reacción.

Material	Relación Ru:Fe de los precursores	Rampa inicial (min)	Tiempo de síntesis (min)	Observaciones
A1 y A1R	1:1	2	30	Precursor de rutenio sin moler.
A2 y A2R	1:2			
B1 y B1R	1:1	15	30	Precursor de rutenio molido.
B2 y B2R	1:2			
C1 y C1R	1:1	15	15	
C2 y C2R	1:2			

En todos los casos se utilizó una rampa de enfriamiento de 30 min, una potencia de 600 W, una presión máxima de 60 bar y una temperatura de síntesis de 180 °C. Además, se pesaron 50 mg de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y 64.4 mg de FeCl_3 para la síntesis 1:1 y 50 mg de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y 128.8 mg de FeCl_3 para la síntesis 1:2

Las letras utilizadas en las etiquetas de cada material hacen referencia a las condiciones de reacción, es decir, letras iguales implican que los materiales se obtuvieron con las mismas condiciones de síntesis, el número hace referencia a la relación molar del hierro en cada caso, ya que en todos los materiales se utilizó la misma cantidad de rutenio. La letra R, indica un material sintetizado para comprobar la reproducibilidad de la metodología de síntesis.

De esta manera el material A1 y A2 se sintetizaron con las mismas condiciones de síntesis, en el caso A1, se utilizó una relación Ru:Fe de los precursores y en el caso A2 una relación Ru:2Fe (rico en hierro); los materiales A1R y A2R se sintetizaron para comprobar la reproducibilidad en la síntesis de los materiales A1 y A2.

Todos los materiales obtenidos se separaron del medio acuoso y fueron lavados con agua desionizada, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente y se guardaron adecuadamente.

6.2 Caracterización morfológica y estructural

Para la caracterización estructural se llevaron a cabo experimentos de difracción de rayos X en un difractómetro de rayos-X BRUKER D8 ADVANCE con radiación $\text{CuK}\alpha$, los espectros obtenidos se compararon en la base del software Match!®.

La caracterización morfológica se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo de ultra-alta resolución de la marca JEOL modelo JSM-7800F, con el cual se obtuvieron imágenes a distintas ampliaciones y con los siguientes parámetros de operación: 3 kV, Probe current de 3 nA, Upper Electron Detector (UED), Distancia de trabajo (WD) de 4.3 mm y en modo Gentle Bean (GB). Posteriormente se obtuvieron mapeos elementales para identificar las posiciones de los elementos que conformaban a los materiales con las siguientes condiciones de operación: 30 kV, Probe Current de 12 nA, Lower Electron Detector (LED), Distancia de trabajo (WD) de 10 mm y a una ampliación de X1500, cada mapeo se obtuvo durante 3 minutos.

6.3 Caracterización electroquímica

6.3.1 Preparación del electrodo de trabajo y tintas catalíticas

Durante la caracterización electroquímica se utilizó un electrodo de trabajo de disco rotatorio de carbón vítreo con un área geométrica de 0.1963 cm^2 , previo a cualquier medición o soporte, se limpió y pulió la superficie del electrodo con alúmina de $0.05 \mu\text{m}$, así mismo se obtuvo su voltamperograma cíclico en ausencia de oxígeno para comprobar que la superficie se encontrara limpia.

Las tintas empleadas para el estudio de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) se prepararon mezclando 0.6 mg del electrocatalizador con 1.4 mg del soporte (Carbón poroso marca Electrochem), a la mezcla se le agregaron $15 \mu\text{L}$ de alcohol isopropílico y $5 \mu\text{L}$ de Nafion (5% alcohol isopropílico).

Para las tintas utilizadas en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) se mezclaron 0.3 mg del electrocatalizador con 0.7 mg del soporte (Carbón poroso marca Electrochem) a la mezcla se le agregaron $250 \mu\text{L}$ de alcohol isopropílico y $250 \mu\text{L}$ de Nafion (5% alcohol isopropílico), en ambos casos las mezclas se llevaron por último a un baño ultrasónico durante 5 min.

Durante los estudios realizados, se tomaron 5 μL de la tinta electrocatalítica a estudiar y se depositaron sobre la superficie del electrodo de trabajo previamente pulida, posteriormente se dejó secar la tinta a temperatura ambiente. En cada caso se realizaron experimentos por triplicado, elaborando una tinta nueva en cada experimento. La diferencia en la preparación de las tintas para la RRO y la ROH se hizo con el objeto de poder tener resultados que pudieran ser comparables con los reportados en la literatura.

6.3.2 Celda electroquímica

Para realizar los estudios electroquímicos, se utilizó una celda de tres electrodos constituida por: electrodo de trabajo con la tinta electrocatalítica depositada sobre la superficie del disco de carbón vítreo; electrodo de referencia con capilar Luggin, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5 M)//, con un potencial estándar igual a 0.68 V vs ENH; electrodo auxiliar de grafito y una pipeta para la inyección de gases. Como electrólito soporte se utilizó H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} (Figura 13).

6.3.3 Voltamperometría cíclica

Para limpiar, activar y obtener el perfil electroquímico de cada material, se empleó la técnica de voltamperometría cíclica con un total de 30 ciclos en ausencia de oxígeno, para ello se burbujeó durante 15 min el electrólito con nitrógeno (UAP Praxair) antes de iniciar la voltamperometría; se utilizó una ventana electroquímica de 0 a 0.98 V vs ENH, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} . Todas las pruebas se realizaron en ausencia y presencia de metanol 2 mol L^{-1} .

La celda estuvo acoplada a un bipotenciostato (Marca Wave Driver), el cual fue controlado y monitoreado por medio del software AfterMath.

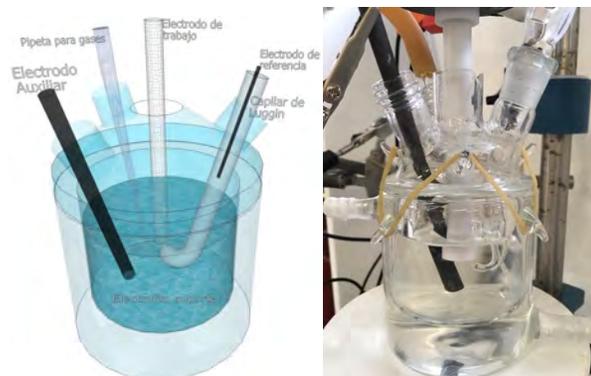


Figura 13. Representación esquemática y fotografía de la celda electroquímica.

6.3.4 Voltamperometría de barrido lineal

Para el estudio de la reducción de oxígeno y la oxidación de hidrógeno, se utilizó la técnica de voltamperometría de barrido lineal, entre cada barrido se midió el potencial a circuito abierto en presencia de oxígeno o hidrógeno (gases de ultra alta pureza, Praxair). Para el caso de la reducción de oxígeno, los barridos lineales iniciaron desde el potencial a circuito abierto

obtenido y hasta 0.0 V vs ENH con una velocidad de 5 mV s^{-1} . Para el caso de la oxidación de hidrógeno, los barridos lineales iniciaron desde el potencial a circuito abierto obtenido y hasta 0.3 V vs ENH, con una velocidad de 2 mV s^{-1} . En ambos casos los barridos lineales se realizaron a 100, 200, 400, 600 y 900 revoluciones por minuto (rpm). Para la reducción de oxígeno se realizaron los barridos lineales en ausencia y presencia de metanol 2 mol L^{-1}

6.4 Evaluación en celda

6.4.1 Limpieza y activación de membranas intercambiadoras de protones

Para iniciar la limpieza y activación, se cortó una membrana de Nafion 115 en membranas de $5 \times 5 \text{ cm}$, una vez cortadas se introdujeron en un vaso de precipitado con una disolución de peróxido de hidrógeno al 3 % y se calentaron a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min, posteriormente se cambió la disolución de peróxido de hidrógeno por agua desionizada y se calentó nuevamente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min, por último, se introdujeron en otro vaso con H_2SO_4 0.5 M a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 min. Posterior a los tres ciclos de limpieza y activación las membranas se almacenaron en un vaso de precipitado con agua desionizada ($18.2 \Omega \text{ cm}^{-1}$).

6.4.2 Preparación de los ensambles membrana electrodo

Posterior a la activación de la membrana, se depositaron dos capas catalíticas de 1 mg cm^{-2} por el método de spray, una capa en cada lado de la membrana con un área de 4.84 cm^2 , las tintas depositadas fueron preparadas mezclando 1.45 mg del electrocatalizador con 3.39 mg del soporte (Carbón poroso marca Electrochem), a la mezcla se le agregó el alcohol isopropílico necesario para poder depositar y $5 \mu\text{L}$ de Nafion (5% alcohol isopropílico).

Teniendo las membranas con las capas catalíticas se procedió a recortar cuadros de $2.2 \times 2.2 \text{ cm}$ de papel carbón (difusor), los cuales fueron prensados en caliente con la membrana a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 100 Kg cm^{-2} durante 5 min entre dos placas de acero inoxidable en una prensa Carver modelo 4386 con control de temperatura (Fig. 14).



Figura 14. Fotografía de la prensa Carver modelo 4386 con control de temperatura.

En la Tabla 4 se presentan las características de los ensambles membrana electrodo preparados con los materiales obtenidos en el presente trabajo, además se construyó un ensamble de platino comercial para ser utilizado como referencia.

Tabla 4. Ensambls membrana electrodo.		
Ensamble	Celdas de Hidrógeno	
	Ánodo	Cátodo
B1/Pt	B1	Pt
B2/Pt	B2	Pt
Pt/B1	Pt	B1
Pt/B1R	Pt	B1R
Pt/B2	Pt	B2
Pt/B2R	Pt	B2R
Pt/C1	Pt	C1
Pt/C1R	Pt	C1R
Pt/C2	Pt	C2
Pt/C2R	Pt	C2R
Pt/Pt	Pt	Pt

En todos los casos se utilizaron materiales al 30 % en peso soportados sobre Vulcan® y con una carga de 1 mg cm⁻².

6.4.3 Evaluación de ensambles membrana electrodo

Para la evaluación de los ensambles membrana electrodo se recurrió a una estación eléctrica para evaluación de ensambles membrana electrodo de la marca Electrochem Inc. Modelo RBL 488 50 150-800 con una monocelda de hidrógeno de la misma marca, la cual estaba construida con platos colectores de bronce y grafito y con un área en los canales de flujo de 4.8 cm² (Figura 15).



Figura 15. Fotografías de la estación eléctrica y monocelda de estudio.

Para iniciar la evaluación se utilizó el ensamble membrana electrodo de platino (ensamble Pt/Pt), con el cual se optimizaron los flujos de gases, tiempos de colección de datos y temperatura de los gases y platos colectores. Con los parámetros optimizados se evaluaron los ensambles restantes de la Tabla 5 a las mismas condiciones.

7. Resultados

7.1 Síntesis asistida por microondas

Mediante la síntesis asistida por microondas se obtuvieron en total 12 materiales, en la Tabla 5 se muestran las masas y observaciones obtenidas de cada material. Todos los productos se lavaron con agua desionizada y se separaron de la fase acuosa por decantación para posteriormente ser secados a temperatura ambiente.

Tabla 5. Observaciones y masas obtenidas de cada material.

Material	Masa recuperada (mg)	Estado físico	Tamaño aparente de grano	Color
A1	12.3	Emulsión sólida	Grande	Negro
A1R	18.7	Sólido	Pequeño	Negro
A2	19.9	Emulsión sólida	Grande	Negro
A2R	12.7	Sólido	Grande	Café oscuro
B1	11.8	Sólido	Pequeño	Negro
B1R	24.5	Sólido	Pequeño	Negro
B2	30.0	Sólido	Pequeño	Negro
B2R	21.5	Sólido	Pequeño	Negro
C1	21.4	Sólido	Pequeño	Negro
C1R	13.6	Sólido	Pequeño	Negro
C2	21.8	Sólido	Grande	Café oscuro
C2R	11.8	Sólido	Grande	Café oscuro

Como se observa en la Tabla 5, la mayoría de los productos fueron polvos de color negro o café oscuro que sedimentaron al cabo de un tiempo, lo cual facilitó su separación de la fase acuosa. Los materiales A1 y A2 se obtuvieron como materiales “hidrofílicos”, por lo que no pudieron ser secados totalmente a temperatura ambiente. Con estos últimos se hicieron pruebas electroquímicas rápidas y se observó que ambos materiales presentaban un perfil electroquímico que se modificaba si los materiales se calentaban para secarlos. Por ello, la serie A se descartó en las demás pruebas.

En general se obtuvieron masas variables y en ningún caso se observó una masa constante entre la primera ronda de síntesis y la ronda de reproducibilidad. En la Figura 16 se muestra una fotografía de algunos materiales durante los lavados con agua desionizada.

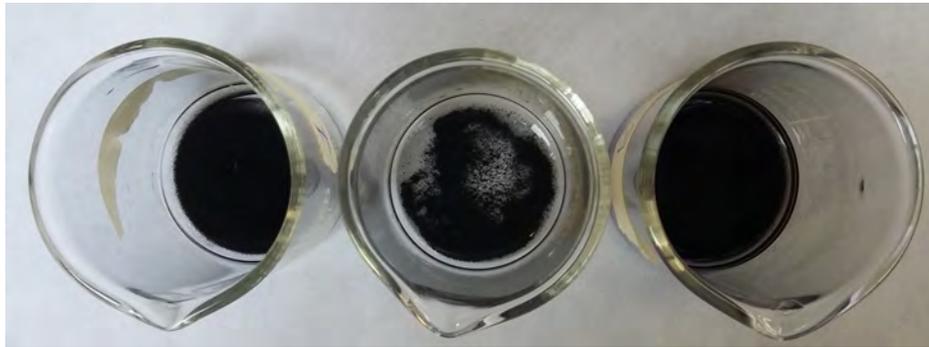


Figura 16. Fotografía de materiales en vaso de precipitado durante el lavado con agua desionizada.

7.2 Caracterización morfológica y estructural

7.2.1 Difracción de Rayos X

En la Tabla 6 se muestran las fases identificadas en los 8 materiales analizados por difracción de rayos X, los difractogramas obtenidos fueron cotejados con la base de datos del software Match!®. En el anexo se muestran los difractogramas de los materiales con las señales asociadas a cada fase y las referencias utilizadas en el programa.

Tabla 6. Fases identificadas en los materiales sintetizados.				
Material	Fase			
	Ru	Fe ₂ O ₃	Fe	Amorfo
B1	✓	✓		✓
B1R	✓	✓		✓
B2	✓	✓	✓	✓
B2R	✓	✓		✓
C1	✓	✓	✓	✓
C1R	✓			✓
C2	✓	✓		✓
C2R	✓	✓		✓

Como se puede observar en la Tabla 6, las fases identificadas corresponden a rutenio, óxido de hierro (III), y hierro; en algunos materiales estuvieron presentes las tres fases y en otros únicamente la fase de rutenio y la del óxido de hierro (III), además se observó una fase amorfa en todos los materiales. Solo los lotes B1, B1R, C2 y C2R presentaron las mismas fases, lo cual indica una reproducibilidad en la metodología de síntesis. En cuanto a los demás materiales, no se observan las mismas fases entre el primer y el segundo lote, por lo que se podría decir que las condiciones a las cuales se obtuvieron no son reproducibles.

Con esta información se puede decir que para relaciones equimolares es mejor un tiempo de síntesis de 30 min, mientras que para relaciones ricas en hierro es mejor un tiempo de síntesis de 15 min.

Con base en estos resultados se observa que ambos precursores reaccionan de forma independiente y sin formar productos que contengan a los dos metales en la misma estructura.

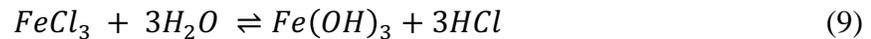
Considerando lo anterior se puede decir lo siguiente:

La presencia de la fase de rutenio solo puede ser explicada por la descomposición térmica del $Ru_3(CO)_{12}$ (reacción 8).



El hecho de que no se obtuviera una fase de RuO_2 nos indica que la temperatura de trabajo (180 °C) no logra promover la formación del óxido. Probablemente la formación de dicha especie requiera una mayor temperatura y presión.

La formación de la fase de Fe_2O_3 no es directa e involucra una serie de reacciones que involucran equilibrios con especies del tipo OH y liberación de H^+ . Estas reacciones pueden ser resumidas de forma general como:



Posteriormente, el $Fe(OH)_3$ formado reacciona con otro $Fe(OH)_3$ para finalmente formar el Fe_2O_3 y agua (reacción 10).



Un punto importante en las reacciones 9 y 10 es que la especie $Fe(OH)_3$ al formarse se precipita como un sólido rojizo, este sólido posiblemente sigue reaccionando debido a las condiciones de síntesis.

Por último, la fase de Fe solo puede obtenerse al reaccionar el Fe_2O_3 con el CO liberado en la reacción 8, dando como productos Fe y CO_2 (reacción 11).



Es claro que el CO que no reacciona con el Fe_2O_3 termina de oxidarse por la presencia del oxígeno disuelto en el agua para dar CO_2 .

Aunque lo planteado anteriormente nos da una idea de lo que pasa en el tubo de reacción, es necesario un estudio más completo para confirmar o refutar lo antes dicho.

En la Tabla 7 se muestran las características de cada fase, los datos fueron obtenidos de las referencias utilizadas por el Match!®.

Tabla 7. Características de las fases identificadas.			
Fase	Grupo espacial	Sistema cristalino	Parámetros de celda*
Ru	P63/mmc (194)	Hexagonal	a=2.72661 Å c=4.30050 Å
Fe ₂ O ₃	R -3c (167)	Trigonal (ejes hexagonales)	a=5.03800 Å c=13.77200 Å
Fe	Pmc2 ₁ v (26)	Ortorrómico	a=8.00390 Å b=7.84100 Å c=15.28240 Å
Amorfa	---	---	---
*Datos tomados de las referencias [96-900-0140], [96-151-2538] y [96-411-3931] del programa Match!®			

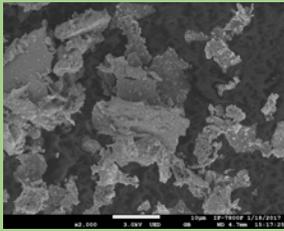
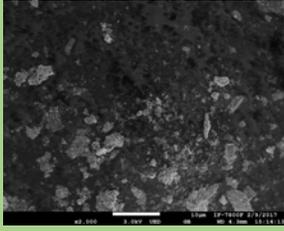
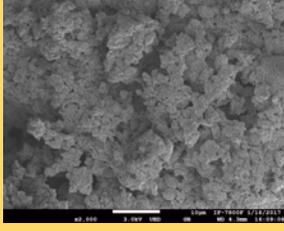
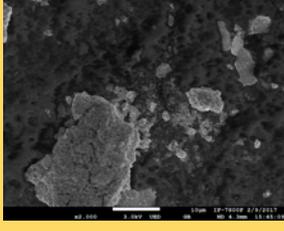
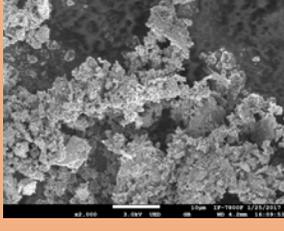
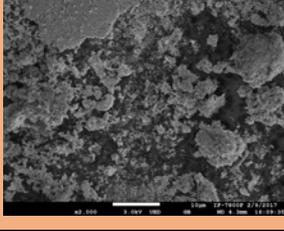
Los parámetros de red presentados en la Tabla 7, pueden presentar pequeñas variaciones dependiendo del difractograma que se analice. Sin embargo, la variación de estos parámetros solo es apreciable en el tercer y/o cuarto dígito.

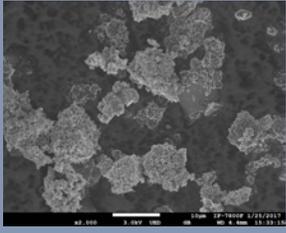
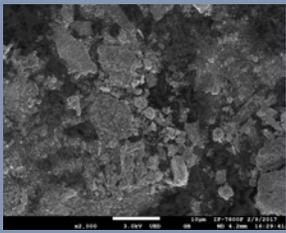
De lo anterior se observa que las distintas fases obtenidas en los materiales, no presentan ninguna semejanza en su simetría ni en sus tamaños, y se podría esperar una mezcla homogénea de estas fases o una matriz específica con agregados de otra. Además, debe tenerse en cuenta que todos los materiales presentaron una fase amorfa que también podría o no contribuir en la actividad catalítica de los materiales.

7.2.3 Micrografías SEM

En las Tablas 8 y 9 se presentan las micrografías obtenidas de los materiales y una breve descripción en cada caso, en la Tabla 8 se utilizaron micrografías con una amplificación de X 2,000 y en la Tabla 9 se utilizaron micrografías con una amplificación de X 100,000, además en esta última Tabla se estimó el tamaño de partícula para cada material. En el anexo se presentan todas las micrografías obtenidas de los materiales durante el proyecto de investigación.

Tabla 8. Micrografías a X 2,000 con su descripción para cada material.

Material	Descripción	Micrografía SEM a X2,000
B1	Material conformado por partículas laminares de tamaños variables con agregados en la superficie.	
B1R	Material no homogéneo con una gran cantidad de partículas laminares.	
B2	Material homogéneo y poroso, no se observan zonas laminares importantes. Morfología tipo esponja.	
B2R	Material homogéneo y poroso con regiones laminares. Morfología tipo esponja.	
C1	Material poroso no homogéneo con agregados laminares.	
C1R	Material homogéneo y poroso, se observan pequeñas zonas con partículas laminares. Morfología tipo esponja.	

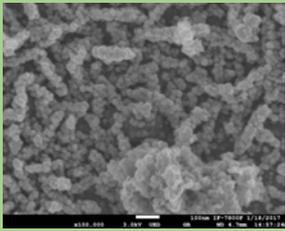
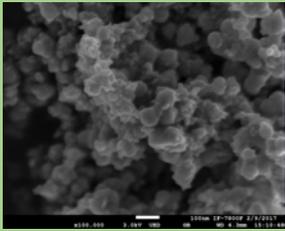
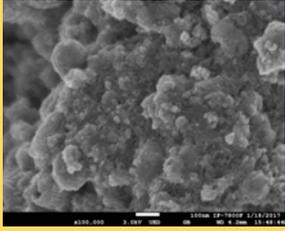
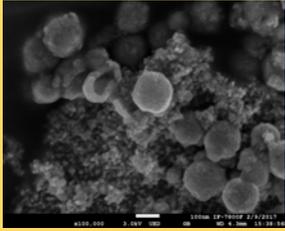
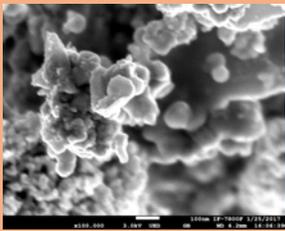
C2	Material con zonas homogéneas y zonas laminares dentro o junto a estos agregados.	
C2R	Material no homogéneo con zonas laminares y zonas porosas.	

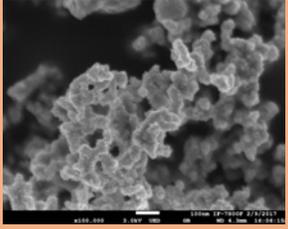
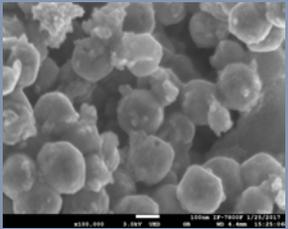
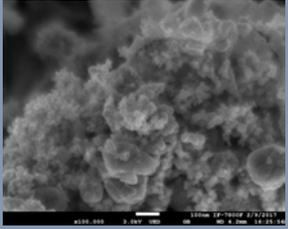
A este nivel de amplificación se observan tres tipos de morfología: homogénea tipo esponja, laminar y una mezcla de las anteriores. En función del área superficial se espera que los materiales con mayor área superficial tengan una mayor actividad que los materiales con menor área superficial.

Con base en lo anterior, la actividad catalítica debería ser mejor en los materiales B2, B2R y C1R debido a que presentaron una morfología tipo esponja. Por otra parte, se esperaría una actividad catalítica menor que el caso anterior con los materiales C1, C2 y C2R, ya que estos materiales presentaron zonas porosas no homogéneas o mezclas de estas con zonas laminares. Por último, se esperaría que la menor actividad la presentaran los materiales B1 y B1R, ya que estos materiales presentaron morfologías no porosas y laminares.

Hasta este punto los materiales B1 y B1R no se parecen en su morfología, a pesar de presentar las mismas fases de rutenio y óxido de hierro (III). En cuanto a los materiales B2 y B2R, presentan una morfología semejante tipo esponja, sin embargo, en este caso las fases presentes en cada material son diferentes, por un lado, el material B2 presenta las fases de rutenio, hierro y óxido de hierro (III), mientras que el material B2R solo presenta las fases de rutenio y óxido de hierro (III). En el caso de los materiales C1 y C1R se observa algo semejante a lo explicado para los B2 y B2R. Y por último en el caso de los materiales C2 y C2R, se observa una pequeña semejanza en su morfología, no obstante, en el caso del material C2 se obtiene una mejor porosidad que en el caso del material C2R.

Tabla 9. Micrografías a X 100,000 con su descripción para cada material.

Material	Descripción	Micrografía SEM a X100,000	Tamaño de partícula aproximado
B1	Material homogéneo en la distribución y tamaño de partícula, se observan pequeños aglomerados constituidos por tres partículas y con una longitud aproximada de 230 nm.		22 nm
B1R	Material homogéneo en la forma de las partículas, con algunas zonas donde el tamaño de estas es un poco menor.		58 nm
B2	Material no homogéneo en la distribución de tamaño y forma de las partículas, se observan zonas irregulares sobre las cuales se distingue la presencia de partículas esféricas.		200 nm*
B2R	Material con dos tipos de partículas, homogéneas en tamaño y forma, las partículas más grandes presentan un tamaño 20 veces más grande que las pequeñas, además en la imagen se puede observar una partícula rota, que sugiere que las partículas grandes son huecas.		200 y 10 nm
C1	Material no homogéneo en la distribución de tamaño y forma de las partículas, se observan zonas ricas de partículas esféricas homogéneas y zonas de partículas con estructuras indefinidas.		75-100 nm*

C1R	Material homogéneo sin tamaño y forma definida de partícula, presenta una morfología semejante a una red ramificada aleatoriamente.		No definido
C2	Material homogéneo en la distribución de tamaño y forma de las partículas.		200 nm
C2R	Material con dos tipos de partículas, homogéneas en la distribución y forma en cada caso, parecidas a las obtenidas en el material C2.		180 y 30 nm
*Se consideraron las partículas esféricas			

A este nivel de amplificación se obtuvieron tamaños de partícula entre 20 y 200 nm, la mayoría de estas partículas presentaron una estructura esférica y en algunos casos se observaron partículas laminares. Los materiales B1, B1R y C2 fueron homogéneos en el tamaño y forma de partícula, en el caso de los materiales B2, B2R y C2R se obtuvieron dos tamaños de partícula y en el caso de los materiales C1 y C1R no presentaron partículas definidas y se observó una morfología que presentaba ramificaciones aleatorias.

Con una amplificación de X 100,000 es más evidente la reproducibilidad de la metodología de la síntesis en cuanto a la morfología se refiere, ya que en todos los casos la morfología obtenida en la primera ronda fue muy parecida a la obtenida en la ronda de reproducibilidad.

Por otra parte, se observa que aquellos materiales que se sintetizaron con una relación equimolar, presentaron tamaños de partícula menores a los materiales obtenidos con una relación molar 1:2 (rica en hierro). Los tamaños en el primer caso no sobrepasan los 100 nm, mientras que los tamaños del segundo caso alcanzan tamaños de hasta 200 nm.

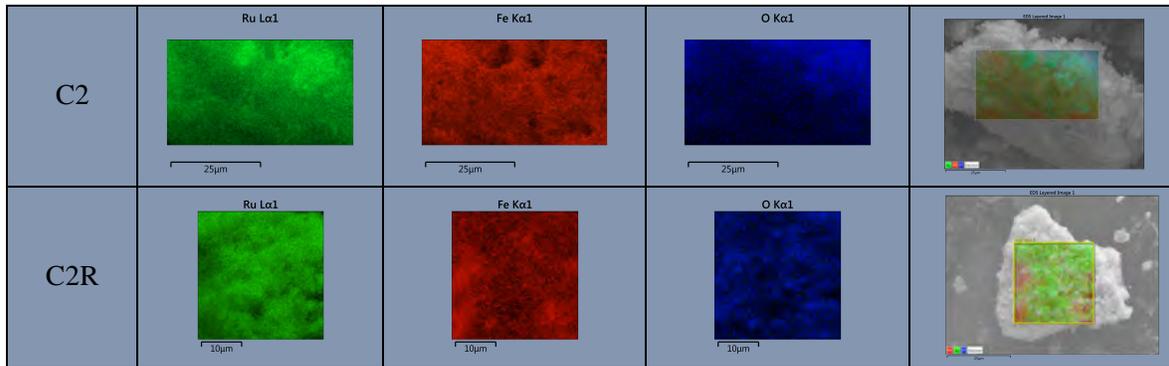
Los tamaños de partícula reportados en este trabajo son un promedio de tres mediciones que se obtuvieron con la escala obtenida en cada caso. Debido a que el Fe_2O_3 presentaba ciertas propiedades que afectaban el haz de electrones, se decidió utilizar electrones secundarios para la obtención de las micrografías presentadas en el este trabajo.

Un nanomaterial está definido como cualquier material que tenga una de sus tres dimensiones en escala nanométrica, con base en esta definición, todos los materiales obtenidos en este trabajo se consideran nanomateriales. [18]

7.2.4 Mapeos elementales

En la Tabla 10 se muestran las imágenes obtenidas de los mapeos elementales para los 8 materiales sintetizados.

Tabla 10. Mapeos elementales.				
Material	Mapas elementales			Imagen original con los tres elementos
	Ru	Fe	O	
B1				
B1R				
B2				
B2R				
C1				
C1R				



En el caso del material B1 se observa que las zonas donde hay hierro (color rojo) se encuentran cercanas a las zonas donde se encuentra el oxígeno (color azul), esto coincide con los resultados obtenidos en la difracción de rayos X, ya que las fases identificadas para este material fueron: rutenio y óxido de hierro (III), en este caso el material está formado por una matriz de rutenio (color verde) en la cual se encuentran zonas del óxido de hierro (III).

En el material B1R se observa la presencia de rutenio y el óxido de hierro (III), en este caso las cantidades de ambas fases son casi iguales y es posible observar aglomerados ricos en rutenio y aglomerados ricos en óxido de hierro (III).

Para el material B2 se observan las tres fases, pero en este caso la cantidad de rutenio es mayor a la de hierro, la cual a su vez es mayor que la del óxido de hierro (III), por lo tanto, se puede decir que este material presenta una matriz de rutenio con agregados de hierro y óxido de hierro (III).

En el caso del material B2R se observa algo muy semejante a lo descrito para el material B1R.

En el caso del material C1, se observa una distribución más uniforme de los elementos, en este caso se puede decir que las fases se encuentran mezcladas homogéneamente y no se percibe la presencia de una matriz en particular.

Para el material C1R, solo se puede apreciar la fase de rutenio con una pequeña cantidad de óxido de hierro (III), los resultados obtenidos en difracción coinciden con la fase encontrada en los mapeos. Sin embargo, en los resultados de difracción no es evidente la presencia del óxido de hierro (III), esto puede ser debido a las cantidades de ambas fases.

En el material C2 se observa la presencia de rutenio y el óxido de hierro (III), en este caso, las cantidades de ambas fases son casi iguales y es posible observar aglomerados ricos en rutenio y aglomerados ricos en óxido de hierro (III).

Por último, para el material C2R se observa la presencia de una matriz de rutenio con agregados de óxido de hierro (III), en este caso, existen zonas ricas en óxidos y otras zonas ricas en rutenio.

De forma general se observa que los materiales sintetizados con una relación equimolar presentan una distribución elemental más homogénea que los materiales sintetizados con una relación 1:2 (rica en hierro).

7.3 Caracterización electroquímica

7.3.1 Voltamperometría cíclica

En el Anexo se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos de los 8 materiales. Se observó que todos los materiales presentaban un perfil electroquímico semejante, lo cual era lógico suponer ya que todos los materiales presentan al menos la fase de rutenio y la del óxido de hierro (III). Debido a esta gran similitud, el análisis presentado en esta sección se puede utilizar para cualquiera de los 8 voltamperogramas cíclicos.

En la Figura 17 se muestran los voltamperogramas cíclicos en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja). Se decidió tomar este voltamperograma como ejemplo debido a que en él se observan con claridad todas las señales posibles.

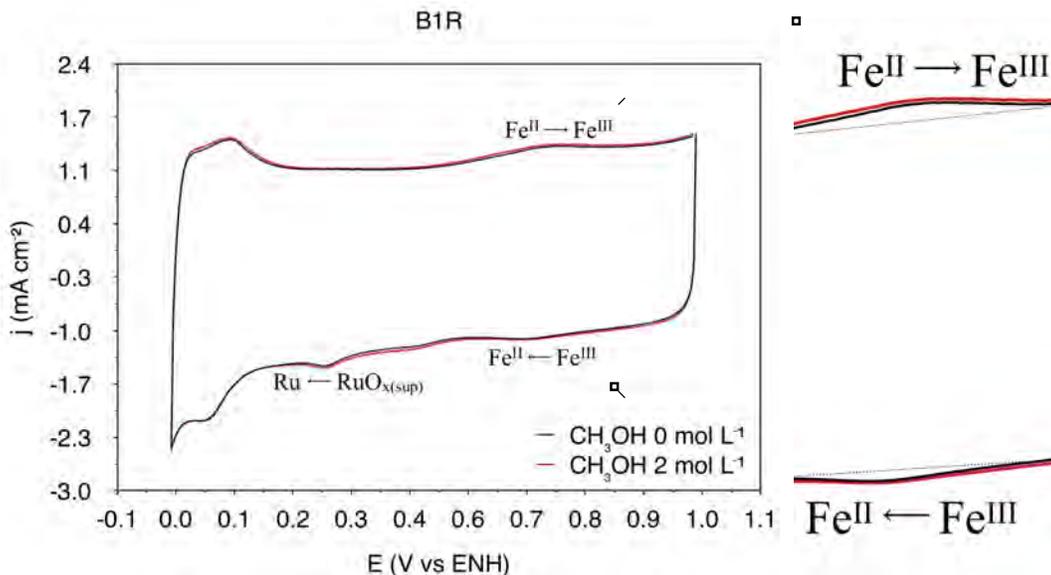


Figura 17. Izquierda: Voltamperograma cíclico del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja). Derecha: Zoom de la gráfica en la zona de hierro.

-
En el voltamperograma se pueden observar tres señales importantes y una zona característica.

Las primeras dos señales entre 0.65 y 0.8 V vs ENH se asocian a la presencia del par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}}=0.68$ V vs ENH en H_2SO_4), ^{[19][20]} una de estas señales está relacionada a un proceso catódico (densidades de corriente negativas) y la otra a un proceso anódico (densidades de corriente positivas).

Ya que la relación entre las densidades de pico es cercana a 1 y la diferencia de potencial entre los máximos es de aproximadamente de 50 mV, el sistema redox puede ser considerado como reversible, esto quiere decir que la velocidad de reacción en ambos sentidos es lo suficientemente rápida para mantener en equilibrio las concentraciones de ambas especies (especie oxidada y reducida). ^[21]

La tercera señal entre 0.2 y 0.3 V vs ENH se relaciona a la reducción de especies superficiales del tipo $\text{RuO}_{\text{X(sup)}}$. ^[22]

Por último, se puede observar la zona característica entre 0.0 y 0.1 V vs ENH, la cual está relacionada con procesos de adsorción y desorción del hidrógeno. ^[2]

Los 8 materiales presentaron un perfil semejante y las señales asociadas a las especies electroactivas aumentaron o disminuyeron en función del material, en todos los casos se observó que los voltamperogramas no sufrían modificaciones en presencia de metanol 2 mol L^{-1} esto indica que los materiales sintetizados presentan tolerancia al metanol, lo cual es una característica deseable en cátodos para celdas de combustible de metanol directo.

7.3.2 Voltamperometría de barrido lineal (Reacción de reducción de oxígeno, RRO)

a) Potenciales a circuito abierto

Como se indicó en la metodología experimental, antes de cada barrido lineal se midió el potencial a circuito abierto del sistema de estudio, en la Tabla 11 se muestran los valores obtenidos por cada material en ausencia y presencia de metanol 2 mol L⁻¹ junto con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 11. Potenciales a circuito abierto		
Material	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)	
	CH ₃ OH 0 mol L ⁻¹	CH ₃ OH 2 mol L ⁻¹
B1	0.772 (0.018)	0.774 (0.014)
B1R	0.754 (0.009)	0.760 (0.008)
B2	0.777 (0.018)	0.781 (0.018)
B2R	0.752 (0.010)	0.762 (0.011)
C1	0.799 (0.013)	0.799 (0.010)
C1R	0.735 (0.024)	0.751 (0.011)
C2	0.779 (0.017)	0.789 (0.011)
C2R	0.779 (0.004)	0.779 (0.005)

Como se observa en la Tabla 11, todos los materiales obtuvieron valores de potencial a circuito abierto cercanos a 0.7 V vs ENH y su valor no se modificó drásticamente en presencia de metanol 2 mol L⁻¹. La poca diferencia entre los valores obtenidos indica que las fases de rutenio y óxido de hierro (III) tienen una mayor relevancia que la fase de hierro.

El valor mínimo observado corresponde al material C1R, en este caso el material solo presenta la fase de rutenio, lo cual indica que la presencia del óxido de hierro (III) ayuda un poco a elevar el potencial a circuito abierto en los demás materiales.

Para poder hacer una comparación de los resultados obtenidos en esta sección, en la Tabla 12 se muestran los potenciales a circuito abierto de algunos materiales reportados en la literatura obtenidos por distintas metodologías de síntesis.

Tabla 12. Potenciales a circuito abierto y síntesis reportadas en la literatura.

Material	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)		Síntesis	Referencia
	CH ₃ OH 0 mol L ⁻¹	CH ₃ OH 2 mol L ⁻¹		
Ru 180-1	0.850	0.800	Microondas con las siguientes condiciones de reacción: 80 W, 30 min. y 180 °C. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico en 1,2 diclorobenceno (p.e. 178-180 °C).	[23]
Ru 180-2	0.851	0.846	Microondas con las siguientes condiciones de reacción: 100 W, 30 min. y 180 °C. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico en 1,2 diclorobenceno (p.e. 178-180 °C).	[23]
Ru 180-3	0.854	0.846	Microondas con las siguientes condiciones de reacción: 100 W, 60 min. y 180 °C. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico en 1,2 diclorobenceno (p.e. 178-180 °C).	[23]
Ru-N-140	0.801	---	Pirólisis por 7 h a 140 °C con nitrógeno. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico	[24]
Ru-N/H-140	0.800	---	Pirólisis por 7 h a 140 °C con una mezcla de nitrógeno/hidrógeno. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico	[24]
Ru-A-140	0.770	---	Pirólisis por 7 h a 140 °C con aire. Se utilizó Ru ₃ (CO) ₁₂ como precursor catalítico	[24]

Como se observa en la Tabla 12 los materiales a base de rutenio (180-1, 180-2, 180-3) obtenidos mediante síntesis asistida por microondas presentan potenciales a circuito abierto cercanos a 0.85 V vs ENH ^[23] mientras que los obtenidos mediante pirólisis (N-140, N/H140 y A-140) presentan valores entre 0.77 y 0.80 V vs ENH. ^[24] Con base en lo anterior, se puede inferir que la presencia del óxido de hierro (III) no modifica drásticamente el potencial a circuito abierto de los materiales sintetizados en este trabajo, ya que los valores obtenidos son muy semejantes a los reportados en los materiales sintetizados por pirólisis y cercanos a los materiales sintetizados mediante microondas. Sin embargo, las cantidades de rutenio presentes en los materiales reportados en este trabajo son inferiores a las reportadas en la

literatura, debido a que en la metodología de este trabajo se introdujo una cantidad de FeCl_3 para reducir la cantidad de rutenio en el material final.

b) Voltamperogramas lineales

En el Anexo se muestran los voltamperogramas lineales obtenidos de los 8 materiales, debido a su gran similitud, el análisis presentado a continuación se puede utilizar para cualquiera de los 8 voltamperogramas lineales. Las razones por las cuales se siguen obteniendo voltamperogramas semejantes se mencionaron en la sección 7.3.1.

En la Figura 18 se muestran los voltamperogramas lineales en H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja) a 100, 200, 400, 600 y 900 rpm (revoluciones por minuto). En la Fig. 18 es posible apreciar las tres zonas características mencionadas en la sección 5.2.4:

- Zona de activación, en esta zona la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación y depende únicamente de la transferencia de carga, es por ello que todas las curvas obtenidas caen en el mismo lugar
- Zona de control mixto, en esta zona, parte de la corriente depende de la transferencia de carga y otra parte depende del transporte de masa.
- Zona de control difusional o de transporte de masa, en esta zona la corriente obtenida depende completamente del transporte de masa.

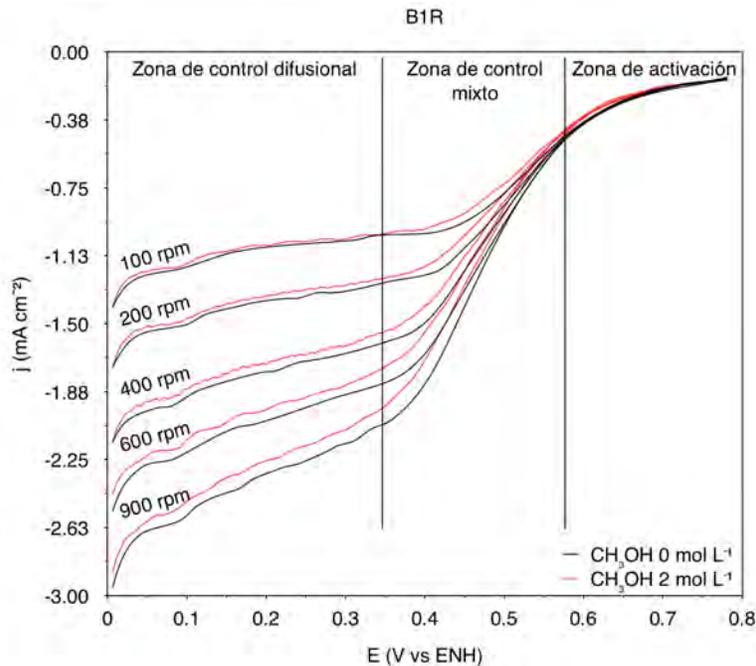


Figura 18. Voltamperograma lineal del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja).

De los voltamperogramas obtenidos de cada material (Anexo) es posible confirmar la tolerancia que tienen los materiales a la presencia de metanol 2 mol L^{-1} , ya que en todos los casos la presencia del alcohol no modificó apreciablemente la densidad de corriente obtenida en cada velocidad. Todos los voltamperogramas presentaron las tres zonas típicas asociadas a este tipo de estudio, en algunos casos las zonas estuvieron mejor definidas que en otros, además, se observó que la presencia del óxido de hierro (III) mejoró el comportamiento obtenido en los voltamperogramas con respecto a los reportados por E. Borja Arco et al. ^[23] teniendo una mejor definición de la zona por control difusional.

7.3.3 Estimación del mecanismo de reacción de la RRO

Ya que la reacción de reducción de oxígeno puede proceder por dos mecanismos de reacción distintos, es posible estimar el mecanismo de reacción mediante el uso de la ecuación de Koutecky-Levich a partir de datos experimentales de barrido lineal (Ec. 20, sección 5.2.4), para ello, se recurre a los gráficos de Koutecky-Levich, los cuales se obtienen al graficar el i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ (en donde i = corriente total y ω = velocidad de rotación), estos gráficos presentan un comportamiento lineal, en donde la ordenada al origen es igual al inverso de la corriente cinética ($1/i_k$) y la pendiente es igual al inverso de la pendiente de Levich ($1/B$) (Ec. 18, sección 2.2.4), esta pendiente comúnmente es conocida como la pendiente de Koutecky-Levich (m_{KL}), y sus unidades están dadas en $\text{mA rpm}^{-1/2}$.

A partir de la Ec.18 y sustituyendo los siguientes valores: $C_O^* = 1.13 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $D_O = 1.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $\nu = 0.0095 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para oxígeno en H_2SO_4 y con las respectivas conversiones de velocidad angular a rpm y ampere a miliampere, es posible estimar el número de electrones involucrados en la reacción a partir de la siguiente expresión:

$$n = \frac{29.33 (\text{mA}^{-1} \text{rpm}^{1/2} \text{cm}^2)}{A(\text{cm}^2) m_{KL}} \quad (21)$$

En donde n es el número de electrones transferidos, A , es el área en cm^2 y m_{KL} , es la pendiente de Koutecky-Levich.

En la Figura 19 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich teóricos (para un proceso de 2 y 4 electrones, línea verde y azul respectivamente, y una área geométrica de 0.1963 cm^2) y experimentales del material B1R (en ausencia y presencia de metanol 2 mol L^{-1} , puntos negros y rojos respectivamente, tomados a un $E \cong 0.2 \text{ V vs ENH}$).

Debido a que el mismo análisis se realizó para cada material, en esta sección solo se discutirán los resultados para el material B1R. Sin embargo, el análisis aquí presentado puede extenderse a los otros materiales. Los gráficos obtenidos en cada caso se presentan en el Anexo del trabajo.

Como se observa en la Figura 19, los datos experimentales en ausencia y presencia de metanol presentan una pendiente de Koutecky-Levich muy semejante a la calculada para un proceso de 4 electrones, esto indica que la reacción de reducción de oxígeno procedió por una vía directa (4 electrones) mayoritariamente.

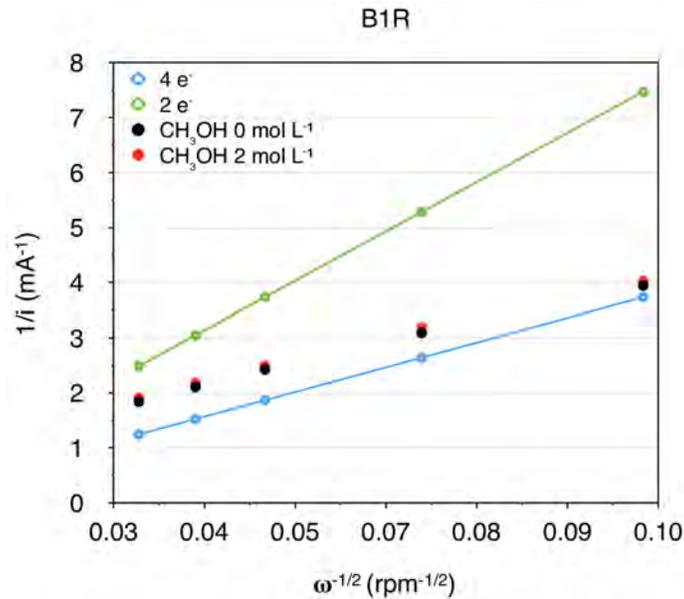


Figura 19. Gráficos de Koutecky-Levich: teóricos de 2 electrones (línea verde) y 4 electrones (línea azul) y experimentales en ausencia de metanol (puntos negros) y en presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (puntos rojos), del material B1R, tomados a $E \approx 0.2$ V vs ENH.

Las variaciones entre los gráficos experimentales y teóricos, pueden deberse a que el área utilizada para los cálculos teóricos fue de 0.1963 cm². Sin embargo, experimentalmente lo que se tiene es un área mayor debido a la porosidad del soporte y del electrocatalizador utilizados.

Una vez conocido el mecanismo de reacción se pudo estimar el área real electro catalítica a partir de la Ec. 21, mediante el despeje del área y con un valor de $n = 4$:

$$A = \frac{29.33}{(4)m_{KL}} \quad (22)$$

De esta forma, las densidades de corriente ($j = i/A_{real}$) mostradas en los voltamperogramas cíclicos, lineales y los gráficos de Tafel, fueron calculadas con el valor del área real electrocatalítica estimada a partir de la Ec. 22. Las áreas obtenidas en cada caso se presentan en la Tabla 13 junto con sus respectivas desviaciones estándar, en algunos casos la desviación

estándar es 0, ya que para estos materiales solo se hizo una medición debido a que presentaron el mismo perfil electroquímico que sus semejantes de la primera ronda.

Tabla 13. Áreas estimadas

Material	Área (cm ²)	
	CH ₃ OH 0 mol L ⁻¹	CH ₃ OH 2 mol L ⁻¹
B1	0.2663 (0.0066)	0.2637 (0.0103)
B1R	0.2264 (0.0000)	0.2172 (0.0000)
B2	0.2709 (0.0282)	0.2717 (0.0288)
B2R	0.1906 (0.0000)	0.2097 (0.0000)
C1	0.2740 (0.0627)	0.2708 (0.0701)
C1R	0.1812 (0.0000)	0.1726 (0.0000)
C2	0.2724 (0.0383)	0.2752 (0.0401)
C2R	0.2624 (0.0000)	0.2779 (0.0000)

En general todos los materiales a excepción del material C1R, presentaron áreas mayores al área geométrica del electrodo debido a la porosidad del soporte y en algunos casos debido a su morfología.

Por otra parte, todos los materiales sintetizados presentaron una pendiente de Koutecky-Levich muy parecida a la calculada para un proceso de 4 electrones y en la mayoría de los casos no se observaron diferencias drásticas al agregar el metanol, solo se notaron diferencias apreciables en los materiales C2 y C1R.

7.3.4 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel para la RRO

Para evaluar la actividad de los materiales, se determinaron los parámetros cinéticos en cada caso a partir de los gráficos de Tafel (pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y densidad de intercambio (j_o)). Este tipo de gráficos consiste en una gráfica del logaritmo de la corriente cinética (i_k) en función del sobrepotencial, en donde la corriente cinética puede ser estimada de la extrapolación de los gráficos de Koutecky-Levich a $\omega^{-1/2} = 0$ (Ec. 20, sección 2.2.4). Pero, hay que tomar en cuenta la corrección por transporte de masa.

De la Ec. 17 se puede observar que:

$$\frac{1}{i_d} = \frac{m_{KL}}{\omega^{1/2}} \quad (23)$$

Por lo que:

$$i_d = \frac{\omega^{1/2}}{m_{KL}} \quad (24)$$

Con la Ec. 24 es posible estimar el corriente límite i_d , a partir de la pendiente de Koutecky-Levich experimental promedio, a cada velocidad de rotación empleada. Despejando i_k de la Ec. 20 se tiene que:

$$i_k = \frac{i}{1 - \left(\frac{1}{i_d}\right)} = \frac{i * i_d}{i_d - i} \quad (25)$$

La Ec. 25 puede ser utilizada para corregir el transporte de masa mediante la sustitución de las corriente difusionales estimadas en cada velocidad de rotación, obteniendo finalmente un valor de corriente cinética promedio, la cual ya puede ser utilizada para construir los gráficos de Tafel y obtener los parámetros cinéticos.

Al igual que en las secciones anteriores, se muestran únicamente los gráficos de Tafel del material B1R para el análisis. No obstante, la información aquí proporcionada puede extenderse para los demás gráficos presentados en el Anexo del presente trabajo.

En la Fig. 20 se muestran los gráficos de Tafel del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja). La forma de estos gráficos es la esperada para un proceso de reducción con tres regiones características:

1. Zona de bajos sobrepotenciales o valores cercanos al potencial a circuito abierto.
2. Altos sobrepotenciales.
3. Zona de control difusional.

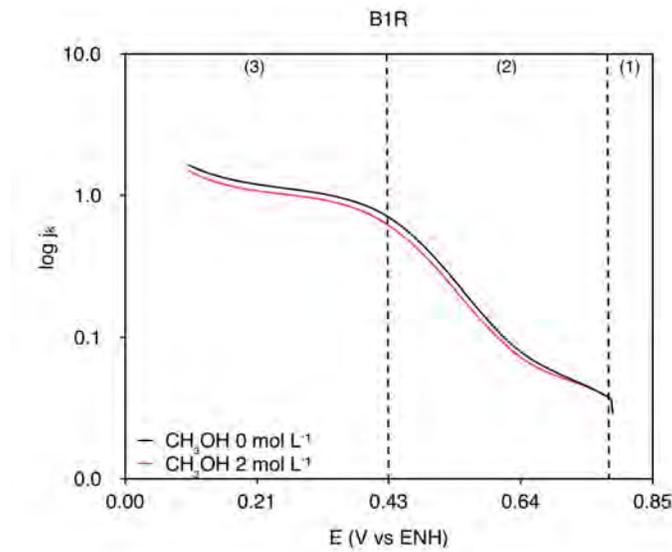


Figura 20. Gráficos de Tafel del material B1R en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja).

Los parámetros calculados fueron obtenidos de la zona de altos sobrepotenciales (zona 2). Además, en algunos casos los gráficos de Tafel presentan un cambio de pendiente en la zona de altos sobrepotenciales, como en la Fig. 20, algunos autores asocian estos cambios con un cambio en el mecanismo de reacción o a procesos multielectrónicos.

7.3.5 Parámetros obtenidos para la RRO

En la Tabla 14 se muestran los parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la RRO de los 8 materiales en ausencia y presencia de metanol 2 mol L⁻¹, además se muestra la desviación estándar de la densidad de corriente de intercambio y del potencial a circuito abierto en cada caso. Como se mencionó anteriormente, en los casos donde la desviación estándar es igual a cero, solo se hizo una medición debido a que presentaron el mismo perfil electroquímico que sus semejantes de la primera ronda.

Tabla 14. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la RRO.

Material	[CH ₃ OH] (mol L ⁻¹)	b (mV dec ⁻¹)	α	j _o (mA cm ²)	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)
B1	0	-266.61	0.2217	1.7 E-03 (5.0 E-05)	0.772 (0.018)
	2	-270.39	0.2185	2.0 E-03 (1.0 E-04)	0.774 (0.014)
B1R	0	-296.67	0.1991	2.2 E-03 (0.0 E-0)	0.754 (0.009)
	2	-298.22	0.1981	2.4 E-03 (0.0 E-0)	0.760 (0.008)
B2	0	-321.71	0.1836	3.6 E-03 (1.8 E-03)	0.777 (0.018)
	2	-325.33	0.1816	4.2 E-03 (2.3 E-03)	0.781 (0.018)
B2R	0	-363.40	0.1623	3.8 E-03 (0.0 E-0)	0.752 (0.010)
	2	-367.08	0.1609	3.9 E-03 (0.0 E-0)	0.762 (0.011)
C1	0	-230.5	0.2566	1.2 E-03 (1.6 E-04)	0.799 (0.013)
	2	-230.0	0.2568	1.2 E-03 (1.6 E-04)	0.799 (0.010)
C1R	0	-298.04	0.1982	1.2 E-03 (0.0 E-0)	0.735 (0.024)
	2	-294.64	0.2005	1.5 E-03 (0.0 E-0)	0.751 (0.011)
C2	0	-230.51	0.2567	8.3 E-04 (3.3 E-04)	0.779 (0.017)
	2	-234.19	0.2527	1.1 E-03 (3.4 E-04)	0.789 (0.011)
C2R	0	-290.40	0.2034	3.6 E-03 (0.0 E-0)	0.779 (0.004)
	2	-306.13	0.1929	3.9 E-03 (0.0 E-0)	0.779 (0.005)

Como se mencionó en la sección 2.2.3, la pendiente de Tafel se relaciona directamente con el mecanismo de reacción. Para electrodos de platino, un valor de -120 mV dec⁻¹ (con α=0.5) está asociado con la transferencia del primer electrón como paso determinante de la reacción. En la Fig. 21 se presenta un gráfico con los valores de la pendiente de Tafel en ausencia (barras negras) y presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (barras rojas) de los materiales sintetizados, además, se presenta el valor de la pendiente de Tafel de platino en ausencia de metanol (barra negra).^[25]

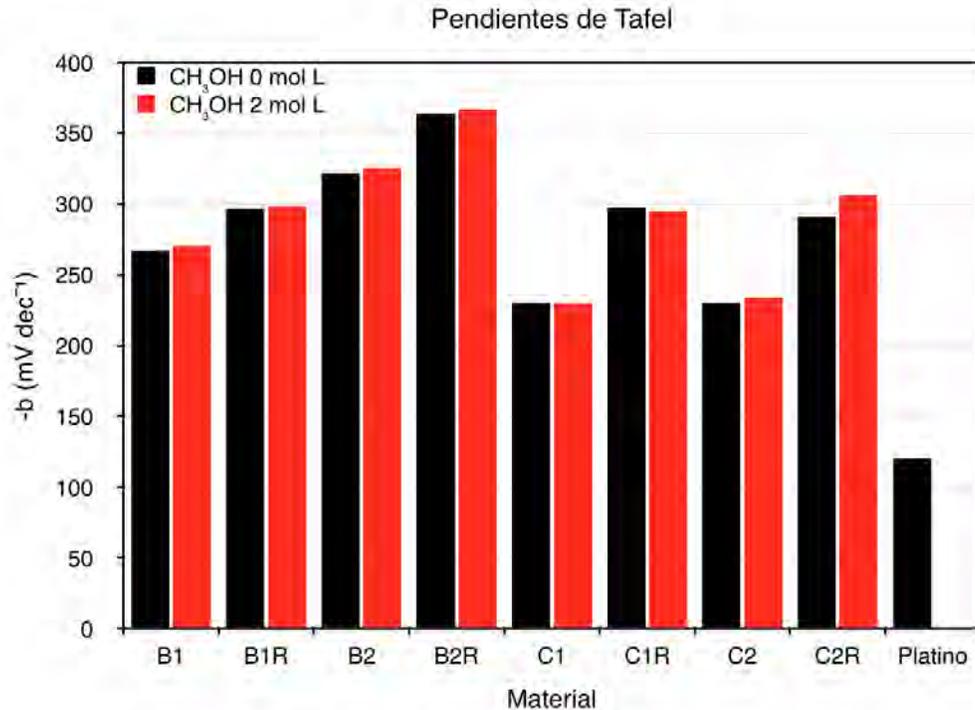


Figura 21. Gráficos de barras con los valores de las pendientes de Tafel en ausencia (barras negras) y presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (barras rojas) de los materiales sintetizados y el valor teórico de platino.

Como se observa en la Fig. 21, las pendientes de Tafel obtenidas para los materiales tuvieron valores entre -375 y -225 mV dec⁻¹, valores que son muy diferentes a -120 mV dec⁻¹, por ello, se puede suponer que los materiales tienen un paso determinante de reacción diferente al reportado para platino.

Valores altos de pendiente de Tafel están asociados con la presencia de óxidos en la superficie, lo cual concuerda con las fases encontradas en los materiales.^[27] Además se observa que los valores de las pendientes de Tafel no cambian apreciablemente en presencia de metanol 2 mol L⁻¹.

El platino no presenta una pendiente de Tafel en presencia de metanol debido a que el material no es tolerante a la presencia del alcohol, por ello, la determinación de la pendiente no puede llevarse a cabo de manera correcta.

Para analizar de manera gráfica algunos parámetros cinéticos se utilizó la Ec. 8 y los valores de coeficiente de transferencia de carga y densidad de corriente de intercambio. Con los

valores calculados se graficaron las curvas asociadas a cada material en presencia y ausencia de metanol 2 mol L^{-1} . En la Fig. 22 se muestran las ramas catódicas (sección 2.2.2) calculadas con los datos de la Tabla 14 y la Ec. de Butler-Volmer. (Ecuación 8).

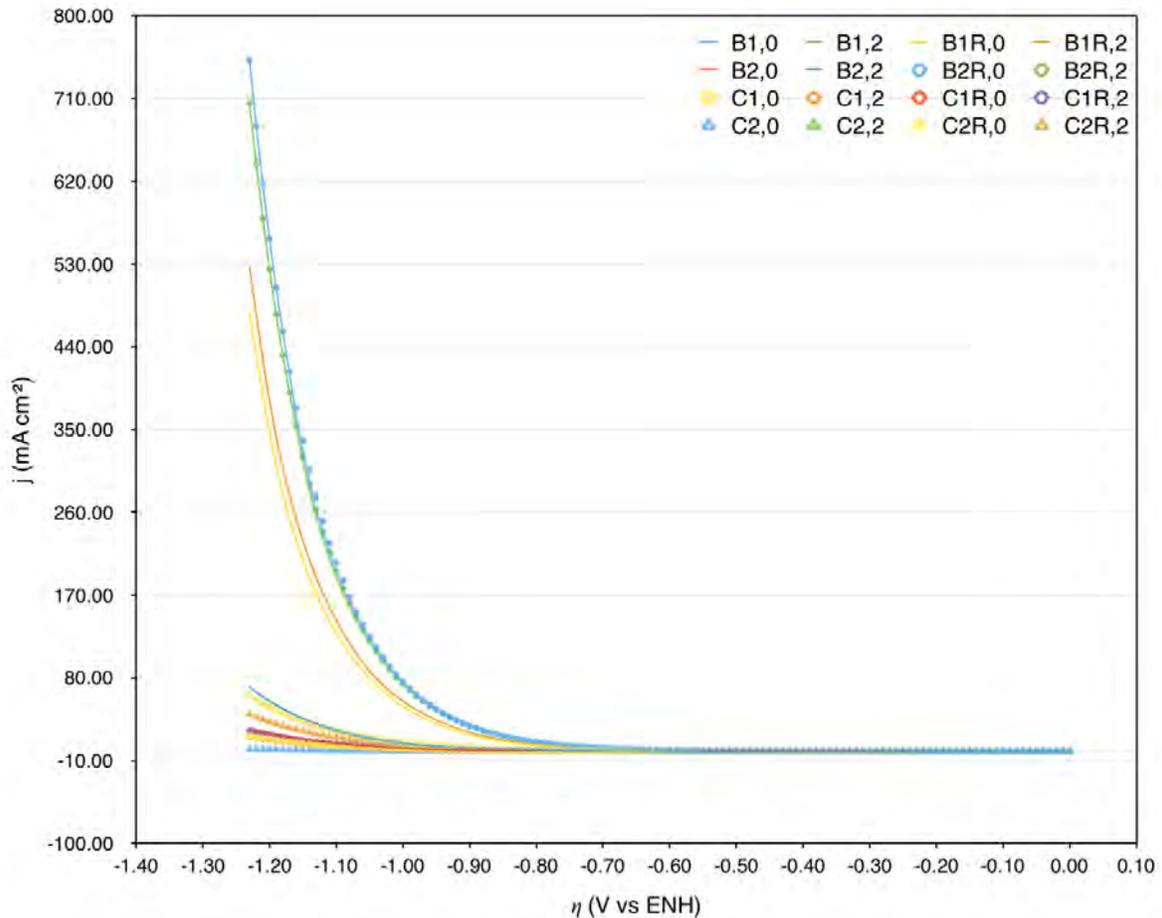


Figura 22. Ramas catódicas calculadas con la Ec. de Butler-Volmer y con los valores de coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio de la Tabla 14, se muestran los casos en ausencia de metanol y presencia de metanol 2 mol L^{-1} con 0 y 2 respectivamente después de la etiqueta del material.

A altos sobrepotenciales (-1.23 y -0.9 V vs ENH) se observa que para un valor de sobrepotencial dado, los materiales B2R y B1R en ausencia y presencia de metanol presentan una mayor densidad de corriente total, de hecho, su valor es superior a cualquier valor obtenido con los demás materiales.

En la Fig. 23 se muestran las ramas catódicas calculadas para cada material a pequeños sobrepotenciales (valores cercanos a 0). En esta figura es posible observar que todos los materiales se acomodan en 2 regiones principales, en la primera región (1) solo se observa la

presencia de los materiales B2R, B2 y C2 en ausencia y presencia de metanol, mientras que en la segunda región se observan todos los demás materiales. Este comportamiento indica de manera general que el óxido de hierro mejora los parámetros cinéticos obtenidos, ya que son los materiales ricos en hierro los que obtienen mayores densidades de corriente de intercambio. Es importante remarcar que cuando el sobrepotencial es igual a cero ($\eta = 0$) el valor de la densidad de corriente total (j) es igual al valor de la densidad de corriente de intercambio (j_o), por lo que en el eje “y” a $\eta = 0$ es posible determinar el valor de j_o de cada material.

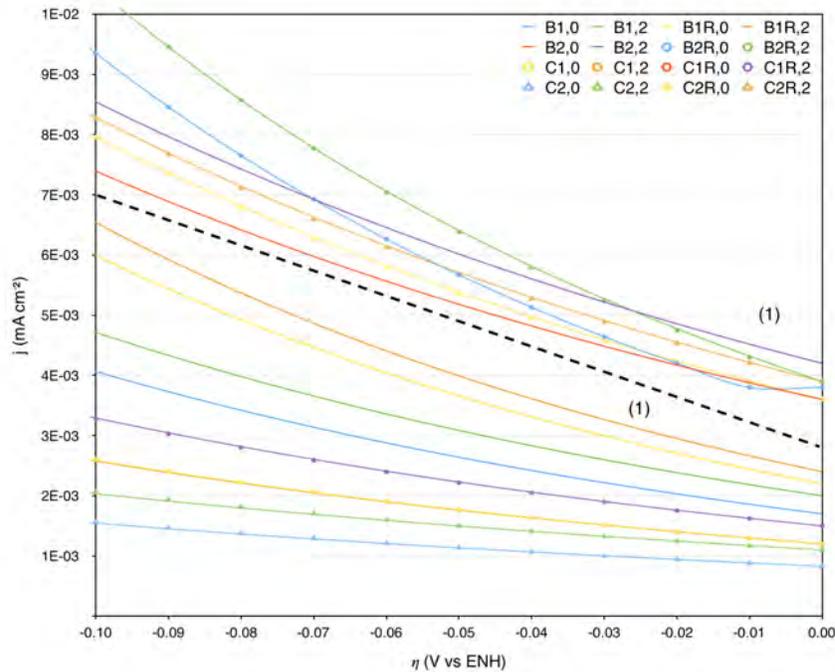


Figura 23. Ramas catódicas calculadas con la Ec. de Butler-Volmer y con los valores de coeficiente de transferencia y densidad de corriente de intercambio de la Tabla 14 a bajos sobrepotenciales, se muestran los casos en ausencia de metanol y presencia de metanol 2 mol L^{-1} , con 0 y 2 respectivamente después de la etiqueta del material.

Como se observa en la Tabla 15, los valores del coeficiente de transferencia rondaron entre 0.16 y 0.25, estos valores fueron cercanos a los reportados para materiales de rutenio sintetizados por microondas (0.3), sin embargo, como se mencionó en la sección 5.2.2 hay poco que se pueda hacer para alterar este valor. [23][24][25][26]

En la Tabla 15 se muestran los valores de algunos parámetros cinéticos reportados de materiales de rutenio.

Tabla 15. Densidades de corriente de intercambio y pendientes de Tafel reportados en la literatura.

Material	Parámetros		Referencia
	-b (mV dec ⁻¹)	j _o (mA cm ²)	
Ru 180-1*	185.65 y 183.16	1.24 - 1.36 E-03	[23]
Ru 180-2*	154.56 y 159.93	2.69 - 2.99 E-04	[23]
Ru 180-3*	163.62 y 172.25	4.14 - 4.42 E-04	[23]
Ru N-140	131.00	1.16 E-05	[24]
Ru N/H-140	122.00	5.37 E-06	[24]
Ru A-140	135.00	7.66 E-06	[24]

*En ausencia y presencia de metanol 2 mol L⁻¹.

Como se observa en la Tabla 15, los materiales de rutenio sintetizados por microondas (180-1, 180-2, 180-3) presentan densidades de corriente de intercambio del orden de 10⁻³ y 10⁻⁴, y los materiales de rutenio obtenidos por pirólisis (N-140, N/H140 y A-140) presentan valores del orden de 10⁻⁵ y 10⁻⁶, de entre todos los casos, los materiales obtenidos por microondas a base de rutenio presentan los valores más altos de densidad de corriente de intercambio.

Por otra parte, en casi todos los materiales sintetizados en este trabajo, se obtuvieron densidades de corriente de intercambio del orden de 10⁻³ y en comparación con los materiales de la Tabla 16, los valores obtenidos son mayores que los valores reportados. Lo anterior es de suma importancia, ya que como se mencionó en la sección 5.2.2, este parámetro está relacionado con la velocidad de la reacción, por lo que los materiales reportados en este trabajo presentan una mayor velocidad de reacción que los reportados en las referencias, además. Por ejemplo, en el caso del platino se reporta un valor de 2.8 E-04 mA cm⁻² el cual es un orden de magnitud más pequeño.

En general se obtuvieron buenas densidades de corriente de intercambio a pesar de que los valores de los coeficientes de transferencia de carga no alcanzaran el valor esperado de 0.5, se puede decir, que la reacción de reducción de oxígeno procede con una velocidad mayor en estos materiales, en comparación con los reportados, sin embargo, la reducción presenta un mayor sobrepotencial para una densidad de corriente dada en comparación con la oxidación.

7.3.6 Voltamperometría de barrido lineal (Reacción de oxidación de hidrógeno, ROH)

Mediante la voltamperometría de barrido lineal para la reacción de oxidación de hidrógeno, se observó que solo los materiales B1 y B2 fueron activos, por lo que en esta sección solo se discutirán los resultados obtenidos con estos materiales. La actividad de estos puede estar

relacionada con la preparación de la tinta, ya que las fases presentes en ambos materiales no son las mismas.

En la Fig. 24 se muestran los voltamperogramas de barrido lineal de ambos materiales a 100, 200, 400, 600 y 900 rpm para la ROH, ambos materiales obtuvieron potenciales a circuito abierto de 0 V vs ENH.

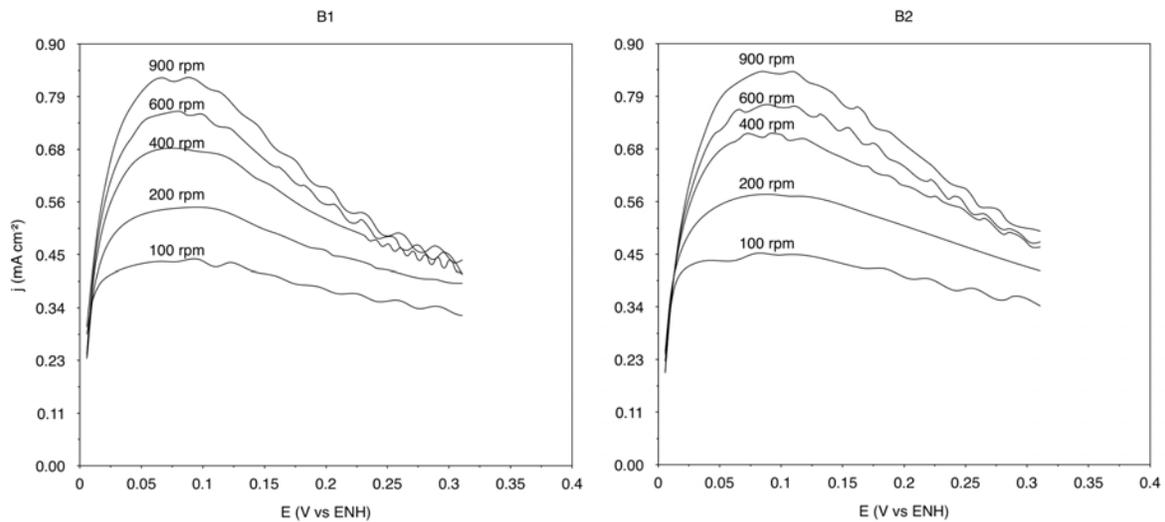


Figura 24. Voltamperograma lineal del material B1 y B2.

En ambos casos los voltamperogramas lineales mostrados en la Fig. 24 no tienen una buena definición en las curvas, esto puede deberse al tipo de preparación de la tinta electrocatalítica o a la naturaleza del material. Con los datos obtenidos se llevó a cabo el análisis de Koutecky-Levich y Tafel utilizando las ecuaciones mostradas en la sección 7.3.3 y 7.3.4.

7.3.7 Gráficos de Koutecky-Levich

Para el análisis con los gráficos de Koutecky-Levich, se utilizó el procedimiento explicado en la sección 7.3.3.

A partir de la Ec. 18 y sustituyendo los siguientes valores: $C_{H_2}^* = 7.14 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$, $D_H = 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para hidrógeno en H_2SO_4 y con las respectivas conversiones de velocidad angular a rpm y ampere a miliampere, es posible estimar el número de electrones involucrados en la reacción a partir de la siguiente expresión:

$$n = \frac{30.30 (mA^{-1}rpm^{1/2}cm^2)}{A(cm^2) m_{KL}} \quad (26)$$

En donde n es el número de electrones transferidos, A , es el área en cm^2 y m_{KL} , es la pendiente de Koutecky-Levich.

En la Fig. 25 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich de los materiales B1 y B2 tomados a $E \cong 0.14$ V vs ENH y el teórico para un proceso de 2 electrones.

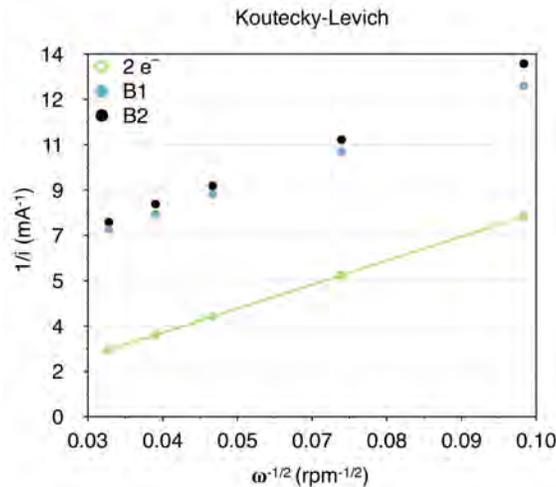


Figura 25. Gráficos de Koutecky-Levich: teórico de 2 electrones (línea verde) y experimentales de los materiales B1 y B2 (puntos azules y negros respectivamente, tomados a $E \cong 0.14$ V vs ENH).

Como se observa en la Fig. 25, ambos materiales presentaron pendientes semejantes a las calculadas para el proceso de 2 electrones, en esta misma Fig. se puede apreciar que los gráficos experimentales también muestran diferencias en comparación con el teórico, la naturaleza de estas diferencias fue discutida en la sección 7.3.3.

7.3.8 Corrección por transporte de masa: Gráficos de Tafel para la ROH

Como se mencionó en la sección 7.3.4, para evaluar la actividad de los materiales, se determinaron los parámetros cinéticos a partir de los gráficos de Tafel, debido a que en la sección 7.3.4 se explicó el procedimiento para el análisis, en esta sección solo se discutirán los resultados obtenidos para los materiales B1 y B2.

En la Fig. 26 se muestran los gráficos de Tafel de los materiales B1 y B2 obtenidos de las curvas de polarización para la oxidación de hidrógeno.

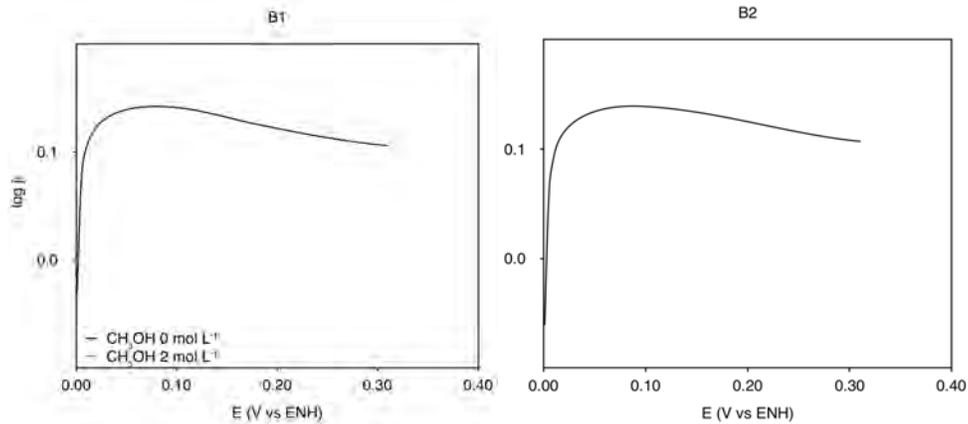


Figura 26. Gráficos de Tafel de los materiales B1 y B2.

Al igual que en la sección 5, se observaron las 3 zonas características, en estos casos no es posible observar claramente la zona de bajos sobrepotenciales en la Fig. 26 debido al brusco cambio de pendiente en potenciales cercanos a cero.

Los parámetros calculados fueron obtenidos de la zona de altos sobrepotenciales y en este caso no se observaron cambios de pendiente.

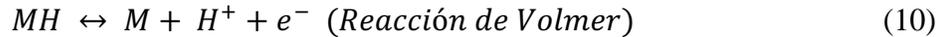
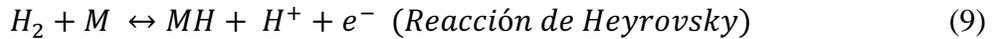
7.3.9 Parámetros obtenidos para la ROH

En la Tabla 16 se muestran los parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la ROH de los materiales B1 y B2, así mismo, se presentan los valores obtenidos con platino.

Tabla 16. Parámetros cinéticos y potenciales a circuito abierto asociados a la ROH.				
Material	b (mV dec ⁻¹)	α	j_0 (mA cm ²)	Potencial a circuito abierto (V vs ENH)
B1	123.42	0.48	0.57	0
B2	118.395	0.50	0.55	0
Pt*	25	0.50	2.57	0
Ru**	117	0.50	4.47	0

*Referencia [8] valor tomado en 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄.
** Referencia [8] valor tomado en 1 mol L⁻¹ H₂SO₄.

Como se observa en la Tabla 16 los materiales B1 y B2 obtuvieron valores de coeficiente de transferencia cercanos a 0.5, el cual es el valor teórico esperado, sin embargo, sus pendientes de Tafel presentaron valores superiores al reportado para platino y muy semejantes al reportado para rutenio. R. M. Q. Mello et al. reportan que un valor cercano a 120 mV dec⁻¹ está asociado a un mecanismo del tipo Tafel/Volmer. Este mecanismo involucra las siguientes reacciones:



Cuando se dice que la oxidación de hidrógeno procede por un mecanismo Tafel/Volmer, esto indica que el mecanismo depende fuertemente de las reacciones 8 y 9. La reacción de Tafel se considera como una reacción química primaria, mientras que la reacción de Volmer se considera una reacción electroquímica. Por otra parte, los materiales B1 y B2 presentaron densidades de corriente de intercambio muy inferiores a las reportadas para platino y rutenio, esto implica que los materiales sintetizados en este trabajo presentan velocidades de reacción menores a las obtenidas con platino y rutenio.

7.4 Evaluación en celda

7.4.1 Limpieza y activación de membranas intercambiadoras de protones

Previo a la activación se observó que las membranas presentaban una coloración café, la cual perdían después del proceso de limpieza con peróxido de hidrógeno. En la Fig. 27 se muestran dos fotografías de membranas no activadas y activadas.



Figura 27. Del lado izquierdo fotografía de membranas sin activar y del lado derecho fotografía de membranas activadas.

7.4.2 Preparación de los ensambles membrana electrodo

Para depositar correctamente las tintas electrocatalíticas en las membranas, se diseñaron e imprimieron dos placas para poder fijar y trabajar con las membranas. En la Fig. 28 se muestra una fotografía de las placas obtenidas, la ventana al centro de las placas se utilizó para delimitar el área en donde la tinta electrocatalítica fue depositada.

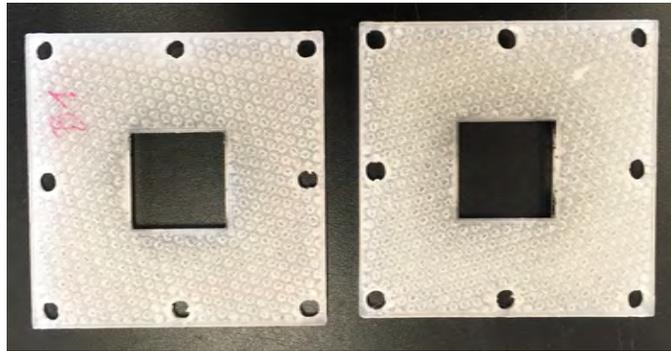


Figura 28. Fotografía de las placas diseñadas e impresas con PLA para el depósito de las tintas.

Antes de iniciar el depósito de la tinta, se colocó la membrana con la que se iba a trabajar entre ambas placas, las cuales se atornillaron para dejar fija la membrana (Fig. 29). Una vez inmóvil la membrana, se dejó secar a temperatura ambiente durante 15 min.

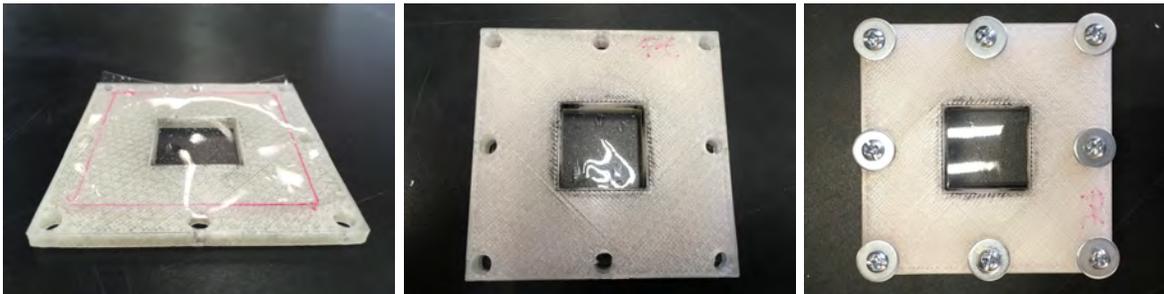


Figura 29. Fotografías del proceso de montaje de la membrana.

Con la tinta preparada, se procedió a hacer el depósito sobre una de las caras de la membrana, este se dio por terminado cuando toda la tinta en el aerógrafo se vació en la membrana (Fig. 30), una vez que se depositaron las tintas en ambas caras, se retiró la membrana y se almacenó adecuadamente. Durante este paso, fue muy importante cuidar la distancia y la presión con la cual se depositaba la tinta, ya que estos dos factores afectaban directamente en la uniformidad de la capa catalítica.

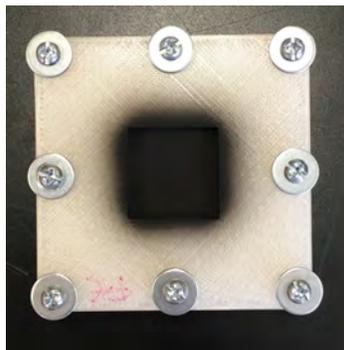


Figura 30. Fotografía de una membrana con el depósito de la tinta electrocatalítica.

Por último, los ensambles se llevaron al proceso de prensado, a cada membrana se le colocó un difusor de papel carbón sobre cada capa catalítica y se prensó a las condiciones indicadas en la metodología experimental. En la Fig. 31 se muestra un ensamble antes y después del prensado, así mismo, se muestra una fotografía tomada durante el proceso de prensado.

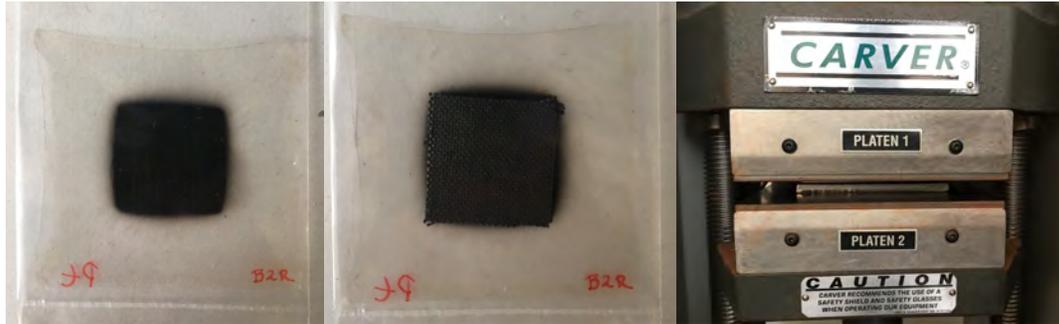


Figura 31. Fotografías de izquierda a derecha: membrana antes del prensado, membrana después del prensado y platos de acero que contenían el ensamble durante el proceso de prensado.

En general, todos los materiales se depositaron correctamente en las membranas activadas, se observó que, al finalizar el proceso, algunas membranas cambiaban ligeramente sus dimensiones o forma, esto no afectó en experimentos posteriores, todas las capas catalíticas fueron uniformes.

7.4.3 Evaluación de ensambles membrana electrodo

Previo a la evaluación de los ensambles membrana electrodo, se llevó a cabo una optimización de los parámetros de evaluación (flujos y temperaturas principalmente), durante esta optimización se utilizó el ensamble membrana electrodo Pt/Pt.

Se inició determinando los flujos de oxígeno e hidrógeno a los cuales la celda obtenía el mayor potencial, para ello se midió el potencial a circuito abierto de la celda durante 5 min a diferentes flujos de O₂/H₂.

En la Fig. 32 se muestran las distintas curvas de carga y descarga obtenidas durante esta etapa, se observó que con flujos de 35/70 mL min⁻¹ la celda presentó un potencial a circuito abierto cercano a 0.8 V, el cual fue el máximo valor alcanzado durante los experimentos, este valor de potencial se mantuvo en flujos mayores, por lo que, para asegurar el buen desempeño durante las evaluaciones, se decidió trabajar con flujos de 40/80 mL min⁻¹.

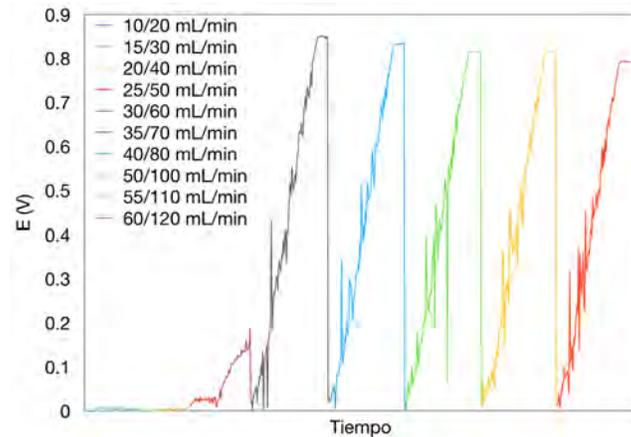


Figura 32. Gráfico de $E(V)$ vs tiempo con distintos flujos de O_2/H_2 en $mL\ min^{-1}$ para el ensamble membrana electrodo Pt.

Una vez determinado el flujo optimo, se procedió a determinar la temperatura de trabajo en el plato colector, para ello se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto a diferentes temperaturas y con los flujos determinados en la primera parte. En la Fig. 33 se muestran las curvas de carga y descarga obtenidas a diferentes temperaturas.

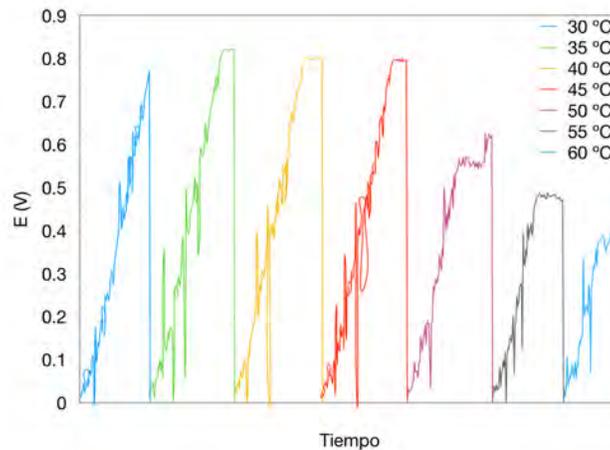


Figura 33. Gráfico de $E(V)$ vs tiempo a diferentes temperaturas y con flujos de $40/80\ mL\ min^{-1}$.

Se observa que a partir de $55\ ^\circ C$ hay una caída del potencial a circuito abierto, mientras que entre 30 y $45\ ^\circ C$ no se observan cambios apreciables, con base en lo anterior, se decidió trabajar con temperaturas entre 25 y $35\ ^\circ C$ en los platos colectores y 30 y $40\ ^\circ C$ en los gases inyectados.

Por lo tanto, las condiciones utilizadas para la evaluación de los ensambles membrana electrodo fueron: Temperatura de los gases: $30-40\ ^\circ C$, Temperatura de los platos colectores: $25-35\ ^\circ C$, Flujo de oxígeno: $40\ mL\ min^{-1}$ y Flujo de hidrógeno: $80\ mL\ min^{-1}$.

En la Fig. 34 se presentan las curvas de polarización obtenidas para todos los ensambles membrana electrodo presentados en la Tabla 5. Se observa que los ensambles Pt/Pt y C1R/Pt (Ánodo/Cátodo) presentaron un mejor desempeño comparado con los demás materiales, es importante resaltar que en los experimentos de difracción de rayos x, se observó que el material C1R era rico en rutenio, lo cual es congruente con su desempeño, ya que los electrocatalizadores de rutenio tienen actividades semejantes a las observadas en los electrocatalizadores de platino, en estos dos casos no se definen bien las áreas asociadas a pérdidas irreversibles (sección 2.1.8). En cuanto a los demás materiales se observa una caída drástica del potencial a pequeñas densidades de corriente ($< 6 \text{ mA cm}^{-2}$), además, en estas curvas sí es posible identificar las áreas mencionadas anteriormente.

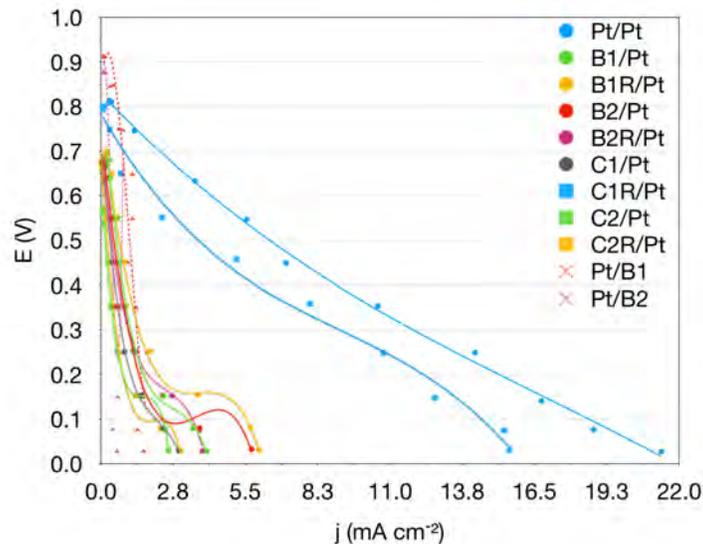


Figura 34. Curvas de polarización de los ensambles membrana electrodo de la Tabla 5. Las etiquetas indican: cátodo/ánodo.

Los potenciales a circuito abierto obtenidos en el caso de los ensambles Pt/Pt y C1R/Pt fueron cercanos a 0.8 V, sin embargo, no fueron los valores más altos, ya que los materiales Pt/B1 y Pt/B2 presentaron potenciales a circuito abierto cercanos a 0.9 V, mientras que todos los demás solo llegaron a valores cercanos a 0.7 V.

A partir de los datos obtenidos en la evaluación de los ensambles membrana electrodo, se obtuvieron los gráficos de densidad de potencia para cada ensamble membrana electrodo, en la Fig. 35 se muestran estos gráficos.

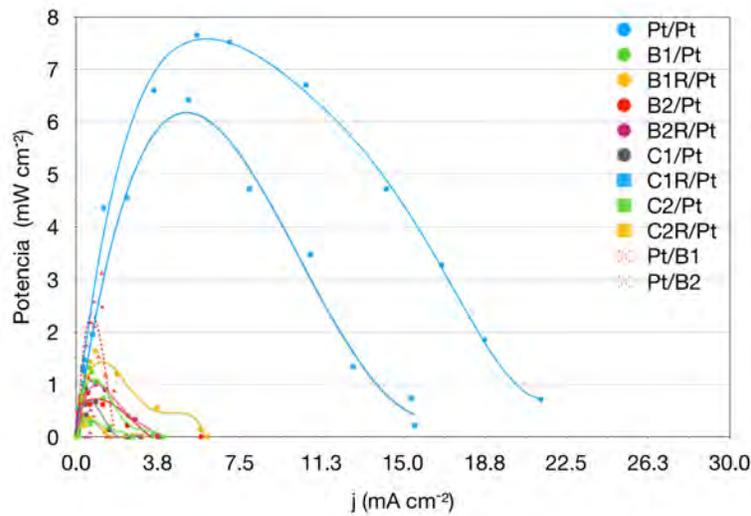


Figura 35. Curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente de los ensamblajes membrana electrodo de la Tabla 5, cátodo/ánodo.

Como se puede observar en la Fig. 35, los ensamblajes Pt/Pt y C1R/Pt, presentaron los mayores máximos de densidad de potencia, llegando a obtener hasta casi 7.5 mW cm^{-2} , en el caso de los demás materiales se observan densidades de potencia menores a 2.5 mW cm^{-2} , además en el caso de los ensamblajes de Pt/Pt y C1R/Pt se observa que el máximo llega a densidades de corriente cercanas a 7.5 mA cm^{-2} , mientras que los demás ensamblajes presentan sus máximos en densidades de corriente cercanas a 1 mA cm^{-2} .

Con base en lo anterior, se esperaría que al optimizar los parámetros de evaluación para cada ensamble membrana electrodo, el comportamiento observado fuera mejor, ya que las condiciones en las que se trabajó favorecerían el desempeño del ensamble de platino. Por otra parte, es necesario mejorar el prensado y el depósito de las tintas para obtener mayores densidades de potencia.

8. Conclusiones

- El objetivo general se cumplió ya que fue posible sintetizar 8 materiales electrocatalíticos con radiación de microondas. La información obtenida indica que mediante esta metodología de síntesis es posible abaratar los costos de producción entre el 10 y 30 %.
- La hipótesis planteada fue parcialmente verdadera ya que los materiales obtenidos no presentaron actividades importantes frente a la oxidación de hidrógeno. Sin embargo, sí presentaron fases del tipo óxido y actividad frente a la reducción de oxígeno en ausencia y presencia de metanol.
- Solo dos condiciones de reacción mostraron reproducibilidad. Se observó que para relaciones equimolares es mejor un tiempo de síntesis de 30 min, mientras que para relaciones 1:2 (ricas en hierro) es mejor un tiempo de síntesis de 15 min. En ambos casos se obtuvieron materiales nanométricos.
- En cuanto a la actividad frente a la reducción de oxígeno los materiales con los mejores desempeños fueron B1, B1R, C2 y C2R, porque además de tener condiciones de reproducibilidad, presentaron una buena tolerancia a la presencia de metanol y mayores valores en la densidad de corriente y en la pendiente de Tafel. Así mismo, todos ellos promueven una reducción por una vía directa mayoritariamente.
- En cuanto a la oxidación de hidrógeno se puede decir lo siguiente: 1) no se encontró una relación entre las fases presentes y la actividad de un material frente a la oxidación, 2) la preparación de la tinta puede estar afectando la actividad observada y 3) aun cuando algunos materiales presentaron actividad, sus parámetros quedaron por debajo de los reportados en la literatura.
- La evaluación de los ensambles membrana electrodo mostró que la preparación de estos es crucial en la actividad de la celda, por lo que es necesario mejorar el procedimiento para poder obtener ensambles con las características necesarias para su comercialización.

9. Perspectivas a futuro

- Optimizar la metodología de síntesis mediante la modificación de los tiempos de reacción, tipos de precursores de hierro y rutenio y relaciones molares.
- Continuar con el desarrollo de diseños para la impresión 3D de platos bipolares de PLA. En la figura 38 se muestran algunos diseños realizados durante la investigación.

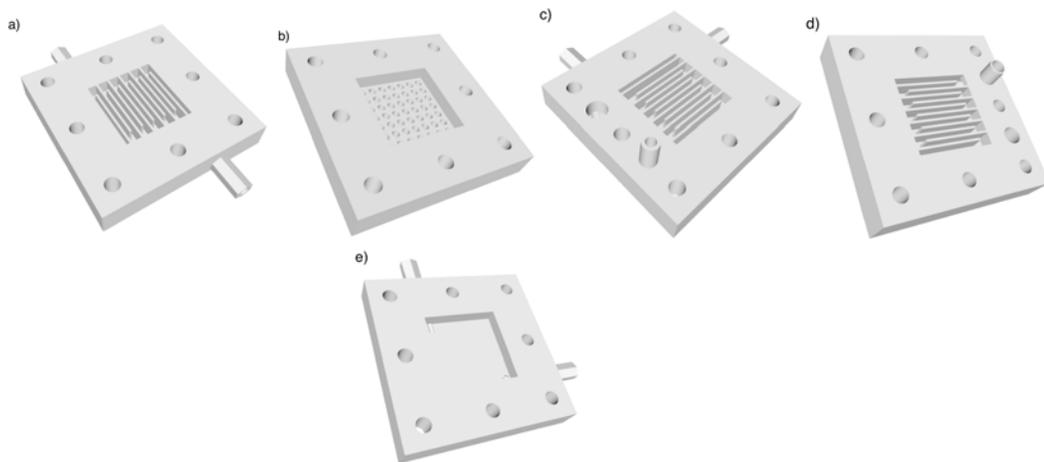


Figura 36. Diseños de platos polares y bipolares: a) plato polar para celda de hidrógeno (ánodo o cátodo), b) plato polar con perforaciones para el cátodo de una celda de hidrógeno, c) plato polar terminal de un stack, d) plato bipolar con canales de flujo en ambas caras para un stack y e) plato polar para una celda de metanol (ánodo).

- Continuar con las pruebas en celdas construidas con PLA. En la figura 39 se muestra una fotografía con algunos platos impresos y algunas celdas construidas.

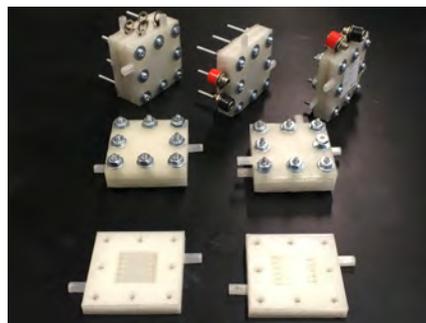


Figura 37. Parte inferior: platos impresos con PLA, parte media: celdas armadas sin ensamble, parte superior: celdas armadas con electrocatalizadores comerciales y Nafion, del lado izquierdo stack, centro celda de metanol, lado derecho celda de hidrógeno.

- Mejorar la metodología de fabricación de ensambles membrana electrodo.
- Optimizar los parámetros de evaluación en celda para cada material.
- Establecer un procedimiento para hacer recubrimientos en los platos polares y bipolares de PLA, con el fin de tener una mejor conductividad.
- Comprobar o refutar las reacciones generadas durante la reacción, mediante el análisis del agua antes y después de la reacción.

10. Referencias

- [1] Contreras López A., Molero Meneses M., Ciencia y Tecnología del Medioambiente, UNED Unidad Didáctica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, 2011, págs. 42-45.
- [2] Barbir F., PEM Fuel Cells. Fuel Cell Technology, Elsevier Academic Press, San Diego California, 2005, Cap. 1-4.
- [3] Bar-On, I., Kirchain, R., & Roth, R. Technical cost analysis for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* 2002, 109(1): 71–75.
- [4] J. Sinha, J. Marcinkoski, D.O.E. Project, O. Katie, V. A. 3 Cost Analyses of Fuel Cell Stacks / Systems, *DOE Hydrog. Progr. 2010 Annu. Rep.*, 2010, 672–79.
- [5] Fuelcellstore. Precios de materiales catalíticos E.U.A., <http://www.fuelcellstore.com/fuel-cell-components/catalyst/30-platinum-carbon>; 2017 (revisado el 02-03-17).
- [6] Fuelcellearth. Precios de materiales catalíticos E.U.A., <https://www.fuelcellearth.com/fuel-cell-products/30-platinum-on-vulcan-xc-72/>; 2017 (revisado el 02-03-17).
- [7] T. Ralph, M. Hogarth, Catalysis for low temperature fuel cells, *Platin. Met. Rev.* 2002, 46: 146–64.
- [8] J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications, Spinger, Canada, 2008, Cap. 1, 2, 3, 4 y 9.
- [9] Xianguo L., Principles of Fuel Cells, Taylor and Francis Group, New York, 2006, Cap. 1-4, 7, 10.
- [10] S.K. Kamarudin, F. Achmad, W.R.W. Daud, Overview on the application of direct methanol fuel cell (DMFC) for portable electronic devices, *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34: 6902–916.
- [11] Srinivasan S., Fuel cells. From Fundamentals to Applications, New York, 2006, Cap. 4.
- [12] O. Burheim, P.J.S. Vie, S. Møller-Holst, J. Pharoah, S. Kjelstrup, A calorimetric analysis of a polymer electrolyte fuel cell and the production of H₂O₂ at the cathode, *Electrochim. Acta.* 2010, 55: 935–42.
- [13] Serguei N. Lvov. Journal, Electrochemical Science and Engineering, CRC Press, Florida, 2014, Cap. 6-8.

- [14] Allen J. Bard. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. John Wiley and Sons, New York, 2001, Cap. 1-3.
- [15] R. Guidelli, R.G. Compton, J.M. Feliu, E. Gileadi, J. Lipkowski, W. Schmickler, S. Trasatti, Defining the transfer coefficient in electrochemistry: An assessment (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 2014, 86: 245–58.
- [16] M.M. Mench, *Fuel Cell Engines*, John Wiley and Sons, New Jersey, 2008, Cap. 3 -4.
- [17] Y.-J. Zhu, F. Chen, Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase, *American Chemical Society* 2013, 114: 6462-555.
- [18] G. Lovestam, H. Rauscher, G. Roebben, B.S. Kluttgen, N. Gibson, J.-P. Putaud, H. Stamm, Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes, JRC Reference Reports 2010.
- [19] G. Cepriá, A. Usón, J.R. Castillo, Identification of iron (III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles. *Analytica Chimica Acta* 2003, 477: 157–68.
- [20] A.B. Ilicic, D.P. Wilkinson, K. Fatih, High Fuel Concentration Direct-Liquid Fuel Cell with a Redox. *J. Electrochem. Soc.* 2008, 1322–27.
- [21] Gary A. Mabbott. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* 1983, 60: 697-702.
- [22] L.N. Velikodnyi, V.A. Sheplin, E.V. Kasatkin, Ellipsometry of the ruthenium electrode. *Sov. Electrochem.* 1982, 18: 1134-38.
- [23] E. Borja-Arco, O. Jiménez-Sandoval, J. Escalante-García, A. Sandoval-González, P. J. Sebastian. Microvawe assited synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous methanol. *Int. J. of Hydrogen Energy* 2011, 36: 103-110.
- [24] A. Altamirano-Gutierrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Uribe-Godínez, R. H. Castellanos, E. Borja-Arco, J.M. Olivares-Ramírez. Methanol resistant ruthenium electrocatalyst for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of Ru₃(CO)₁₂ in different atmospheres. *Int. J. of Hydrogen Energy* 2009, 34: 7983-7994.
- [25] R. Rivera-Noriega, N. Castillo-Hernandez, A.B. Soto-Guzman, O. Solorza-Feria, Oxygen reduction on Ru x Fe y cluster electrocatalyst in acid electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy* 2002, 27: 457–60.
- [26] P. Sotelo-Mazón, R.G. González-Huerta, J.G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria, Mechanically milled ruxfey electrocatalyst for oxygen reduction in acid media, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007, 2: 523–33.

-
- [27] G. Kear, F.C. Walsh, The characteristics of a true Tafel slope, *Corros. Mater.* 2005, 30: S1–4.
- [28] R.M.Q. Mello, E.A. Ticianelli, Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion® covered platinum electrodes, *Electrochim. Acta* 1997, 42: 1031–39.

11. Anexo

11.1 Micrografías

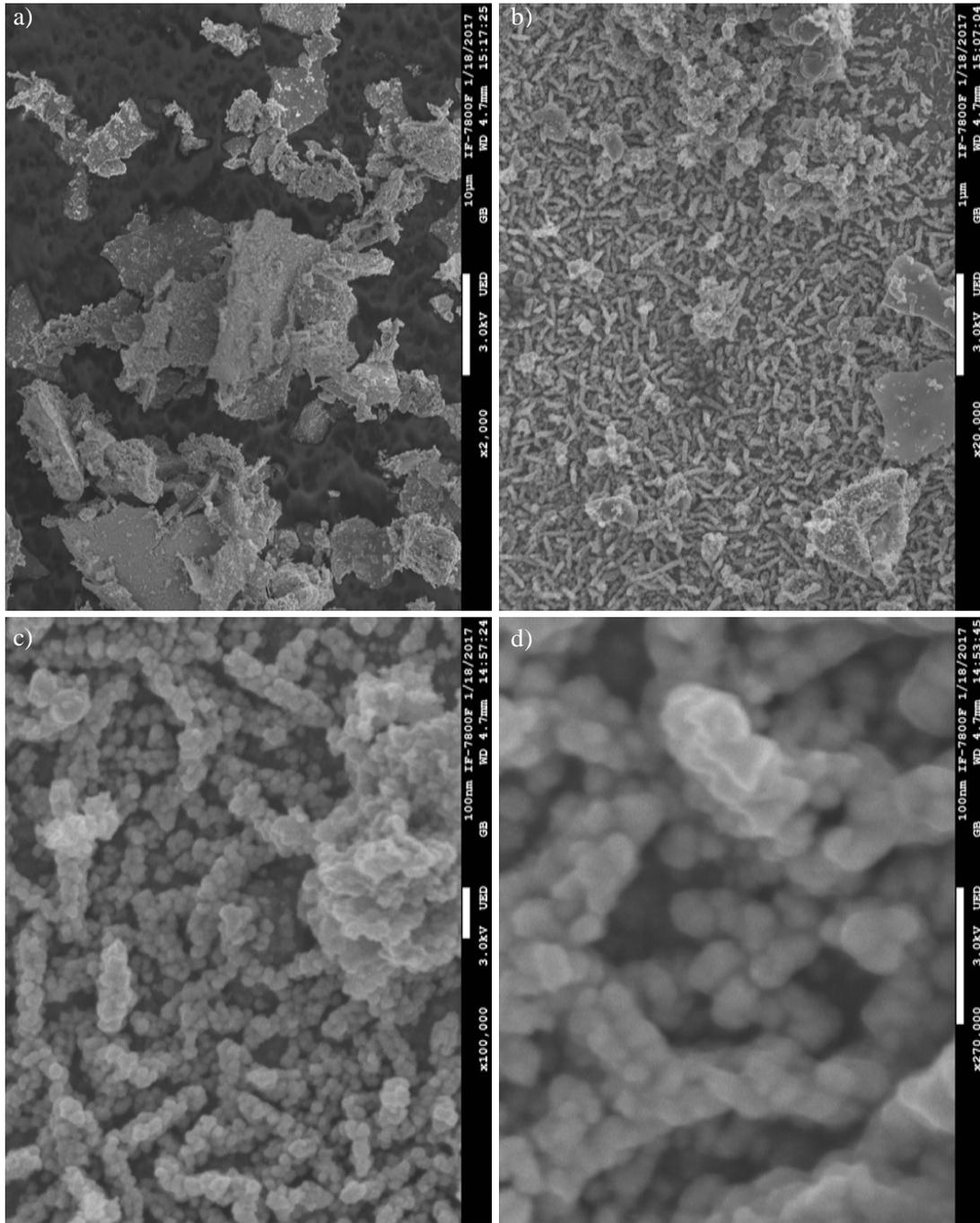


Figura 38. Micrografías SEM del material B1 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

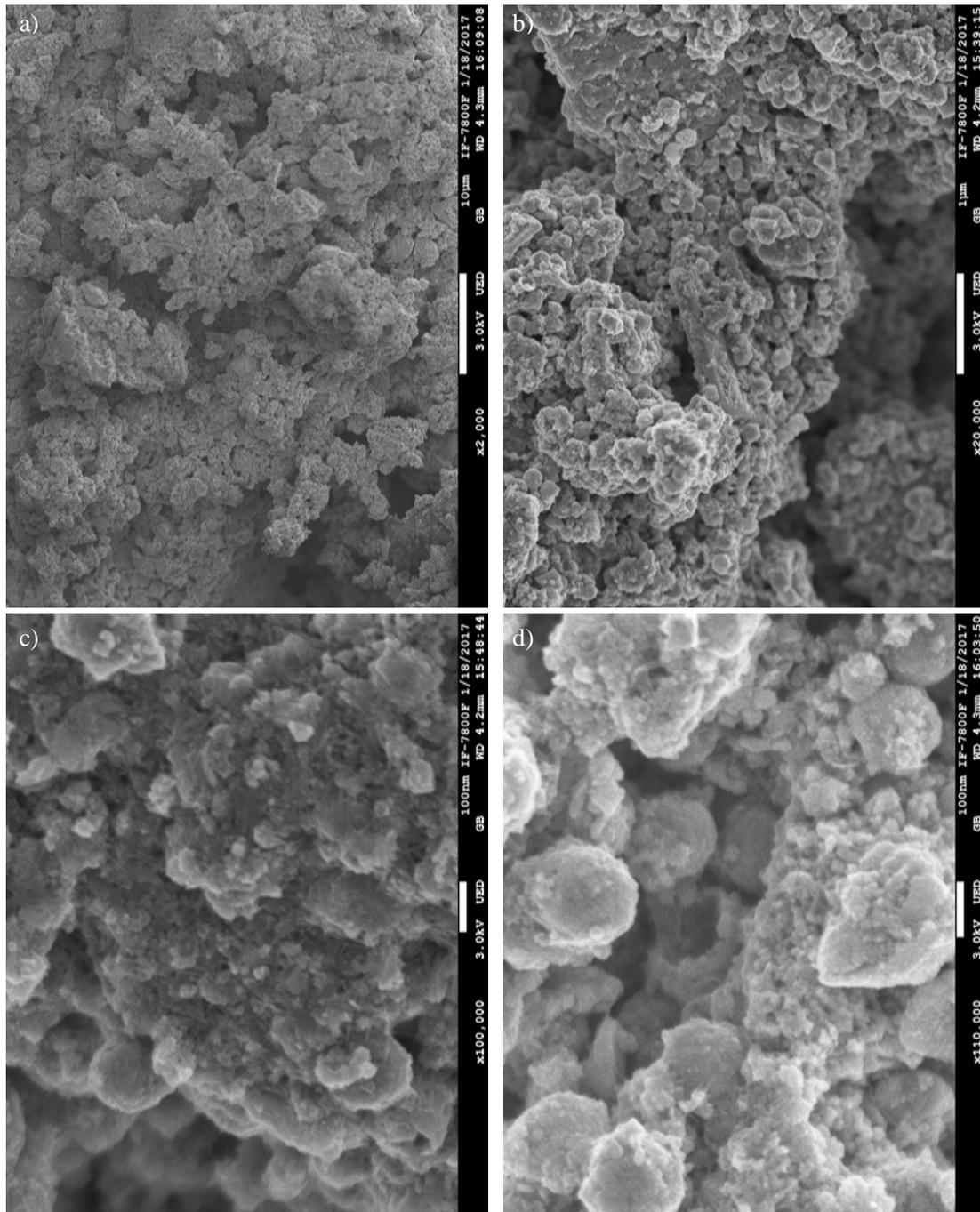


Figura 39. Micrografías SEM del material B2 con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

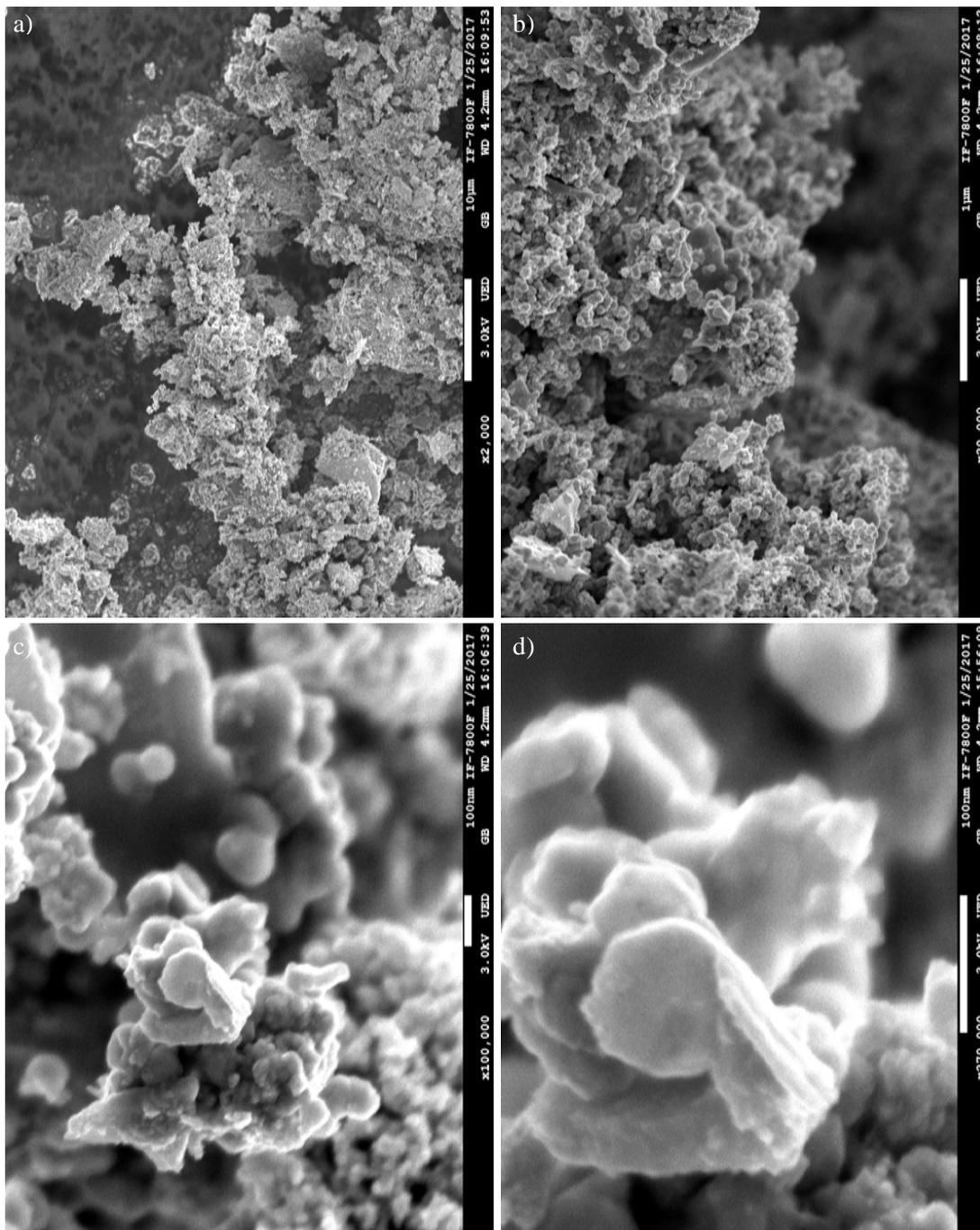


Figura 40. Micrografías SEM del material C1 con ampliificaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

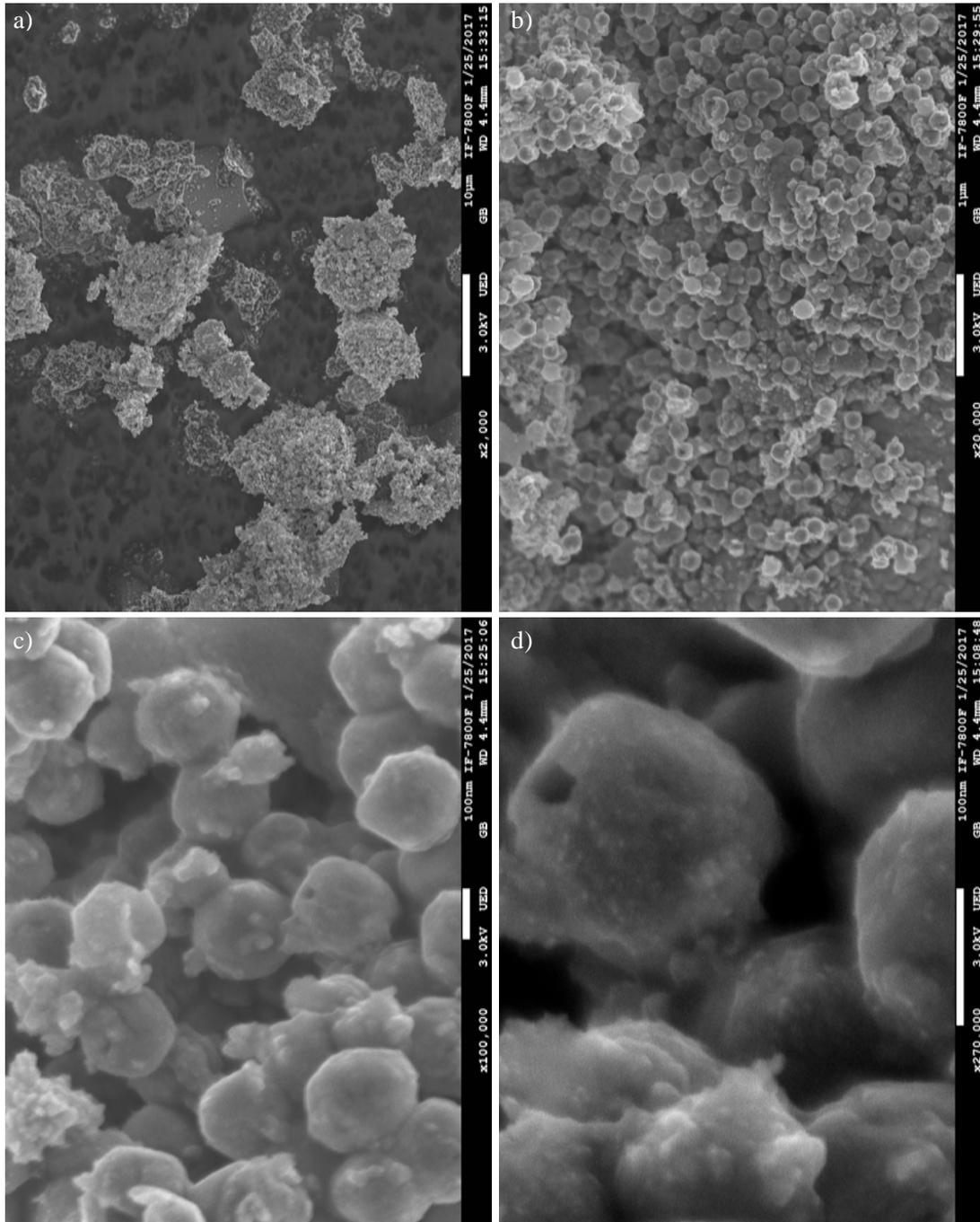


Figura 41. Micrografías SEM del material C2 con ampliificaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

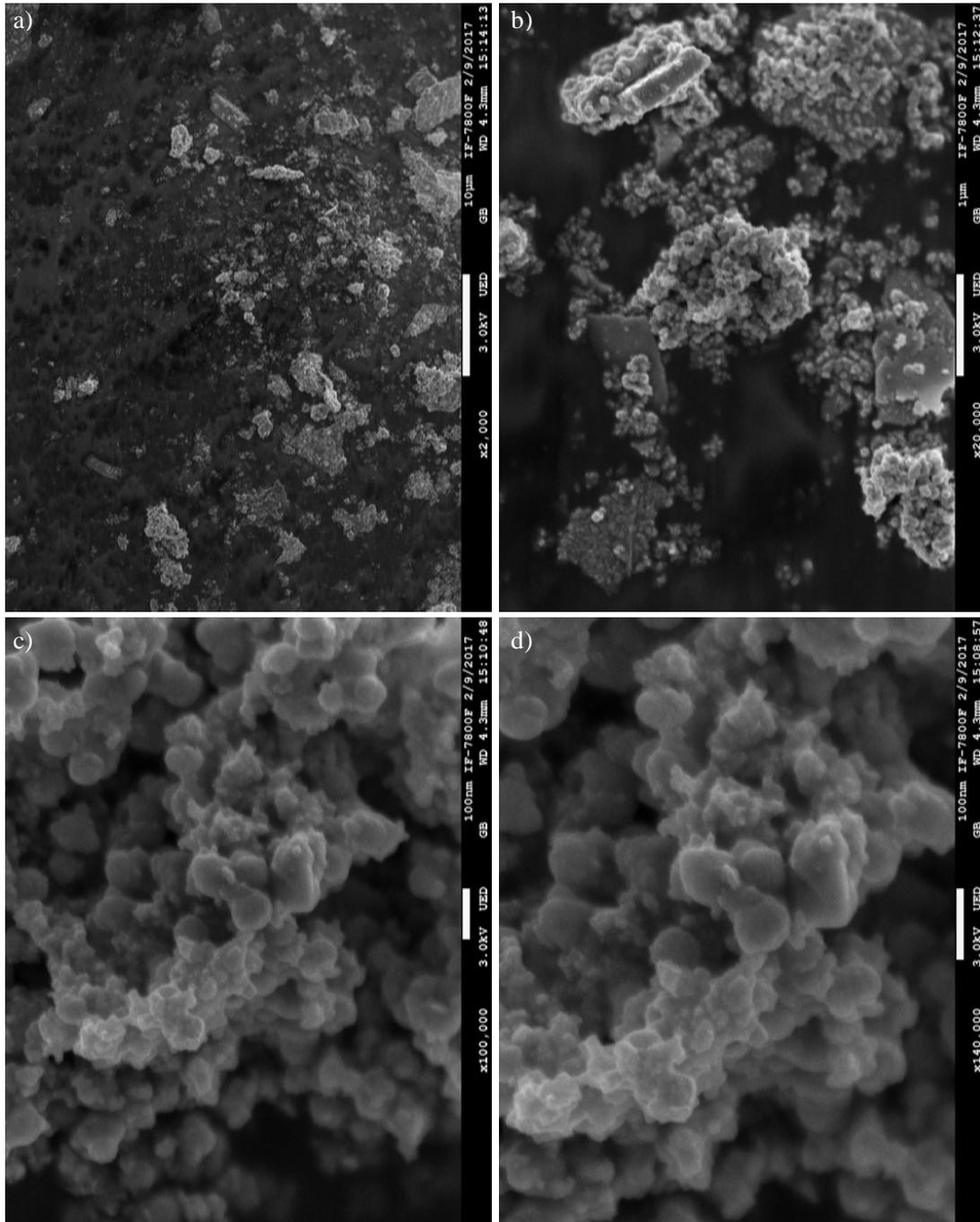


Figura 42. Micrografías SEM del material BIR con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

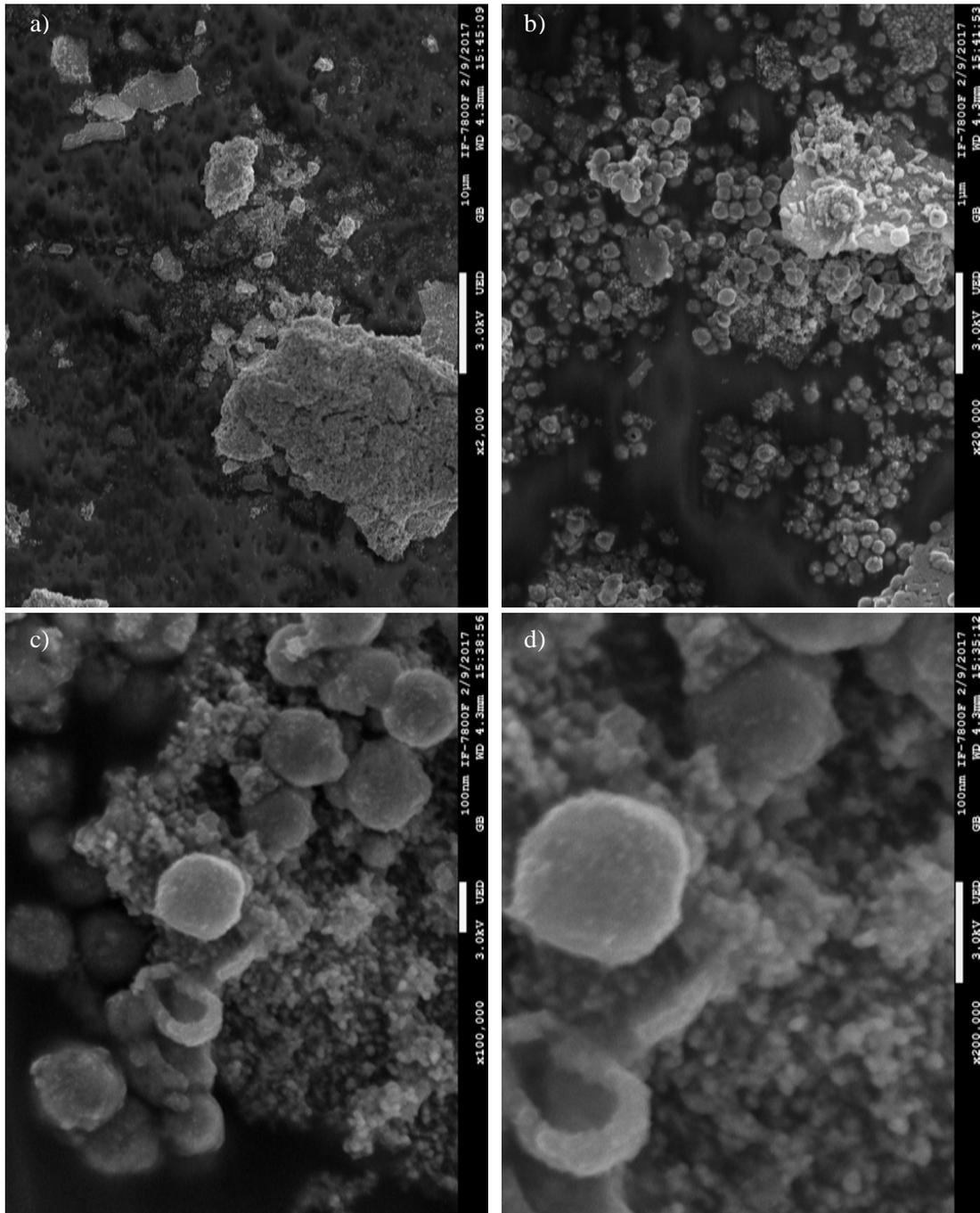


Figura 43. Micrografías SEM del material B2R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

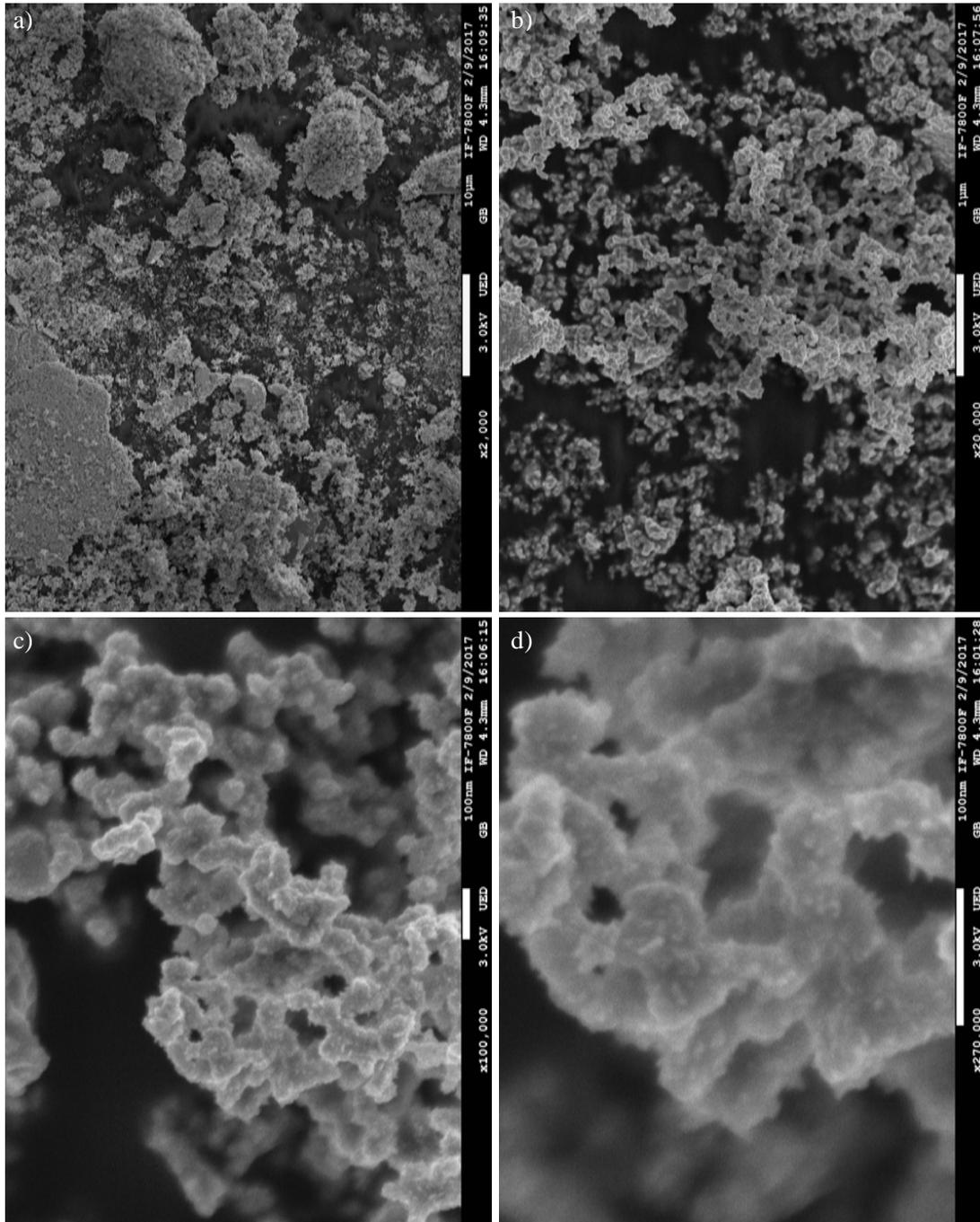


Figura 44. Micrografías SEM del material C1R con ampliaciones de a) X 2000, b) X 20000, c) X 100000 y d) X 270000.

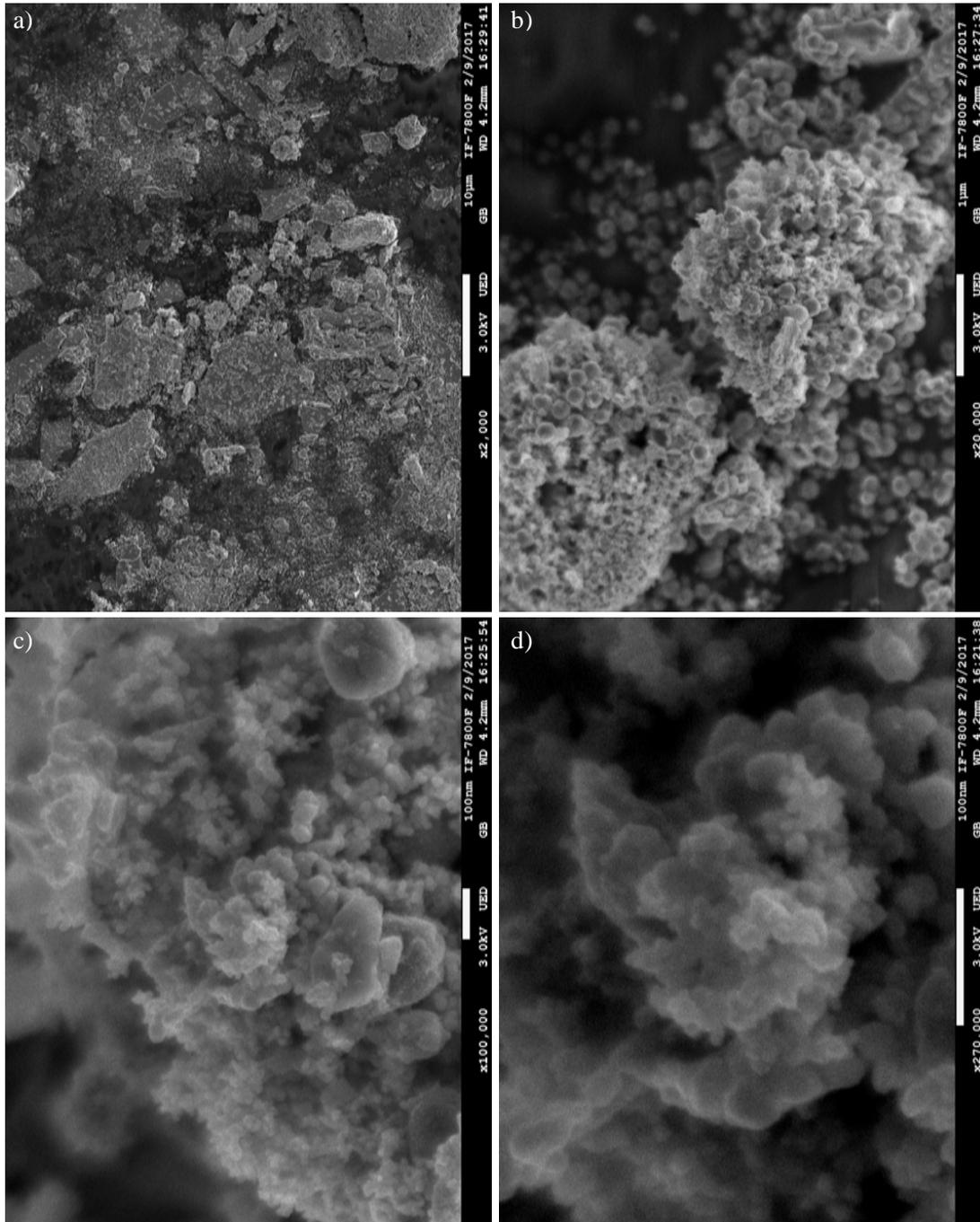


Figura 45. Micrografías SEM del material C2R con ampliaciones de a) X 2000, b) X20000, c) X 100000 y d) X 270000.

11.2 Difractogramas de Rayos X.

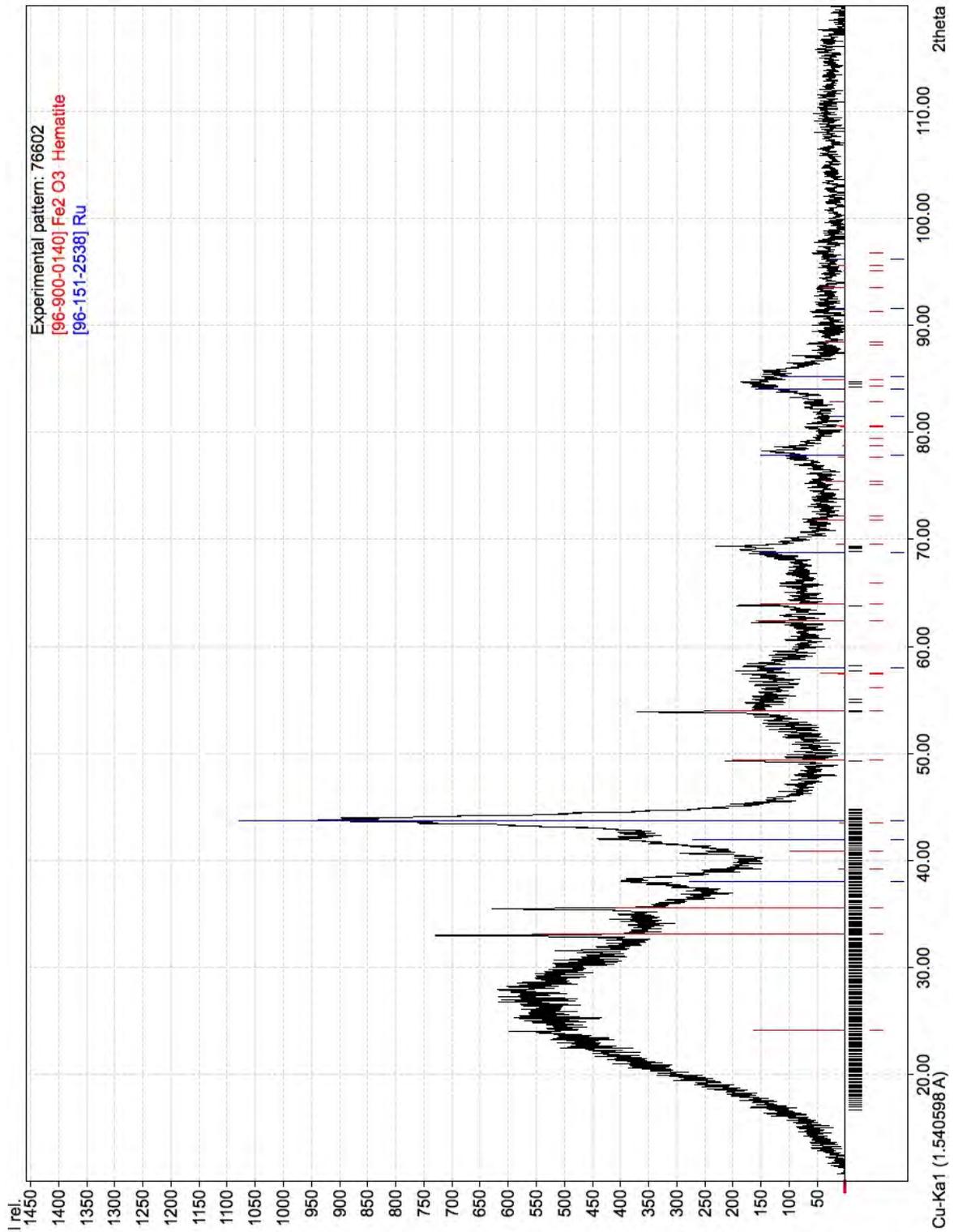


Figura 46. Difractograma de Rayos X del material B1.

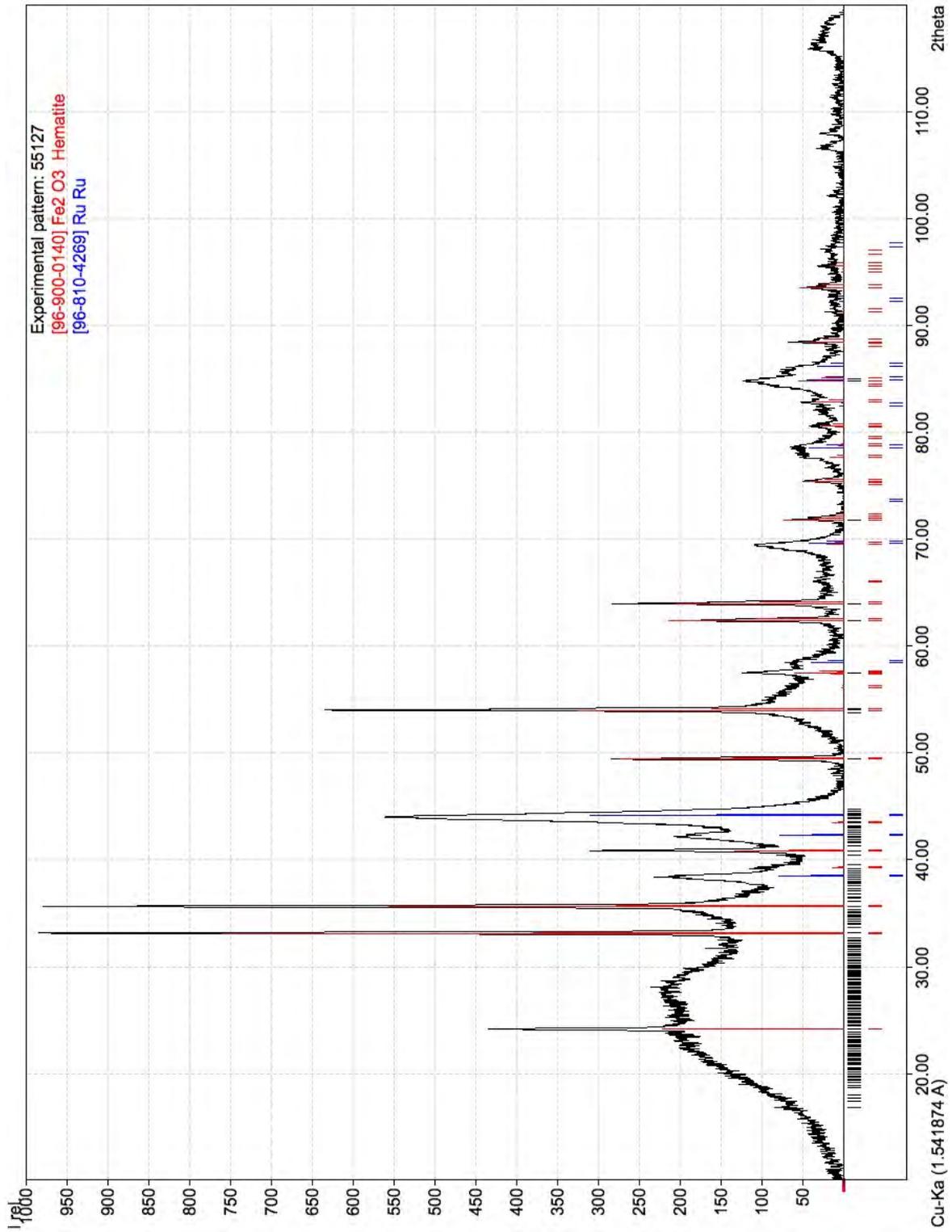


Figura 47. Difractograma de Rayos X del material B1R.

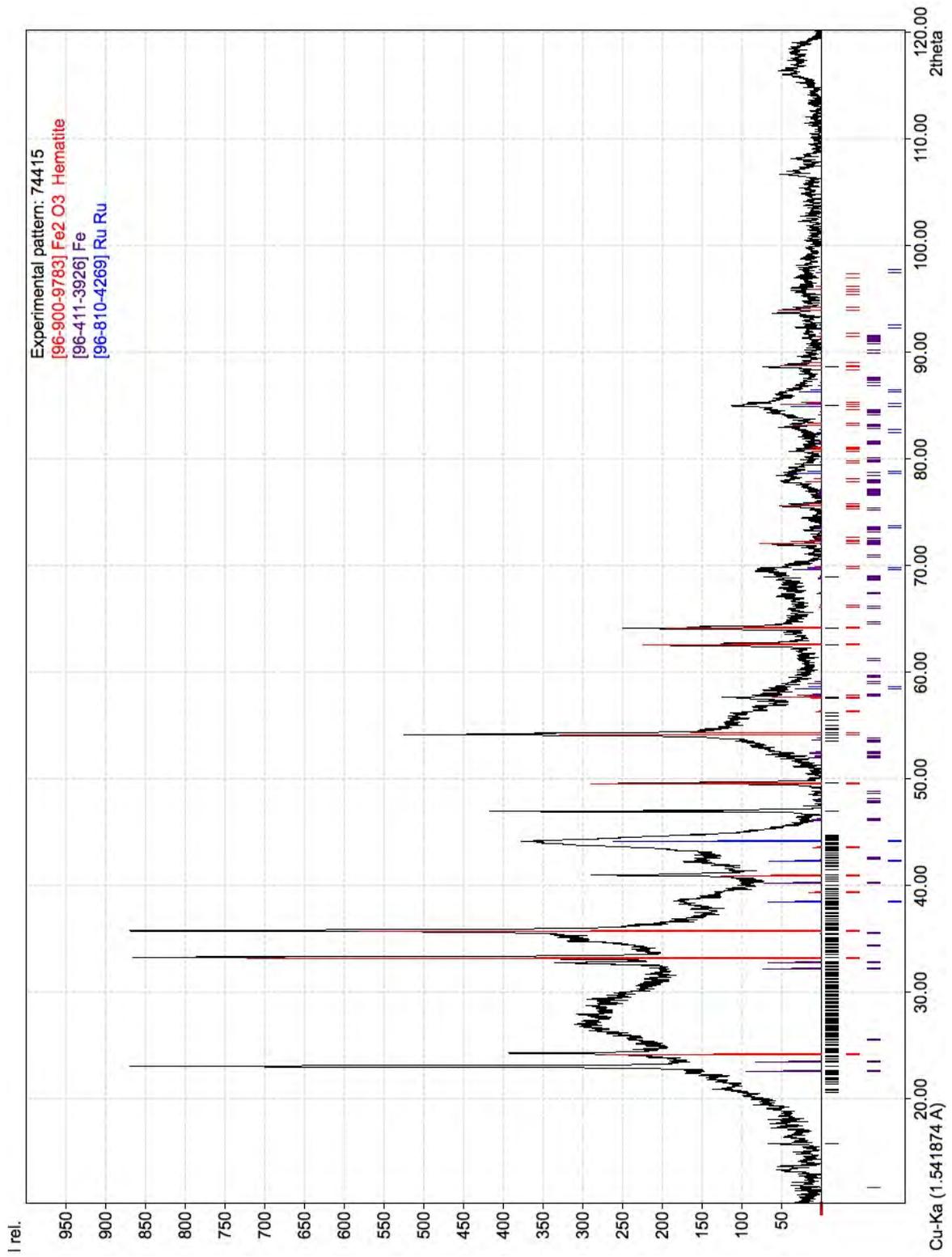


Figura 48. Difractograma de Rayos X del material B2.

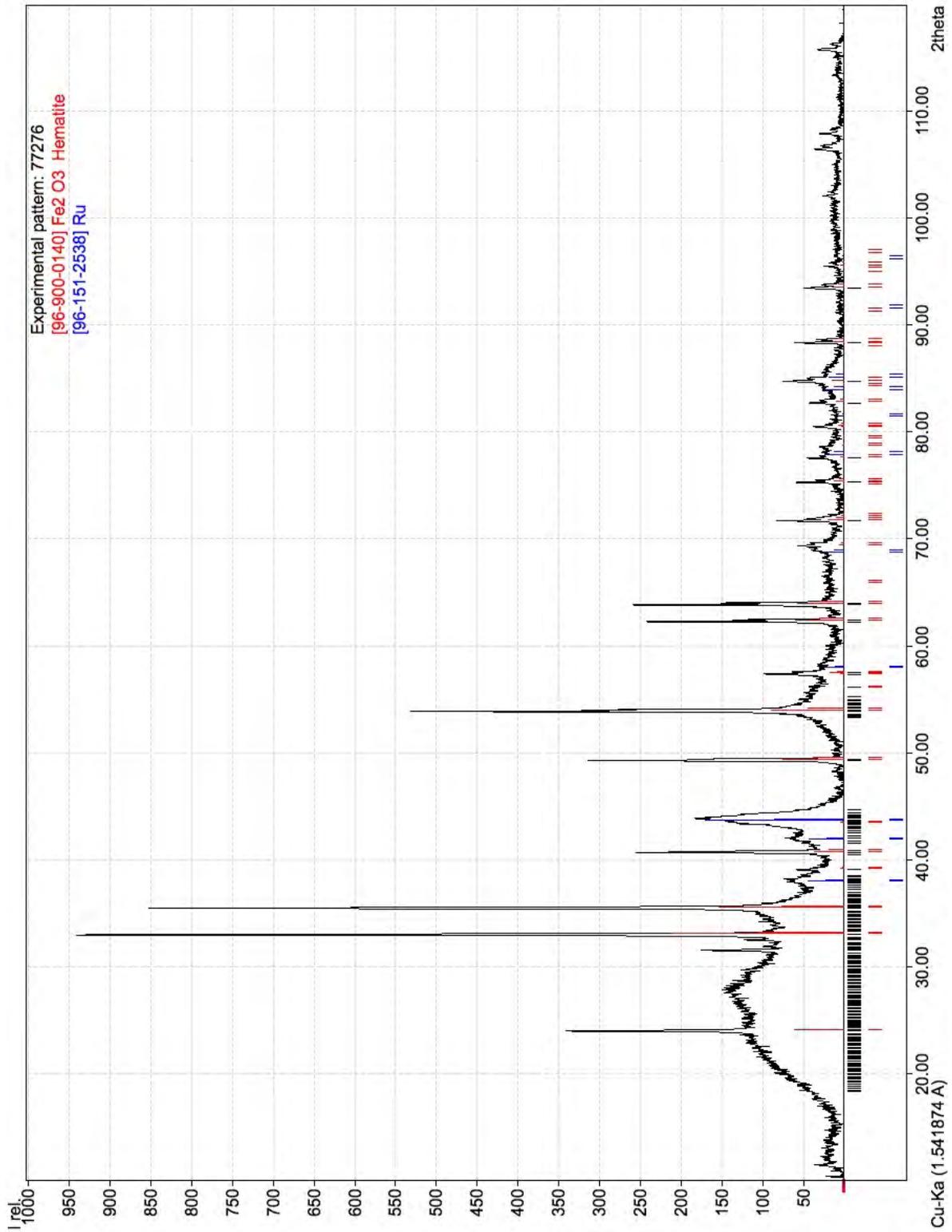


Figura 49. Difractograma de Rayos X del material B2R.

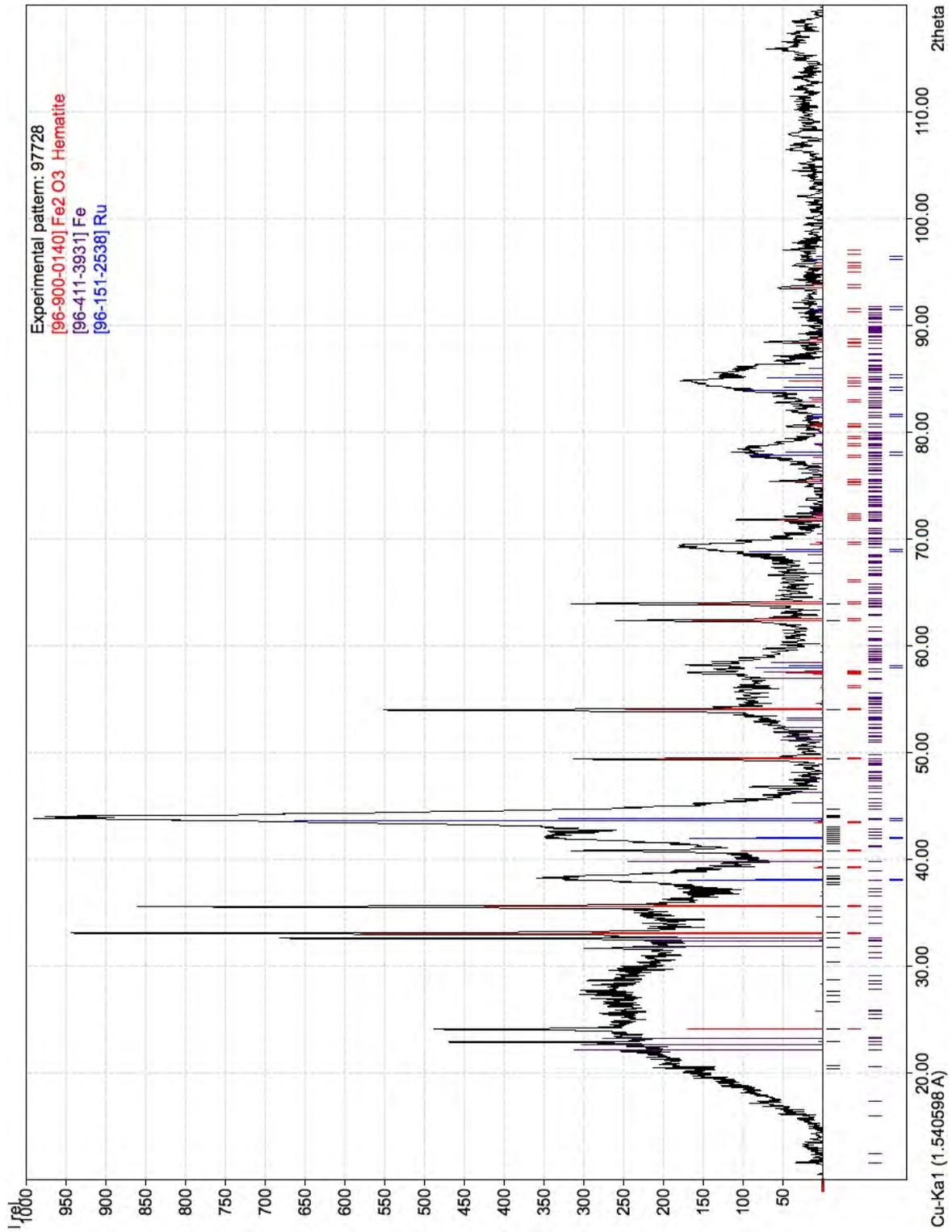


Figura 50. Difractograma de Rayos X del material C1.

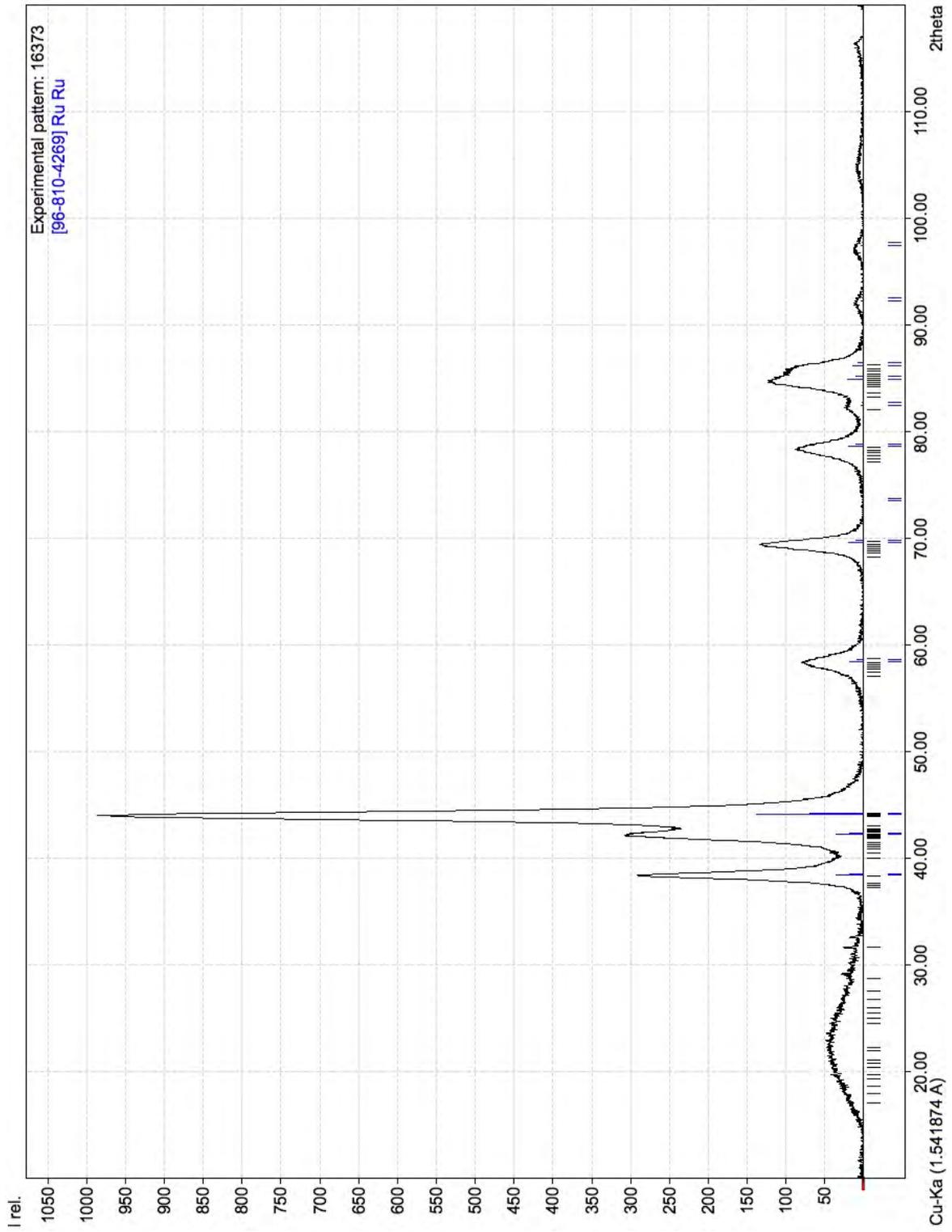


Figura 51. Difractograma de Rayos X del material CIR.

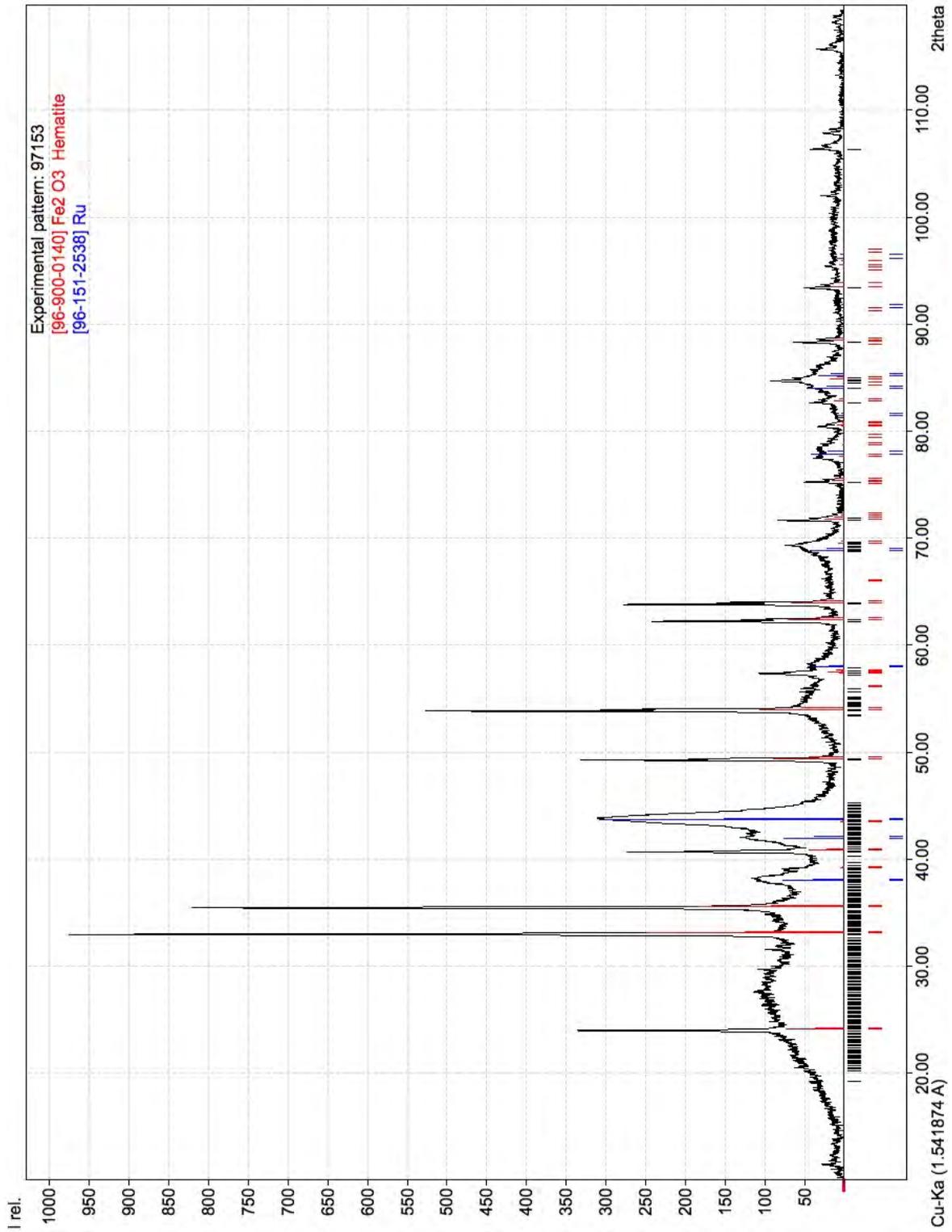


Figura 52. Difractograma de Rayos X del material C2.

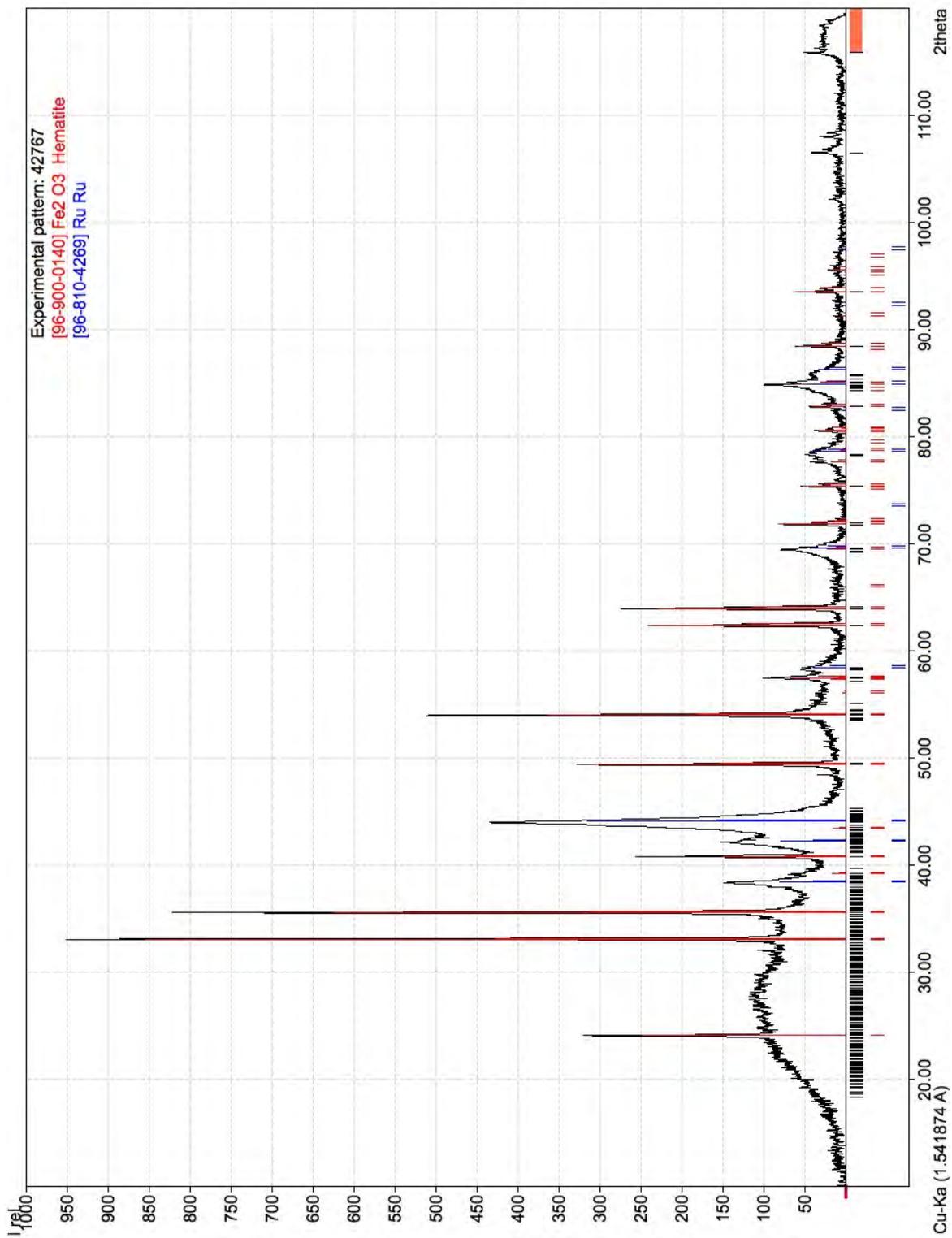


Figura 53. Difractograma de Rayos X del material C2R.

11.3 Voltamperometrias cíclicas

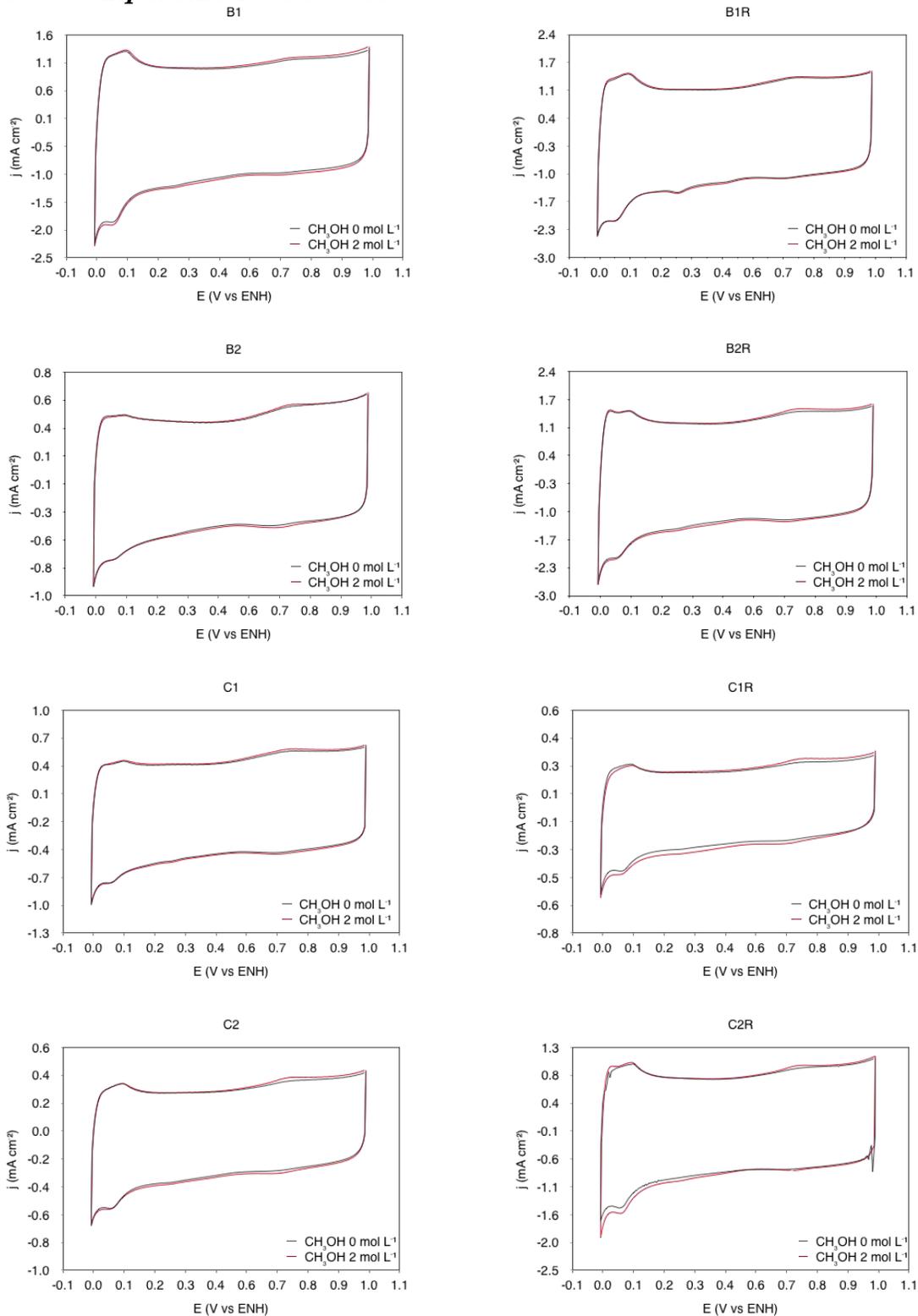


Figura 54. Voltamperogramas cíclicos de los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (línea roja).

11.4 Voltamperometrias lineales RRO

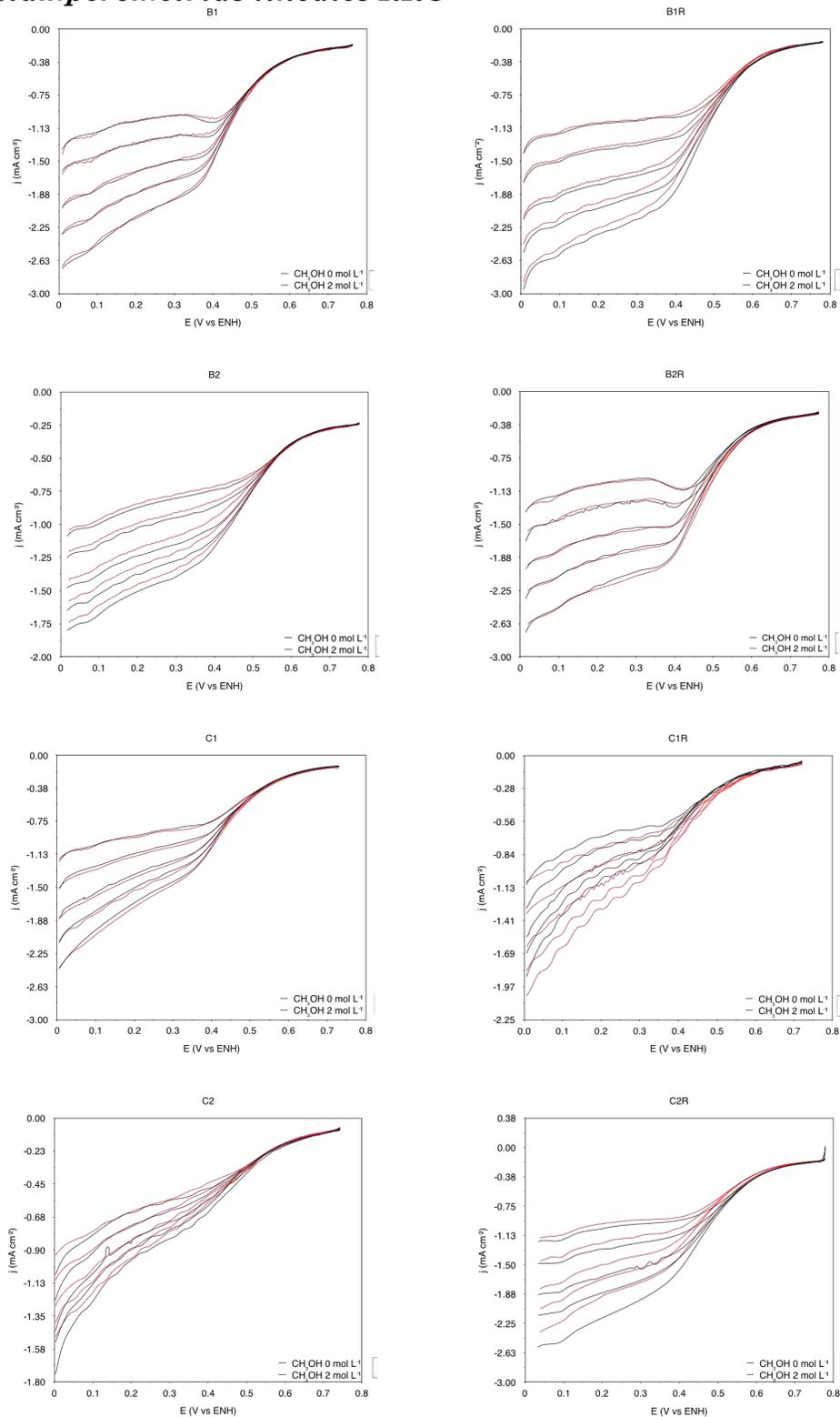


Figura 55. Voltamperogramas lineales de todos los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L^{-1} (línea roja).

11.5 Gráficos de Koutecky-Levich

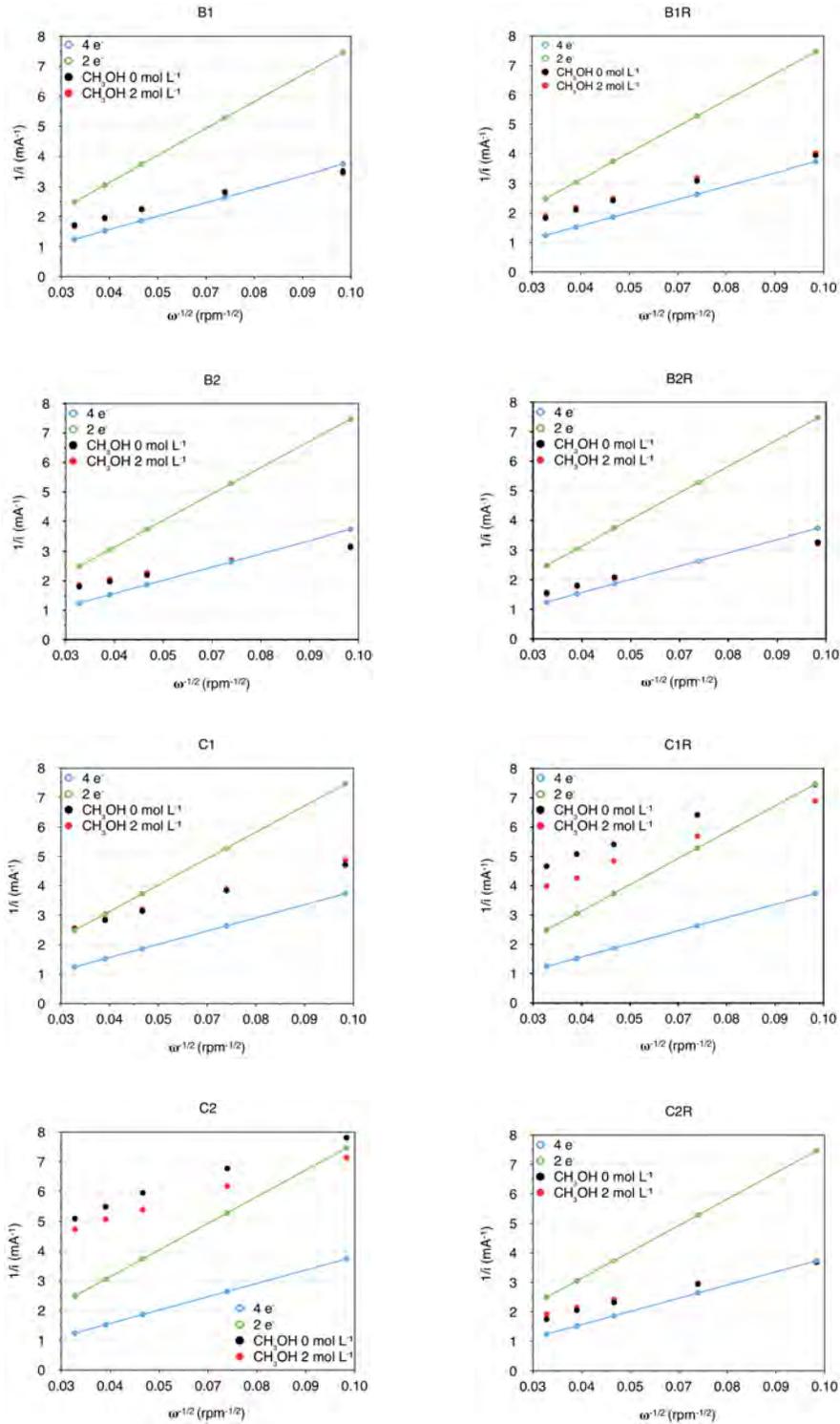


Figura 56. Gráficos de Koutecky-Levich: teóricos de 2 electrones (línea verde) y 4 electrones (línea azul) y experimentales en ausencia de metanol (puntos negros) y en presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (puntos rojos), de todos los materiales, tomados a $E \cong 0.2$ V vs ENH.

11.6 Gráficos de Tafel

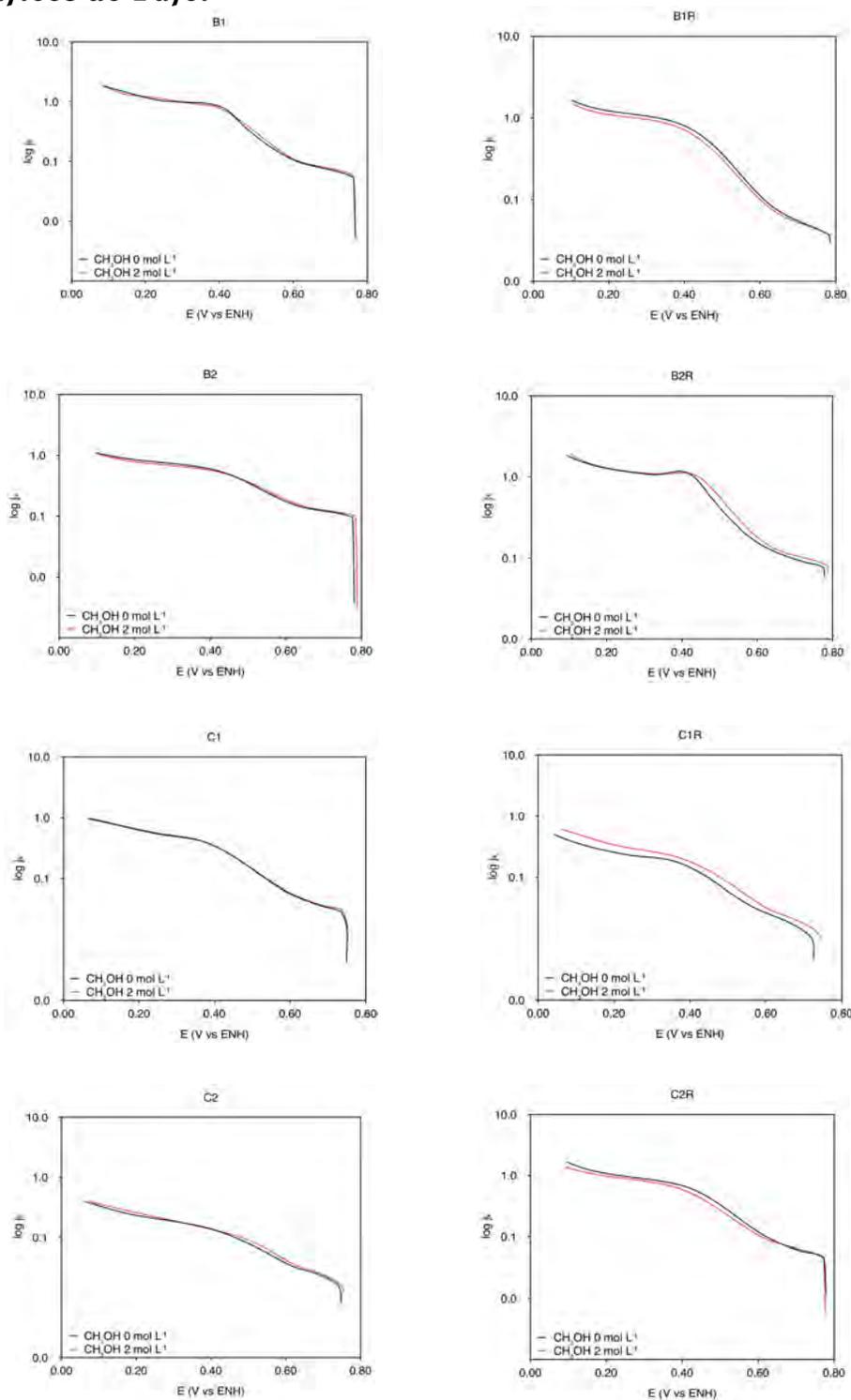


Figura 57. Gráficos de Tafel de todos los materiales en ausencia (línea negra) y presencia de metanol 2 mol L⁻¹ (línea roja).