



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUÍMICA



**“DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES
PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE TIPO PEM”**

PRESENTADO POR:

Q.F.B. ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Agosto 2003.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q.F.B. ALEJANDRO ALTAMIRANO GUTIÉRREZ

DIRIGIDA POR

DR. GERMÁN OROZCO GAMBOA

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Secretario

Firma

Dr. Roberto Hernández Castellanos
Vocal

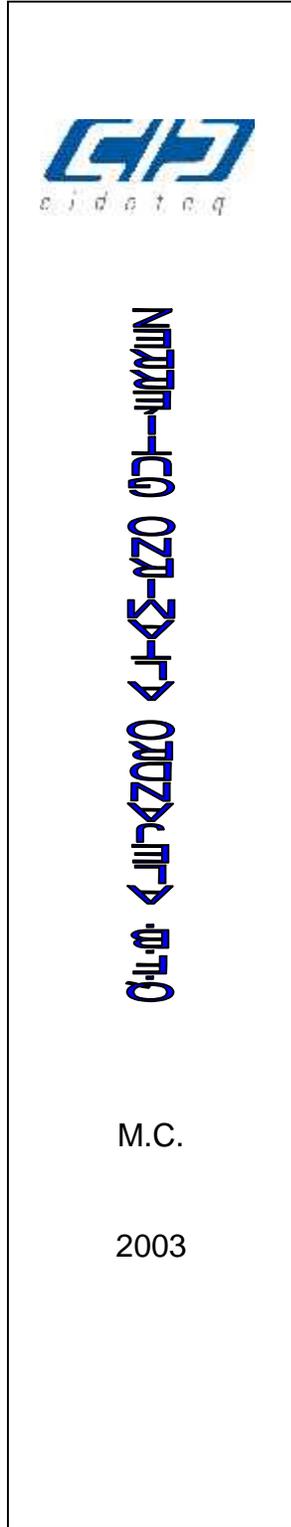
Firma

Dr. Omar Jiménez Sandoval
Vocal

Firma



**ESTE TRABAJO FUE REALIZADO EN EL CENTRO DE
INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA (CIDETE Q), BAJO LA DIRECCIÓN DEL
DR. GERMÁN OROZCO GAMBOA Y CON EL
INVALUABLE APOYO DEL
DR. ROBERTO HERNÁNDEZ CASTELLANOS.**



2.5 cm.



2.5 cm.

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar si los materiales sintetizados por tratamiento térmico (pirólisis), a partir del precursor dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, tienen actividad electrocatalítica para la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) en H_2SO_4 0.5 M a 25°C . El proceso de pirólisis para el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se realizó en aire y en atmósfera de nitrógeno, ambas a las temperaturas de 180, 240, 260 y 280°C , durante 5 horas de reacción, sin separar productos de reacción. Los electrodos se prepararon de una mezcla la cual contenía el material de interés, catalizador tipo " $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ " y Vulcan XC-72R en la proporción 1:1 con la disolución de Nafion[®] al 5%. Esta mezcla se llevó al ultrasonido durante 5 minutos; la pasta obtenida se depositó sobre la superficie del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), obteniendo una capa catalítica. La correspondiente actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno fue estudiada empleando las técnicas de Voltamperometría de Barrido Lineal y Voltamperometría Cíclica, utilizando el EDR para cada material en particular.

Se calcularon los parámetros electrocinéticos para la RRO, tales como la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio. Los resultados muestran que los mejores electrocatalizadores fueron los sintetizados en atmósfera de N_2 a 180 y 240°C , los cuales presentaron las mejores pendientes de Tafel de 121 y 117 mV/dec, respectivamente.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine if the materials synthesized by thermal treatment (pyrolysis), from the precursor triruthenium dodecacarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, have electrocatalytic activity for the Oxygen Reaction Reduction (ORR) in 0.5 M H_2SO_4 at 25°C . The pyrolysis process for the $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ was carried out both in air and in nitrogen atmosphere at temperatures of 180, 240, 260 and 280°C during 5 hours of reaction without separating reaction products. The electrodes were prepared from a mixture which contained the material of interest; " $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ " catalyst type and Vulcan XC-72R in the proportion 1:1, with 5% Nafion[®] solution. This mixture was subjected to ultrasonic treatment for 5 minutes. Later the paste obtained was deposited on the surface of the Rotating Disk Electrode (RDE) obtaining a catalytic layer. The corresponding electrocatalytic activity for the oxygen reduction was studied by the techniques of Linear Sweeping Voltamperometry and Cyclic Voltamperometry using the RDE for each particular material.

The electrokinetics parameters were calculated for the ORR including Tafel slope, charge transfer coefficient and exchange current density. The results showed that the best electrocatalysts were those obtained in N_2 atmosphere at 180 and 240°C , which achieved the best Tafel slopes: 121 and 117 mV/dec respectively.

ÍNDICE GENERAL

| | Página |
|---|----------|
| Índice general | i |
| Índice de tablas | iv |
| Índice de figuras | v |
| Índice de fotos | x |
| | |
| I. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Principales fuentes de combustible para generar energía..... | 2 |
| 1.2 Sistemas de celdas de combustible..... | 2 |
| | |
| II. ANTECEDENTES | 7 |
| 2.1 Fundamentos de la celda de combustible tipo PEM..... | 7 |
| 2.1.1 Operación de la celda de combustible tipo PEM..... | 7 |
| 2.1.2 Características del electrolito sólido para una PEMFC..... | 8 |
| 2.1.3 Posible mecanismo de transporte del protón en la membrana de Nafión® | 10 |
| 2.1.3.1 Transporte del agua en una PEMFC..... | 15 |
| 2.1.4 Los electrodos para una celda de combustible tipo PEM..... | 16 |
| 2.1.4.1 Electrodos porosos de difusión de gas para una PEMFC..... | 17 |
| 2.1.4.2 Electrodos con nanopartículas de platino para una PEMFC..... | 18 |
| 2.1.5 El ensamble membrana-electrodo para una PEMFC..... | 19 |
| 2.1.5.1 Evaluación de las celdas de combustible..... | 20 |
| 2.2 Cinética y mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno molecular..... | 21 |
| 2.2.1 La reacción catódica del oxígeno..... | 21 |
| 2.2.2 Cinética de la electrorreducción del oxígeno..... | 23 |
| 2.2.3 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR)..... | 24 |
| 2.2.3.1 Características del Electrodo de Disco Rotatorio..... | 24 |
| 2.2.3.2 Estudios de EDR de la Reacción Reducción del Oxígeno..... | 28 |
| 2.3 Concepto de sobrepotencial..... | 29 |
| 2.4 Parámetros electrocinéticos para las reacciones electroquímicas simples..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5 Mecanismos de la Reacción de Reducción del Oxígeno..... | 32 |
| 2.6 La interacción oxígeno/electrocatalizador..... | 33 |
| 2.7 Los carbonilos de metales de transición como cátodos para una PEMFC..... | 36 |
| 2.8 Síntesis de cúmulos carbonílicos..... | 37 |
| 2.8.1 Estudio del método de síntesis..... | 39 |
| III. JUSTIFICACIÓN | 42 |
| 3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 44 |
| 3.2 OBJETIVOS..... | 45 |
| 3.2.1 Objetivo general..... | 45 |
| 3.2.2 Objetivos particulares..... | 45 |
| IV. MATERIALES Y MÉTODOS | 46 |
| 4.1 Método de síntesis..... | 46 |
| 4.2 Caracterización electroquímica..... | 47 |
| 4.2.1 Preparación de las muestras..... | 47 |
| 4.2.2 Preparación de los electrodos..... | 48 |
| 4.2.3 Celda electroquímica con tres electrodos..... | 49 |
| 4.2.4 Ensayos de electrorreducción de oxígeno molecular en H ₂ SO ₄ 0.5 M con el EDR..... | 50 |
| 4.2.4.1 Montaje del Electrodo de Disco Rotatorio..... | 51 |
| 4.2.4.2 Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría de Barrido Lineal..... | 52 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 54 |
| 5.1 Estudios electroquímicos..... | 54 |
| 5.1.1 Materiales de referencia y reactivo precursor..... | 54 |
| 5.1.2 Estudio electroquímico de los materiales tipo Ru _y (CO) _n | 57 |
| 5.1.3 Potenciales a circuito abierto de los materiales sintetizados..... | 61 |
| 5.1.4 Estudio del Electrodo de Disco Rotatorio | 62 |
| 5.1.4.1 Curvas corriente-potencial para la RRO..... | 63 |
| 5.1.4.2 Pendientes de Koutecky-Levich..... | 67 |
| 5.1.4.3 Gráficos de Tafel..... | 72 |

| | |
|--|-----------|
| VI. CONCLUSIONES | 79 |
| VII. PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS | 80 |
| BIBLIOGRAFÍA | 81 |
| | |
| ANEXO I | I |
| A. Técnicas de Voltamperometría de Barrido Lineal y Voltamperometría Cíclica..... | I |
| B. Método para determinar el área real específica del electrodo de Pt policristalino..... | V |

ÍNDICE DE TABLAS

| | Página |
|-----------|--|
| Tabla 1.1 | Características de la tecnología de celdas de combustible de H ₂ /O ₂ 4 |
| Tabla 1.2 | Ventajas y desventajas de las celdas de combustible de H ₂ /O ₂ 5 |
| Tabla 4.1 | Condiciones de tratamiento térmico para el Ru ₃ (CO) ₁₂ , en aire..... 46 |
| Tabla 4.2 | Condiciones de tratamiento térmico para el Ru ₃ (CO) ₁₂ , en atmósfera de nitrógeno..... 47 |
| Tabla 5.1 | Cúmulos carbonílicos de rutenio del tipo Ru _y (CO) _n , sintetizados en aire, donde se describen las zonas características en función del potencial..... 58 |
| Tabla 5.2 | Cúmulos carbonílicos de rutenio del tipo Ru _y (CO) _n , sintetizados en atmósfera de nitrógeno, donde se describen las zonas características en función del potencial..... 59 |
| Tabla 5.3 | Potenciales a circuito abierto de los materiales de referencia y el reactivo precursor Ru ₃ (CO) ₁₂ , del EDR de grafito, en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25°C..... 61 |
| Tabla 5.4 | Potenciales a circuito abierto de los compuestos sintetizados de tipo Ru _y (CO) _n , del EDR de grafito, en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25°C..... 61 |
| Tabla 5.5 | Valores de la pendiente de Koutecky-Levich de los materiales tipo Ru _y (CO) _n , en H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con O ₂ a 25°C..... 71 |
| Tabla 5.6 | Valores de la corriente límite para la RRO, en el potencial de 0.180 V/ENH en 100 rpm, de los materiales tipo Ru _y (CO) _n , en H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con O ₂ a 25°C..... 72 |
| Tabla 5.7 | Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO de los materiales de referencia, en H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con O ₂ a 25°C..... 76 |
| Tabla 5.8 | Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO, de los materiales sintetizados de tipo Ru _y (CO) _n , en H ₂ SO ₄ 0.5 M saturado con O ₂ a 25°C..... 76 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Página |
|------------|--|
| Figura 1.1 | Reparto mundial de combustible en 1996..... 3 |
| Figura 1.2 | Esquema general de una celda de combustible..... 3 |
| Figura 2.1 | Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM..... 8 |
| Figura 2.2 | Estructura del electrolito polimérico de Nafión® (DuPont), donde $x = 6-10$; $y = z = 1$ 9 |
| Figura 2.3 | Configuración esquemática del grupo $H_9O_4^+$, mostrando una molécula de H_2O unida electrostáticamente..... 10 |
| Figura 2.4 | Efecto de las canicas colisionando en una fila: el mecanismo de Grotthuss..... 11 |
| Figura 2.5 | Esquema de una molécula de H_2O adyacente a un ion H_3O^+ . El par electrónico libre (orbital) del O de la molécula de H_2O es orientada a lo largo del O (del H_3O^+)- H^+ -O (de H_2O). El salto del protón H^+ desde el ion H_3O^+ a la molécula de H_2O , internamente se convierte la molécula de H_2O en un ion H_3O^+ y el ion H_3O^+ a una molécula de H_2O 12 |
| Figura 2.6 | Esquema de una serie de saltos del protón bajo una línea de moléculas de H_2O , el resultado neto es equivalente a la migración de un ion H_3O^+ (indicado por una carga sobre el oxígeno) a lo largo de la línea..... 13 |
| Figura 2.7 | Esquema de un poro idealizado de la membrana de Nafión® de sitios aniónicos fijos distribuidos senoidalmente..... 13 |
| Figura 2.8 | Esquema de micelas o cúmulos a través de canales en la membrana de Nafión®..... 14 |
| Figura 2.9 | Representación esquemática de las fuentes para suministrar el agua y sus flujos, que determinan el perfil de la distribución de agua dentro de una PEMFC..... 15 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 2.10 | Sección transversal de dos-capas hidrofóbicas (PTFE) de electrodos de carbono de difusión de gas (δ = ángulo de contacto) a) gas; b) partícula de carbono; c) agente resistente al agua y d) electrolito..... | 17 |
| Figura 2.11 | Esquema del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se observa la distribución de las tres fases..... | 18 |
| Figura 2.12 | Esquema del “stack” con tres monoceldas y dos platos bipolares de una celda de combustible tipo PEM..... | 20 |
| Figura 2.13 | Curva de polarización de una celda de combustible, mostrando las tres regiones características..... | 21 |
| Figura 2.14 | Representación tipo volcán para la electrorreducción del O ₂ sobre varios metales nobles y sus aleaciones. La composición de las aleaciones Pt-Ru están expresadas en átomos por ciento..... | 24 |
| Figura 2.15 | Perfil hidrodinámico del EDR. (a) Representación vectorial de velocidades de flujo cerca del electrodo y (b) esquema de las líneas de flujo..... | 25 |
| Figura 2.16 | Gráfico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O + e^- \leftrightarrow R$. Con $\alpha = 0.5$, $T = 298$ K y $j_o = 10^{-6}$ A/cm ² | 32 |
| Figura 2.17 | Modelos propuestos para la reducción del oxígeno en electrolitos acuosos; a , adsorbido sobre superficie del electrodo; *, en la vecindad de la superficie del electrodo; b , en el seno de la disolución. (a) Damjanovic et al. [37]; (b) Wroblowa et al. [38]; (c) Appleby y Sabih [39]; (d) Zurilla et al. [40]; (e) Bagotskii et al. [41]..... | 33 |
| Figura 2.18 | Modelos propuestos para la molécula de oxígeno quimiadsorbida sobre un metal..... | 34 |
| Figura 2.19 | Rutas de reacción para la electrorreducción del oxígeno molecular..... | 35 |
| Figura 2.20 | Esquema del método de síntesis de cúmulos carbonílicos por calentamiento térmico de los metales de transición..... | 38 |
| Figura 2.21 | Estructura molecular del dodecacarbonilo de trirrutenio Ru ₃ (CO) ₁₂ | 39 |
| Figura 2.22 | Estructura molecular del Ru ₆ C(CO) ₁₇ | 40 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 2.23 | Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido para a. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, b. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{S}$, y c. $\text{Ru}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$ polvo sintetizado por pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y sulfuro elemental a 300°C | 41 |
| Figura 4.1 | Esquema general de un Electrodo de Disco Rotatorio..... | 49 |
| Figura 4.2 | Esquema general de una celda electroquímica con tres electrodos..... | 50 |
| Figura 5.1 | Voltamperogramas cíclicos de: a) electrodo de carbón vítreo y b) electrodo de grafito, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C | 54 |
| Figura 5.2 | Voltamperograma cíclico de Pt/Vulcan al 10% en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 50 mV/s a 25°C | 55 |
| Figura 5.3 | Voltamperograma cíclico del rutenio metálico en H_2SO_4 0.5 M satura- do con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C [79]..... | 56 |
| Figura 5.4 | Voltamperograma cíclico del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C | 57 |
| Figura 5.5 | Voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$: a) [Aire- 180°C]; b) [Aire- 240°C]; c) [Aire- 260°C] y d) [Aire- 280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C | 58 |
| Figura 5.6 | Voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$: a) [N_2 - 180°C]; b) [N_2 - 240°C]; c) [N_2 - 260°C] y d) [N_2 - 280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C | 60 |
| Figura 5.7 | Curvas corriente-potencial de Pt/Vulcan al 10% en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C ; mostrando las regiones características de: I. Control cinético, II. Control mixto y III. Control por transporte de masa..... | 63 |
| Figura 5.8 | Curvas corriente-potencial del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , y después saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C | 64 |
| Figura 5.9 | Curvas corriente-potencial de los materiales tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$: a) [Aire- 180°C]; b) [Aire- 240°C]; c) [Aire- 260°C] y d) [Aire- 280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C | 65 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 5.10 | Curvas corriente-potencial de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) $[N_2-180^\circ C]$; b) $[N_2-240^\circ C]$; c) $[N_2-260^\circ C]$ y d) $[N_2-280^\circ C]$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a $25^\circ C$ | 66 |
| Figura 5.11 | Gráfico de Koutecky-Levich de Pt/Vulcan al 10%, mostrando una ligera linealidad de i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 68 |
| Figura 5.12 | Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [Aire- $180^\circ C$]; b) [Aire- $240^\circ C$]; c) [Aire- $260^\circ C$] y d) [Aire- $280^\circ C$], para la RRO a diferentes potenciales, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 69 |
| Figura 5.13 | Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) $[N_2-180^\circ C]$; b) $[N_2-240^\circ C]$; c) $[N_2-260^\circ C]$ y d) $[N_2-280^\circ C]$, para la RRO a diferentes potenciales, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 70 |
| Figura 5.14 | Gráfico de Tafel de Pt/Vulcan al 10% y mostrando la linealización a bajos sobrepotenciales para la RRO, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 73 |
| Figura 5.15 | Gráficos de Tafel de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [Aire- $180^\circ C$]; b) [Aire- $240^\circ C$]; c) [Aire- $260^\circ C$] y d) [Aire- $280^\circ C$], en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 74 |
| Figura 5.16 | Gráficos de Tafel de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) $[N_2-180^\circ C]$; b) $[N_2-240^\circ C]$; c) $[N_2-260^\circ C]$ y d) $[N_2-280^\circ C]$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$ | 75 |
| Figura 5.17 | Gráfica comparativa de las pendientes de Tafel b , de los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de N_2 , tipo $Ru_y(CO)_n$ | 77 |
| Figura 5.18 | Gráfica comparativa de las densidades de corriente de intercambio j_o , de los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de N_2 , tipo $Ru_y(CO)_n$ | 78 |
| Figura A.1 | (a) Barrido lineal de potencial empezando en E_i hasta E_f ; (b) Respuesta del Barrido Lineal de potencial..... | I |

| | | |
|------------|---|-----|
| Figura A.2 | (a) Barrido de potencial cíclico donde se muestra el tiempo de inversión del potencial λ y (b) Respuesta del voltamperograma cíclico reversible..... | II |
| Figura A.3 | Voltamperograma típico de barrido lineal para un sistema reversible a 25°C..... | III |
| Figura A.4 | Voltamperograma cíclico para un sistema reversible a 25°C..... | IV |
| Figura B.1 | Cargas catódicas y anódicas de electrosorción de hidrógeno y oxígeno, señaladas en el voltamperograma de Pt policristalino en H ₂ SO ₄ 0.5 M a 25°C y velocidad de barrido de 50 mV/s..... | VI |
| Figura B.2 | Voltamperograma catódico para la reacción de adsorción de hidrógeno en un electrodo de Pt; (—) corriente total, (— — —) carga de corriente de la doble capa, (- - - - -) extrapolación de la adsorción y evolución de hidrógeno, (— · —) límite de integración de la carga de adsorción de hidrógeno..... | VII |

ÍNDICE DE FOTOS

| | | Página |
|----------|--|--------|
| Foto 4.1 | Equipo amalgamador (SEMADI Mod. "D.L.") con la cápsula especial para amalgamar compuestos químicos sólidos..... | 48 |
| Foto 4.2 | Montaje del equipo del Electrodo de Disco Rotatorio, con el potencióstato/galvanostato y una PC para adquisición de datos..... | 51 |

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar si los materiales sintetizados por tratamiento térmico (pirólisis), a partir del precursor dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, tienen actividad electrocatalítica para la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) en H_2SO_4 0.5 M a 25°C . El proceso de pirólisis para el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se realizó en aire y en atmósfera de nitrógeno, ambas a las temperaturas de 180, 240, 260 y 280°C , durante 5 horas de reacción, sin separar productos de reacción. Los electrodos se prepararon de una mezcla la cual contenía el material de interés, catalizador tipo " $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ " y Vulcan XC-72R en la proporción 1:1 con la disolución de Nafión® al 5%. Esta mezcla se llevó al ultrasonido durante 5 minutos; la pasta obtenida se depositó sobre la superficie del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), obteniendo una capa catalítica. La correspondiente actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno fue estudiada empleando las técnicas de Voltamperometría de Barrido Lineal y Voltamperometría Cíclica, utilizando el EDR para cada material en particular.

Se calcularon los parámetros electrocinéticos para la RRO, tales como la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio. Los resultados muestran que los mejores electrocatalizadores fueron los sintetizados en atmósfera de N_2 a 180 y 240°C , los cuales presentaron las mejores pendientes de Tafel de 121 y 117 mV/dec, respectivamente.

ABSTRACT

The objective of this work was determine if the materials synthesized by thermal treatment (pyrolysis), from the precursor triruthenium dodecacarbonyl $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, have electrocatalytic activity for the Oxygen Reaction Reduction (ORR) in 0.5 M H_2SO_4 at 25°C. The pyrolysis process for the $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ was carried out both in air and in nitrogen atmosphere at temperatures of 180, 240, 260 and 280°C during 5 hours of reaction without separating reaction products. The electrodes were prepared from a mixture which containing the material of interest; " $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$ " catalyst type and Vulcan XC-72R in the proportion 1:1, with 5% Nafion® solution. This mixture was undergo to ultrasonic treatment for 5 minutes. Later the pasta obtained was deposited on the surface of the Rotating Disk Electrode (RDE) obtaining a catalytic layer. The corresponding electrocatalytic activity for the oxygen reduction was studied by the techniques of Lineal Sweeping Voltamperometry and Ciclic Voltamperometry using the RDE for each particular material.

The electrokinetics parameters were calculated for the ORR including Tafel slope, charge transfer coefficient and exchange current density. The results showed that the best electrocatalysts were those obtained in N_2 atmosphere at 180 and 240°C, which achieved the best Tafel slopes: 121 and 117 mV/dec respectively.

AGRADECIMIENTOS

Al **Dr. Yunny Meas Vong** y al **Dr. Raúl Ortega Borges**, por darme la oportunidad de realizar mis estudios en el CIDETEQ.

Al **Dr. Germán Orozco Gamboa** por permitirme trabajar en este proyecto de investigación.

Al **Dr. Roberto Hernández Castellanos** por haber compartido su conocimiento, y personalmente por la confianza que para mi persona mostró.

Expreso también mi agradecimiento a mis sinodales por el apoyo y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

A los de mi generación, gracias por su amistad incondicional: **Geno, Iris, Oscar, Juan Manuel, Carlos, Beto, Edgar, Luis Quej, Arturo y Hugo.**

A mis amigos, y compañeros del CIDETEQ, en especial por su amistad, disculpen que no los nombre, pero no quiero olvidar a ninguno, saben que los llevo en mis recuerdos.

Este trabajo quiero dedicarlo de manera muy especial, a las siguientes personas que son parte fundamental de mi vida.

Roberto y Chuy, por ser los mejores padres, a quienes debo todo lo que soy y lo que tengo. Gracias por su cariño y apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos: **José Luis, Roberto, Imelda, Irma, Irene y Ana Laura** por las palabras de aliento y confianza en mi.

A quien es y seguirá siendo parte importante en mi vida.

A.J.P.M.

I. INTRODUCCIÓN

La humanidad ha empleado diversas clases de combustible como fuentes para generar energía, a través de su combustión, es decir, a partir de su reacción de oxidación exotérmica. En el siglo XXI se anuncia una nueva forma más eficiente de usar combustibles, basada en el uso masivo de hidrógeno (H_2) u otros combustibles con alto contenido de hidrógeno (ej. gas natural, metanol, etc.) para alimentar celdas electroquímicas, y producir energía eléctrica sin necesidad de una combustión directa con el oxígeno del aire [1].

Las celdas de combustible no son una invención nueva, ya que en 1839 el físico británico, Sir William R. Grove, fabricó la primera celda de combustible, usando hidrógeno y oxígeno sobre electrodos de platino. Sin embargo, pasaron casi 120 años sin que se vieran aplicaciones prácticas, hasta que el primer desarrollo fue realizado en la década de los 1960s, por la compañía General Electric en Estados Unidos, la cual demostró su utilidad al proveer electricidad a las naves espaciales del programa Gemini. Desde entonces, la industria empezó a reconocer la potencialidad comercial de las celdas de combustible, pero se encontraron con barreras técnicas y costos altos, por lo que, este es un reto científico y tecnológico de actualidad.

La tecnología de celdas de combustible empezará a ser, en esta primera década del siglo XXI, competitiva con las tecnologías de energía existente. Desde 1984, la Oficina de Tecnología de Transporte del Departamento de Energía de los EE.UU., ha sido el soporte de investigación y desarrollo de esta tecnología, y como resultado, cientos de compañías en todo el mundo están ahora trabajando en el desarrollo de una tecnología de celdas de combustible. Precisamente como en la comercialización de la bombilla eléctrica hace casi 100 años, hoy las compañías están empezando a dirigirse por fuerzas técnicas, económicas y sociales, tales como, altas características de funcionamiento, durabilidad, costo bajo y beneficios ambientales [2].

1.1 Principales fuentes de combustible para generar energía.

Actualmente la energía constituye una de las principales fuentes para el desarrollo social y económico de los países, sin embargo, muchas de las vías empleadas para su producción no son lo suficientemente adecuadas, para garantizar la creciente demanda de la sociedad, de una forma estable, limpia y segura.

A partir del protocolo de Kioto sobre la protección al medio ambiente (reducir el nivel de emisión de agentes contaminantes, como los clorofluorocarbonos), se han planteado los grados de influencia de la generación de energía eléctrica en su deterioro y contaminación, así como la urgente necesidad de buscar nuevas alternativas, que garanticen la no degradación de los aspectos físicos, químicos, biológicos, culturales y sociales del medio, es decir, asegurar que las demandas actuales de energía no tengan efectos negativos directos o indirectos, inmediatos o a largo plazo, sobre las generaciones futuras.

Las fuentes renovables de energía tales como la energía solar (ej. fotovoltaica), la eólica, la biomasa, la hidráulica, la geotérmica, la de celdas de combustible, etc., constituyen una alternativa para el desarrollo sustentable de nuestro planeta, pero en la actualidad, el conjunto de esas fuentes de energía sólo alcanza el 14% del consumo mundial de energía; en la Figura 1.1 se muestra el reparto mundial de combustible en 1996 [3]. Hasta la fecha, la utilización de energías alternativas se ha visto frenada por dificultades tecnológicas y de costo. En especial, las celdas de combustible constituyen una de las mayores perspectivas, y están llamadas a jugar un papel muy importante en el suministro energético a cualquier escala, tanto en aplicaciones móviles como estacionarias.

1.2 Sistemas de celdas de combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo que convierte continuamente la energía química de un combustible directamente en energía eléctrica, en base a reacciones electroquímicas, y son el relevo tecnológico con mejores posibilidades, para la producción de electricidad descentralizada no contaminante. En la Figura 1.2 se

muestra un esquema general de una celda de combustible. Además, se complementan de manera excelente con la co-generación de energía a partir de sistemas eólicos y solares [4, 5].

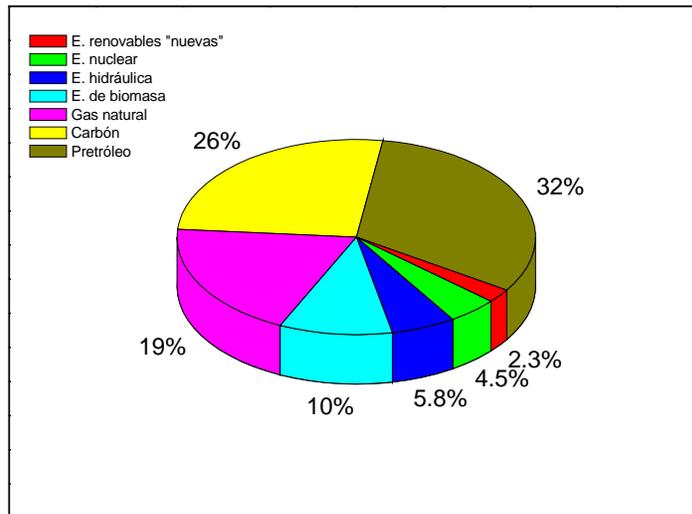


Figura 1.1 Reparto mundial de combustible en 1996.

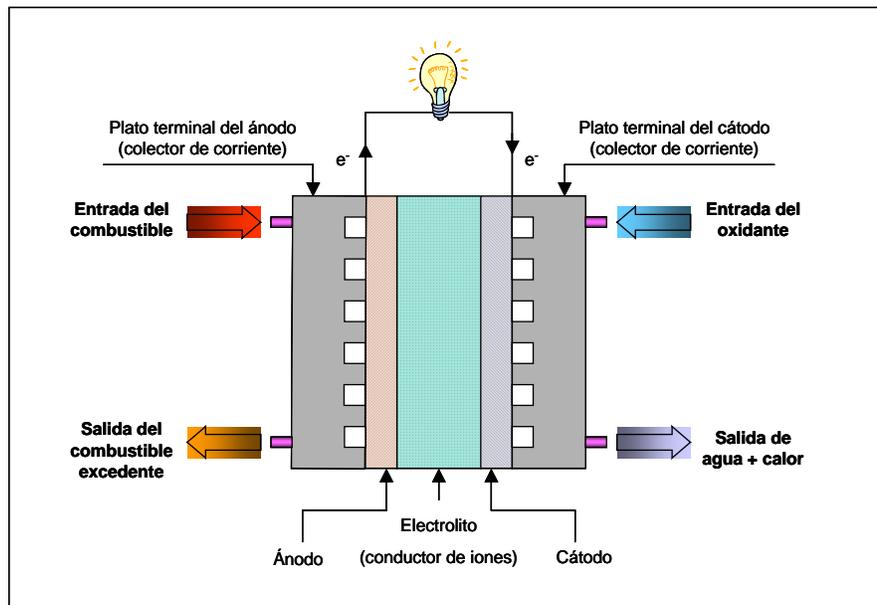


Figura 1.2 Esquema general de una celda de combustible.

Los sistemas de celdas de combustibles son clasificados de acuerdo con la temperatura de operación: alta, media o baja; o con referencia a la presión de operación: alta, media o baja. Además, estos se pueden clasificar por el tipo de combustible (reductor) y de comburente (oxidante), por ejemplo: 1) Reactivos gaseosos (tales como hidrógeno, oxígeno, aire o amonio); 2) Combustibles líquidos (alcoholes, hidracina o hidrocarburos); 3) Combustibles sólidos (carbono o hidruros).

Por razones prácticas, en la tecnología de celdas de combustible, éstas se distinguen simplemente por el tipo de electrolito usado y la temperatura de operación; los siguientes nombres y abreviaturas por sus siglas en inglés son ahora frecuentemente usados en publicaciones; se han clasificado cinco tipos diferentes de celdas de combustible: celdas de combustible alcalinas (AFC; Alkaline Fuel Cell), celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC; Phosphoric Acid Fuel Cell), celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC; Proton Exchange Membrane Fuel Cell, o simplemente PEM; Proton Exchange Membrane), celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC; Molten Carbonate Fuel Cell) y celdas de combustible de óxido sólido (SOFC; Solid Oxide Fuel Cell). En la Tabla 1.1 y Tabla 1.2 se muestran las características principales de cada una de ellas [4, 6].

Tabla 1.1 Características de la tecnología de celdas de combustible de H₂/O₂.

| Sistema de celdas de combustible | Temperatura de operación | Eficiencia práctica (celda) | Electrolito | Aplicaciones |
|--|--------------------------|-----------------------------|--|---|
| Alcalina (AFC) | 60-90°C | 50-60% | 35-50% KOH | Espaciales y militares |
| Membrana intercambiadora de protones (PEMFC) | 50-80°C | 50-60% | Membrana polimérica (Nafión®/Dow®) | Utilidad eléctrica Energía portátil para el transporte |
| Ácido fosfórico (PAFC) | 160-220°C | 55% | H ₃ PO ₄ concentrado | Utilidad eléctrica para el transporte |
| Carbonato fundido (MCFC) | 620-660°C | 60-65% | Sales de carbonato fundido (Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃) | Utilidad eléctrica |
| Óxido sólido (SOFC) | 800-1000°C | 55-65% | Ytrio estabilizado, dióxido de circonio (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃) | Utilidad eléctrica |

Tabla 1.2 Ventajas y desventajas de celdas de combustible de H₂/O₂.

| Sistema de celdas de combustible | Reacciones electroquímicas | Ventajas | Desventajas |
|--|--|---|--|
| Alcalina (AFC) | $\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2(\text{OH})^- \\ \hline \text{Celda: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ | <ul style="list-style-type: none"> En el cátodo la reacción es más rápida en medio alcalino –así el funcionamiento es mejor | <ul style="list-style-type: none"> Es caro remover el CO₂ desde los vapores del combustible y del aire |
| Membrana intercambiadora de protones (PEMFC) | $\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \hline \text{Celda: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ | <ul style="list-style-type: none"> Reduce los problemas por corrosión y con el tipo de electrolito sólido Opera a temperatura baja opera rápidamente | <ul style="list-style-type: none"> Requiere de catalizadores caros para trabajar a bajas temperaturas Catalizadores muy sensibles para las impurezas del combustible |
| Ácido fosfórico (PAFC) | $\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2e^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \hline \text{Celda: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ | <ul style="list-style-type: none"> Arriba del 85% de la eficiencia en co-generación de electricidad y calor Acepta impurezas en el H₂ como combustible | <ul style="list-style-type: none"> Catalizador Pt Corriente y potencia baja Tamaño grande y muy pesada |
| Carbonato fundido (MCFC) | $\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2e^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \\ \hline \text{Celda: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \end{aligned}$ <p>(CO₂ es consumido en el cátodo y producido en el ánodo)</p> | <ul style="list-style-type: none"> Opera a temperatura alta* | <ul style="list-style-type: none"> La temperatura alta aumenta la corrosión en los componentes de la celda |
| Óxido sólido (SOFC) | $\begin{aligned} \text{Ánodo: } & \text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^- \\ \text{Cátodo: } & \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2e^- \rightarrow \text{O}^{2-} \\ \hline \text{Celda: } & \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ | <ul style="list-style-type: none"> Opera a temperatura alta* Electrolito sólido | <ul style="list-style-type: none"> La temperatura alta aumenta la corrosión en los componentes de la celda |

*Las ventajas de una temperatura alta incluyen eficiencias altas, y la flexibilidad para usar más tipos de combustibles y catalizadores no caros; como las reacciones involucran rompimiento de enlaces carbono-carbono en hidrocarburos de cadena más larga, éstas ocurren más rápidamente al incrementar la temperatura.

En este trabajo se estudia la celda de combustible tipo PEM, pero para desarrollar esta tecnología en el CIDETEQ, surge la necesidad de proponer otros materiales diferentes al platino con actividad electrocatalítica, para la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO). La electrorreducción de O_2 a H_2O en ácidos acuosos a potenciales cercanos al valor termodinámico, permanece como un reto actual para el diseño de electrodos para las celdas de combustible y baterías que utilizan el oxígeno molecular como reactivo reducible. El electrocatalizador más frecuentemente empleado para lograr la electrorreducción de O_2 a H_2O en las actuales celdas de combustible disponibles, es el platino nanoestructurado, soportado en carbono nanoparticulado con superficies grandes por miligramo de catalizador [6]. Sin embargo, este tipo de electrocatalizador tiene la desventaja de su costo alto, y la pérdida gradual de la actividad catalítica debido a procesos de incrustación, desprendimiento físico o adsorción de impurezas (ej. CO , SO_2 , NH_3).

Las investigaciones para encontrar nuevos electrocatalizadores para la reducción de oxígeno molecular; han enfocado su atención a complejos de metales de transición [7, 8]. Recientemente se ha especulado que los complejos metálicos polinucleares conteniendo enlaces metal-metal (comúnmente referidos como cúmulos), pudieran servir como modelos para superficies, y que el estudio de ellos podría ayudar a obtener información acerca de la catálisis heterogénea [9]. E. Yeager [10] hace una amplia descripción de posibles materiales útiles en la reducción de oxígeno molecular, en la cual menciona como candidatos electrorreductores a los complejos de metales de transición. Por lo cual, el trabajo se enfocará en caracterizar por técnicas electroquímicas los compuestos finales obtenidos por pirólisis (calentamiento térmico) cuya probable fórmula es $Ru_y(CO)_n$, a partir del precursor dodecacarbonilo de trirrutenio $Ru_3(CO)_{12}$, de los cuales se esperan que tengan actividad electrocatalítica para la RRO en medio ácido.

II. ANTECEDENTES

2.1 Fundamentos de la celda de combustible tipo PEM.

En esta parte se estudia de manera particular las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC; por sus siglas en inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell). Los conceptos elementales de este tipo de celdas se presentan a continuación.

2.1.1 Operación de la celda de combustible tipo PEM.

La celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), está constituida básicamente por dos electrodos (cátodo y ánodo) y un electrolito sólido (polímero) que se encuentra entre ambos electrodos [4, 5, 11, 12]. La operación esencial de una celda de combustible tipo PEM, se muestra esquemáticamente en la Figura 2.1, donde en el ánodo se inyecta hidrógeno y en el cátodo oxígeno o aire. La presencia de estos gases en el interior de la celda origina un voltaje de aproximadamente 1 volt. Si los electrodos se conectan apropiadamente se genera una corriente, que puede usarse en un motor eléctrico, en una bombilla eléctrica, etc. También se muestran en la Figura 2.1 las reacciones en los electrodos, en el ánodo el H_2 se oxida generando protones (H^+) y electrones (e^-), (R_A); y en el cátodo el O_2 se combina con H^+ y e^- reduciéndose a H_2O , (R_C); por lo tanto, la reacción global produce energía eléctrica y genera agua; además se obtiene calor como producto secundario de estas reacciones [1]. El electrolito en forma de membrana, sirve para transportar los H^+ desde el ánodo hacia el cátodo, y al mismo tiempo provee una separación que evita la reacción directa y descontrolada entre el H_2 y el O_2 .

De esta manera, la celda de combustible tipo PEM funcionará hasta que se dejen de abastecer los reactivos H_2 y O_2 , y continuará operando indefinidamente, la única limitación radica en la durabilidad de los materiales que constituyen los electrodos y el polímero. Así una PEMFC es un convertidor energético, que transforma energía química en energía eléctrica directamente, sin la mediación de partes mecánicas. Esta transformación es por lo tanto, más eficiente, silenciosa y no contaminante.

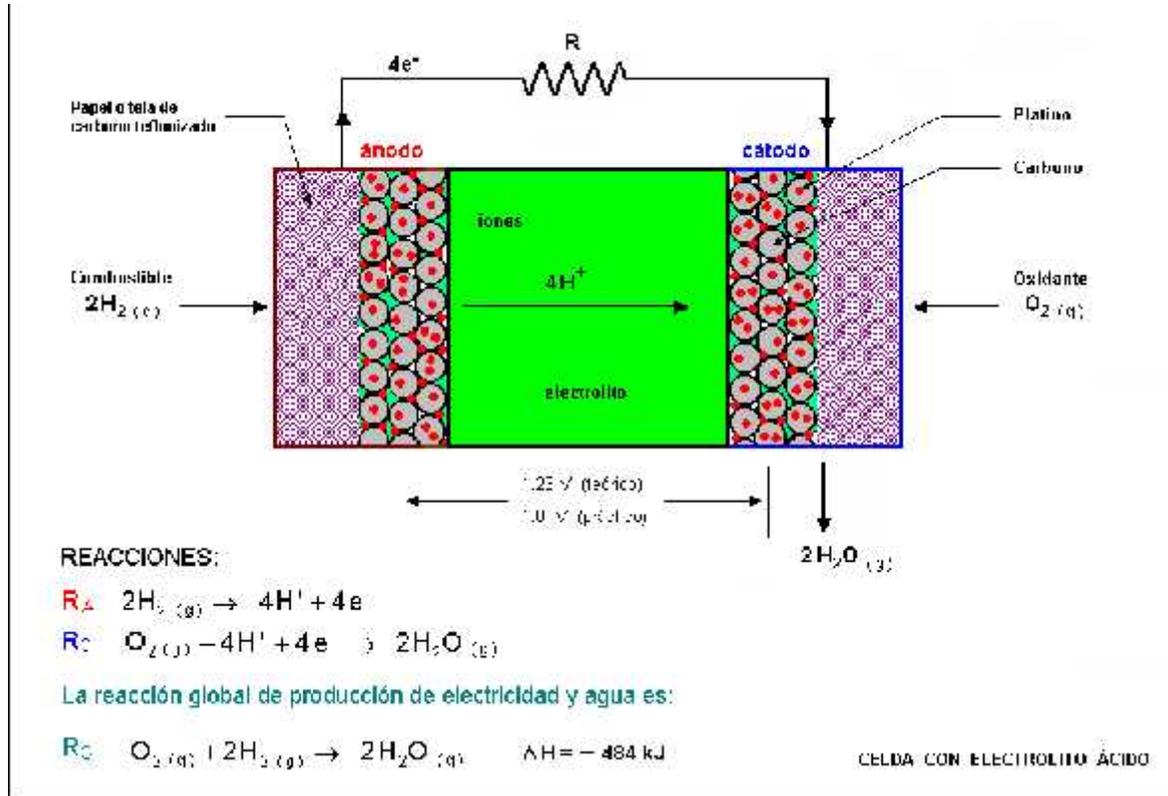


Figura 2.1 Esquema del funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

2.1.2 Características del electrolito sólido para una PEMFC.

El electrolito sólido de una PEMFC, es un polímero conductor de iones protónicos (H^+). El polímero consiste básicamente de un “esqueleto” de fluorohidrocarburos, al cual se han ligado químicamente grupos sulfónicos ácidos. Esto hizo posible el desarrollo de las celdas de combustible tipo PEM. Comercialmente hay varios materiales de este tipo, fabricados por DuPont (con la serie Nafión[®]) que están basados en el politetrafluoruro de etileno (PTFE; [polytetrafluoroethylene]), Asahi Chemicals (Aciplex[®]), Asahi Glass (Femión[®]), Dow Chemical (Dow[®]), Gore-Select[™], Avantis[®], etc., [13, 14]. En la Figura 2.2 se muestra una parte de la estructura del polímero de Nafión[®], que comercialmente es uno de los más utilizados; en la estructura se observa que los subíndices con las letras x , y , z pueden tener los valores de $x = 6-10$; $y = z = 1$, respectivamente. El valor de x , y , z puede variar para producir materiales con diferentes pesos moleculares (ej. Nafión[®] 112, 115 y 117).

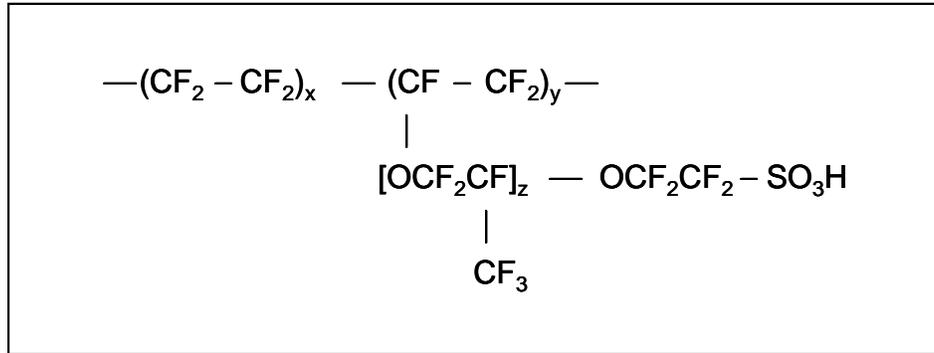


Figura 2.2 Estructura del electrolito polimérico de Nafión® (DuPont), donde $x = 6-10$; $y = z = 1$.

Los pesos equivalente típicos de las membranas de Nafión®, (definidos como gramos de polímero/mol de grupo sulfónico, $-\text{SO}_3^-$ [15]) son 900, 1000 y 1100, y el espesor promedio en estado seco de ellas es de 50, 125 y 180 μm , respectivamente. Este polímero posee en su estructura tanto dominios hidrofóbicos (cadena perfluorada), como hidrofílicos (grupos sulfónicos ácidos, $-\text{SO}_3\text{H}$). Es precisamente la estructura de este material la que le otorga dos importantes características para la operación en la PEMFC: una es su conductividad protónica alta, que le permite completar la función electroquímica en la celda; la otra es su integridad mecánica, para mantener los gases separados. Así, la conductividad de membranas perfluoradas sulfónicas totalmente hidratadas (inmersas en agua) es aproximadamente de $0.055 \text{ }^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 25°C , y de $0.013 \text{ }^{-1}\text{cm}^{-1}$ a 80°C , siendo esta última la temperatura típica de operación de la celda [14, 16, 17].

Las membranas perfluorosulfónicas tienen dos desventajas: una es el limitado dominio de temperatura en el cual operan eficientemente y la otra es su costo alto. La primera limita su uso a temperaturas abajo de 100°C , porque es necesario mantener una hidratación efectiva, que maximice la conductividad protónica, ya que arriba de esta temperatura es muy difícil. En cuanto al costo, se espera que si la demanda futura por estos materiales aumenta significativamente, su costo podría disminuir de manera considerable [15].

2.1.3 Posible mecanismo de transporte del protón en la membrana de Nafión®.

En primer lugar describimos el mecanismo de transporte del ion H^+ en el agua. La formación del ion H_3O^+ es una expresión, por un lado, de la inestabilidad de un protón libre en disolución y, por otro lado, de la afinidad de una molécula de agua por un protón. La reacción de protonación del agua es la siguiente:



La energía de protonación es aproximadamente 170 Kcal/mol. El hecho de que la energía de hidratación global de un protón (266 Kcal/mol) es más grande que la energía de interacción con una molécula de agua, indica que el ion H_3O^+ está hidratado, y el número de moléculas de agua que interaccionan con el ion H_3O^+ son tres para formar un grupo $H_9O_4^+$. La Figura 2.3 muestra la configuración esquemática del grupo $H_9O_4^+$.

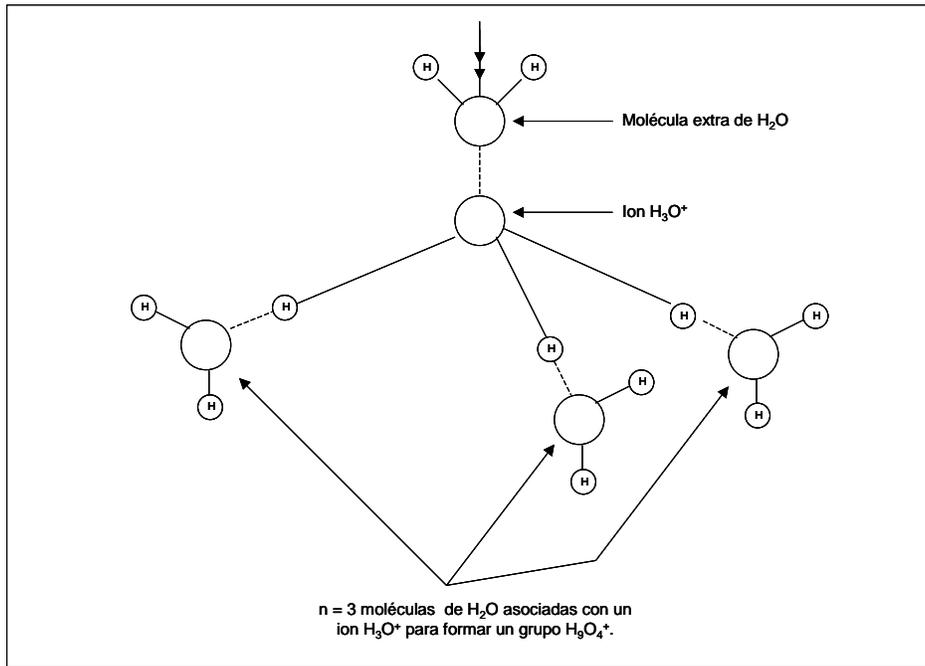


Figura 2.3 Configuración esquemática del grupo $H_9O_4^+$, mostrando una molécula de H_2O unida electrostáticamente.

El ion H^+ se hidrata de manera similar a los iones metálicos, como ya se mencionó; la movilidad del protón en agua a dilución infinita es alta, de $36.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, comparada con el ion K^+ en disolución acuosa, cuyo valor es de $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$; esto

tiene que ver con el número de transporte, t_i , (donde t_i es la fracción del total de la corriente llevada por las especies iónicas en particular) del ion H^+ , con un valor de 0.8251, y su conductividad iónica es de $349.8 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ a 25°C [18]. Este es un comportamiento anómalo de migración de los protones, en el cual, ellos siguen un mecanismo radicalmente diferente al de otros iones.

Grotthuss, observó que en una hilera de canicas en contacto, la colisión de la primera canica en la fila con una nueva que se dirige hacia ella, provoca que la penúltima canica de la fila cause una separación de la última, que a su vez, se aleja quedándose fuera de la fila (Figura 2.4). Este modelo puede ser aplicado a los iones H_3O^+ , de modo que este movimiento corto podría proveer un camino rápido de un ion para viajar a través de una disolución.

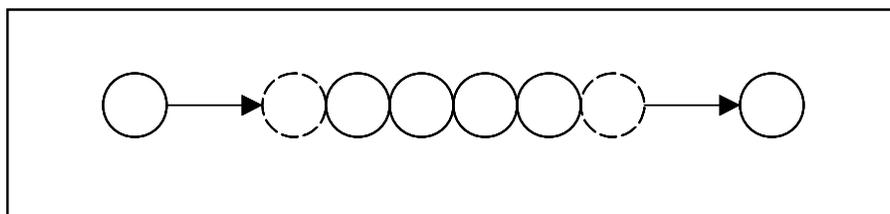


Figura 2.4 Efecto de las canicas colisionando en una fila: el mecanismo de Grotthuss.

Grotthuss [18] propuso el mecanismo de transporte del protón en el agua. Considerando el medio ambiente del ion H^+ en disolución, las posibilidades son: que haya una molécula de H_2O a un lado del ion H^+ . Se asume también la mutua orientación del ion H_3O^+ y la molécula de H_2O como se muestra en la Figura 2.5, donde se observa que hay una atracción del par electrónico no compartido del átomo de oxígeno, a una distancia corta desde uno de los protones del ion H_3O^+ . Se supone, por lo tanto, que el protón salta desde el ion H_3O^+ del lado izquierdo a la molécula de H_2O neutra del lado derecho. El resultado del salto es que la partícula “antigua-neutra” en el lado derecho ha llegado a ser un ion H_3O^+ y la partícula “antigua-cargada” en el lado izquierdo ha llegado a ser una molécula de H_2O neutra. Así, el protón salta para producir un efecto que es equivalente al movimiento translacional del ion H_3O^+ y, por lo tanto, al movimiento de carga.

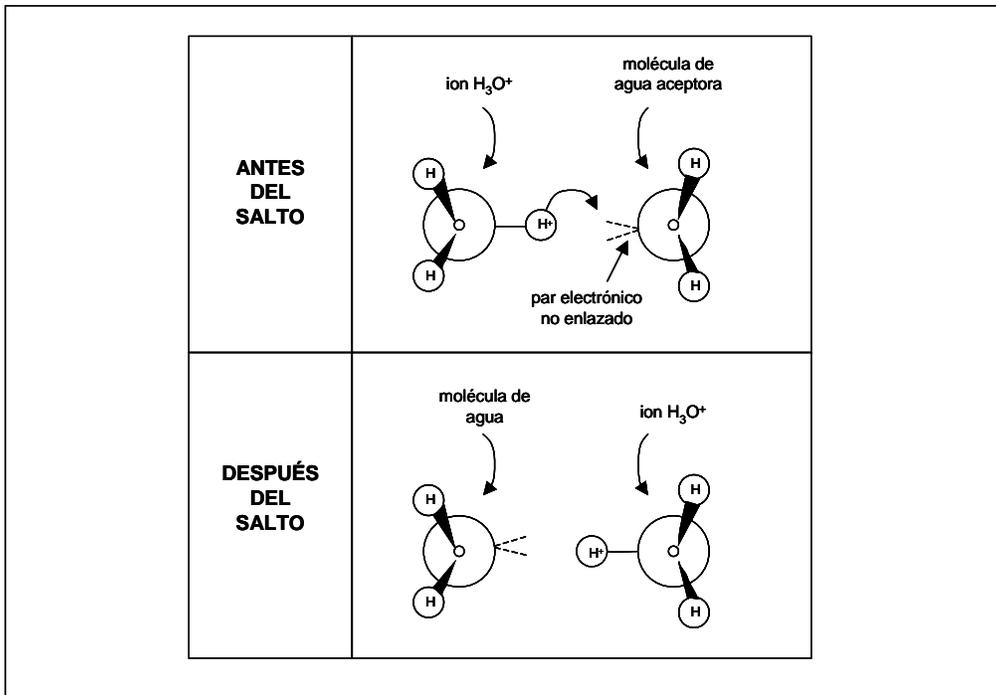


Figura 2.5 Esquema de una molécula de H_2O adyacente a un ion H_3O^+ . El par electrónico libre (orbital) del O de la molécula de H_2O es orientada a lo largo del O (del H_3O^+)- H^+ -O (de H_2O). El salto del protón H^+ desde el ion H_3O^+ a la molécula de H_2O , internamente se convierte la molécula de H_2O en un ion H_3O^+ y el ion H_3O^+ a una molécula de H_2O .

Si el protón se transfiere en respuesta a un campo eléctrico, el mecanismo de conducción del protón cambia, pero este es un tipo de mecanismo diferente de transporte de carga en una disolución.

Otros iones tienen movimiento en conjunto desde un punto en la disolución a otro; el ion H_3O^+ no tiene el movimiento como un todo (conjunto), desde un punto a otro de la disolución para transportar la carga.

Ahora consideremos una fila completa de moléculas de H_2O y, permitiendo inicialmente al ion H^+ estar en el extremo izquierdo (Figura 2.6). Si el protón se transfiere hacia la derecha desde O_1 a O_2 , O_2 a O_3 , etc., entonces el efecto neto es equivalente a iones H_3O^+ moviéndose de izquierda a derecha. Además, esto es equivalente a la migración de la carga de izquierda a derecha [18, 19].

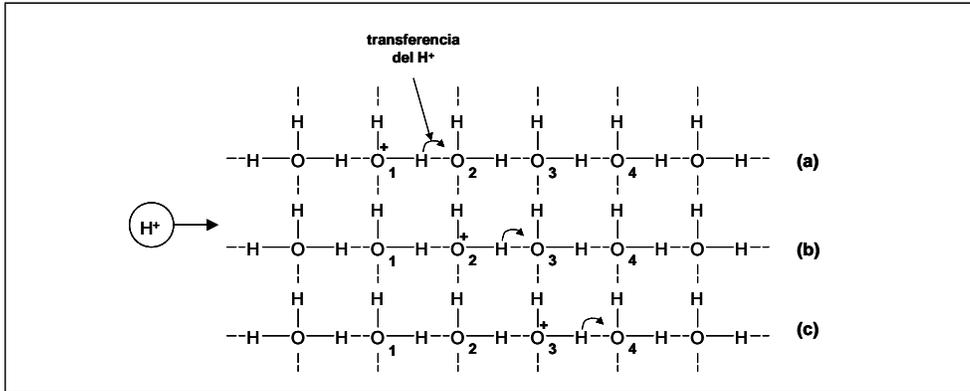


Figura 2.6 Esquema de una serie de saltos del protón bajo una línea de moléculas de H_2O , el resultado neto es equivalente a la migración de un ion H_3O^+ (indicado por una carga sobre el oxígeno) a lo largo de la línea.

La morfología de la membrana de Nafión[®] hidratada, tiene una responsabilidad directa sobre el transporte de los protones y del agua en la membrana; este polímero con la presencia de agua forma un sistema de dos fases, que consiste en cúmulos o poros formados por los extremos hidrofílicos (grupos $-\text{SO}_3^-$) conteniendo una red de moléculas de H_2O y, la parte hidrofóbica (estructura fluorocarbonada); esto provee estabilidad estructural y térmica a la membrana, y es también responsable de la inmovilización de los grupos ácidos sulfónicos disociados ($-\text{SO}_3^-$); esto se refiere a los sitios fijos [20]. La Figura 2.7 muestra un esquema idealizado del poro con la distribución periódica de sitios aniónicos fijos.

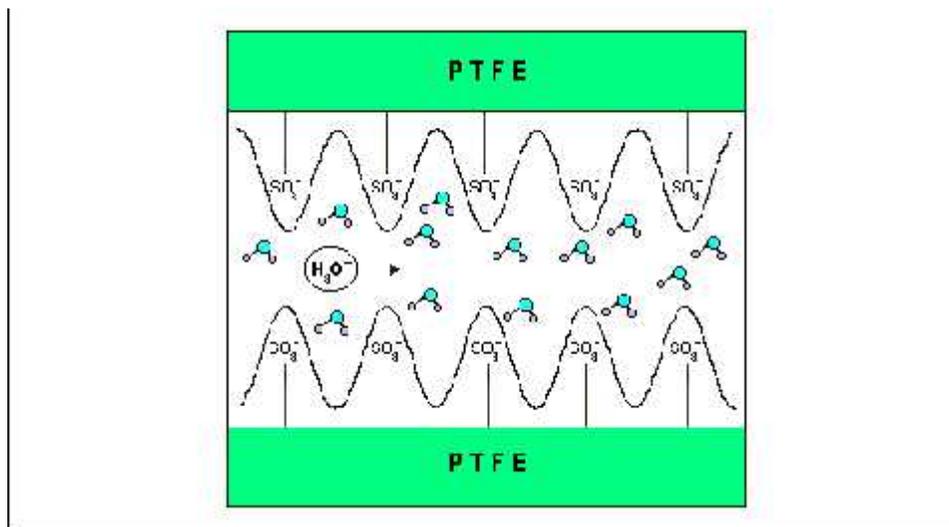


Figura 2.7 Esquema de un poro idealizado de la membrana de Nafión[®] de sitios aniónicos fijos distribuidos senoidalmente.

Dentro del campo hidrofílico ocurre el transporte del agua y los protones. Una región interfacial, por lo tanto, existe y consiste en solvatar los sulfonatos terminales de las cadenas perfluoroéter. Sin embargo, en detalle, la naturaleza y el carácter de las moléculas de agua en los poros son desconocidos [20, 21].

En el modelo de Eikerling et al. [22], la movilidad de los protones ocurre vía dos mecanismos: un mecanismo de superficie donde el transporte del protón procede a lo largo del arreglo de grupos ácidos (ej. vía estructura-difusión) en la interfase, y un mecanismo donde los protones son transportados de acuerdo al mecanismo de Grotthuss.

La estructura interna de la membrana ha sido investigada por varias técnicas, y ahora se sabe que forman micelas o cúmulos a través de canales, como se muestra en la Figura 2.8 [19].

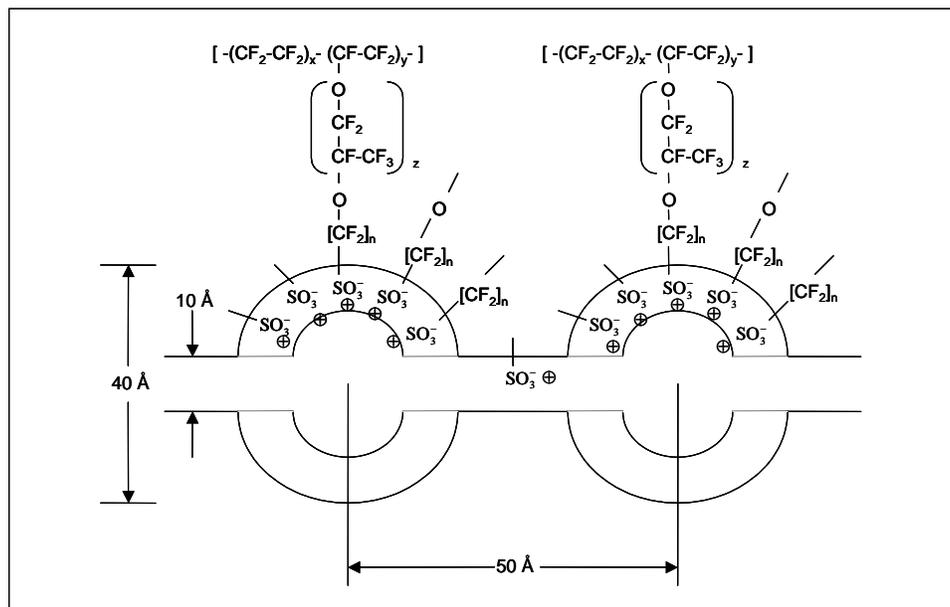


Figura 2.8 Esquema de micelas o cúmulos a través de canales en la membrana de Nafion®.

Los detalles específicos de cómo la estructura molecular y la morfología hidratada se relacionan con el transporte de protones y agua a través de la membrana; no se conocen bien todavía [20, 21].

2.1.3.1 Transporte del agua en una PEMFC.

El perfil de agua podría ser bastante desigual a lo largo del espesor de la membrana, lo cual sería un factor crítico sobre el transporte en la membrana y sobre la densidad de corriente en la celda.

Las fuentes para suministrar el agua, y los componentes de varios flujos distribuyen el agua en una PEMFC, como se muestran esquemáticamente en la Figura 2.9. El agua es producida en el cátodo por el proceso en la celda, y también entra en la celda por vía húmeda (humidificación) los reactivos gaseosos.

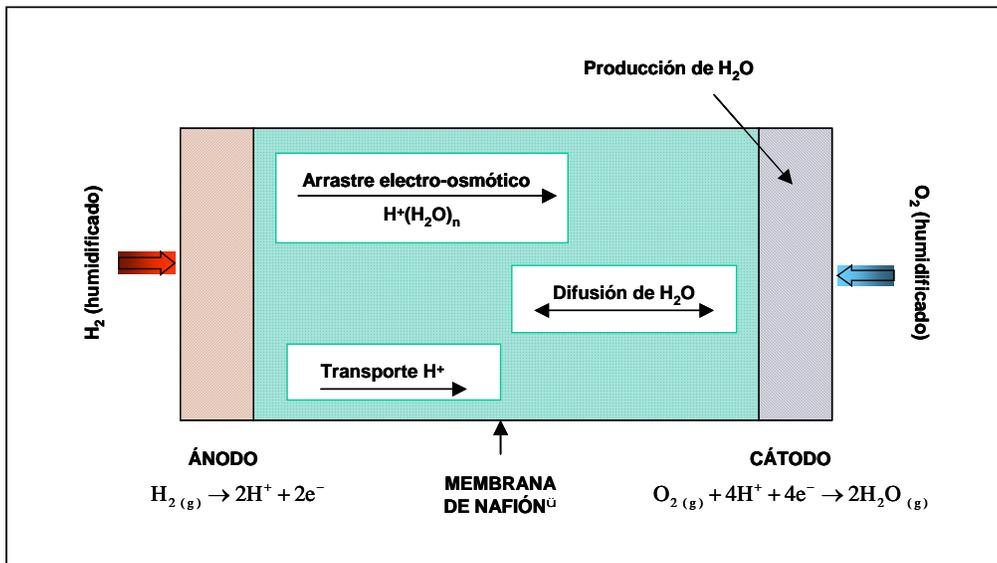


Figura 2.9 Representación esquemática de las fuentes para suministrar el agua y sus flujos, que determinan el perfil de la distribución de agua dentro de una PEMFC.

El agua es transportada a través de la membrana desde el ánodo al cátodo por arrastre electro-osmótico, por ejemplo, por un flujo de agua asociado con la corriente protónica. El flujo de agua debido al arrastre electro-osmótico ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$) se define como:

$$N_{w,\text{arrastre}} = I \xi(\lambda) / F \quad \text{ec. (II.2)}$$

Donde I es la corriente de la celda, $\xi(\lambda)$ es el coeficiente electro-osmótico en un grado de hidratación de la membrana $\lambda = N(H_2O)/N(SO_3H)$ y F es la constante de Faraday. Este flujo de agua migra y tiende a salir y secar el lado del ánodo de una celda bajo

corriente, y adicionar a la producción faradéica de agua en el cátodo, un exceso de H₂O. Este aumento de agua en el cátodo es quitado a su vez, debido al gradiente de concentración de H₂O y por permeación hidráulica del agua en la celda que es diferencialmente presurizada, donde el lado del cátodo experimenta una presión global más alta.

Los flujos (mol/cm² s) son llevados por dos mecanismos posteriores dentro de la membrana, los cuales se definen como:

$$N_{w,difusión} = -D(\lambda) \ c/ \ z \quad \text{ec. (II.3)}$$

$$N_{w,hidráulico} = k_{hidráulico}(\lambda) \ P/ \ z \quad \text{ec. (II.4)}$$

Donde **D** es el coeficiente de difusión en la membrana, de contenido de H₂O }, **c/ z** es el gradiente de concentración del agua a lo largo de la dirección **z** del espesor de la membrana, **k_{hidráulico}** es la permeabilidad hidráulica de la membrana, y **P/ z** es el gradiente de presión a lo largo de **z**.

El perfil del agua en estado de equilibrio a través de la membrana está dado por la densidad de corriente en la celda, condiciones externas de humidificación, y presurización diferencial; es el resultado de estos flujos, es decir, el electro-osmótico, el de difusión y el hidráulico [12].

2.1.4 Los electrodos para una celda de combustible tipo PEM.

Los electrodos son los sitios de las reacciones electroquímicas (oxidación del combustible en el ánodo y reducción del oxidante en el cátodo) para la conversión de energía. Los reactivos para las celdas de combustible tipo PEM son generalmente gaseosos, por lo que el progreso significativo de la tecnología de celdas de combustible, ha sido el desarrollo de electrodos porosos de difusión de gas.

2.1.4.1 Electrodo poroso de difusión de gas para una PEMFC.

La función principal de un electrodo poroso de difusión de gas, es proveer un área de reacción grande, con un mínimo impedimento de transporte de masa para el acceso de reactivos y remoción de productos.

En un electrodo poroso de difusión de gas, la zona de contacto donde el catalizador, el carbono y el electrolito se unen, es llamada **zona de reacción de tres fases**, en la cual los reactivos gaseosos, deben llegar a ésta zona para que se lleve a cabo la reacción electroquímica de interés; además, puede lograrse un área grande de la zona de las tres fases utilizando polvos de metal, con un área específica muy grande ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) o depósitos sobre carbono (área específica de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) en la manufactura de los electrodos. Por lo tanto, estos electrodos pueden tener áreas de órdenes de magnitud más grandes que sus áreas geométricas.

Los electrodos hidrofóbicos de difusión de gas, son hechos con polvo fino de carbono unido con materiales plásticos, por ejemplo, politetrafluoruro de etileno (PTFE); la Figura 2.10 muestra la sección transversal de un electrodo de carbono de difusión de gas. Los polvos de carbono son ligeros, de un área superficial grande y son propios para el depósito de muchos catalizadores activos [4].

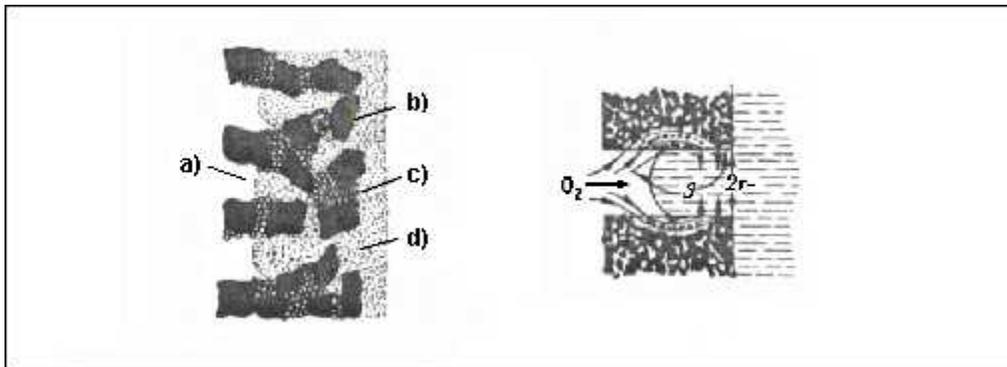


Figura 2.10 Sección transversal de dos-capas hidrofóbicas (PTFE) de electrodos de carbono de difusión de gas (θ = ángulo de contacto) a) gas; b) partícula de carbono; c) agente resistente al agua y d) electrolito.

Una forma práctica de incrementar la densidad de corriente límite, es el uso de estos electrodos porosos [23].

En la Figura 2.11 se muestra un esquema representativo del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se presenta la zona de reacción de tres fases, que, en este caso es la distribución del catalizador, del carbono y del Nafión®. Además, debe existir una íntima interacción entre catalizador-carbono-Nafión®, y el reactivo gaseoso (O_2) para que se lleve a cabo la reacción de reducción de oxígeno molecular. De esta manera, el platino (catalizador) representado por “círculos blancos”, que aparentemente está formando una de las tres fases, no se encuentra unido a las otras dos fases (carbono-Nafión®) sino únicamente a una fase, por lo que en la Figura 2.11 se le denomina como platino inutilizable; y el platino representado por “círculos rojos”, se encuentra unido a las otras dos fases, por lo que se le conoce como platino activo [24].

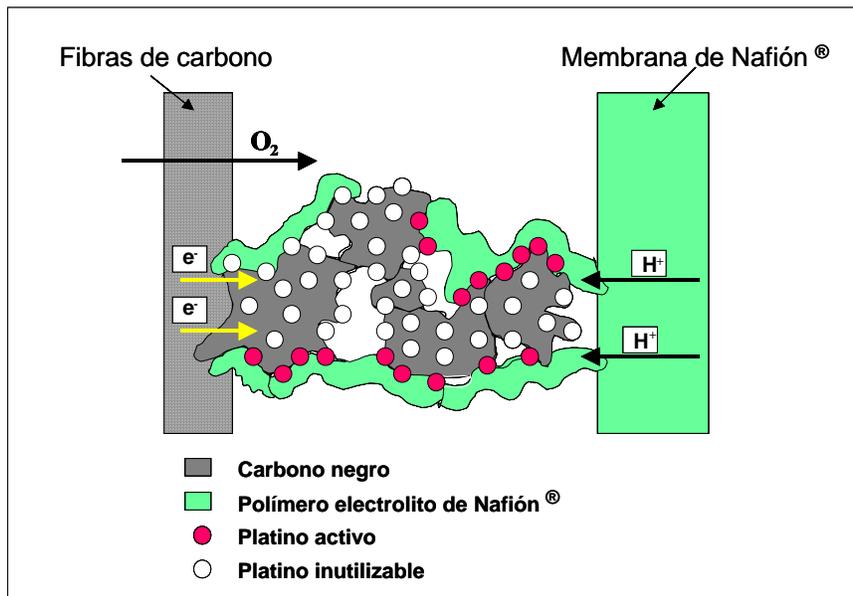


Figura 2.11 Esquema del electrodo poroso (cátodo) de una celda de combustible tipo PEM, donde se observa la distribución de las tres fases.

2.1.4.2 Electrodo con nanopartículas de platino para una PEMFC.

Los electrodos contienen una mezcla de Nafión® y de platino (o aleaciones de Pt) disperso en carbono nanoparticulado (Vulcan XC-72R). La capa catalítica es muy delgada (aproximadamente $5 \mu m$) y típicamente se prepara con un contenido de metal que varía entre 0.05 a 0.12 mg de Pt/cm² [15], sobre la superficie de la membrana de Nafión®, de esta manera, se maximiza la utilización del catalizador y se facilita el

transporte de los reactivos (H_2 , y O_2) y agua. Niveles adecuados de hidratación, tanto en la capa catalítica como en la membrana, son indispensables para el transporte de los iones H^+ . Las reacciones electroquímicas se producen en la superficie de las partículas de Pt, con un diámetro aproximadamente de 2 a 4 nm [5], con el objetivo de tener una mayor área. El carbono en la capa proporciona soporte al Pt, conductividad electrónica y suficiente porosidad para facilitar el transporte de masa de los reactivos, además de actuar como fijador del catalizador en la capa, y de permitir el íntimo contacto de la capa con la membrana.

2.1.5 El ensamble membrana-electrodo para una PEMFC.

Una vez determinados los catalizadores a utilizar en la celda de combustible; se construyen los electrodos de difusión de gas anódicos y catódicos para la celda. Estos electrodos están constituidos por un soporte (papel o tela de carbono) que funciona como distribuidor de flujo para los reactivos (H_2 u O_2), una capa de difusión (carbono + Nafión®), y una capa catalítica (catalizador-carbono-Nafión®). Estos electrodos se unen en un paquete **ánodo-membrana-cátodo**, llamado comúnmente **MEA** (por sus siglas en inglés, Membrane-Electrode-Assembly) [4, 5, 13]. El MEA se empareda entre dos placas colectoras de corriente (flujos de H_2 u O_2), llamados platos bipolares. La función principal de estos platos es conectar en serie las celdas elementales e integrar un circuito de enfriamiento. Este emparedamiento del MEA se le llama **monocelda**, y un ensamble de varias de estas monoceldas en serie (stack) es lo que constituye a una celda de combustible de mayor potencia eléctrica. En la Figura 2.12 se muestra un esquema del “stack” de una celda de combustible tipo PEM [2].

En la celda de combustible tipo PEM algunos componentes como los **difusores**, que son de tela o papel de carbono especial poroso, teflonizado, las cuales tienen como función facilitar la distribución del gas en forma homogénea, permitiendo con esto que se lleven a cabo adecuadamente las reacciones de oxidación y reducción. Los **colectores de corriente**, son placas de grafito que se desempeñan como distribuidores del combustible y del oxidante y como conductores del flujo de corriente (electrones) que se genera.

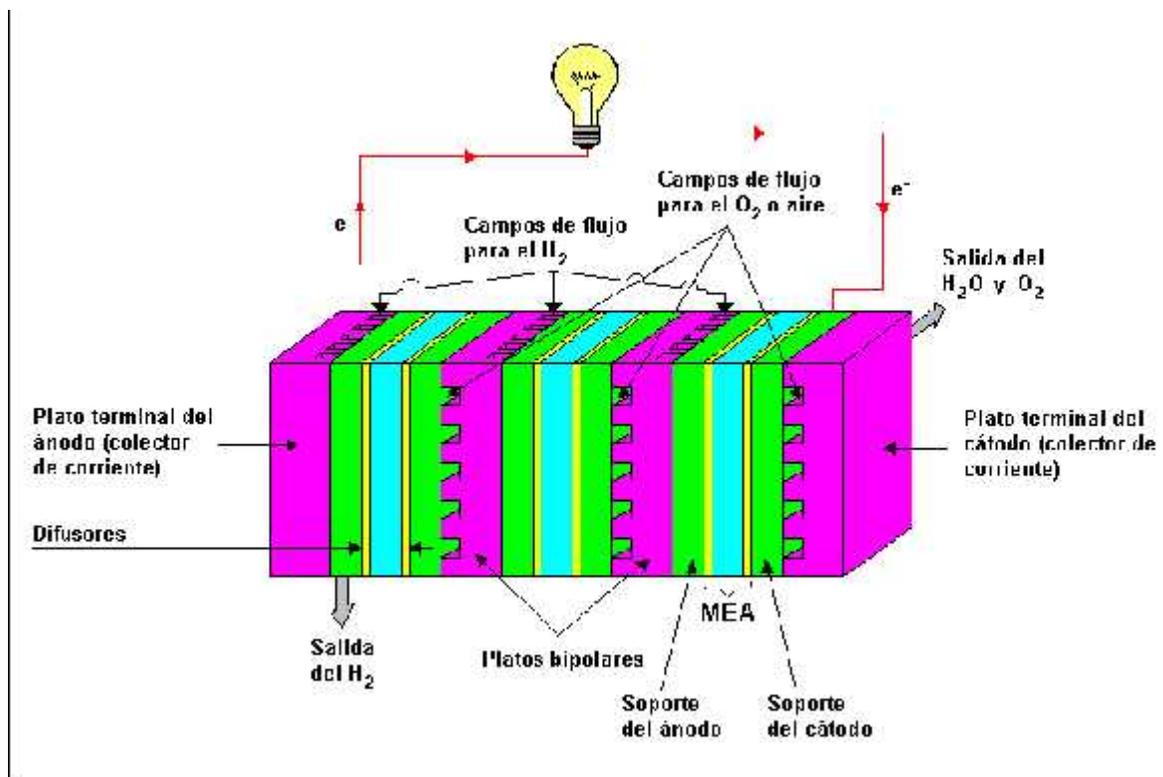


Figura 2.12 Esquema del “stack” con tres monoceldas y dos platos bipolares de una celda de combustible tipo PEM.

Cada una de estas partes se diseña y elabora de manera independiente, y posteriormente se ensamblan para realizar las mediciones y evaluaciones necesarias.

2.1.5.1 Evaluación de las celdas de combustible.

Las curvas de polarización (Figura 2.13) constituyen uno de los diagnósticos más usados para evaluar el rendimiento de una celda de combustible. La curva incluye el dominio dinámico completo desde el voltaje a circuito abierto, hasta 0.1 V con sus respectivas densidades de corriente. A medida que la corriente requerida aumenta, el voltaje de la celda de combustible disminuye de manera monótonica. A este respecto, la curva muestra tres regiones de polarización (pérdida de voltaje) características: **A) región de activación**, **B) región óhmica** y **C) transporte de masa**. En la región de activación (alto voltaje y baja corriente) hay una pérdida de voltaje que se debe principalmente a la lenta electroreducción del O_2 en el cátodo. La oxidación de H_2 sobre Pt es varias órdenes de magnitud más rápida que la reducción de oxígeno, por lo tanto, su efecto en la sección **A)** de la curva es despreciable. En la región óhmica **B)**, la

pérdida es casi lineal y se debe casi exclusivamente a contribuciones óhmicas (resistencia de la membrana, resistencia de contacto, etc.) en varias parte de la celda y finalmente la región **C**), muestra un rápido decrecimiento debido al limitado transporte de masa en la capa catalítica [4, 11].

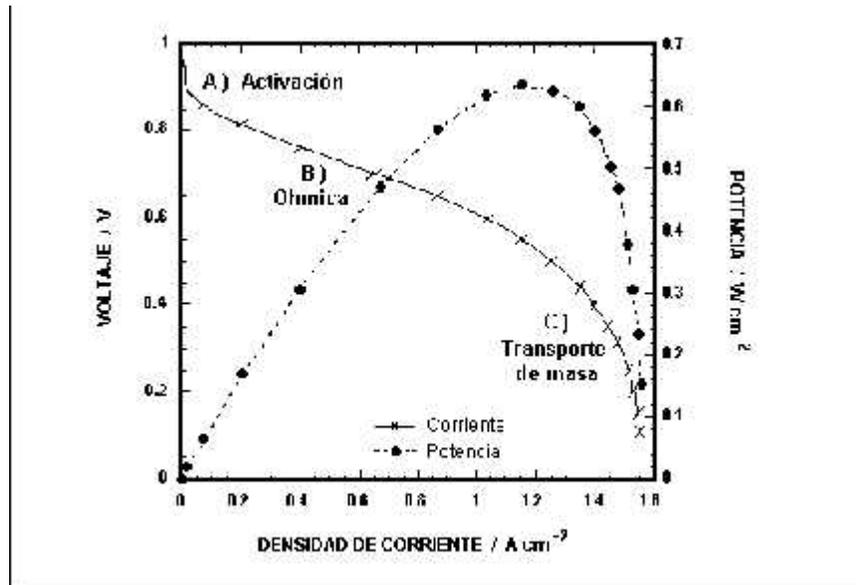


Figura 2.13 Curva de polarización de una celda de combustible, mostrando las tres regiones características.

2.2 Cinética y mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno molecular.

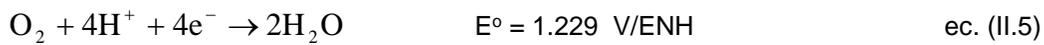
La cinética y el mecanismo para la reducción catódica de oxígeno molecular están en función de muchos factores experimentales, tales como el tipo del material del cátodo (ej. electrocatalizadores), la temperatura y el electrolito.

2.2.1 La reacción catódica del oxígeno.

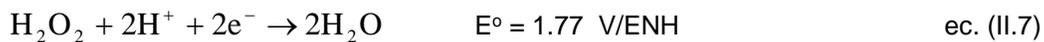
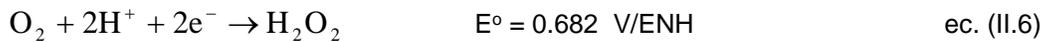
Es importante conocer la reacción catódica del oxígeno en las celdas de combustible, porque ésta determina el proceso global de su eficiencia, ya que se necesitan sobrepotenciales altos para obtener densidades de corriente aceptables. El mejor electrocatalizador para la reacción de reducción del oxígeno es el platino y sus aleaciones [25-28].

En las reacciones catódicas del oxígeno sobre Ag y Pt se observan dos reacciones paralelas. En medio ácido y básico la reducción de O₂ puede realizarse por una vía directa produciéndose H₂O y OH⁻, respectivamente, y por otra vía indirecta formando H₂O₂ y OH₂⁻, respectivamente. Las vías de reacción de reducción de O₂ en electrolitos acuosos dependen del pH, y este a su vez de la velocidad de la reacción; las reacciones son las siguientes con sus correspondiente potenciales termodinámicos normales, referidos al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH).

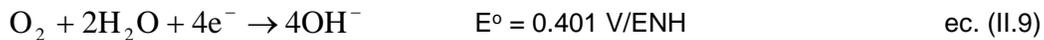
ia). Reducción directa en medio ácido



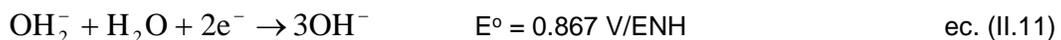
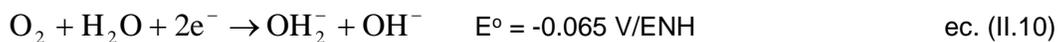
ii.a). Reducción indirecta en medio ácido



ib). Reducción directa en medio alcalino



ii.b). Reducción indirecta en medio alcalino



Por lo anterior, existen numerosos esfuerzos para mejorar el rendimiento de la reacción de reducción del oxígeno [25]. Los materiales desarrollados para este objetivo corresponden a los siguientes grupos: aleaciones de platino, porfirinas pirolizadas de Fe, compuestos macrocíclicos con base en Co, óxidos de metales de transición (ej.

perovskitas, pirocloros y espinelas), electrodos de Ag, carburos metálicos, calcogenuros basados en Ru y carbonilos de metales de transición.

2.2.2 Cinética de la electroreducción del oxígeno.

La cinética se estudia por Electrodo de Disco Rotatorio (EDR), en esta técnica electroquímica se obtiene un perfil de difusión bien definido para asegurar un flujo laminar, de esta manera se asegura que la transferencia de masa de la especie electroactiva es constante, en este caso se trata del oxígeno molecular.

Las curvas de corriente-potencial (polarización) estacionarias para la electroreducción de oxígeno molecular sobre platino, exhibe una región estrecha de potenciales para determinar la pendiente de Tafel. En electrodos comunes, a potenciales catódicos altos, la reacción está controlada por difusión debido a la solubilidad baja del oxígeno en las disoluciones acuosas de electrolitos (ej. 10^{-3} mol/L) [29].

La reacción de reducción del O_2 sobre Pt es en gran medida independiente del plano cristalográfico del metal, pero depende en grado apreciable de la composición del electrolito. La densidad de corriente de intercambio (j_0) depende de la naturaleza del electrocatalizador.

Los diferentes metales nobles y sus aleaciones exhiben, en esta reacción, una relación tipo volcán cuando se representa la densidad de corriente a potencial constante, en función del cambio de la entalpía de adsorción (H_{ad}^0) del átomo de oxígeno, con respecto al metal oro (Figura 2.14) o en función del cambio de entalpía de sublimación (H_{sub}^0) del sustrato [28, 29].

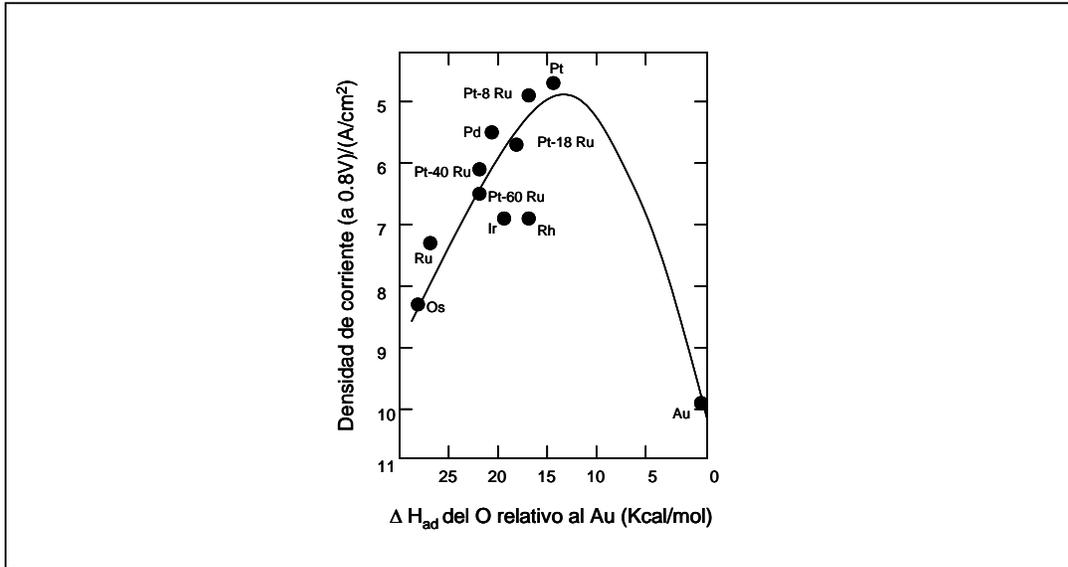


Figura 2.14 Representación tipo volcán para la electroreducción del O₂ sobre varios metales nobles y sus aleaciones. La composición de las aleaciones Pt-Ru están expresadas en átomos por ciento.

2.2.3 Electrodo de Disco Rotatorio (EDR).

La construcción del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) es muy simple y consiste de un disco del material de electrodo (Pt, Au, etc.) embebido en una barra de un material aislante (teflón, resina, etc.). La geometría del EDR permite un control hidrodinámico preciso del flujo de material, del seno del electrolito hacia la superficie del electrodo, y por lo tanto es una herramienta que provee gran información de la cinética y mecanismos de los procesos electroquímicos, siempre y cuando las cinéticas de las reacciones electroquímicas no sean muy rápidas y se salgan de la ventana del tiempo de la técnica del EDR. La aplicación de este concepto de control de flujo hidrodinámico se ha relacionado principalmente con procesos asociados a la transferencia electrónica.

2.2.3.1 Características del Electrodo de Disco Rotatorio.

La ventaja de esta técnica electroquímica: es la obtención de un perfil de difusión bien definido. El EDR consta de una zona activa y una zona inerte, cuyo propósito es mantener la contribución de concentración constante en el sentido radial. Tal electrodo debe estar perfectamente centrado, y su funcionamiento debe estar libre de vibraciones

y oscilaciones a fin de asegurar un flujo laminar para que sean válidas las ecuaciones hidrodinámicas. La Figura 2.15 muestra la estructura y el perfil hidrodinámico del EDR [30].

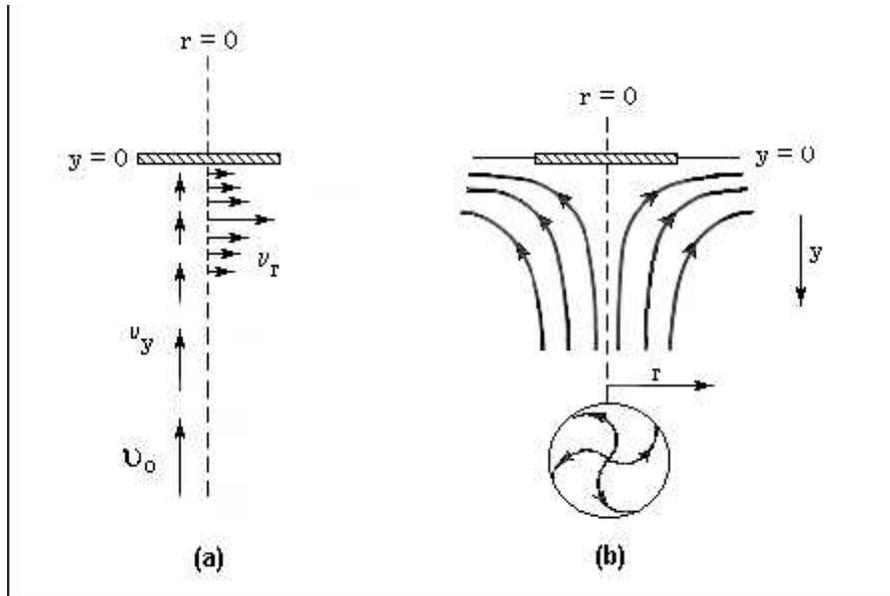


Figura 2.15 Perfil hidrodinámico del EDR. (a) Representación vectorial de velocidades de flujo cerca del electrodo y (b) esquema de las líneas de flujo.

En estas condiciones, la rotación provoca una aspiración de la disolución hacia el electrodo y al mismo tiempo, el electrolito tiene un movimiento tangencial y radial provocando su salida del centro hacia el borde circular del electrodo. Las condiciones de flujo determinan la formación de una película de difusión uniforme accesible, es decir, de espesor constante, y su valor depende de la velocidad de rotación, de la viscosidad cinemática del fluido y del coeficiente de difusión de la especie que reacciona. El problema hidrodinámico para estas condiciones se resuelve, teniendo en cuenta una primera solución, en la que la velocidad del fluido en distancias pequeñas se puede expresar aproximadamente por:

$$\hat{v}_y = -0.51 \omega^{3/2} \nu^{-1/2} y^2 \quad \text{ec. (II.13)}$$

Donde y es el espesor de la película de difusión, ν es la viscosidad cinemática (cm^2/s), y ω es la velocidad de rotación del disco en revoluciones por segundo (rps).

Aplicando la ecuación de difusión convectiva al caso del disco, ecuación (II.13), con las condiciones límite:

$$\begin{aligned} C_x(0) &= 0, \text{ en } y = 0 \\ C &\rightarrow C^0, \text{ y } y \rightarrow \infty \end{aligned} \quad \text{ec. (II.14)}$$

Donde C^0 es la concentración de la especie x en el seno de la disolución, en consecuencia:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} = 0.62D^{-1/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0 \quad \text{ec. (II.15)}$$

La corriente es el flujo en la superficie del electrodo, el cual es:

$$i = nFAD\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{y=0} \quad \text{ec. (II.16)}$$

En la ec. (II.15), D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, C^0 es su solubilidad, ν es la viscosidad cinemática, y en la ec. (II.16), n es el número de electrones transferidos por la reacción electroquímica global, A es el área del electrodo, y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

Además, bajo las condiciones elegidas de corriente, $i = i_L$, igualando los términos de la ec. (II.15) y la ec. (II.16) obtenemos la **ecuación de Levich**, que indica la corriente límite (i_L):

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C^0 \quad \text{ec. (II.17)}$$

Como la densidad de corriente esta relacionada con el flujo, J_D , y éste su vez esta relacionado con el coeficiente de difusión por:

$$i = nAFJ_D \quad \text{ec. (II.18)}$$

$$J_D = D_0\Delta C_0/u \quad \text{ec. (II.19)}$$

Donde u es el espesor de la capa de difusión de Nernst. Con lo que:

$$i = nAFD_0\Delta C_0/u \quad \text{ec. (II.20)}$$

La corriente máxima que se alcanza cuando $C_o(0) = 0$, se llama corriente límite. Así se tiene que:

$$i_L = nFAD_oC_o(\infty) \quad \text{ec. (II.21)}$$

Si la ecuación (II.17) se iguala, término a término, con la ecuación (II.21), se obtiene la expresión:

$$= 1.61D^{1/3} \omega^{1/6} \nu^{-1/2} \quad \text{ec. (II.22)}$$

Esta ecuación vincula el espesor de la capa de difusión, con la velocidad de rotación del disco y establece que la capa de difusión; el transporte de γ se hace únicamente por difusión y su concentración varía de C_χ^0 a C_χ que es la concentración de γ en la interfase del electrodo. Si no hay efectos de migración, entonces se cumple la ecuación (II.24) que es un rearrreglo a la ecuación de Levich.

Para que el sistema del EDR funcione bien, se tiene que cumplir, que si la especie electroactiva γ , llega al electrodo únicamente por difusión, entonces se tiene, por la primera ley de Fick, que la corriente límite de difusión, por unidad de área, viene dada por la ecuación:

$$j = i_L/A_{act} = 0.62nFD^{2/3} \omega^{-1/6} \nu^{1/2} C^o \quad \text{ec. (II.23)}$$

Donde A_{act} es el área activa del electrodo y n el número de electrones intercambiados. La verificación de la proporcionalidad entre i_L y $\omega^{1/2}$, constituye el criterio de Levich:

$$i_L = B \omega^{1/2} \quad \text{ec. (II.24)}$$

Donde B es conocida como la **pendiente de Levich**. Si esta condición se verifica, entonces se cumple: i) el electrodo está bien construido, ii) el régimen es laminar, y iii) la especie electroactiva llega al electrodo por difusión.

2.2.3.2 Estudios de EDR de la Reacción de Reducción del Oxígeno.

La Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) ha sido ampliamente estudiada por el método de Electrodo de Disco Rotatorio, ya que permite obtener los parámetros electrocinéticos de la reacción. La medición consiste en realizar curvas corriente-potencial en función de la velocidad angular \check{S} (s^{-1}), donde $\omega = 2\pi f$, siendo f la frecuencia de rotación (revoluciones por segundo). La densidad de corriente total (i) obtenida puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad \text{ec. (II.25)}$$

En donde i_d representa la densidad de corriente límite difusional o corriente de Levich, e i_k es la corriente cinética, es decir, la corriente que corresponde si el proceso solamente estuviera limitado por transferencia de carga, en la interfase electrodo-disolución. Por lo tanto, utilizando la ec. (II.25) se pueden calcular los parámetros electrocinéticos para la reducción del oxígeno, ya que se puede eliminar la contribución a la corriente por resistencia a la difusión (i_d). Para eliminar la contribución por difusión se emplea la ecuación de **Koutecky-Levich**:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B} \quad \text{ec. (II.26)}$$

Donde i_k es la corriente cinética, y B es la pendiente de Levich; B está relacionada a la corriente difusional por la expresión: $i_d = B\omega^{1/2}$, y está definida como:

$$B = 0.62nFAD_{O_2}^{2/3}\epsilon^{-1/6}C_{O_2} \quad \text{ec. (II.27)}$$

En la ec. (II.27), D_{O_2} es el coeficiente de difusión del oxígeno, C_{O_2} es su solubilidad, ν es la viscosidad cinemática, n es el número de electrones transferidos por molécula de O_2 en la reacción global de reducción, A es el área del electrodo, y F es la constante de Faraday. Un gráfico de $1/i$ en ordenadas contra $\omega^{-1/2}$ en abscisas a varios potenciales es llamado de Koutecky-Levich. Este gráfico da líneas rectas de cuyas pendientes se

obtiene el valor de B, y de la ordenada al origen se encuentra la corriente cinética ($1/i_k$). Conociendo la contribución por corriente difusional se puede construir las curvas corriente-potencial, considerando solamente la contribución cinética, y a partir de este último gráfico, utilizando la ecuación lineal de Tafel (ec. II.28), se pueden evaluar los parámetros electrocinéticos, como pendiente de Tafel (**b**), coeficiente de transferencia de carga (r), y la corriente de intercambio (i_0) [30-32].

$$y = a + b \log|i| \quad \text{ec. (II.28)}$$

Donde:

$$a = \frac{2.303RT}{F} \log i_0 \quad \text{y} \quad b = \frac{-2.303RT}{F}$$

Para estos cálculos, en el caso de electrodos de difusión de gas, se deben realizar las mediciones con un espesor de la capa catalizador/Vulcan/Nafión® lo suficientemente delgado, y una estructura lo suficientemente porosa, para despreciar la contribución a la resistencia debida a la difusión dentro de la película catalizadora [33].

2.3. Concepto de sobrepotencial.

El potencial reversible para una reacción de electrodo simple, es relacionado a la diferencia de energía libre de Gibbs entre reactivos y productos.

$$E_{rev} = - G/nF \quad \text{ec. (II.29)}$$

Esto también depende de las concentraciones en la disolución expresado por la ecuación de Nernst, cual tiene la forma general.

$$E_{rev} = E^0 + (2.303RT/nF) \log Q \quad \text{ec. (II.30)}$$

Donde **Q** representa la razón de la concentración de productos y reactivos; con la finalidad de simplificar cálculos en la ecuación (II.30), los coeficientes de actividad toman valores de la unidad.

El equilibrio de una reacción electroquímica se describe por un potencial de electrodo, $E = E_{eq}$, y la corriente $i = 0$, dado que el estado de equilibrio requiere que la velocidad de reacción neta sea cero. Bajo condiciones de reacción, $i \neq 0$ y $E \neq E_{eq}$. La diferencia entre el potencial de electrodo aplicado E , y su valor de equilibrio E_{eq} , se llama sobrepotencial y es dado por:

$$\eta = E - E_{eq} \quad \text{ec. (II.31)}$$

El sobrepotencial es siempre definido con respecto a una reacción específica, para el cual el potencial reversible es conocido. Cuando más de una reacción ocurre simultáneamente sobre el mismo electrodo, hay un diferente sobrepotencial con respecto a cada reacción, para algún valor de potencial medido [30, 34].

2.4 Parámetros electrocinéticos para las reacciones electroquímicas simples.

A) Significado de la densidad de corriente de intercambio.

En el equilibrio $E = E_{eq}$, y la corriente neta es cero ($i = 0$), así las velocidades de la reacción anódica y catódica deben de ser iguales (equilibrio dinámico).

$$j_o = j_+ = |j_-| \quad \text{ec. (II.32)}$$

Donde j_o , se llama densidad de corriente de intercambio, j_+ y j_- son densidades de corriente anódica y catódica, respectivamente. Debe ser clara de la definición en la ecuación (II.33).

$$j_o \equiv \overset{\rightarrow}{Fk_h C_A} = \overset{\leftarrow}{Fk_h C_B} \quad \text{ec. (II.33)}$$

Donde k_h es la constante de velocidad electroquímica en la interfase (electrodo-disolución) en el potencial de reversible. La densidad de corriente de intercambio puede ser órdenes de magnitud más grande que la corriente medida, la cual puede ser una diferencia pequeña entre la corriente anódica y la catódica.

Aquí los efectos de transferencia de masa no están incluidos, el sobrepotencial asociado con alguna corriente dada, sirve únicamente para proveer la energía de activación para direccionar el proceso heterogéneo, donde la velocidad es reflejada por la corriente. La corriente de intercambio (i_0) más baja, es la cinética más lenta, de aquí que esté un sobrepotencial de activación grande para alguna corriente neta en particular.

Si la corriente de intercambio es muy grande, entonces el sistema puede suministrar corriente grandes, aun que la corriente este limitada por la transferencia de masa, con un insignificante sobrepotencial de activación [30, 31].

B) Significado del coeficiente de transferencia.

El coeficiente de transferencia r , es un parámetro experimental obtenido de la relación corriente-potencial. El α es igual al recíproco de la pendiente de Tafel b , expresado en unidades adimensionales.

$$r_c = -(2.303RT/nF)(1/b_c) \quad \text{ec. (II.34)}$$

El coeficiente de transferencia es, por lo tanto, uno de los parámetros que nos permiten evaluar el mecanismo de reacciones de electrodo o distinguir entre diferentes posibles mecanismos. Solamente el coeficiente de transferencia puede ser medido y el factor de simetría s , puede ser calculado [31].

C) Significado de la pendiente de Tafel.

Un gráfico de $\log i$ vs. η , conocido como gráfico de Tafel, es un útil mecanismo para evaluar los parámetros electrocinéticos. En general, hay una rama anódica con pendiente $b = (1-\alpha)nF/2.303RT$ y una rama catódica con pendiente $b = -\alpha nF/2.303RT$, como se observa en la Figura 2.16, ambos segmentos son extrapolados a una intersección del $\log j_0$, también se observa que la corriente graficada se desvía del comportamiento lineal cuando el sobrepotencial se aproxima a cero. A partir de este

gráfico es posible determinar la densidad de corriente de intercambio j_0 y el coeficiente de transferencia de carga r [30, 31].

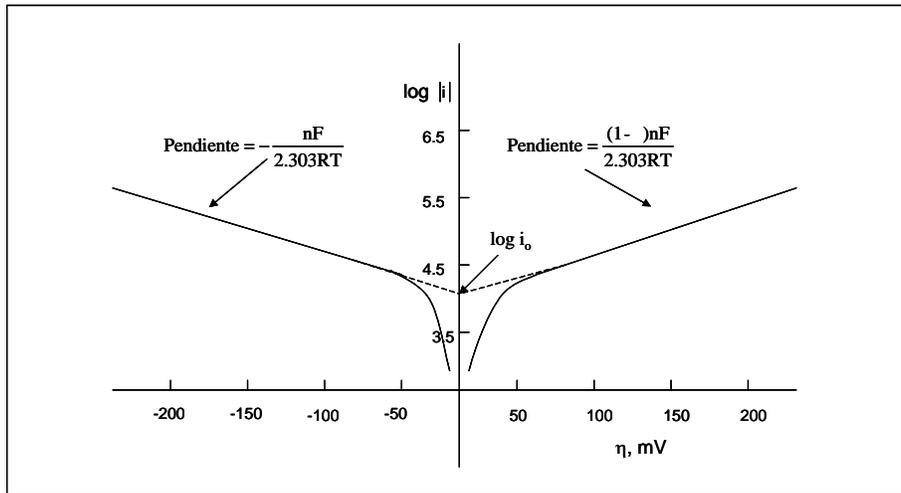


Figura 2.16 Gráfico de Tafel para la parte catódica y anódica de la curva corriente-sobrepotencial para la reacción $O + e^- \leftrightarrow R$. Con $\alpha = 0.5$, $T = 298 \text{ K}$ y $j_0 = 10^{-6} \text{ A/cm}^2$.

En general la pendiente de Tafel b , es un parámetro que nos determina la capacidad catalítica de un material, en el caso de la RRO mientras menor sea b el catalizador tendrá un mejor desempeño para efectuarla.

2.5 Mecanismos de la Reacción de Reducción del Oxígeno.

Los mecanismos para la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) en electrolitos acuoso, involucran un gran número de intermediarios de reacción y pasos determinantes de velocidad; con varias rutas en serie-paralelo. Hay varios modelos que describen estas rutas para RRO, y fueron examinados por mediciones experimentales usando el Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) y análisis teórico por Hsueh et al. [35, 36]. Los modelos propuestos por Damjanovic et al. [37]; Wroblowa et al. [38]; Appleby y Sabih [39]; Zurilla et al. [40] y Bagotskii et al. [41], se muestran en la Figura 2.17. Las rutas indicadas por las constantes k_1 , k_2 y k_3 corresponden a reacciones (II.5), (II.6) y (II.7), en disoluciones ácidas, respectivamente [28]. La constante k_4 corresponde a la descomposición catalítica (II.8) y (II.12).

Nota: que para $\alpha = 0.5$, $b = 118 \text{ mV}$ (a 25°C), un valor que es algunas veces citado como una pendiente de Tafel “típica”.

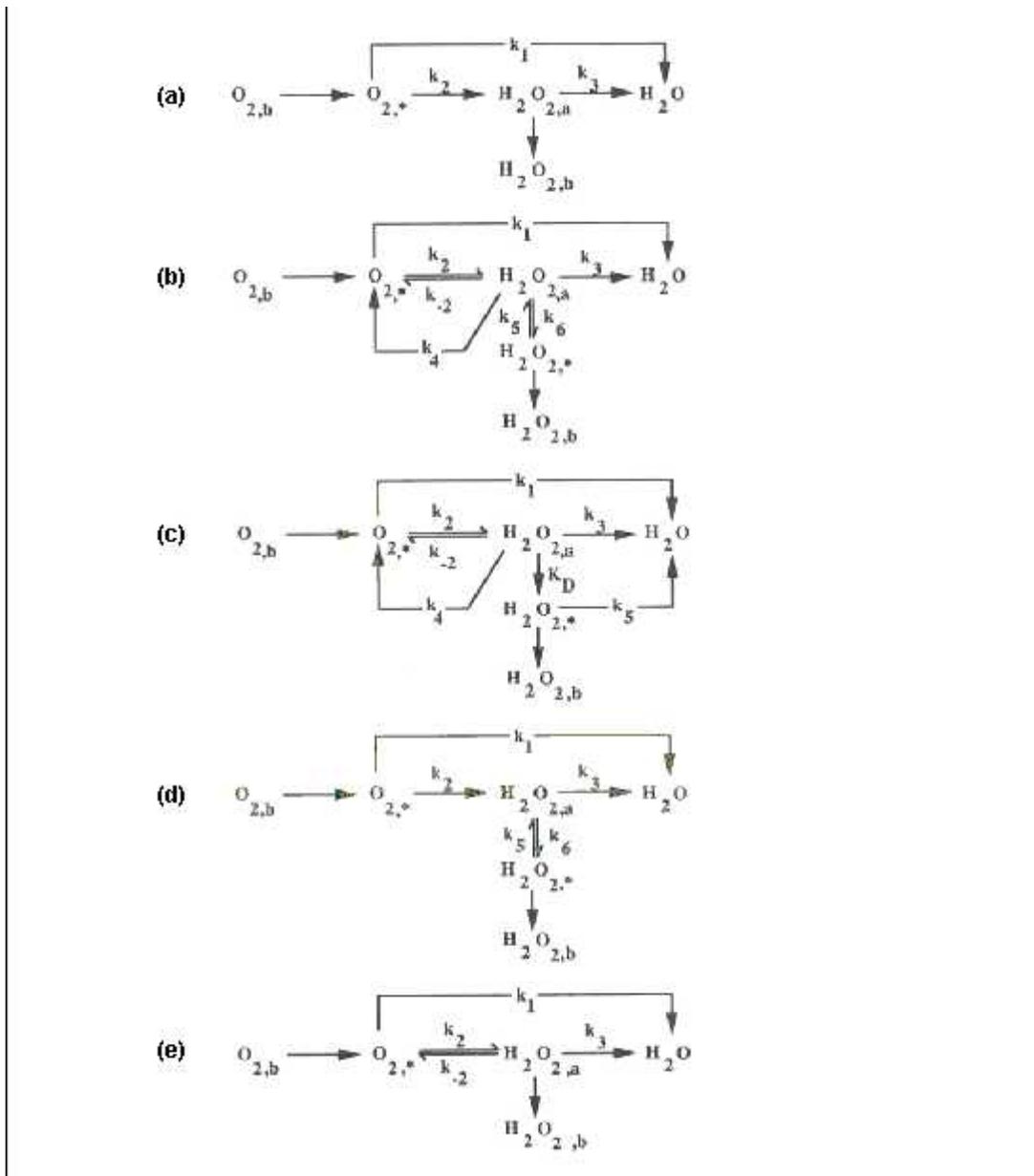


Figura 2.17 Modelos propuestos para la reducción del oxígeno en electrolitos acuosos; **a**, adsorbido sobre superficie del electrodo; *, en la vecindad de la superficie del electrodo; **b**, en el seno de la disolución. (a) Damjanovic et al. [37]; (b) Wroblowa et al. [38]; (c) Appleby y Sabih [39]; (d) Zurilla et al. [40]; (e) Bagotskii et al. [41].

2.6 La interacción oxígeno/electrocatalizador.

Una característica importante de la reducción del oxígeno sobre electrocatalizadores en electrolitos acuosos, es la fuerte interacción de la molécula con los sitios activos de la superficie del electrodo (catalizador) [29].

Hay tres modelos principales que interpretan la interacción del oxígeno con el electrocatalizador y son propuestos por, Yeager, esto se puede ver en la Figura 2.18. El **modelo de Griffiths** se basa, por una parte, en la interacción de los orbitales π de la molécula de O_2 con los niveles vacíos de d_{z^2} del metal de transición y, por otra, en la interacción de los niveles d_{xz} y d_{yz} del metal de transición parcialmente llenos con el orbital antienlazante π^* de la molécula de O_2 . Estas interacciones contribuyen a incrementar la longitud de enlace $O - O$ y, por lo tanto, a disminuir la energía de enlace.

El **modelo de Pauling** implica una interacción de los orbitales sp de la molécula de O_2 con los niveles d_{z^2} del metal de transición; con esto se impone un carácter dipolar a la especie adsorbida y en su condición energética influye sobre los ligantes que se encuentran en la disolución, lo que, en ciertas condiciones puede favorecer la acumulación de oxígeno en la superficie del catalizador.

En el **modelo puente** de oxígeno se logra directamente una apertura de la doble ligadura de la molécula de O_2 . La formación de la estructura puente depende del espaciado entre los átomos del metal en la red superficial. En este caso, la interacción se produce entre los orbitales sp de cada átomo de oxígeno con los orbitales d_{xz} y d_{yz} , parcialmente ocupados, del metal de transición [28, 29].

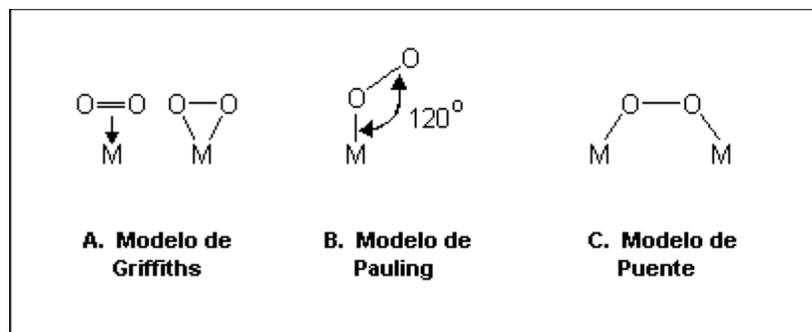


Figura 2.18 Modelos propuestos para la molécula de oxígeno quimiadsorbida sobre un metal.

Para que la reducción de oxígeno se realice es necesario romper el enlace $O - O$, y se requiere una energía de 117 kcal/mol, lo cual implica una fuerte interacción del oxígeno con la superficie del catalizador. No se conoce aún un catalizador que posea una gran interacción con el O_2 , como tecnológicamente se necesita para el desarrollo de las celdas de combustible. Como se mencionó anteriormente el Pt es el mejor catalizador,

sin embargo, el sobrepotencial de activación es típicamente de 300 a 450 mV menor al potencial termodinámico ($E^0 = 1.23 \text{ V/ENH}$) para la reducción de oxígeno a bajas densidades de corriente, de aproximadamente 1 mA/cm^2 , debido a la cinética electroquímica lenta. Esto se refleja en las densidades de corriente de intercambio de alrededor de 10^{-10} a 10^{-12} A/cm^2 para la reducción de oxígeno sobre Pt a temperatura de 25°C [25, 42]. Por lo anterior es necesario realizar una búsqueda de catalizadores, entre materiales que parezcan prometedores, como por ejemplo los carbonilos de metales de transición [43-46].

Según Yeager, el mecanismo de reacción para la electroreducción del oxígeno admite que las estructuras de la Figura 2.18 se encuentran en equilibrio, de tal manera, que las tres rutas de reacción están vinculadas entre sí como se muestra en la Figura 2.19. Las rutas (I) y (III) conducen a la electroreducción directa, mientras que la ruta (II) implica la formación de H_2O_2 [28, 29, 34, 47].

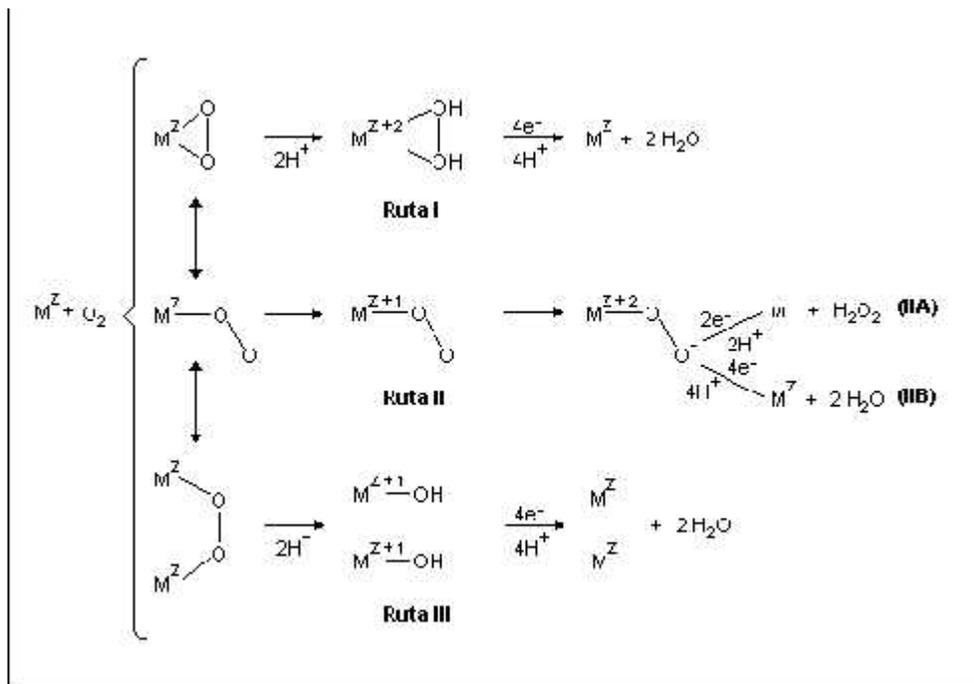


Figura 2.19 Rutas de reacción para la electroreducción del oxígeno molecular.

La electroreducción del oxígeno sobre Au, Pt, Pb, Ni y NiO, a temperaturas inferiores a 100°C , sigue la ruta de reacción paralela (II), que genera parcialmente H_2O_2 . En este

caso, el potencial del sistema está determinado por el par $\text{OH}^-/\text{OH}_2^-$, estableciendo el equilibrio reversible:



El producto de reacción principal en la electroreducción del oxígeno con electrodos de grafito es H_2O_2 . La velocidad de la reacción global en el plano basal es mucho menor que en los bordes del grafito. Esta diferencia se explica ya sea por anisotropía superficial de las propiedades semiconductoras del grafito, o por falta de sitios funcionales adecuados en el plano basal [29].

2.7 Los carbonilos de metales de transición como cátodos para una PEMFC.

La reducción catódica del oxígeno, reacción de aceptación de electrones, determina el proceso global de eficiencia de las celdas, como ya se mencionó, se necesitan sobrepotenciales altos para obtener densidades de corriente aceptables, y el mejor electrocatalizador para la reacción de reducción del oxígeno, es el platino, que como se comentó anteriormente presenta inconvenientes. En el CIDETEQ se ha utilizado la estrategia de sustituir al platino como electrocatalizador por cúmulos carbonílicos de metales de transición, ya que estos materiales se presentan como buenos candidatos para la reducción catódica del oxígeno [43-46, 48-51]. Los carbonilos estudiados para la reducción de oxígeno son el dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pirolizado [48-50], y el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ pirolizado [45, 50, 51]. El $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se ha usado como precursor de síntesis [44, 46, 52-56], así como para intentar obtener nanopartículas metálicas de Ru [57]. En los compuestos sintetizados por Alonso-Vante et al. [51, 52] a partir del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, y de Se, S, y Mo se obtienen fases adsorbidas en carbono activo de sulfuros amorfos de metales de transición. Estos compuestos presentan actividad para la reducción de oxígeno. Christiensen y Hamnett [46, 55] han sintetizado compuestos similares ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{S}_z$), y han observado también actividad catalítica.

S. Durón et al. han reportado que el Ru obtenido en forma de nanopartículas a partir de la pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a 190°C , representa una alternativa como material electrocatalítico para la reducción de oxígeno en medio ácido [58-61], y en presencia de

metanol, observando que presenta propiedades electrocatalíticas aceptables en la reducción de oxígeno en medio ácido. La actividad del producto de pirólisis probablemente se deba al desprendimiento de más cantidad de carbonilos (-CO), lo que permite una mayor interacción entre los núcleos metálicos, y el oxígeno facilitando la transferencia de carga como lo plantea Christensen y Hamnett [46].

El $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ pirolizado ha sido estudiado por S. Durón y et al., como una opción para la reducción de oxígeno en medio ácido sin y con metanol [42, 45, 50, 51], resultando un material aceptable.

El $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ no se conoce su actividad catalítica para reducir oxígeno, pero ha sido utilizado por Christensen y Hamnett [55] para sintetizar RhRu_5S_5 , y según sus resultados este último compuesto es una alternativa aceptable para sustituir al Pt [55].

2.8 Síntesis de cúmulos carbonílicos.

Un compuesto organometálico se define generalmente como aquel que contiene un enlace entre un metal y el carbono. La interacción del enlace, debe ser “iónica o covalente, localizada o deslocalizada entre uno o más átomos de carbono de un grupo orgánico o molécula y un átomo metálico de transición” [62]. Los catalizadores organometálicos aumentarán de importancia cuando se requiera que la temperatura, deba reducirse al mínimo en los procesos químicos.

El método más utilizado para la preparación de cúmulos carbonílicos de metales de transición de alta nuclearidad es el proceso de pirólisis (calentamiento térmico), esta técnica consiste en utilizar un reactivo precursor de cúmulos, el cual se lleva a una temperatura determinada para establecer las condiciones ideales de formación de nuevos enlaces metal-metal; la formación de estos enlaces M-M es fuertemente dependiente de la temperatura y del medio de síntesis; este tipo de procesos se ilustra en la Figura 2.20.

Dependiendo del medio utilizado para la síntesis, se puede clasificar la ruta de preparación de los compuestos como vía seca o húmeda. En el primer caso únicamente

se realiza la síntesis elevando la temperatura del contenedor, y se mantiene la atmósfera circundante controlada. En el segundo caso, aparte de estas condiciones se establece cuál es la solubilidad del reactivo precursor en un disolvente dado, y de ahí se establecen las condiciones de preparación del nuevo electrocatalizador; en este segundo caso intervienen diferentes factores para la elección del disolvente a utilizar; estos son, punto de ebullición, estabilidad del catalizador en el disolvente, volatilidad, entre otros.

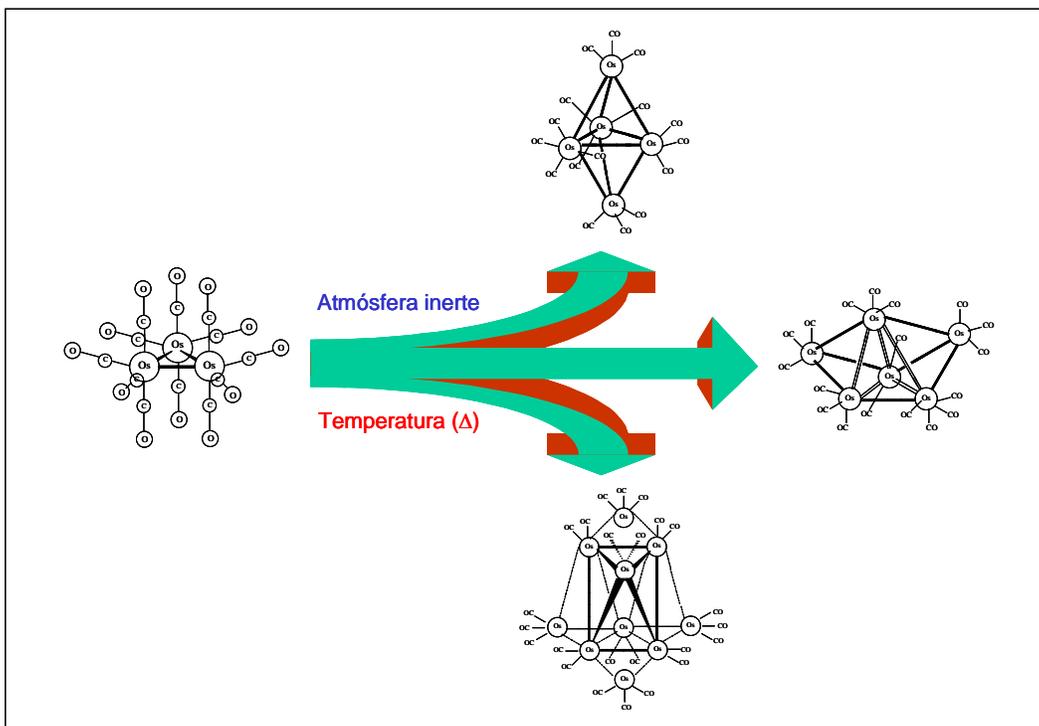


Figura 2.20 Esquema del método de síntesis de cúmulos carbonílicos por calentamiento térmico de los metales de transición.

Un tercer método de síntesis surge de la combinación de las dos primeras técnicas mencionadas y se denomina técnica de impregnación. En este método se utiliza un disolvente adecuado para disolver el reactivo precursor, posteriormente esta disolución es mezclada con un material altamente disperso, a continuación se somete a un proceso de vaporización del disolvente, y posteriormente a una pirólisis de la muestra residual. Con esto se logra obtener materiales de al menos el tamaño del material disperso [63, 64].

2.8.1 Estudio del método de síntesis.

La preparación de posibles electrocatalizadores a partir de compuestos carbonílicos de metales de transición, representa un campo de estudio muy amplio, debido a los diferentes tipos que existen de estos compuestos, de acuerdo con su estructura, tipos de enlace y geometría, lo cual los hace muy interesantes.

El reactivo precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (p. de fusión $154\text{-}155^\circ\text{C}$) es un compuesto organometálico que presenta una estructura de tres enlaces Ru-Ru y donde cada rutenio está unido a cuatro grupos carbonilo; esta estructura se presenta en la Figura 2.21 [63].

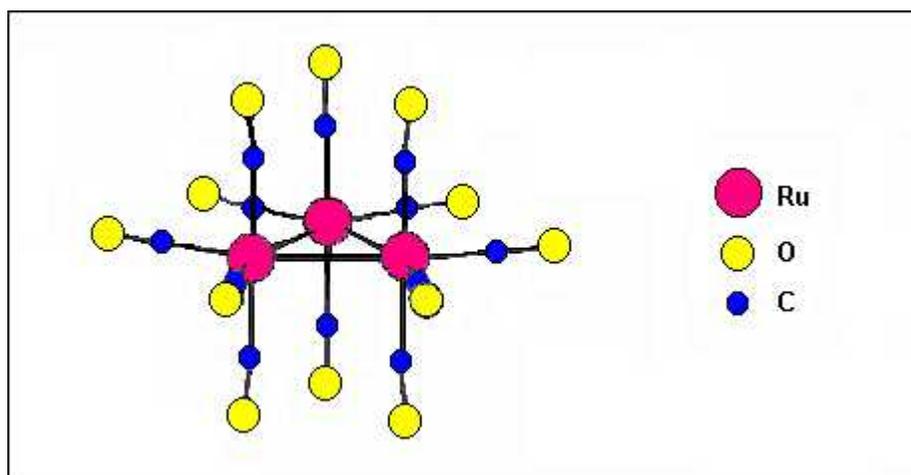


Figura 2.21 Estructura molecular del dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

El $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ pertenece a una clase muy importante de compuestos organometálicos denominados cúmulos carbonílicos, por sus enlaces metal-metal; y debido a los ligantes carbonílicos; este tipo de compuesto es muy estable en el aire, y es muy soluble en muchos disolventes orgánicos (ej. C_6H_6 , CHCl_3 o EtOH), pero es insoluble en metanol o agua [64]. Dentro de las reacciones clásicas la más comúnmente utilizada es la que utiliza el proceso de calentamiento térmico, conocido como reacción de condensación, para la formación de cúmulos de más alta nuclearidad [65], es decir, para formar un mayor número de enlaces metal-metal. Este proceso garantiza que los cúmulos metálicos sean cada vez más grandes, simulando superficies pseudo-metálicas con nuevas propiedades debido a los enlaces metal-carbono.

El ligante carbonilo también presenta una química muy interesante desde el punto de vista del enlace metal-ligante [66], ya que puede estar unido a uno, dos o tres átomos metálicos, o bien perder el átomo de oxígeno, y convertirse en un ligante carburo, unido a un centro metálico. Por otra parte, los procesos de calentamiento de cúmulos carbonílicos, conllevan una descarbonilación, esto es, pérdida de ligantes carbonilo, cuyos átomos pueden quedar atrapados en los compuestos finales como carburo intersticial (Figura 2.22), por lo cual, no es descartable su influencia en la ruta de síntesis [67].

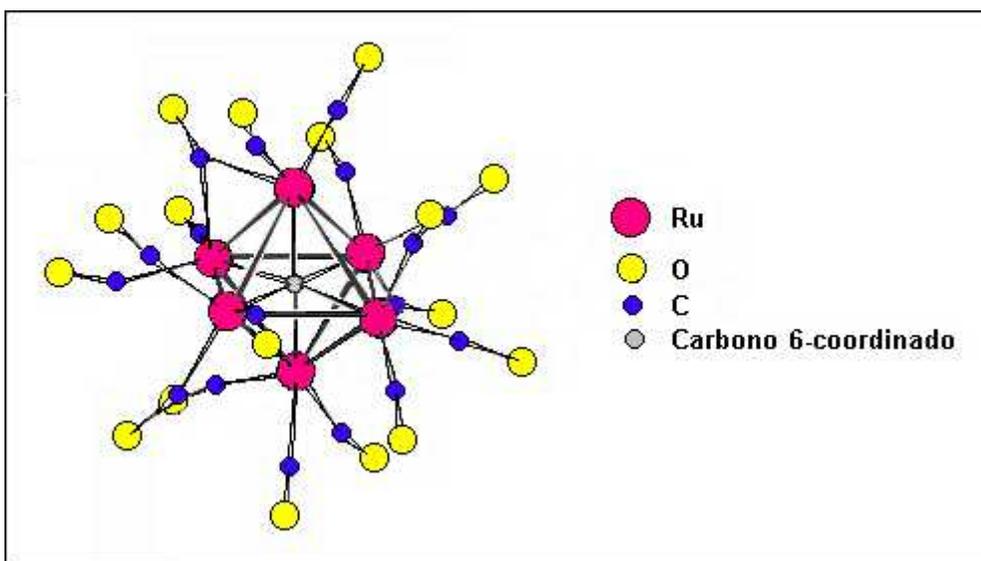


Figura 2.22 Estructura molecular del $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$.

Para un cúmulo metálico de baja nuclearidad, como el $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, la temperatura de síntesis de cúmulos de alta nuclearidad, del tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, con ($n \geq 3$), desempeña un papel muy importante, puesto que para temperaturas menores a 125°C , predominan los compuestos polinucleares del tipo trinuclear y tetranuclear, y en menor proporción, los pentanucleares, ($y = 3, 4, 5$, respectivamente); a temperaturas mayores de 200°C , empiezan a predominar los compuestos penta-, hexa-, hepta-, octa-, deca-nucleares y mayores ($n \geq 4$) [68, 69].

Los procesos de descarbonilación de este tipo de cúmulos, han sido investigados para el caso de rutenio y osmio, sin embargo, los detalles mecanísticos aun son desconocidos [56]. En la Figura 2.23 se muestra la caracterización de algunos cúmulos de rutenio por la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido.

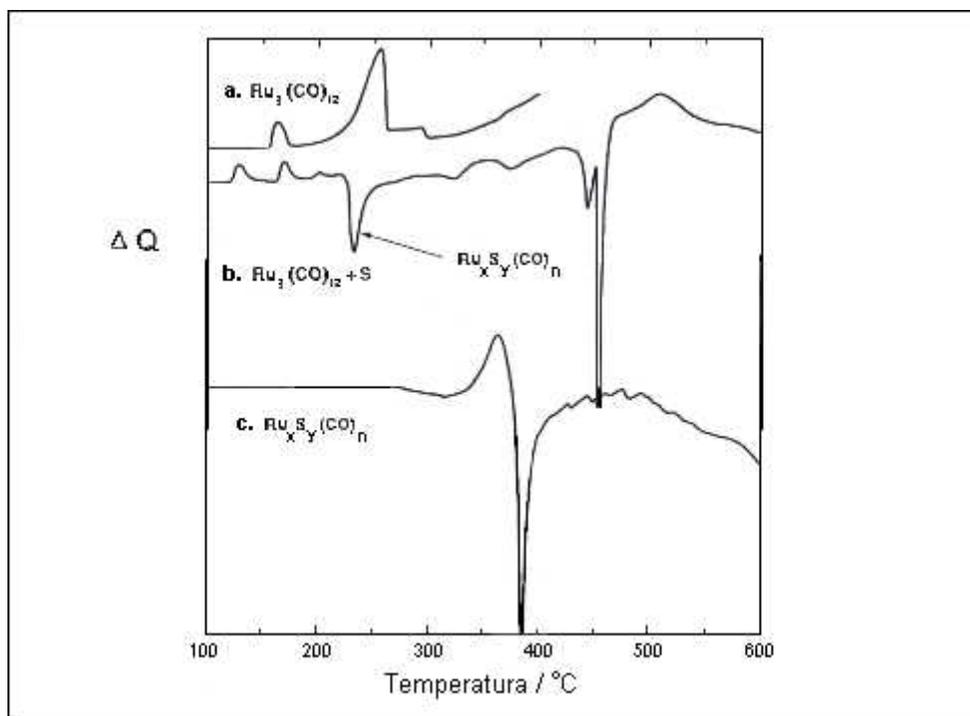


Figura 2.23 Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido para **a.** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, **b.** $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{S}$, y **c.** $\text{Ru}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$ polvo sintetizado por pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y sulfuro elemental a 300°C .

La respuesta térmica del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (curva **a**), da picos endotérmicos en 160 , 255 y 290°C . El primer pico es atribuido a la fusión del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y los otros dos picos son atribuidos a la descomposición del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y transformación a rutenio metálico, respectivamente. En la curva **b** el comportamiento calorimétrico del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} + \text{azufre}$, produce picos endotérmicos en 130 y 165°C , respectivamente, un pico exotérmico en 230°C y dos picos exotérmicos más aproximadamente en 450°C . En 130°C el azufre es fundido y en 165°C se observa el pico de la fusión con el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. El pico exotérmico observado en 230°C es atribuido a la reacción química de formación de compuestos tipo $\text{Ru}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$ del producto pirolizado. La respuesta térmica del producto de la pirólisis se muestra en la curva **c** del $\text{Ru}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$, el compuesto preparado es estable debajo de 380°C [44].

III. JUSTIFICACIÓN

Este trabajo de tesis forma parte de un proyecto global de celdas de combustible que se desarrollará en el CIDETEQ, entre ellas están las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC; por sus siglas en inglés, Proton Exchange Membrane Fuel Cell), las celdas de combustible de metanol directo (DMFC; por sus siglas en inglés, Direct Methanol Fuel Cell) y las celdas de combustible de cinc-aire. De éstas las que se estudian en el presente trabajo son las celdas PEMFC, al contar con esta tecnología el CIDETEQ pretenderá ser un proveedor para las empresas o instituciones interesadas en esta tecnología en México.

La industria cloro-álcali su demanda de producción (sosa cáustica y cloro, principalmente) aumenta gradualmente, y el costo en dólares por tonelada métrica (\$/tm) según el mercado, fue de \$350/tm durante el año 2000 [70]; de esta manera, el CIDETEQ podrá construir celdas de combustible tipo PEM para estas empresas, ya que no existe proveedor nacional para la fabricación de electrodos para estas celdas. Además, la industria cloro-álcali: uno de sus insumos es la producción del H₂, el cual servirá para alimentar la celda de combustible tipo PEM.

Uno de los mayores retos que enfrenta esta tecnología, es la obtención y almacenamiento del hidrógeno. El hidrógeno se produce por diferentes procesos, entre ellos se tiene, la electrolisis del agua, el proceso cloro-álcali, por pirólisis de hidrocarburos, por oxidación del gas natural, por sistemas de fotocatalisis, etc., [71]. Por otra parte, hay propuestas para almacenar el hidrógeno en forma líquida, gas comprimido o estado sólido. Todas son promisorias, pero también presentan dificultades. Los tanques de gas comprimido son grandes y están hechos de materiales muy costosos, como la fibra de carbono o son muy pesados.

El hidrógeno también puede ser almacenado en forma líquida, pero se necesita una cantidad importante de energía para enfriarlo a la temperatura requerida de -253°C . La otra alternativa es almacenar el hidrógeno en forma de hidruros metálicos. Esta técnica es sencilla y segura, pero requiere de temperaturas entre 150 hasta 300°C para extraer el hidrógeno del hidruro de metal [72].

Por otro lado las celdas de combustible PEM, requieren también de oxígeno o aire para operar, y así cerrar el circuito eléctrico en la celda para generar energía eléctrica. Además, surge el siguiente inconveniente, como la reacción global de la celda de combustible está limitada por la cinética de la reacción de reducción del oxígeno molecular. Por esta razón, nos enfocaremos a estudiar el desarrollo de nuevos materiales (catalizadores) para la reacción de reducción del oxígeno, con aplicación como cátodos en las celdas de combustible tipo PEM.

3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las investigaciones actuales en celdas de combustible, se han orientado a la búsqueda de nuevos materiales, que puedan sustituir al platino, que es un material susceptible a diferentes tipos de envenenamiento en su estructura, que inhiben su buen funcionamiento como catalizador para la reacción de reducción del oxígeno y por otra parte, tenemos el costo elevado [73]. Actualmente se destaca el uso de metales de transición para la reducción del oxígeno entre los cuales se puede mencionar al Ru, Os, Fe, W y Mo, principalmente. Materiales del tipo $Os_xW_ySe_z(CO)_n$, $Os_x(CO)_n$ y $W_x(CO)_n$ han sido estudiados como electrocatalizadores de la reducción del oxígeno en medio ácido [44, 51]. Por lo que se piensa que los metales de transición son, en alto grado, responsables del efecto electrocatalítico, y ha sido especulado que los complejos metálicos polinucleares conteniendo enlaces metal-metal y metal carbonilo (cúmulos carbonílicos) pudieran servir como modelos para superficies catalíticas, y que el estudio de ellos podría ayudar a obtener información de la catálisis heterogénea [43].

El dodecacarbonilo de trirrutenio $Ru_3(CO)_{12}$, ha sido empleado en los últimos años como precursor de diversos tipos de compuestos y cúmulos carbonílicos [74-77]. Algunos materiales obtenidos a partir del $Ru_3(CO)_{12}$ poseen propiedades electrocatalíticas en las reacciones de evolución y reducción de oxígeno molecular [46, 52, 53]. Se ha reportado que el producto de pirólisis del $Ru_3(CO)_{12}$ a $190^\circ C$ durante 3 horas, tiene actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno molecular en medio ácido.

En este trabajo se desea determinar la actividad electrocatalítica de los productos de pirólisis (calentamiento térmico) vía seca, a partir del precursor $Ru_3(CO)_{12}$, a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción, durante 5 horas de proceso, para la reacción de reducción de oxígeno molecular en H_2SO_4 0.5 M.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo general

- Caracterizar los materiales preparados por pirólisis en el laboratorio, por medio de técnicas electroquímicas, con la finalidad de conocer su actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno molecular en H_2SO_4 0.5 M.

3.2.2 Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la temperatura y la atmósfera de reacción en la ruta de síntesis por vía seca de cúmulos carbonílicos de rutenio.
2. Determinar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas y atmósferas de reacción a partir del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en la reacción de reducción de O_2 en H_2SO_4 0.5 M, mediante el EDR utilizando las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría de Barrido Lineal.
3. Estimar los parámetros electrocinéticos de los materiales sintetizados para determinar su actividad electrocatalítica en la RRO en H_2SO_4 0.5 M y determinar su potencialidad como cátodos en una PEMFC.

IV. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Método de síntesis.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico de pureza, y el agua utilizada es desionizada (resistividad de 18.0 M Ω -cm a 20°C); en varios trabajos publicados [43, 45, 49, 50, 51] se refieren a la síntesis de compuestos haciendo reaccionar el Ru₃(CO)₁₂ disuelto en diversos solventes orgánicos, pero se ha encontrado que también es factible la obtención de materiales electrocatalíticos por vía seca, mediante **pirólisis** (proceso de calentamiento térmico) de este compuesto en ausencia de disolventes [59, 60].

En este trabajo se realizaron dos rutas de **síntesis por vía seca**. El reactivo puro de Ru₃(CO)₁₂ (99%, Strem Chemicals; polvo granulado color violeta oscuro) se trituroó en una mortero de ágata, después se pesaron aproximadamente 200 mg de la muestra pulverizada (polvo color verde olivo), y se colocó de manera homogénea en el fondo de una cápsula de porcelana o nave de combustión de porcelana.

La primera ruta de síntesis se realizó en aire (P_{atm} promedio = 608.3 mmHg), y consistió en colocar la muestra previamente pesada dentro de la cápsula de porcelana en una mufla (Furnace 1500 Thermolyne), la cual se programó a 4 diferentes temperaturas y un mismo tiempo. En la Tabla 4.1 se muestran las condiciones utilizadas en las síntesis. Las temperaturas se eligieron de acuerdo con nuestro criterio basado en la sección 2.8.1.

Tabla 4.1 Condiciones de tratamiento térmico para el Ru₃(CO)₁₂, en aire.

| Atmósfera | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|--------------------------|------------------|------------|
| Aire (P = 608.3 mmHg) | 180 | 5 |
| | 240 | 5 |
| | 260 | 5 |
| | 280 | 5 |

La segunda ruta de síntesis se realizó en un horno horizontal (Lindberg/Blue), que consta de un porta muestra que es un tubo de cuarzo de 20 pulgadas de largo por 1.5

pulgadas de diámetro, donde uno de los extremos se conecta al tanque de nitrógeno (Praxair, 5.0 Ultra alta pureza), y el otro extremo en la salida del flujo de N₂, el cual se conecta en una trampa para dicho gas, esto se hace con la finalidad de mantener una atmósfera inerte; antes de hacer la conexión y programar el horno a la temperatura y el tiempo deseado (Tabla 4.2), se colocó la muestra previamente pesada en una nave de combustión de porcelana. La presión de entrada del N₂ fue de 20 PSI (P_{N2} = 1034.2 mmHg) y el flujo de salida se verificó que sea de burbujeo mínimo en la trampa. Esta parte del procedimiento experimental se realizó en las instalaciones del CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro.

Tabla 4.2 Condiciones de tratamiento térmico para el Ru₃(CO)₁₂, en atmósfera de nitrógeno.

| Atmósfera | Temperatura (°C) | Tiempo (h) |
|-------------------------------------|------------------|------------|
| N ₂ (P = 1034.2 mmHg) | 180 | 5 |
| | 240 | 5 |
| | 260 | 5 |
| | 280 | 5 |

4.2 Caracterización electroquímica.

En esta sección se describen los experimentos realizados para determinar la actividad electrocatalítica del Pt nanoparticulado, del precursor Ru₃(CO)₁₂ y los sintetizados a partir del precursor, para la electrorreducción de oxígeno molecular en H₂SO₄ 0.5 M.

4.2.1 Preparación de las muestras.

Un catalizador utilizado para estas pruebas es el Pt/Vulcan al 10% (E-TEK Division), en el cual el Pt y el carbono son nanoparticulados (Vulcan XC-72R, área de 220 m²/g [78]). Este sistema es altamente disperso, de tal manera que no requiere de un proceso para dispersarlo. Se pesó 1 mg de muestra y se transfirió a un frasco pequeño, al cual se le adicionaron veinticinco microlitros (25 µL) de la disolución de Nafión® al 5% (Electrochem Inc.). Esta mezcla se llevó a un equipo de limpieza ultrasónica (Branson 1510) durante 5 minutos, hasta obtener una pasta homogénea de color negro.

Otros materiales utilizados en este trabajo son el dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99%, Strem Chemicals) y sus productos de la pirólisis sintetizados como se describió en la sección 4.1. Estos materiales se dispersan sobre carbono nanoparticulado (Vulcan), este sistema disperso se obtiene colocando en una cápsula de amalgamamiento, cantidades en proporción 1:1 del “catalizador” y el Vulcan (1 mg de cada uno). La cápsula se coloca en el equipo amalgamador (SEMADI Mod. “D.L.”), el cual hace vibrar la cápsula a frecuencia constante, durante 1 minuto; en la Foto 4.1 se muestra el amalgamador. Este procedimiento sustituye a la trituración con mortero, debido a que en el procedimiento con el amalgamador se obtiene una muestra más homogénea y con diámetro de partícula más pequeño.



Foto 4.1 Equipo amalgamador (SEMADI Mod. “D.L.”) con la cápsula especial para amalgamar compuestos químicos sólidos.

Una vez triturada y homogeneizada la muestra, se transfirieron 2 mg de ésta a un frasco pequeño, al cual se le adicionaron 25 μL de la disolución de Nafión[®] al 5%. Esta mezcla se llevó a un equipo de limpieza ultrasónica, en un lapso de 5 minutos, hasta obtener una pasta homogénea de color negro.

4.2.2 Preparación de los electrodos.

En las mediciones electroquímicas para la determinación de la actividad electrocatalítica se utilizó un Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) de carbón vítreo

comercial, y uno de grafito con superficie porosa, que fue elaborado en el laboratorio (Figura 4.1).

Para preparar el Electrodo de Disco Rotatorio, se tomaron 5 μ L de la muestra preparada ("catalizador"+Vulcan+Nafión®), y se adicionaron al EDR de carbón vítreo o de grafito en rotación, para que ésta se deposite radialmente, y cubra homogéneamente la superficie del electrodo; se deja rotando por unos minutos hasta que la pasta se solidifique, y se elimina el exceso (fuera del diámetro del disco de carbón vítreo o de grafito) con un papel impregnado de isopropanol (99.9%, J. T. Baker). Una vez realizado lo anterior, el electrodo está listo para ser utilizado en las mediciones electroquímicas.

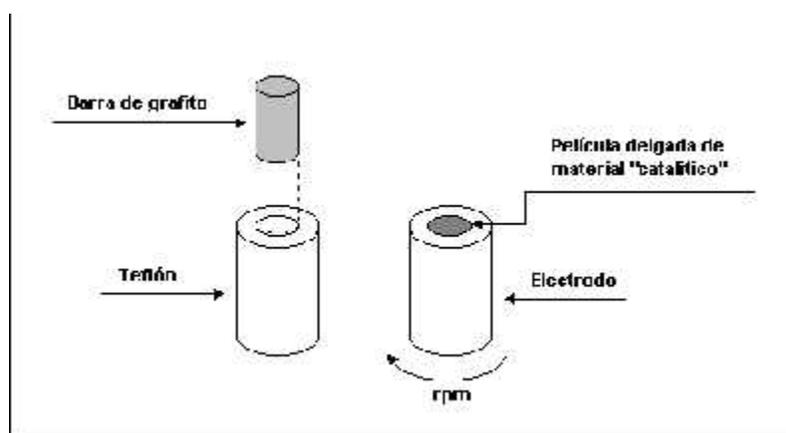


Figura 4.1 Esquema general de un Electrodo de Disco Rotatorio.

4.2.3 Celda electroquímica con tres electrodos.

El dispositivo utilizado en las mediciones electroquímicas de la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO), es una celda electroquímica con tres electrodos, con baño de agua para controlar la temperatura de operación de la celda. Esta celda consta de un recipiente interior con capacidad de aproximadamente 100 mL, una tapa selladora y distribuidora de electrodos, y un doble compartimiento exterior para regular el flujo de agua y mantener una temperatura constante. En la Figura 4.2 se muestra un esquema del diseño de dicha celda.

4.2.4.1 Montaje del Electrodo de Disco Rotatorio.

Dentro de la celda electroquímica los electrodos fueron sumergidos en una disolución de H_2SO_4 0.5 M como electrolito ($\text{pH} = 0.3$), la cual se mantiene a una temperatura constante de 25°C , utilizando un recirculador de agua (HAAKE B12 con control de temperatura HAAKE DC 50). El montaje experimental (Foto 4.2) se realizó conectando los electrodos de referencia y el contraelectrodo de la celda a un potenciostato/galvanostato (EG&G Princeton Applied Research, modelo 263 A) acoplado a una computadora personal (PC, Hewlett Packard), con un programa para la adquisición de datos (EG&G PAR Model 270/250 Research Electrochemistry Software 4.40). El electrodo de trabajo (EDR) está conectado a una unidad de control de velocidad angular (EG&G PARC Modelo 616), para trabajar a diferentes velocidades de rotación y realizar los estudios electroquímicos.



Foto 4.2 Montaje del equipo del Electrodo de Disco Rotatorio, con el potenciostato/galvanostato y una PC para adquisición de datos.

4.2.4.2 Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría de Barrido Lineal.

En estas técnicas se utilizó como electrolito H_2SO_4 0.5 M (H_2SO_4 97.8%, J. T. Baker), el cual fue preparado con agua desionizada. El electrolito fue desoxigenado con un flujo constante de nitrógeno (Praxair, 5.0 Ultra alta pureza) por un lapso de 30 minutos antes de realizar la medición, después del cual se mantuvo sobre el electrolito una atmósfera inerte de N_2 . Se realizaron dos grupos de mediciones de voltamperometría; el primer grupo corresponde a la voltamperometría cíclica, que se realizó para la activación del electrodo con la película “catalítica”, y en el segundo grupo se realizaron barridos lineales iniciando en el potencial de reposo; para ambos conjuntos de mediciones se utilizó el EDR de carbón vítreo o de grafito, como electrodo de trabajo.

Primeramente se procedió a conocer el comportamiento del EDR de carbón vítreo y el de grafito, en el cual se realizaron 50 barridos de 0.9 V hasta -0.7 V vs. ESM, a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Después, sobre estos electrodos se colocó el Pt/Vulcan al 10%, para el cual se realizaron 50 barridos de 0.9 V hasta -0.7 V vs. ESM a una velocidad de barrido de 50 mV/s, con lo que se esperaba activar. Para el precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se realizaron 35 barridos de 0.8 V hasta -0.7 V vs. ESM a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Y para los compuestos obtenidos de la pirólisis del precursor, cuya probable fórmula general es $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, se realizaron 35 barridos de 0.3 V hasta -0.7 V vs. ESM a una velocidad de barrido de 20 mV/s; este grupo de mediciones se realizó sin agitación de la disolución. Este procedimiento tiene un doble objetivo, por una parte, permite limpiar la superficie del electrodo, es decir, elimina impurezas que pudieron haberse adherido durante la fabricación del electrodo y, por otra parte, permite activar los sitios del catalizador.

Las curvas corriente-potencial (curvas de polarización) de la reducción de oxígeno molecular, se obtuvieron a partir de experimentos hidrodinámicos en condiciones estacionarias, para todos los compuestos descritos anteriormente. Después de realizar la limpieza y activación del electrodo fabricado con la película “catalítica”, se procedió a realizar un segundo barrido de potencial desde el potencial a circuito abierto ($E_{\text{CA}}^{\text{N}_2}$) hasta un potencial de -0.650 V vs. ESM, para obtener un parámetro de referencia de la reacción de reducción de oxígeno molecular en una atmósfera inerte de nitrógeno. El

potencial a circuito abierto se midió con un multímetro marca FLUKE (modelo 179 TRUE RMS). Posteriormente se burbujea oxígeno de alta pureza (O_2 , Praxair 4.3 Ultra alta pureza) al electrolito durante 15 minutos para oxigenarlo. Se vuelve a medir el potencial a circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$) y se realiza el barrido a partir de este potencial hasta -0.650 V vs. ESM, que es el potencial límite de la reacción de reducción del oxígeno. La medición del $E_{CA}^{O_2}$ se realiza para cada una de las velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm (revoluciones por minuto) del electrodo de trabajo. Estos experimentos se realizaron a una velocidad de barrido de 5 mV/s y a una temperatura de 25°C; las pruebas fueron realizadas por triplicado para cada muestra.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se realiza el análisis y la discusión de los resultados que se obtuvieron siguiendo la metodología descrita en el capítulo IV; de la cual se procede el análisis de la información electroquímica, para elaborar un criterio que nos permita discernir sobre el fenómeno de la electrocatálisis, en la reacción de reducción de oxígeno molecular sobre estos materiales.

5.1 Estudios electroquímicos.

Para una mejor comprensión de los materiales; primero analizaremos los materiales de referencia (Pt/Vulcan al 10% y el Ru metálico) y el reactivo precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$; como segunda etapa analizaremos los materiales sintetizados tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

5.1.1 Materiales de referencia y reactivo precursor.

En la Figura 5.1 se muestra el voltamperograma cíclico de la activación del electrodo de carbón vítreo, y el electrodo de grafito, esto se realizó para activar el electrodo y conocer su comportamiento.

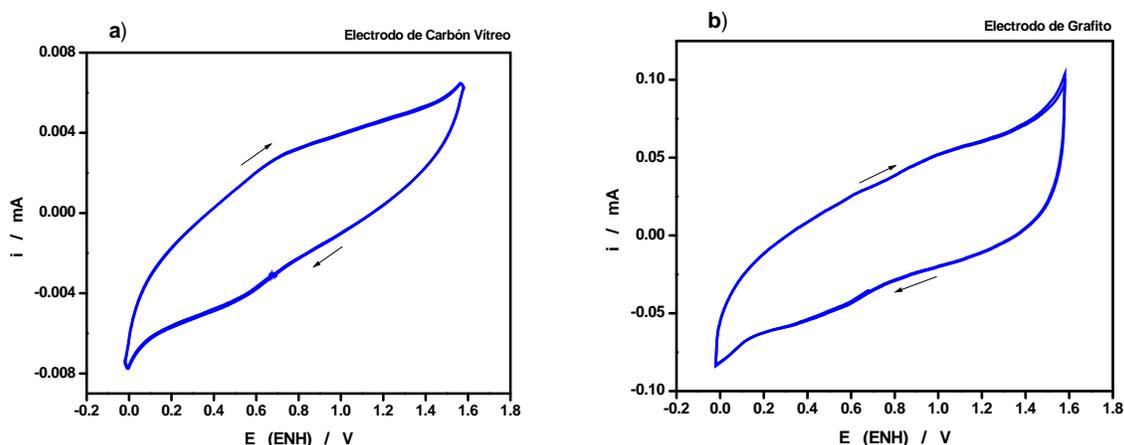


Figura 5.1 Voltamperogramas cíclicos de: a) electrodo de carbón vítreo y b) electrodo de grafito, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C.

En ambos electrodos no se observa ningún proceso de oxidación o reducción, solo se observa que el orden de magnitud de la corriente en el electrodo de grafito, es 10 veces mayor que en el electrodo de carbón vítreo; por lo que deducimos que estos materiales son inertes, o sea que no tienen actividad catalítica bajo estas condiciones experimentales. De acuerdo con esto, todas las pruebas posteriores se realizaron sobre el electrodo de grafito.

En la Figura 5.2 se muestra el voltamperograma cíclico de la activación del Pt/Vulcan al 10%, en el cual se observan los picos característicos de adsorción y desorción de hidrógeno, en el intervalo de 0.05 a 0.32 V/ENH (Volts contra el Electrodo Normal de Hidrógeno), y la zona entre 0 y 0.05 V/ENH en sentido catódico, corresponde a la zona de evolución de hidrógeno. Otra zona característica es la de carga-descarga de la doble capa, que se encuentra en el intervalo comprendido de 0.35 a 0.42 V/ENH; y en el intervalo de 0.78 a 1.2 V/ENH se puede observar la formación de óxidos de platino en el sentido anódico, y la zona correspondiente a la reducción de estos óxidos se encuentra entre 0.45 y 0.85 V/ENH en el sentido catódico. Finalmente se observa una zona característica entre 1.4 y 1.58 V/ENH que es la zona de evolución de oxígeno. En el **Anexo I** se describe el voltamperograma cíclico del electrodo de Pt policristalino y la forma de determinar el área real del electrodo.

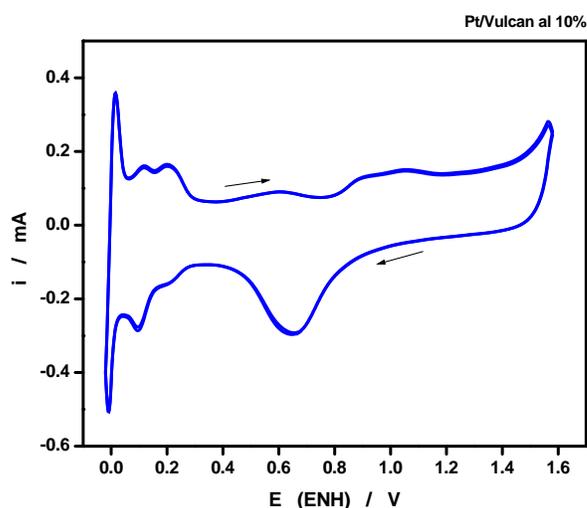


Figura 5.2 Voltamperograma cíclico de Pt/Vulcan al 10% en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 50 mV/s a 25°C.

En la Figura 5.3 se muestra el voltamperograma cíclico de la activación del rutenio metálico [79], en el cual se observa un pico característico en el intervalo de 0.2 a 0.5 V/ENH; este pico se asigna a la reducción del óxido de Ru en el sentido catódico, posiblemente formado en el intervalo de 0.4 a 0.75 V/ENH en el sentido anódico. Otra zona muestra picos característicos en el intervalo de 0 a 0.2 V/ENH en el sentido catódico, los cuales corresponden a una zona de evolución de hidrógeno, y finalmente una zona característica entre 0.75 y 1.0 V/ENH en el sentido anódico, que es la zona de evolución de oxígeno [79].

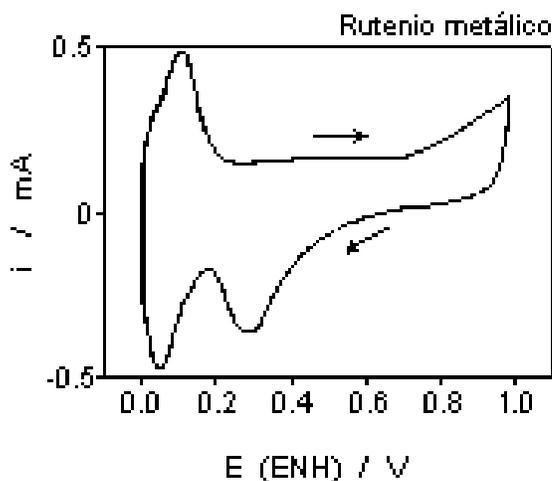


Figura 5.3 Voltamperograma cíclico del rutenio metálico en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C [79].

En la Figura 5.4 se muestra el voltamperograma cíclico de la activación del reactivo precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en el cual se observan dos picos característicos de un proceso de oxidación-reducción en el intervalo de 0.45 a 0.75 V/ENH; éste probablemente está relacionado con cambios de estado de oxidación del Ru [$\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}$] en el sentido anódico y [$\text{Ru}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$] en el sentido catódico [80-82]. Otra zona característica se encuentra comprendida entre 0 y 0.2 V/ENH en el sentido catódico, la cual corresponde a una zona de evolución de hidrógeno, y finalmente una zona comprendida entre 1.0 y 1.2 V/ENH en el sentido anódico, que es la zona de evolución de oxígeno.

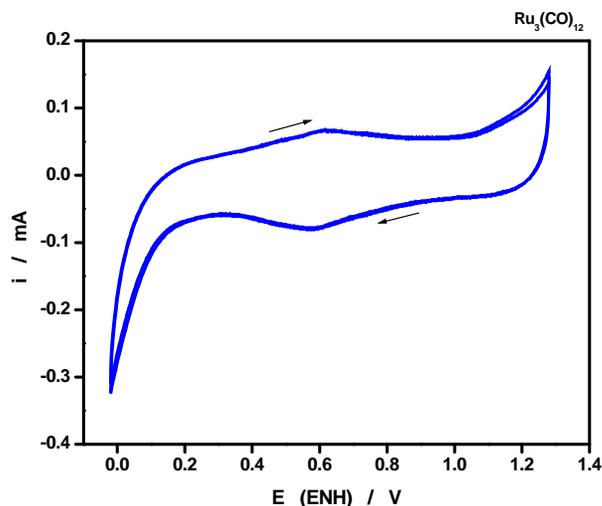


Figura 5.4 Voltamperograma cíclico del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C.

A partir de estos resultados, vamos a referir los estudios electroquímicos a los materiales sintetizados.

5.1.2 Estudio electroquímico de los materiales tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

Los materiales sintetizados se clasificaron en dos grupos: los sintetizados en aire y en atmósfera de nitrógeno, con su respectiva clasificación, y con sus condiciones denominadas **[atm-temp]**, donde el primer término se refiere a la atmósfera de tratamientos y el segundo término se refiere a la temperatura del proceso de síntesis.

En la Figura 5.5 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados en aire del tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$; cada voltamperograma cíclico se realizó por triplicado y fueron estables a los 35 barridos de potencial. De los voltamperogramas se puede observar que este grupo de catalizadores, solo muestran ligeramente el pico catódico característico del rutenio metálico en el intervalo de 0.2 a 0.4 V/ENH (Figura 5.3), que corresponde a la reducción del óxido de rutenio, por lo cual se puede inferir que el rutenio formado no está en forma metálica, sino que se encuentra enlazado de alguna forma con otra especie, lo que no le permite definir el comportamiento metálico.

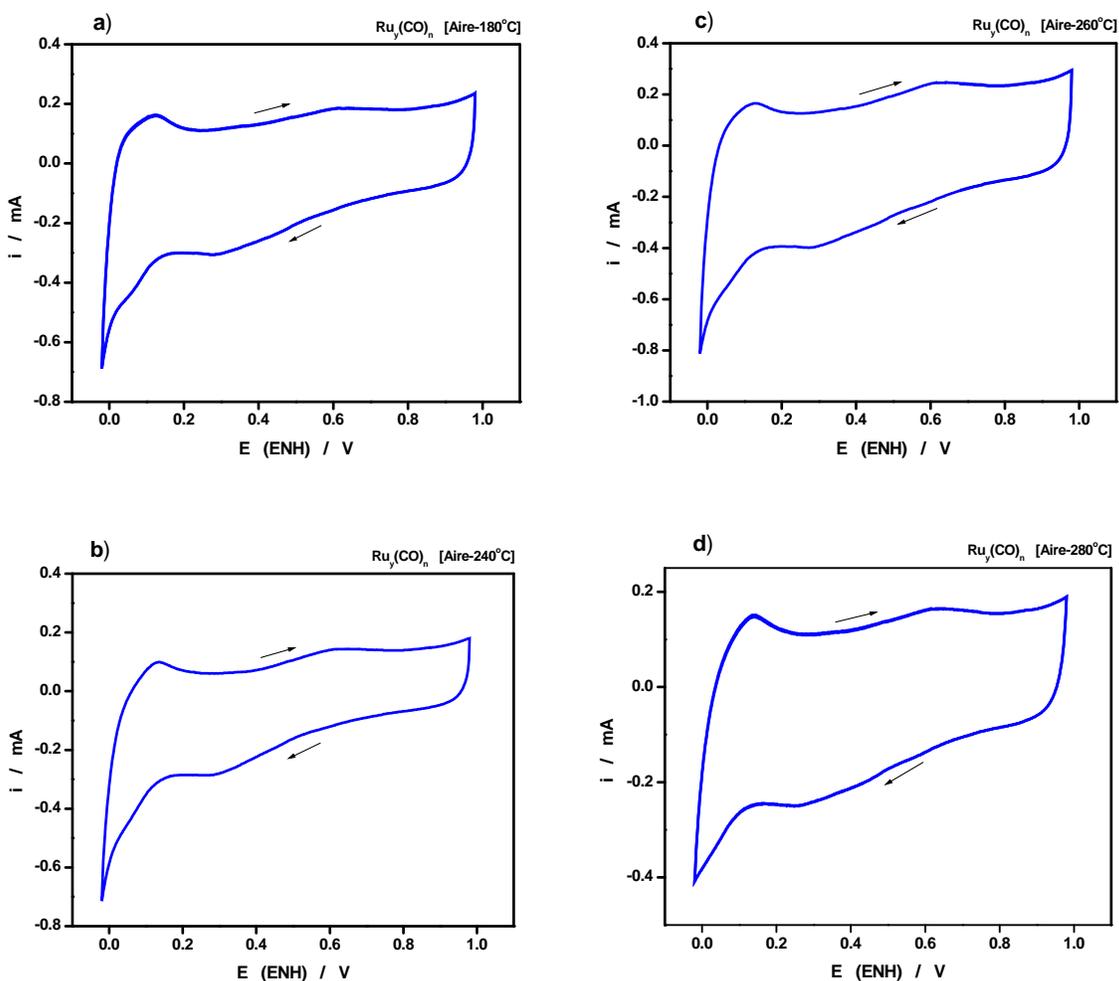


Figura 5.5 Voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [Aire-180°C]; b) [Aire-240°C]; c) [Aire-260°C] y d) [Aire-280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a 25°C.

En la Tabla 5.1 se describen las zonas características de los intervalos de potencial, donde se observan procesos de óxido-reducción de estos catalizadores sintetizados en aire.

Tabla 5.1 Cúmulos carbonílicos de rutenio del tipo $Ru_y(CO)_n$, sintetizados en aire, donde se describen las zonas características en función del potencial.

| Catalizador $Ru_y(CO)_n$ | Zona de hidrógeno | Zona de formación de óxidos | Zona de reducción de óxidos | Zona de oxígeno |
|--------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
| a) [Aire-180°C] | 0 a 0.2 V/ENH | 0.4 a 0.76 V/ENH | 0.2 a 0.5 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| b) [Aire-240°C] | 0 a 0.2 V/ENH | 0.4 a 0.75 V/ENH | 0.2 a 0.5 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| c) [Aire-260°C] | 0 a 0.2 V/ENH | 0.4 a 0.77 V/ENH | 0.2 a 0.5 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| d) [Aire-280°C] | 0 a 0.2 V/ENH | 0.4 a 0.87 V/ENH | 0.18 a 0.55 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |

En conjunto se puede observar que no hay un cambio significativo en los voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$, ni en los intervalos de las zonas características descritas (Tabla 5.1), en las temperaturas de 180, 240, 260 y 280°C de síntesis; este comportamiento se atribuye a que existen probablemente los mismos tipos de compuestos formados durante el proceso de pirólisis.

En la Figura 5.6 se muestran los voltamperogramas cíclicos de los materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno del tipo $Ru_y(CO)_n$; cada voltamperograma cíclico se realizó por triplicado y fueron estables a los 35 barridos de potencial. Este segundo grupo de catalizadores, muestra más notoriamente el pico de reducción catódico característico del rutenio metálico, en el intervalo de 0.2 a 0.4 V/ENH (Figura 5.3), lo que significa que se tiene una mayor influencia de rutenio metálico en el catalizador.

En la Tabla 5.2 se describen las zonas características de los intervalos de potencial, donde se observan procesos de óxido-reducción de este segundo grupo de catalizadores.

Tabla 5.2 Cúmulos carbonílicos de rutenio del tipo $Ru_y(CO)_n$, sintetizados en atmósfera de nitrógeno, donde se describen las zonas características en función del potencial.

| Catalizador $Ru_y(CO)_n$ | Zona de hidrógeno | Zona de formación de óxidos | Zona de reducción de óxidos | Zona de oxígeno |
|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------|
| a) [N ₂ -180°C] | 0 a 0.23 V/ENH | 0.25 a 0.74 V/ENH | 0.15 a 0.6 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| b) [N ₂ -240°C] | 0 a 0.19 V/ENH | 0.3 a 0.78 V/ENH | 0.2 a 0.6 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| c) [N ₂ -260°C] | 0 a 0.24 V/ENH | 0.3 a 0.73 V/ENH | 0.14 a 0.6 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |
| d) [N ₂ -280°C] | 0 a 0.25 V/ENH | 0.28 a 0.78 V/ENH | 0.18 a 0.6 V/ENH | 0.9 a 1 V/ENH |

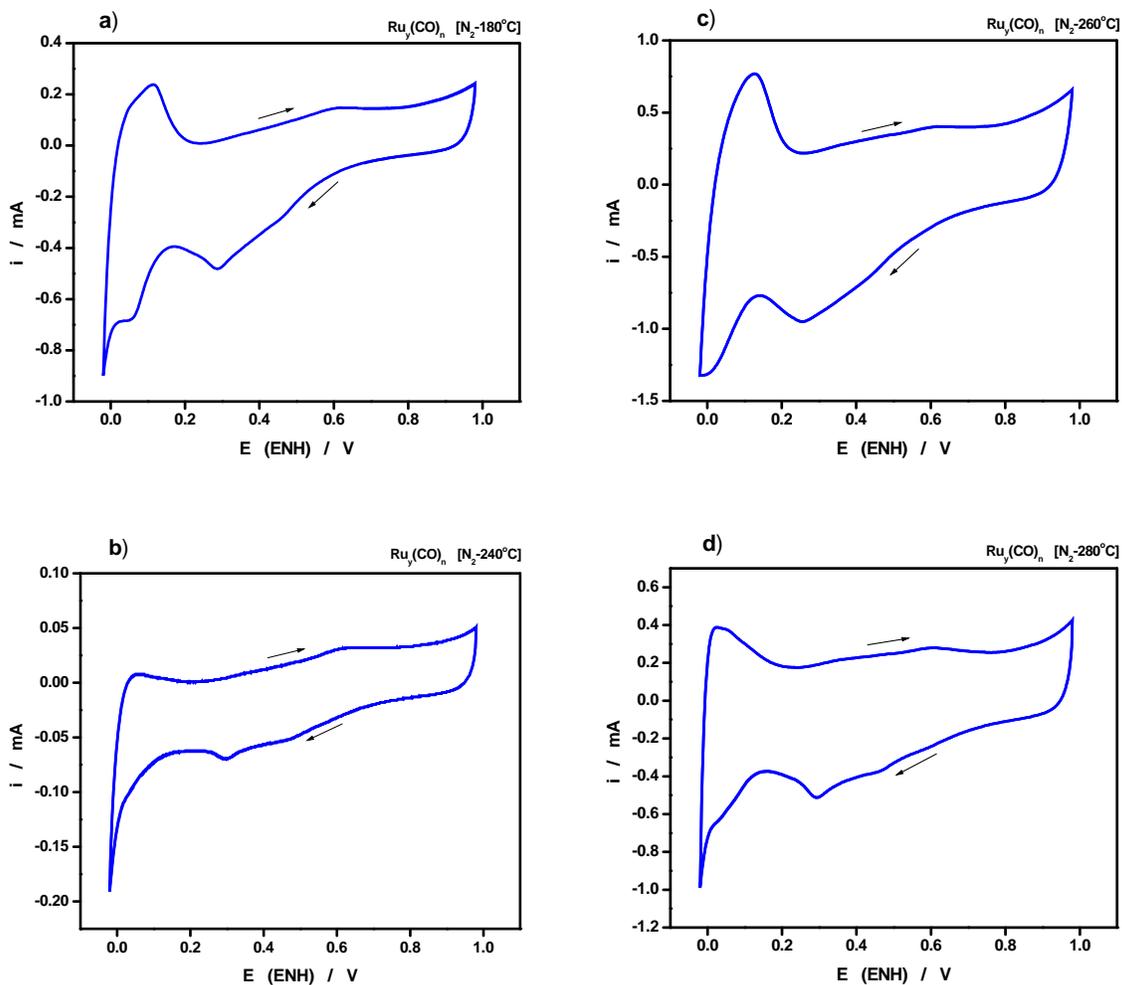


Figura 5.6 Voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) $[N_2-180^\circ C]$; b) $[N_2-240^\circ C]$; c) $[N_2-260^\circ C]$ y d) $[N_2-280^\circ C]$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , a una velocidad de barrido de 20 mV/s a $25^\circ C$.

En este segundo conjunto se puede observar que no hay un cambio significativo en la forma de los voltamperogramas cíclicos de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$, pero se presenta una ligera diferencia en los valores de potencial (Tabla 5.2) del catalizador $Ru_y(CO)_n [N_2-240^\circ C]$; este comportamiento se atribuye a que se depositó una cantidad menor de este material sobre el electrodo de grafito; por lo tanto, decimos que en las temperaturas de síntesis de 180, 240, 260 y $280^\circ C$; este comportamiento se atribuye probablemente a que existen los mismos tipos de compuestos formados durante el proceso de pirólisis.

5.1.3 Potenciales a circuito abierto de los materiales sintetizados.

Los potenciales a circuito abierto que presentan los materiales de referencia y el reactivo precursor, al saturar la disolución electrolítica (H_2SO_4 0.5 M) con oxígeno molecular; donde los valores de potencial ($E_{CA}^{O_2}$) se muestran en la Tabla 5.3. Así, también se muestran en la Tabla 5.4 los potenciales a circuito abierto de los compuestos sintetizados de fórmula general $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

Tabla 5.3 Potenciales a circuito abierto de los materiales de referencia y el reactivo precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, del EDR de grafito, en H_2SO_4 0.5 M a 25°C .

| Material | $E_{CA}^{N_2}$ / [ESM] | $E_{CA}^{O_2}$ / [ESM] |
|--|------------------------|------------------------|
| Pt policristalino | 0.250 ± 0.005 V | 0.295 ± 0.005 V |
| Pt/Vulcan al 10% | 0.225 ± 0.018 V | 0.298 ± 0.003 V |
| $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Precursor) | -0.103 ± 0.013 V | -0.143 ± 0.01 V |

Tabla 5.4 Potenciales a circuito abierto de los compuestos sintetizados de tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, del EDR de grafito, en H_2SO_4 0.5 M a 25°C .

| Atmósfera de síntesis | Temperatura ($^\circ\text{C}$) | Tiempo (h) | $E_{CA}^{N_2}$ / [ESM] | $E_{CA}^{O_2}$ / [ESM] |
|-----------------------|----------------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| Aire | 180 | 5 | 0.032 ± 0.003 V | 0.108 ± 0.008 V |
| | 240 | 5 | 0.028 ± 0.003 V | 0.095 ± 0.005 V |
| | 260 | 5 | 0.032 ± 0.003 V | 0.103 ± 0.003 V |
| | 280 | 5 | 0.031 ± 0.004 V | 0.102 ± 0.003 V |
| N_2 | 180 | 5 | 0.093 ± 0.003 V | 0.138 ± 0.003 V |
| | 240 | 5 | 0.087 ± 0.003 V | 0.148 ± 0.003 V |
| | 260 | 5 | 0.075 ± 0.01 V | 0.137 ± 0.006 V |
| | 280 | 5 | 0.087 ± 0.015 V | 0.147 ± 0.011 V |

Como puede observarse, los valores de ambas tablas son diferentes, lo cual demuestra el efecto de adsorción del oxígeno molecular sobre la superficie del catalizador, que es la primera etapa para que se realice la reducción de O_2 , puesto que mientras más cercano se encuentre el potencial ($E_{CA}^{O_2}$), al potencial termodinámico de la reacción de reducción del oxígeno ($E^\circ = 1.23$ V/ENH, o $E^\circ = 0.55$ V/ESM), es más probable una actividad electrocatalítica reductora [34], siendo éste un criterio aproximado.

Es posible distinguir entre los materiales, cuál podría ser un buen candidato como electrocatalizador de la reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5 M a 25°C . El desplazamiento del potencial a circuito abierto en disolución saturada de N_2 ($E_{\text{CA}}^{\text{N}_2}$) hacia el potencial a circuito abierto en disolución saturada de O_2 ($E_{\text{CA}}^{\text{O}_2}$), se debe a la capacidad de adsorción del oxígeno molecular por parte de los catalizadores. Con base en los resultados presentados en la Tabla 5.3, se puede observar que el Pt policristalino y el Pt/Vulcan al 10% no presentan un cambio significativo en el valor de potencial a circuito abierto ($E_{\text{CA}}^{\text{O}_2}$), pero en cambio el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ muestra valores de potencial a circuito abierto muy catódicos (-0.143 ± 0.01 V/ESM) respecto del Pt nanoparticulado (0.298 ± 0.003 V/ESM), por lo tanto, está muy alejado del potencial termodinámico ($E^\circ = 0.55$ V/ESM).

En la Tabla 5.4 se puede observar que el grupo de materiales sintetizados en atmósfera de N_2 de fórmula general $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, tiene valores de potencial a circuito abierto en disolución de H_2SO_4 0.5 M saturada de O_2 ($E_{\text{CA}}^{\text{O}_2}$), mayores a los sintetizados en aire; de esta manera, se puede proponer que los materiales sintetizados en N_2 , son potencialmente mejores que los sintetizados en aire; además, el desplazamiento hacia potencial a circuito abierto en presencia de oxígeno molecular es más anódico, acercándose al potencial termodinámico ($E^\circ = 0.55$ V/ESM).

5.1.4 Estudio del Electrodo de Disco Rotatorio.

El proceso que se utiliza es la voltamperometría de barrido lineal, el cual consiste en realizar un barrido de potencial de circuito abierto a -0.65 V/ESM, a una velocidad de 5 mV/s y a las velocidades de rotación del EDR de 100 , 200 , 400 , 600 , 900 y 1600 rpm, respectivamente. El potencial límite de -0.65 V/ESM se escoge debido a que, para potenciales más catódicos que este valor, empieza el proceso de evolución de hidrógeno en la superficie del catalizador. La actividad electrocatalítica se determinó a partir de los gráficos de polarización (curvas corriente-potencial), y el análisis es el siguiente.

5.1.4.1 Curvas corriente-potencial para la RRO.

Las curvas corriente-potencial (Figura 5.7) muestran el comportamiento de la reducción del oxígeno a diferentes velocidades de rotación del electrodo. Se pueden observar tres zonas o regiones características: Primeramente se observa una región cinética, que se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, la cual depende únicamente de un **control de transferencia de carga** de electrones (región I), del material catalítico al oxígeno adsorbido, por lo que esta pequeña corriente está en función del potencial aplicado al electrodo, y se encuentra en un intervalo de potencial de 0.89 a 0.98 V/ENH; se puede observar una región donde existe una ligera dependencia de la corriente con la velocidad de rotación del electrodo, la cual se le conoce como **corriente de control mixto** (región II) debido a que existe, además de la transferencia de electrones, una aportación por el transporte de masa, está zona se encuentra de 0.6 a 0.89 V/ENH. Finalmente una región controlada únicamente por **transporte de masa** (región III); la corriente obtenida es la llamada corriente límite de difusión $i_{L,d}$ o meseta difusional, y se caracteriza porque la corriente se incrementa con el aumento de la velocidad de rotación, es decir, que existe una marcada dependencia de la corriente con el oxígeno que llega a la superficie del electrodo, y que va de 0.2 a 0.6 V/ENH. A partir de esta información obtenida, es posible discriminar catalíticamente a los materiales.

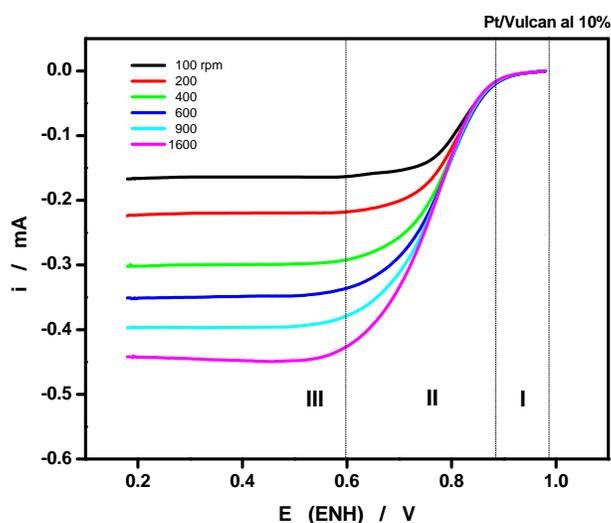


Figura 5.7 Curvas corriente-potencial de Pt/Vulcan al 10% en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C; mostrando las regiones características de: I. Control cinético, II. Control mixto y III. Control por transporte de masa.

Como existen aportaciones cinéticas y de transporte de masa en la corriente total, se hacen correcciones para obtener sólo las corrientes cinéticas, y así determinar los parámetros cinéticos como: el coeficiente de transferencia de electrones (α_{red}), la pendiente de Tafel (b) y la corriente de intercambio (i_0). La corrección por transporte de masa se llevó a cabo analizando la corriente límite difusional y la corriente total.

En la Figura 5.8 se muestran las curvas corriente-potencial del reactivo precursor $Ru_3(CO)_{12}$, tanto en la disolución saturada de N_2 , como en O_2 , con las velocidades de rotación de 100, 200, 400, 600 y 900 rpm, respectivamente; debido al hecho que no se muestran las regiones características, se deduce que este precursor no tiene actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno molecular en H_2SO_4 0.5 M a $25^\circ C$.

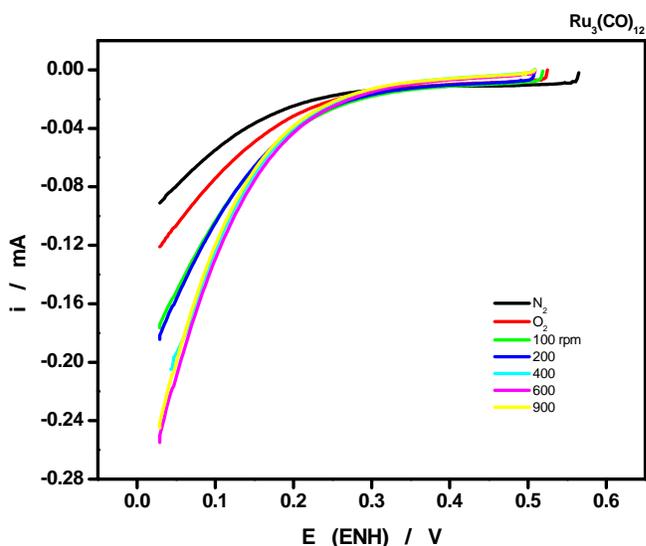


Figura 5.8 Curvas corriente-potencial del $Ru_3(CO)_{12}$ en H_2SO_4 0.5 M saturado con N_2 , y después saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a $25^\circ C$.

Por otra parte, cuando se pretendía realizar la medición para llegar al potencial a circuito abierto ($E_{CA}^{O_2}$), de cada una de las velocidades de rotación, no iniciaba del potencial obtenido en la primera medición, sino que variaba mucho; esto significa que la adsorción de O_2 no es constante, por lo cual, el material presenta diferentes comportamientos.

En la Figura 5.9 se muestran las curvas corriente-potencial de los materiales sintetizados en aire del tipo $Ru_y(CO)_n$. Aquí se puede observar que las mesetas difusionales no se definen muy bien, debido a diferentes factores experimentales, como son: la cantidad de catalizador, Vulcan y Nafión® presente, la evolución de hidrógeno, las vibraciones del eje del rotor analítico o bien a la actividad electrocatalítica del material.

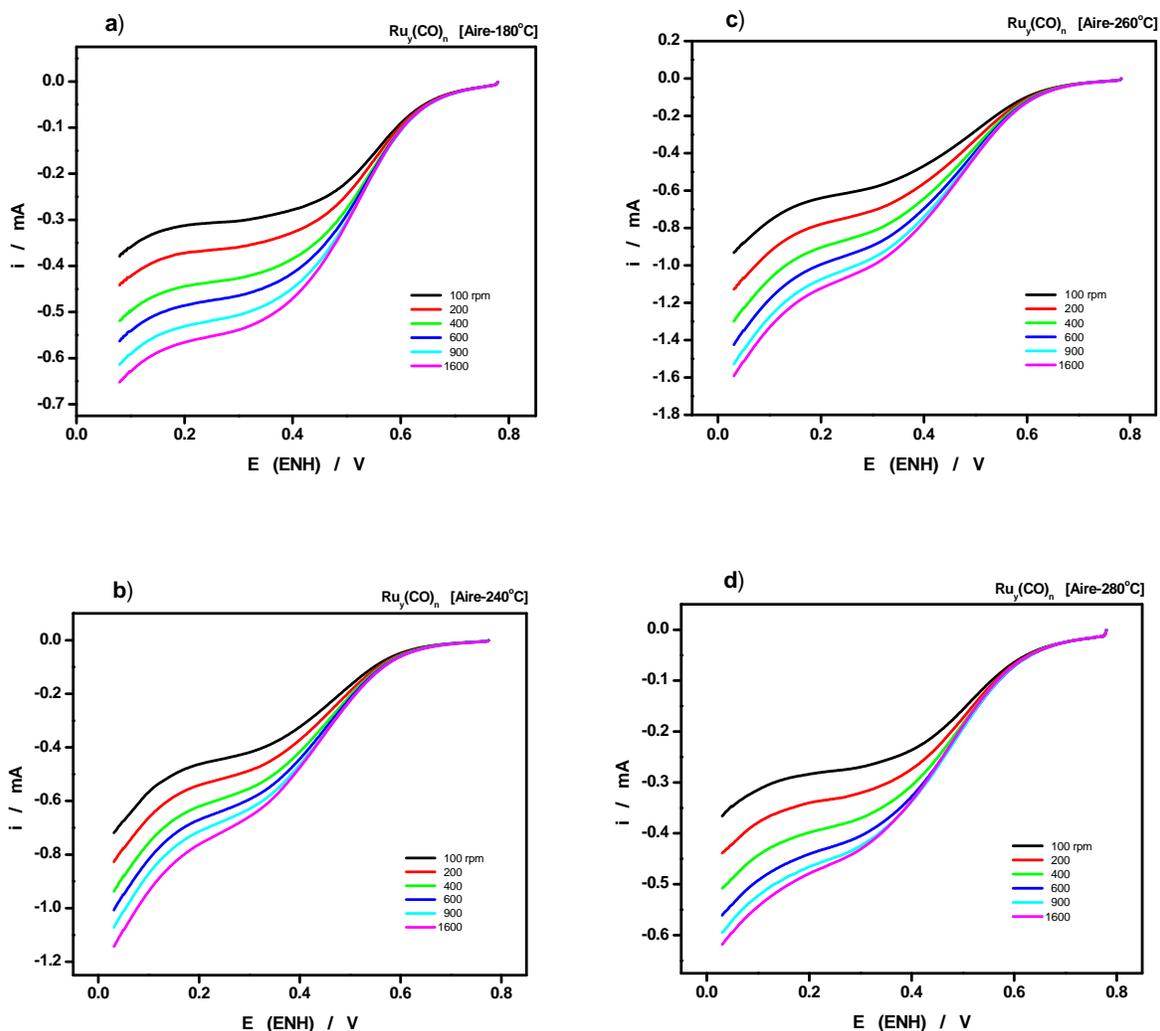


Figura 5.9 Curvas corriente-potencial de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [Aire-180°C]; b) [Aire-240°C]; c) [Aire-260°C] y d) [Aire-280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C.

En la Figura 5.10 se muestran las curvas corriente-potencial de los materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno del tipo $Ru_y(CO)_n$. El comportamiento observado de las mesetas difusionales, así como su posible explicación, es similar a lo comentado para la Figura 5.9.

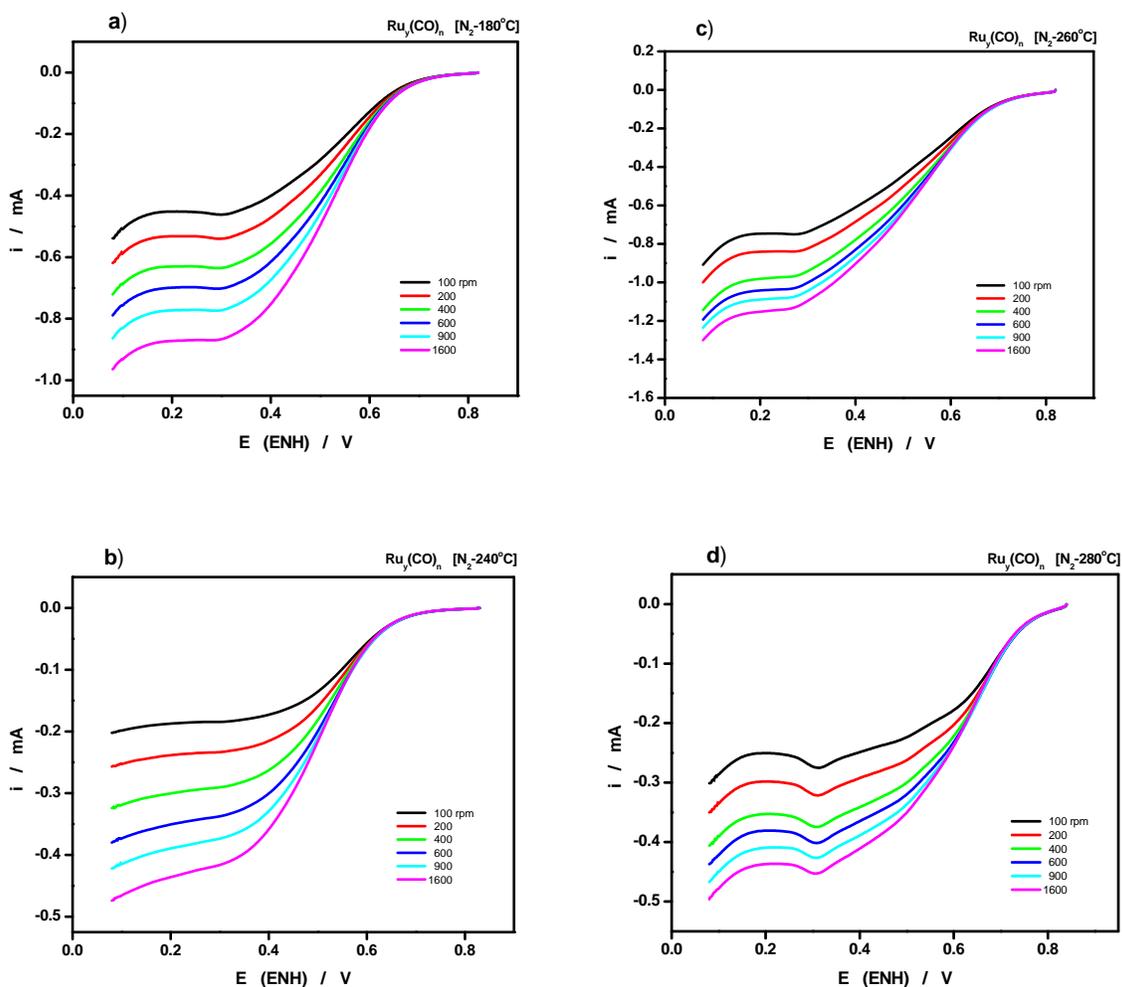


Figura 5.10 Curvas corriente-potencial de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [N_2 -180°C]; b) [N_2 -240°C]; c) [N_2 -260°C] y d) [N_2 -280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 , a una velocidad de barrido de 5 mV/s a 25°C.

Además, en tres de los gráficos corriente-potencial; los casos a), c) y d), se observa una inflexión cóncava en la zona de corriente difusional en todas las curvas, lo cual probablemente se deba a la presencia de Ru metálico, de acuerdo con lo observado en la Figura 5.6.

5.1.4.2 Pendientes de Koutecky-Levich.

A partir de las respuestas corriente-potencial, se procedió a realizar los análisis en las corrientes catalíticas. Estas corrientes en este tipo de experimentos hidrodinámicos son producidas por procesos electroquímicos de control mixto, debido a las contribuciones de transferencia de carga y transporte de masa. La corriente cinética (i_k) debido a la transferencia de carga, y la corriente límite difusional ($i_L = B\omega^{1/2}$) debida al transporte de masa, puede ser obtenida a partir de la relación de Koutecky-Levich [30].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad \text{ec. (II.26)}$$

La expresión de la corriente difusional límite de Levich es la siguiente:

$$i_L = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^o \quad \text{ec. (II.17)}$$

De acuerdo con la ec. (II.27), puede ser rearmada la ec. (II.26) como:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{nFAkC_{O_2}} + \frac{1}{0.62nFAD_{O_2}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_{O_2}} \quad \text{ec. (V.1)}$$

Donde k es la constante de velocidad de la reacción, y los demás términos fueron descritos en la sección 2.2.3.1.

Del gráfico del inverso de la corriente experimental i^{-1} contra el inverso de la velocidad de rotación $\omega^{-1/2}$, se determina la pendiente B , denominada constante de Koutecky-Levich, a partir de la cual es posible calcular la corriente límite difusional (i_L) y asimismo, obtener un criterio para evaluar la transferencia multielectrónica de carga en la reacción de reducción de oxígeno molecular. El gráfico i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ (Figura 5.11) presenta una ligera linealidad en el intervalo de potencial de 0.2 a 0.6 V/ENH. La linealidad significa que el electrodo muestra una cinética de primer orden con respecto a la difusión de O_2 .

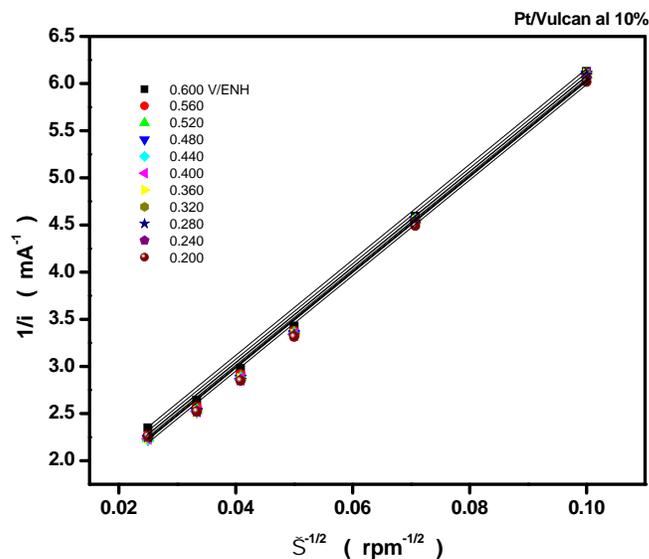


Figura 5.11 Gráfico de Koutecky-Levich de Pt/Vulcan al 10%, mostrando una ligera linealidad de i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a 25°C .

Estas líneas no presentan intersección en cero, esto indica que la RRO no es controlada solamente por procesos limitados por difusión, sino que existen otros procesos asociados a este transporte de masa. El valor de la pendiente promedio experimental de Koutecky-Levich fue de $52.39 \text{ mA}^{-1} \text{ rpm}^{1/2}$.

En la Figura 5.12 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich de los materiales sintetizados en aire del tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

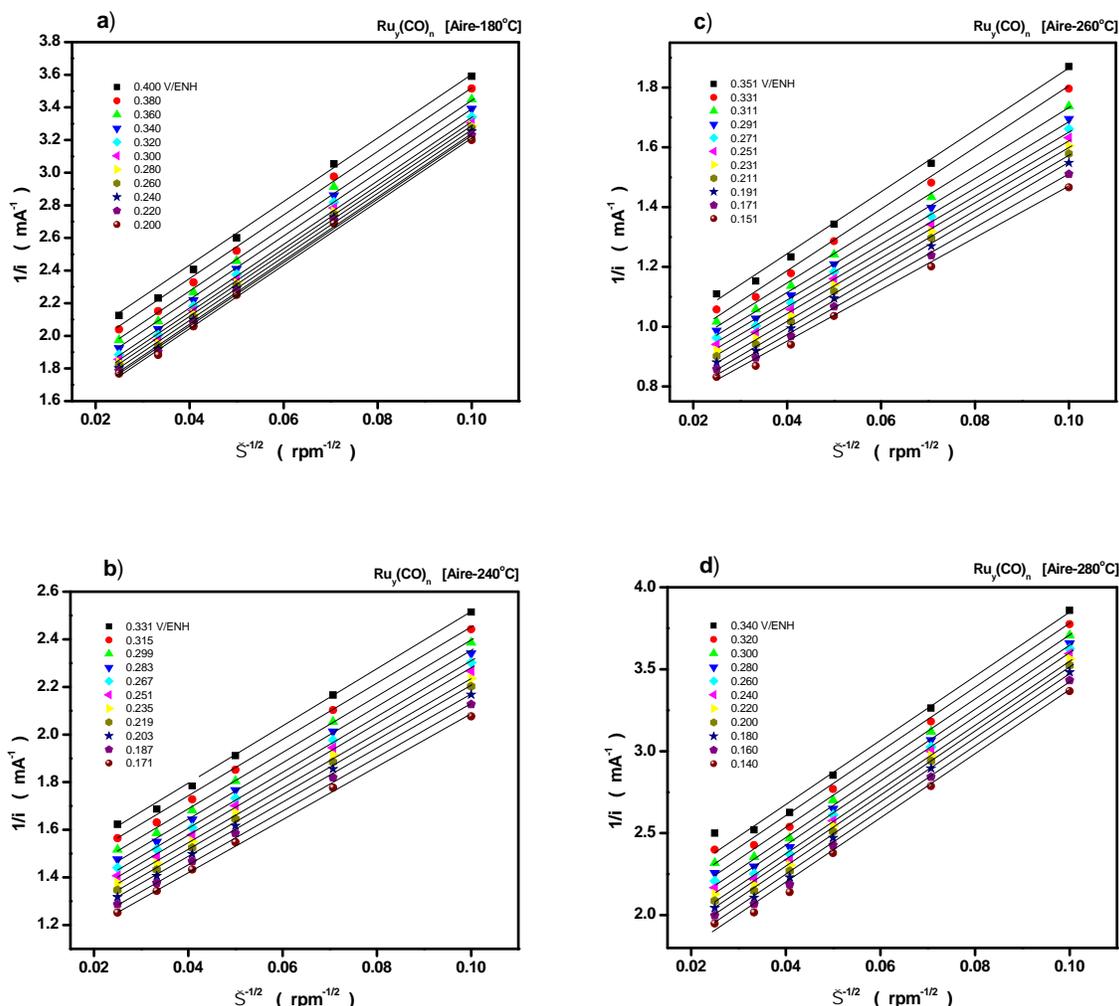


Figura 5.12 Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales tipo Ru_y(CO)_n: a) [Aire-180°C]; b) [Aire-240°C]; c) [Aire-260°C] y d) [Aire-280°C], para la RRO a diferentes potenciales, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂ a 25°C.

En conjunto, se puede observar que hay una dispersión de los intervalos de potencial a cada una de las velocidades de rotación, respecto al gráfico de Pt/Vulcan al 10% (Figura 5.11), esto significa que las líneas rectas tienen distintos valores de pendiente, y si se extrapolan estas líneas no presentan intersección en cero; esto indica que la RRO no es controlada solamente por procesos limitados por difusión.

En la Figura 5.13 se muestran los gráficos de Koutecky-Levich de los materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno del tipo Ru_y(CO)_n.

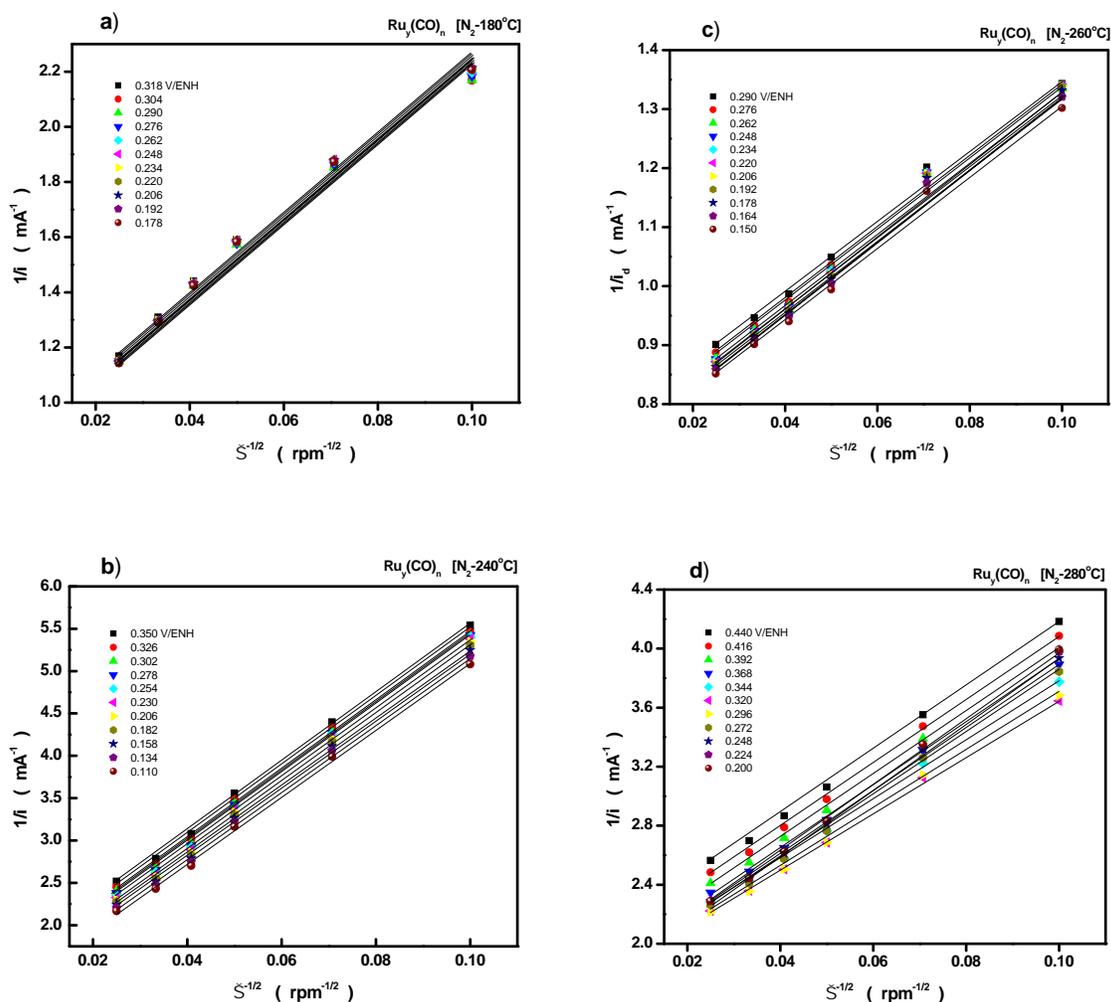


Figura 5.13 Gráficos de Koutecky-Levich de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [N₂-180°C]; b) [N₂-240°C]; c) [N₂-260°C] y d) [N₂-280°C], para la RRO a diferentes potenciales, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂ a 25°C.

Se puede observar que los gráficos de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$ sintetizados en las siguientes condiciones a) [N₂-180°C], b) [N₂-240°C] y c) [N₂-260°C], presentan una ligera dispersión de los intervalos de potencial a cada una de las velocidades de rotación, de manera que, las pendientes de cada material no varían mucho, excepto el caso d) [N₂-280°C].

Se realizó, por otra parte, el cálculo del valor teórico de la pendiente de Koutecky-Levich B, a partir de los valores informados en la literatura [49], tomando $D_{O_2} = 1.61 \times 10^{-6}$ mol/cm³, $C_{O_2} = 1.15 \times 10^{-5}$ cm²/s y $\nu = 0.01$ cm²/s, considerando la transferencia de 4 electrones [para la reducción completa de O₂ a H₂O, ec. (II.5)] y un

área geométrica de 0.173 cm²; el cálculo, de acuerdo a la ecuación (II.27) y aplicando el inverso, resultó el valor de 42.24 mA⁻¹ rpm^{1/2} para 4e⁻ y de 84.48 mA⁻¹rpm^{1/2} para 2e⁻. Una vez obtenidos estos datos se procedió a realizar la estimación de las pendientes teóricas de Koutecky-Levich, y a su vez, estimar el área real (área activa) de cada uno de los materiales en estudio. Estos resultados se muestran en la Tabla 5.5. Comparando estos resultados experimentales con los teóricos, se observa que los compuestos Ru_y(CO)_n sintetizados en ambas atmósferas, siguen una trayectoria vía 4 electrones, y no una trayectoria vía 2 electrones, para la RRO en H₂SO₄ 0.5 M a 25°C.

Tabla 5.5 Valores de la pendiente de Koutecky-Levich de los materiales tipo Ru_y(CO)_n, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂ a 25°C.

| Atmósfera de síntesis | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Valor teórico estimado de la pendiente de Koutecky-Levich para 2e ⁻ (mA ⁻¹ rpm ^{1/2}) | Valor teórico estimado de la pendiente de Koutecky-Levich para 4e ⁻ (mA ⁻¹ rpm ^{1/2}) | Valor experimental de la pendiente de Koutecky-Levich (mA ⁻¹ rpm ^{1/2}) | Área estimada real del electrodo (cm ²) |
|-----------------------|------------------|------------|---|---|--|---|
| Aire | 180 | 5 | 39.82 | 19.91 | 19.89 | 0.367 |
| | 240 | 5 | 23.27 | 11.63 | 11.62 | 0.628 |
| | 260 | 5 | 18.96 | 9.47 | 9.46 | 0.771 |
| | 280 | 5 | 39.50 | 19.75 | 19.69 | 0.370 |
| N ₂ | 180 | 5 | 27.84 | 13.91 | 13.90 | 0.525 |
| | 240 | 5 | 73.44 | 36.72 | 36.80 | 0.199 |
| | 260 | 5 | 12.69 | 6.34 | 6.33 | 1.152 |
| | 280 | 5 | 42.74 | 21.36 | 21.39 | 0.342 |

Para deducir de una manera más acertada, se realizó el cálculo del número de electrones transferidos en la RRO; de las curvas corriente-potencial (Figura 9 y Figura 10) se extrapoló para obtener el valor de la corriente difusional límite en el potencial de 0.180 V/ENH (-0.5 V/ESM) en 100 rpm; en la Tabla 5.6 se presentan los resultados.

Tabla 5.6 Valores de la corriente límite para la RRO, en el potencial de 0.180 V/ENH en 100 rpm, de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a 25°C.

| Atmósfera de síntesis | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Corriente límite (mA) en 100 rpm | Área estimada real del electrodo (cm ²) | No. Electrones transferidos |
|-----------------------|------------------|------------|----------------------------------|---|-----------------------------|
| Aire | 180 | 5 | -0.3170 | 0.367 | 4.20 |
| | 240 | 5 | -0.4743 | 0.628 | 3.68 |
| | 260 | 5 | -0.649 | 0.771 | 4.10 |
| | 280 | 5 | -0.2872 | 0.370 | 3.78 |
| N ₂ | 180 | 5 | -0.4531 | 0.525 | 4.20 |
| | 240 | 5 | -0.1886 | 0.199 | 4.62 |
| | 260 | 5 | -0.7502 | 1.152 | 3.17 |
| | 280 | 5 | -0.2510 | 0.342 | 3.57 |

De esta manera, más específicamente, la transferencia vía 4 electrones la siguen los materiales sintetizados en aire a 180°C y 260°C, así como también los materiales sintetizados en N₂ a 180°C y 240°C. En general, puede decirse que todos los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$, con las condiciones descritas en la Tabla 5.6 tiende a la transferencia electrónica vía $4e^-$ hacia la formación de agua.

5.1.4.3 Gráficos de Tafel.

A partir de las pendientes de Koutecky-Levich, **B**, se pueden determinar las corrientes difusionales límite para cada electrodo y, corregir las corrientes experimentales para obtener las corrientes cinéticas. La ecuación (II.26) puede ser escrita por medio de operaciones algebraicas, para determinar las corrientes cinéticas, teniendo entonces que:

$$i_k = \frac{(i * i_{L,d})}{(i_{L,d} - i)} \quad \text{ec. (V.2)}$$

Donde **i** es la corriente experimental e **i_{L,d}** es la corriente límite difusional. Esta relación nos proporciona únicamente, la corriente cinética, **i_k**, que es la que proporciona información acerca del proceso de reducción de oxígeno molecular.

La corriente cinética (**i_k**), cuando se grafica en una escala semilogarítmica contra el potencial, da como resultado el gráfico de Tafel, también conocido como gráfico de

transferencia de masa corregida. En la Figura 5.14 se muestra el gráfico de la pendiente de Tafel de Pt/Vulcan al 10%, donde se observa una estrecha región de potenciales para calcular el valor de la pendiente de Tafel **b**; de esta región de potenciales se realiza la linealización con la finalidad de encontrar los parámetros electrocinéticos para la RRO.

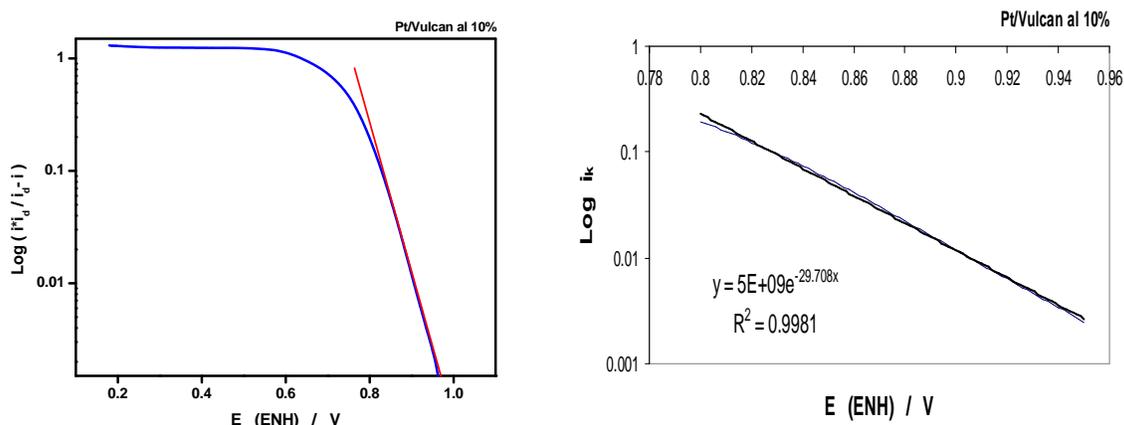


Figura 5.14 Gráfico de Tafel de Pt/Vulcan al 10% y mostrando la linealización a bajos sobrepotenciales para la RRO, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a 25°C .

El valor de la pendiente de Tafel se obtiene de la región a bajo sobrepotencial, o región menos negativa, linearizandola matemáticamente por medio de una ecuación tipo $y = A\exp(-mx)$, donde **m** proporciona la pendiente de Tafel al dividirlo por 2.303, que es la relación de las bases de logaritmo base 10 y neperiana. Los valores con pendiente de Tafel cercanos a 120 mV/dec, sugieren que la etapa de velocidad determinante es la reacción de transferencia de un electrón [83, 84].



Esto establece la generación de la especie O_2H , es decir, el oxígeno se adsorbe primero en el catalizador de acuerdo con el modelo de puente [85]. La descripción del proceso posterior a la etapa de adsorción “puenteada”, es que procede la transferencia de un solo electrón para formar las especies O_2H , este proceso es el que da los resultados de valores de pendientes de Tafel cercanos a 120 mV/dec. La formación de la especie O_2H adsorbida puede proceder por dos etapas separadas involucrando

adsorción terminal seguida por la transferencia electrónica o una etapa simultánea adsorción-transferencia de carga [83].

En la Figura 5.15 se muestran los gráficos de Tafel de los materiales sintetizados en aire del tipo $Ru_y(CO)_n$.

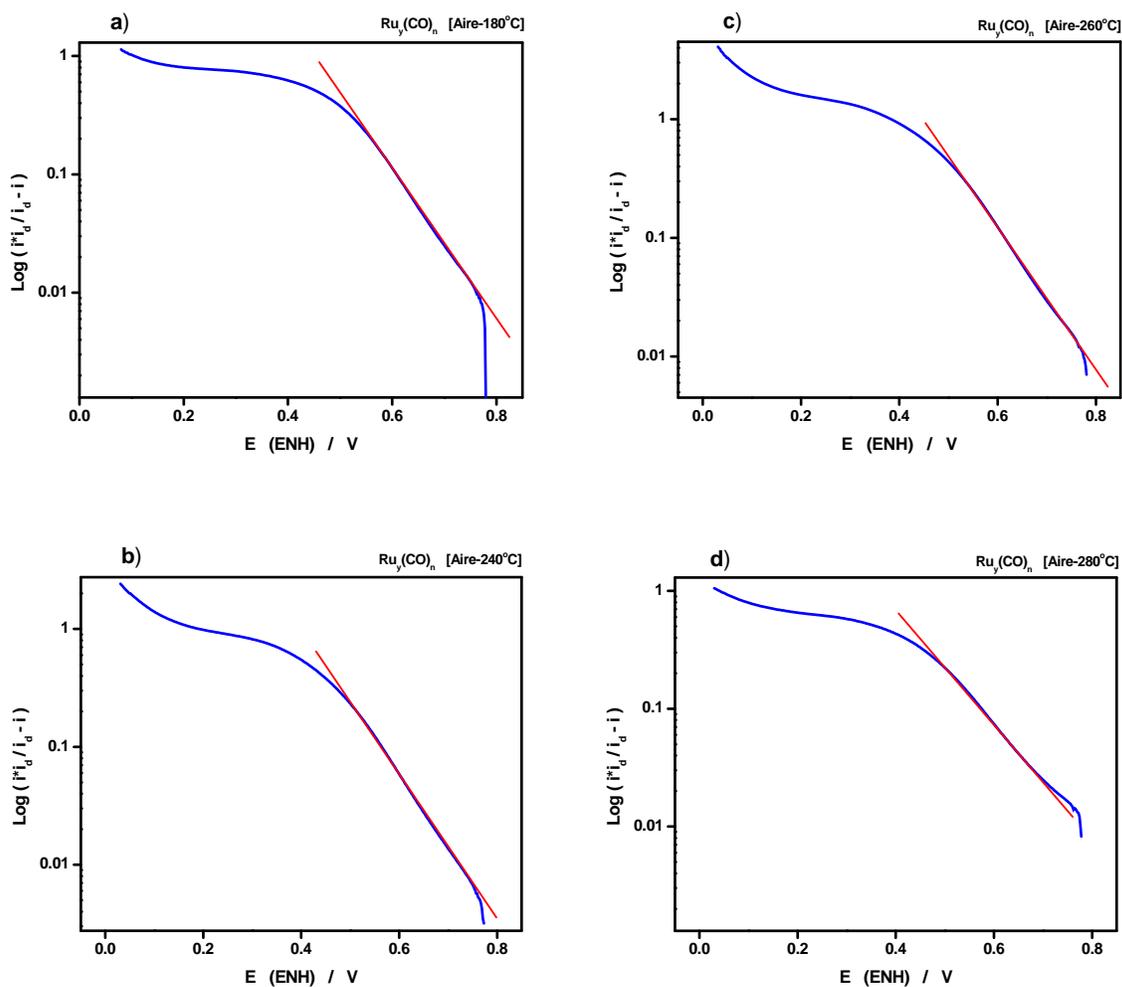


Figura 5.15 Gráficos de Tafel de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) [Aire-180°C]; b) [Aire-240°C]; c) [Aire-260°C] y d) [Aire-280°C], en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a 25°C.

En la Figura 5.16 se muestran los gráficos de Tafel de los materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno del tipo $Ru_y(CO)_n$.

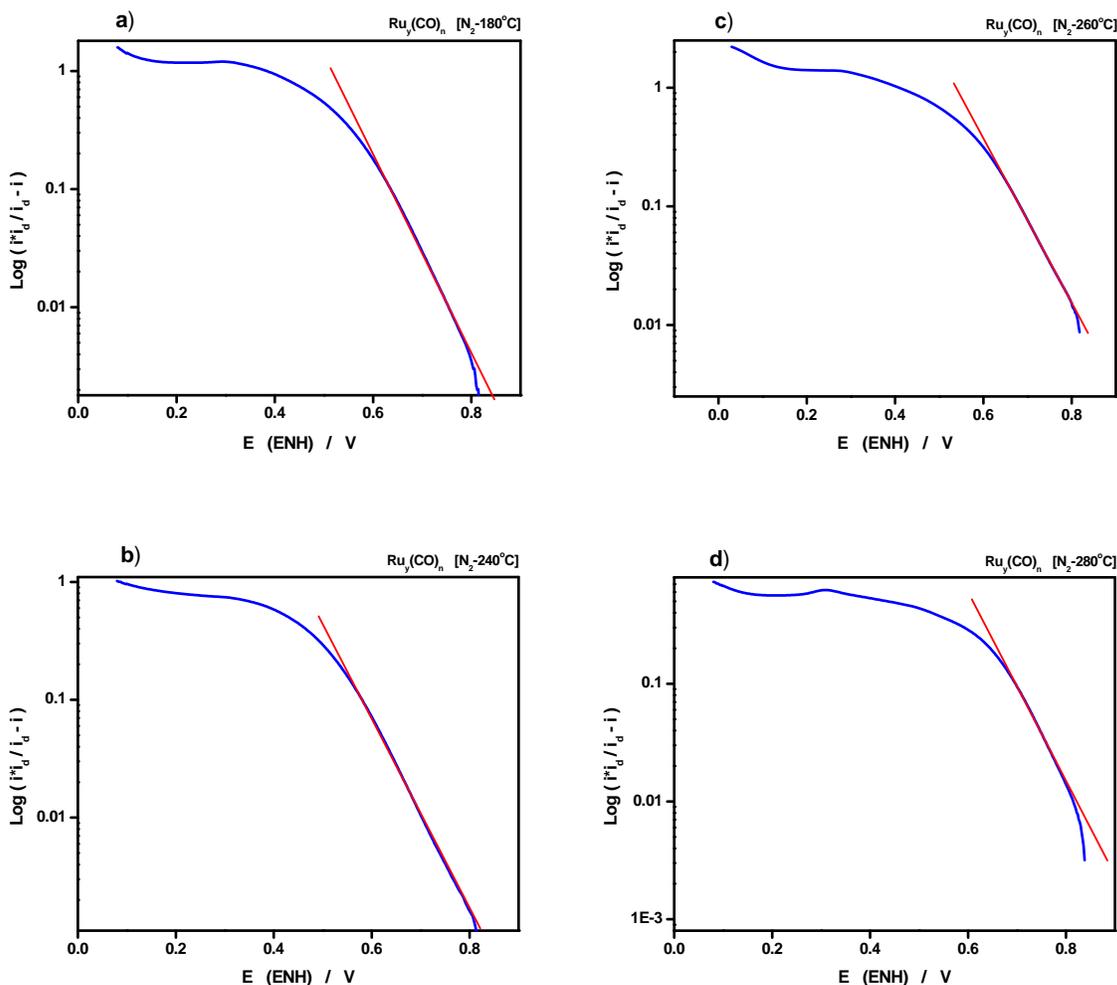


Figura 5.16 Gráficos de Tafel de los materiales tipo $Ru_y(CO)_n$: a) $[N_2-180^\circ C]$; b) $[N_2-240^\circ C]$; c) $[N_2-260^\circ C]$ y d) $[N_2-280^\circ C]$, en H_2SO_4 0.5 M saturado con O_2 a $25^\circ C$.

En la Tabla 5.7 se muestran los valores obtenidos para las pendientes de Tafel, donde para el electrodo de platino policristalino se determinó el área real (**Anexo I**), para calcular la densidad de corriente de intercambio (j_o), y en la Tabla 5.8 se presentan los valores obtenidos de la pendiente de Tafel de los materiales sintetizados tipo $Ru_y(CO)_n$; se ha considerado previamente el área real estimada de los electrodos fabricados con la capa catalítica (Tabla 5.6).

Tabla 5.7 Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO de los materiales de referencia, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂ a 25°C.

| Material | Pendiente de Tafel b (mV/dec) | Coefficiente de transferencia de carga (n _r) | Densidad de corriente de intercambio j _o (mA/cm ²) |
|--|-------------------------------|--|---|
| Pt policristalino | 88 | 0.672 | 1.10x10 ⁻⁶ |
| Pt/Vulcan al 10% | 75 | 0.789 | 1.93x10 ⁻⁷ |
| Ru ₃ (CO) ₁₂ (precursor) | - | - | - |

En la Tabla 5.7 se observa que la pendiente de Tafel para el Pt/Vulcan al 10% es menor, que la correspondiente al Pt policristalino, lo que significa que tiene una mayor actividad electrocatalítica para la RRO en esas condiciones, esto se debe a que hay una cantidad mayor de sitios activos, ya que el Pt nanoparticulado se encuentra altamente disperso en Vulcan; esto genera áreas muy grandes obteniendo un electrodo poroso. Por otro lado, se observa que la densidad de corriente de intercambio para el Pt/Vulcan al 10% es menor que la del Pt policristalino, esto significa que la cinética para la RRO es más lenta en el electrodo de Pt/Vulcan al 10% que en el Pt policristalino. Además, la densidad de corriente de intercambio del Pt policristalino, informada en la literatura [85,87] es de 10⁻⁶ a 10⁻⁷ mA/cm², para la RRO en H₂SO₄ 1 M a 25°C, por lo tanto, se considera que está en el intervalo de densidades de corriente de intercambio.

Tabla 5.8 Valores de los parámetros electrocinéticos para la RRO, de los materiales sintetizados de tipo Ru_y(CO)_n, en H₂SO₄ 0.5 M saturado con O₂ a 25°C.

| Atmósfera de síntesis | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Pendiente de Tafel b (mV/dec) | Coefficiente de transferencia de carga (n _r) | Densidad de corriente de intercambio j _o (mA/cm ²) |
|-----------------------|------------------|------------|-------------------------------|--|---|
| Aire | 180 | 5 | 155 | 0.382 | 2.540x10 ⁻⁵ |
| | 240 | 5 | 159 | 0.374 | 9.416x10 ⁻⁶ |
| | 260 | 5 | 168 | 0.352 | 1.998x10 ⁻⁵ |
| | 280 | 5 | 212 | 0.289 | 2.219x10 ⁻⁴ |
| N ₂ | 180 | 5 | 121 | 0.491 | 3.359x10 ⁻⁶ |
| | 240 | 5 | 117 | 0.509 | 1.471x10 ⁻⁶ |
| | 260 | 5 | 154 | 0.404 | 8.091x10 ⁻⁶ |
| | 280 | 5 | 124 | 0.479 | 1.002x10 ⁻⁵ |

En la Tabla 5.8, se observa que los materiales sintetizados en aire, presentan pendientes de Tafel mayores que los materiales sintetizados en atmósfera de nitrógeno; los mejores materiales electrocatalíticos para la RRO en H_2SO_4 0.5 M se encuentran en el grupo del nitrógeno, los cuales fueron los sintetizados a 180 y 240°C.

En la Figura 5.17 se muestran las pendientes de Tafel **b**, para los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de nitrógeno de fórmula general $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

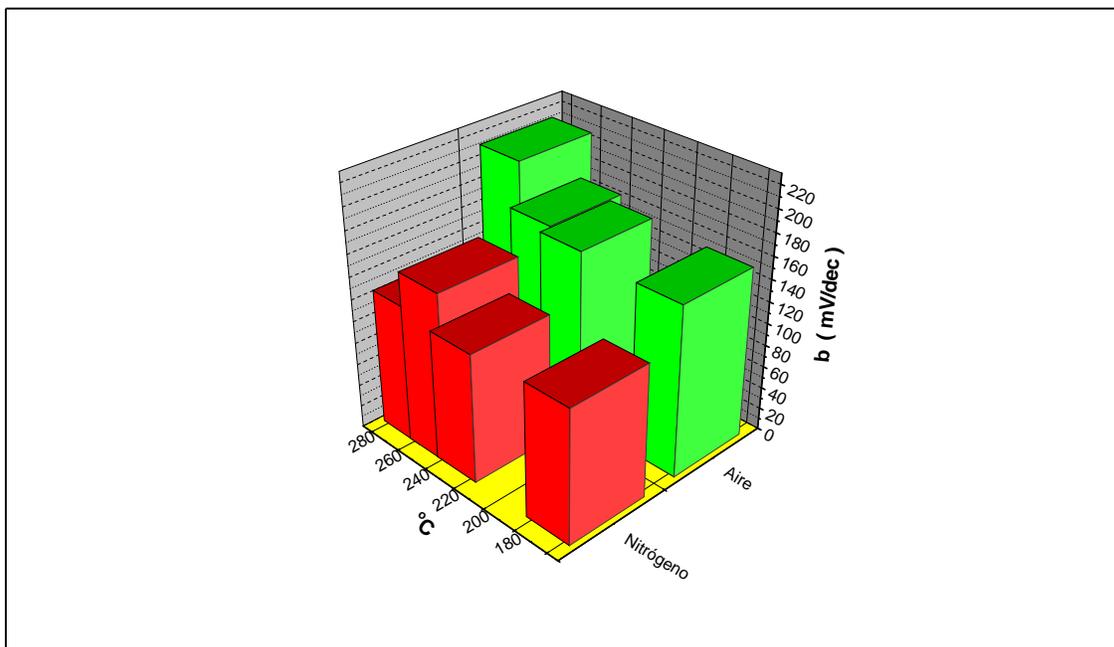


Figura 5.17 Gráfica comparativa de las pendientes de Tafel **b**, de los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de N_2 , tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

En la Figura 5.18 se muestran las densidades de corriente de intercambio j_0 , para los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de nitrógeno de fórmula general $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$.

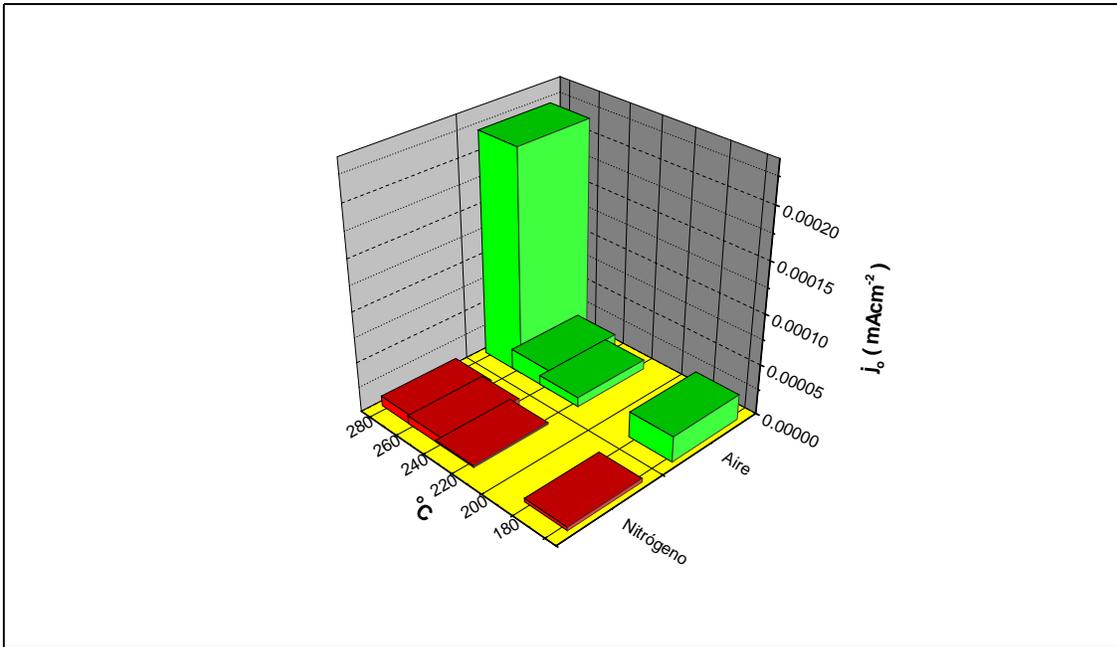


Figura 5.18 Gráfica comparativa de las densidades de corriente de intercambio j_0 , de los materiales sintetizados en aire y en atmósfera de N_2 , tipo $Ru_y(CO)_n$.

En conjunto, los valores de las densidades de corriente de intercambio (j_0) son muy variados, siendo de mayor valor las j_0 para el grupo del aire, que las del grupo del nitrógeno; esto significa que la cinética para la RRO en H_2SO_4 0.5 M a $25^\circ C$ es más rápida en los materiales sintetizados en aire que los sintetizados en atmósfera de N_2 , por lo tanto, las mejores densidades de corriente de intercambio, las presentaron los materiales sintetizados en aire a 180 y $280^\circ C$ (Tabla 5.8).

VI. CONCLUSIONES

1. El precursor dodecacarbonilo de trirrutenio $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ puro, sin ningún tratamiento químico o físico, no presentó actividad electrocatalítica para la Reacción de Reducción del Oxígeno (RRO) en H_2SO_4 0.5 M a 25°C , con base en las curvas corriente-potencial.
2. Se logró la síntesis de probables cúmulos carbonílicos del tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, a partir del precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, con actividad electrocatalítica para RRO.
3. Los materiales sintetizados en aire (atmósfera oxidante) y en nitrógeno (atmósfera inerte) presentan actividad electrocatalítica para la RRO en H_2SO_4 0.5 M a 25°C , lo cual probablemente se deba a la presencia de un número mayor de enlaces Ru-Ru formados en el compuesto durante el proceso de pirólisis, asemejándose a una superficie metálica.
4. Los electrocatalizadores de fórmula general $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$, sintetizados tanto en aire como en atmósfera de N_2 y a diferentes temperaturas (180, 240, 260 y 280°C), presentan un mecanismo de transferencia multielectrónica de carga ($n = 4e^-$), para la reducción catódica del oxígeno a agua. Estos resultados muestran que los materiales sintetizados son buenos prospectos para ser utilizados como cátodos en celda de combustible tipo PEM.
5. Los mejores electrocatalizadores encontrados en este trabajo fueron los sintetizados en atmósfera de N_2 , y de este grupo destacan los obtenidos en 180 y 240°C , durante 5 horas de reacción; éstos presentan una pendiente de Tafel de 121 y 117 mV/dec, respectivamente.

VII. PROPUESTAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- Una vez realizado el proceso de pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, es recomendable realizar una separación de los compuestos finales mediante técnicas por cromatografía, con el objetivo de realizar una caracterización estructural de los materiales sintetizados tipo $\text{Ru}_y(\text{CO})_n$; para ello, pueden utilizarse técnicas analíticas, tales como, espectroscopia infrarroja, la microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X de polvos, etc.
- Se sugiere realizar un análisis por microscopia electrónica de efecto tunel (MET) sobre la película catalítica, para conocer el tamaño de partícula y la distribución del catalizador.
- En los materiales sintetizados se recomienda realizar la síntesis a temperaturas menores de 180°C , además de probar otros tiempos de síntesis, por ejemplo, 3, 7 y 10 horas, y por otra parte, probar la síntesis en una atmósfera reductora, para obtener mayor información sobre cuáles son las mejores condiciones para obtener electrocatalizadores para la RRO más eficientes.
- Se sugiere probar los dos mejores electrocatalizadores para la RRO, en una monocelda de combustible tipo PEM, previamente caracterizada con el Pt/Vulcan al 10% como referencia, con la finalidad de comparar sus eficiencias.

ANEXO I

A. Técnicas de Voltamperometría de Barrido Lineal y Voltamperometría Cíclica.

La técnica de Voltamperometría de Barrido Lineal (VBL), consiste en aplicar a la interfase electrodo-disolución (electrodo de trabajo) un potencial E , el cual es barrido linealmente con el tiempo desde un valor inicial E_i hasta un valor final E_f , a una velocidad constante ϵ (V/s); donde la corriente está únicamente controlada por la difusión de la especie electroactiva [89]; esta excitación (perturbación) del potencial es ilustrada en la Figura A.1(a).

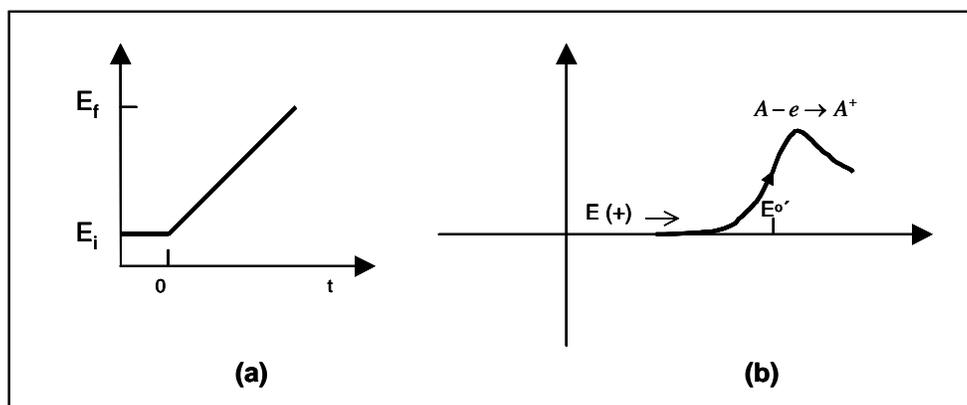


Figura A.1 (a) Barrido lineal de potencial empezando en E_i hasta E_f ; (b) Respuesta del barrido lineal de potencial.

El potencial llega ser incrementado en términos de barrido positivo (no necesariamente barrido anódico) o el potencial llega ser disminuido en términos de barrido negativo (potenciales menos positivos). Si en la disolución solo existe la especie reducida (A), al empezar el barrido en un potencial menos positivo que el potencial formal ($E^{\circ'}$) del par óxido/reducción, solamente hay flujos de corriente no faradéica durante este lapso de tiempo. Cuando el potencial de electrodo esta cerca del valor de $E^{\circ'}$, empieza el proceso de oxidación e inicia el flujo de corriente; como el potencial continua aumentando a valores más positivos, la concentración en la superficie del electrodo de la especie electroactiva (A) puede caer, por lo tanto, el flujo hacia la superficie del electrodo y la corriente se incrementa. Además, como el potencial se mueve y pasa al $E^{\circ'}$, la concentración en la superficie cae cerca de cero, por lo que la transferencia de masa de la especie A a la superficie del electrodo llega ha alcanzar una velocidad máxima y

entonces llega un decaimiento como efecto de agotamiento de la especie A [30]; la respuesta observada es una curva puntiaguda corriente-potencial [Figura A.1 (b)]. Ahora, vamos a considerar que pasa si se invierte el potencial. De repente el potencial es barrido hacia la dirección negativa, y en la vecindad hay una concentración grande del catión (A^+) soluble; como el potencial se aproxima al $E^{\circ'}$, el balance electroquímico en la superficie del electrodo aumenta más y más produciéndose la especie (A), este experimento se llama Voltamperometría Cíclica (VC); en la Figura A.2 se muestra el barrido de potencial con su respectivo voltamperograma cíclico.

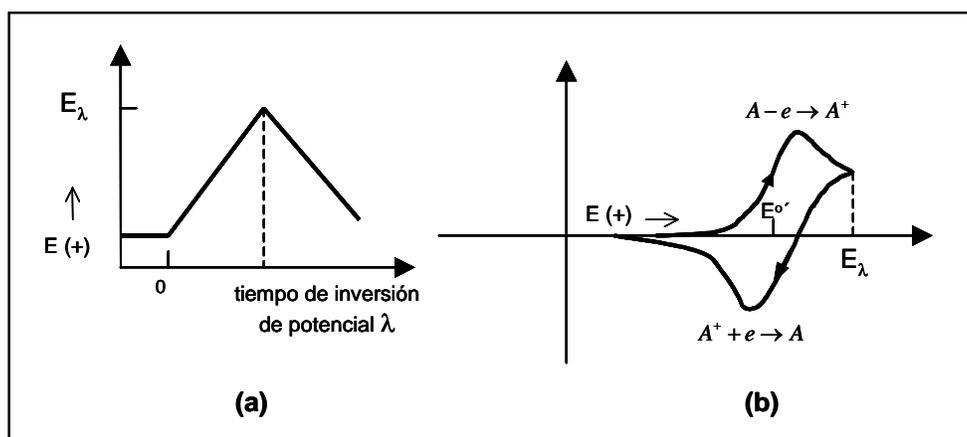


Figura A.2 (a) Barrido de potencial cíclico donde se muestra el tiempo de inversión del potencial λ ; (b) Respuesta del voltamperograma cíclico reversible.

Los voltamperogramas obtenidos, son fundamentales cuanto a la información cualitativa de las reacciones electroquímicas, de esta manera se estudian las reacciones sucesivas o simultáneas, ya que para cada reacción aparece un pico, y cuando existen reacciones químicas asociadas, este método podría detectar las etapas intermedias e informar si son químicas o electroquímicas [30].

En la Figura A.3 se muestra un ejemplo de la corriente resultante que corresponde a un sistema reversible. Se obtienen una curva característica destacando que el $E_{1/2}$ (potencial de medio onda) cae aproximadamente a la mitad entre el potencial máximo relativo $E_{p/0.5}$ y el potencial máximo absoluto E_p ; el valor del $E_{1/2}$ se puede estimar en base a una curva corriente-potencial de barrido lineal. La parte descendente de la curva sigue una dependencia de $1/t_{1/2}$, de manera que en los casos de velocidad de barrido alta, la corriente cuenta con un tiempo más corto para su disminución y la curva decae

menos que con un barrido más lento. La altura máxima cambia en proporción a la concentración de la especie electroactiva.

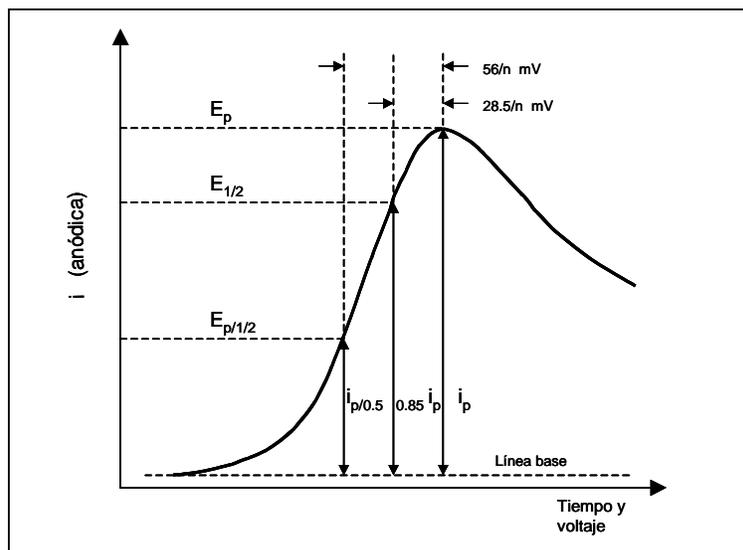


Figura A.3 Voltamperograma típico de barrido lineal para un sistema reversible a 25°C.

En el caso de la voltamperometría cíclica se continua el barrido en la dirección inversa, desde el potencial final E_f , hasta el potencial inicial E_i , y el resultado es una curva en sentido invertido. En la práctica común se representa en la misma gráfica, como se muestra en la Figura A.4, donde la corriente se grafica contra el potencial. El máximo en la curva describe una reacción de oxidación y el mínimo en la curva describe una reacción de reducción, los parámetros importantes son las magnitudes de los picos de corriente i_{pa} y i_{pc} y los potenciales a los cuales ocurren en estos picos, por lo tanto, la corriente pico viene dada en función de la ecuación de Randles-Sevcik [91]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C \epsilon^{1/2} \quad \text{ec. (1A)}$$

Donde i_p es la corriente pico (A), n es el número de electrones intercambiables, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C concentración de la especie electroactiva en la disolución (mol/cm^3) y ϵ la velocidad de barrido en (V/s).

Un método para medir las i_p es la extrapolación de una línea base de corriente; la precisión de una línea base correcta es esencial para una buena medida de los picos de corriente (Figuras A.3 y A.4).

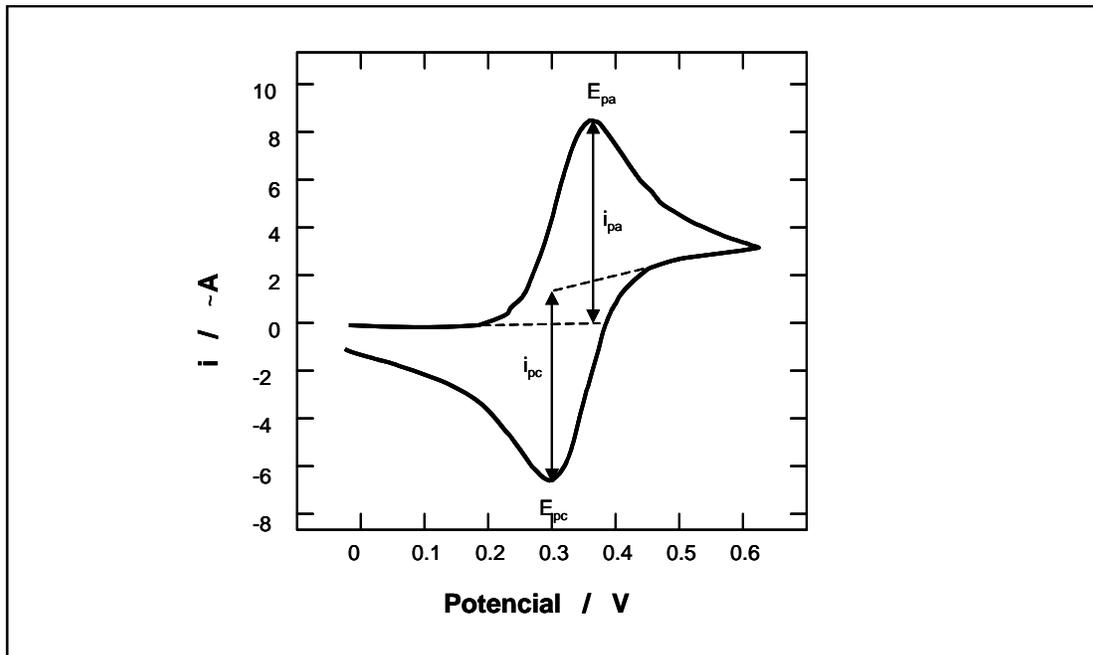


Figura A.4 Voltamperograma cíclico para un sistema reversible a 25°C.

El potencial pico esta definido (para la reducción) por:

$$E_p = E^{o'} - \frac{0.029}{n} \quad \text{ec. (2A)}$$

A 25°C, donde E_p y $E^{o'}$ expresados en volts, $D_o = D_R$, y $E^{o'}$ corregido al electrodo de referencia utilizado. Así, el análisis de los potenciales pico (E_p), nos permite conocer la reversibilidad del sistema; ambos potenciales pico deben estar separados por aproximadamente por 60 mV, con un número de electrones intercambiados por la reacción electroquímica igual a uno, para un sistema reversible:

$$E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \quad \text{ec. (3A)}$$

Las dos pequeñas transiciones verticales que ocurren en E_i y E_f representan la contribución de la corriente de carga.

$$i_{\text{carga}} = C \frac{dE}{dt} = C_{dl} A \epsilon \quad \text{ec. (4A)}$$

Donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa por cm^2 , A es el área del electrodo (cm^2). Al final de barrido, el valor de ϵ cambia súbitamente a $-\epsilon$ y se observa un salto de corriente de $2i_{carga}$. El efecto es más pronunciado en las velocidades más elevadas de barrido [92].

B. Método para determinar el área real específica del electrodo de Pt policristalino.

En los estudios de la cinética de las reacciones electroquímicas, es muy importante conocer la densidad de corriente que atraviesa el electrodo, donde se llevan a cabo estas reacciones. El cálculo de esta densidad de corriente, que está directamente relacionada con la cinética de las reacciones, y puede hacerse sólo si se tiene un conocimiento previo del área real específica del electrodo. Se define el área específica como el área activa de la superficie, la cual a su vez, está relacionada directamente al número de sitios activos accesibles en la superficie del electrodo.

El método electroquímico para la estimación del área específica del electrodo, se basa en los estudios de adsorción y/o desorción de hidrógeno y oxígeno, dependiendo del metal que constituye el electrodo. La determinación de la cantidad de hidrógeno adsorbido $Q_{H,s}$, para formar una monocapa, nos permitirá calcular el valor del área específica, en aquellas superficies susceptibles de adsorber esta especie.

Así, el método consistirá básicamente en la medición de la cantidad de hidrógeno u oxígeno adsorbido sobre el electrodo a la saturación, esto es $Q_{H,s}$ o Q_o , para lo cual se utiliza la técnica de Voltamperometría Cíclica.

Las cantidades de carga Q_H^c (catódica) y Q_H^a (anódica), indicadas en el voltamperograma de la Figura B.1, resultantes de la integración del área bajo la curva, representan la carga involucrada en los procesos de electroadsorción y electrodesorción de hidrógeno, respectivamente. Las cargas Q_o^a y Q_o^c son las involucradas en los procesos equivalentes para el oxígeno [91].

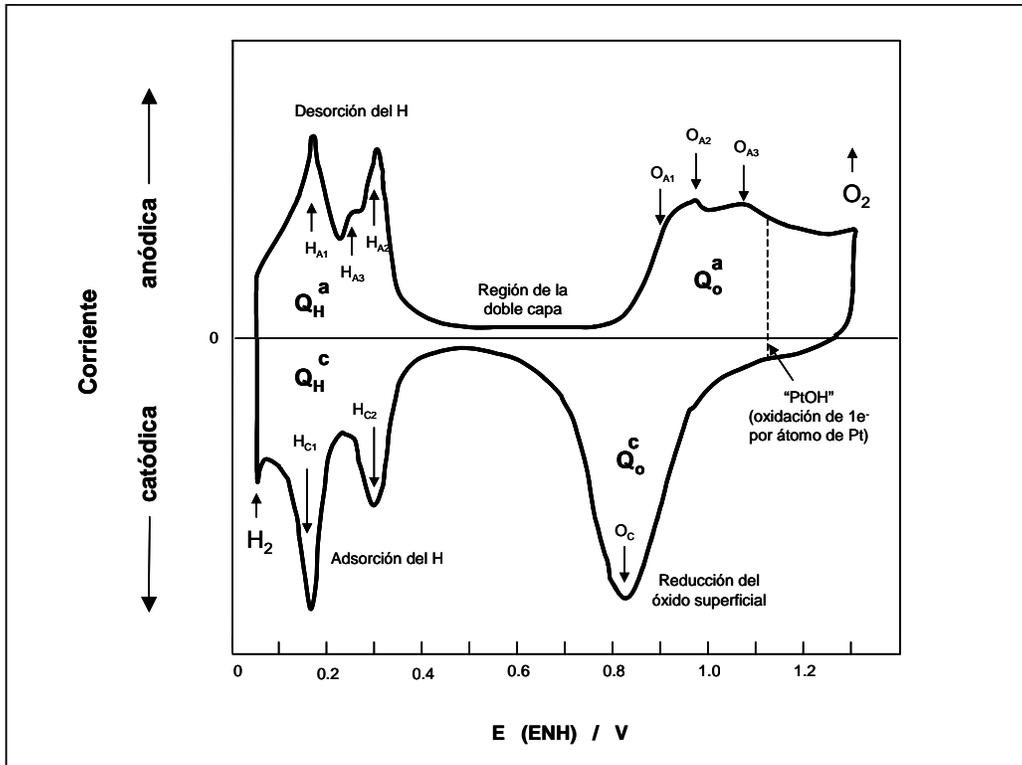


Figura B.1 Cargas catódicas y anódicas de electrosorción de hidrógeno y oxígeno, señaladas en el voltamperograma de Pt policristalino en H_2SO_4 0.5 M a 25°C y a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Por lo tanto, la carga involucrada en el proceso de electrosorción de hidrógeno es equivalente, de acuerdo con la Ley de Faraday, a la cantidad de especie adsorbida o desorbida, la que a su vez es función del potencial impuesto al electrodo. Por lo tanto, esta carga puede ser correlacionada con la fracción de superficie cubierta, θ (o grado de recubrimiento), del electrodo por la especie adsorbida en cuestión, que para el caso particular de la adsorción de hidrógeno se define como:

$$= Q_{\text{exp}}/Q_{\text{H,S}} \quad \text{ec. (5)}$$

Donde:

- $Q_{\text{H,S}}$ es la carga involucrada en la formación de una monocapa de hidrógeno electroadsorbido.
- Q_{exp} es la cantidad de carga obtenida experimentalmente asociada con el proceso de electrosorción de hidrógeno para un potencial (E) dado.

En la determinación de $Q_{H,S}$, el problema fundamental que se presenta es saber si la contribución debida a la adsorción de hidrógeno, puede ser separada de las contribuciones debidas a otros procesos que ocurren simultáneamente. Entre algunos de estos procesos podemos considerar la carga de la doble capa y el desprendimiento de hidrógeno. La carga de la doble capa es usualmente corregida por extrapolación de la curva transitoria (línea base en el voltamperograma), registrada en la zona de corriente no faradaica. La exactitud de la extrapolación se basa esencialmente, en la suposición de que la capacidad de la doble capa es constante, en el intervalo en donde el proceso de adsorción de hidrógeno tiene lugar, además, de que la contribución de los procesos que no sean los de carga de la doble capa, son despreciables en la misma región [88].

La línea en trazo horizontal de la Figura B.2, muestra la manera de efectuar la extrapolación en los voltamperogramas, en este caso en particular sobre un perfil potenciodinámico catódico de un electrodo de platino.

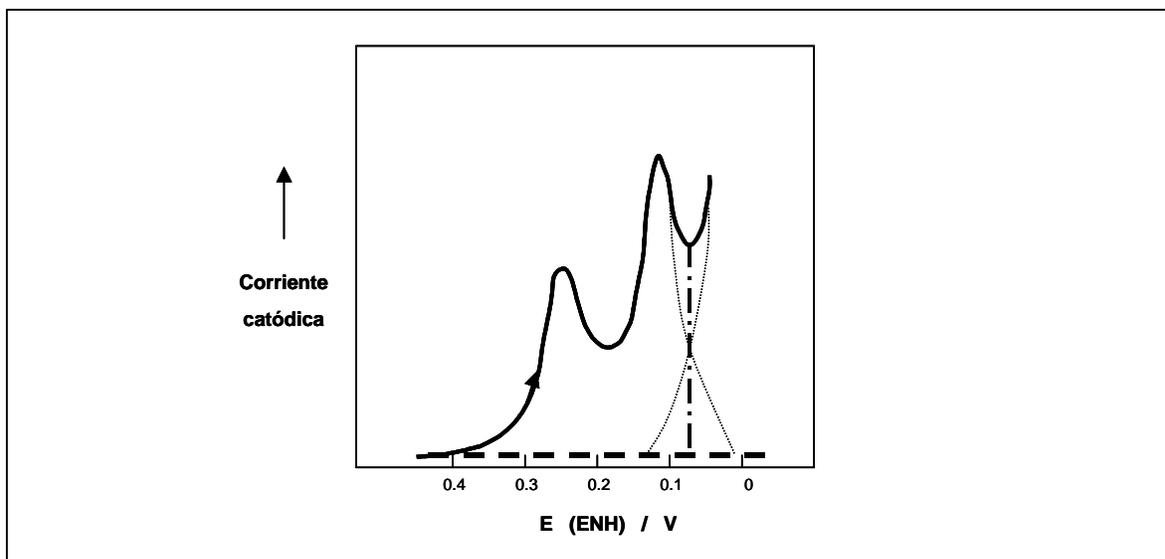


Figura B.2 Voltamperograma catódico para la reacción de adsorción de hidrógeno en un electrodo de platino; (—) corriente total, (— — —) carga de corriente de la doble capa, (.....) extrapolación de la adsorción y evolución de hidrógeno, (— · —) límite de integración de la carga de adsorción de hidrógeno.

El otro problema a solucionar, es la dificultad de separación entre la adsorción y la evolución de hidrógeno. El incremento de la corriente a potenciales inferiores a 0.08 V/ENH en la Figura B.2 [88], es debido a la evolución de hidrógeno. Con la finalidad de evitar este problema y poder establecer un método que permita comparar los resultados obtenidos por los diversos autores, Gilman sugiere que el E_{\min} , que corresponde a la

corriente mínima, después del segundo pico catódico de hidrógeno (o el correspondiente para otro metal), se a tomado arbitrariamente como límite para la integración de corriente de adsorción, en la determinación de la cantidad $Q_{H,S}$.

Uno de los parámetros más importantes que resultan del estudio de los procesos de electrosorción de hidrógeno, es sin duda conocer el área real de la superficie del electrodo en metales del grupo del platino, ya que estos metales pueden quimisorber hidrógeno de una manera definida.

El área real o área activa de la superficie del electrodo está relacionada directamente con el número de sitios activos accesibles en la superficie del metal, entendiendo por sitio activo, desde el punto de vista electroquímico, aquel sitio capaz de llevar a cabo una transferencia de carga. Por lo tanto, la determinación del área real de superficie se obtiene de la conversión apropiada de la cantidad de carga involucrada en la formación de una monocapa de hidrógeno electroadsorbido $Q_{H,S}$, puesto que este parámetro está directamente relacionado con el número de sitios activos de la superficie.

Cuando se consideran superficies policristalinas, es una costumbre general asumir, que la superficie consiste de una distribución igual de los tres planos de bajo índice. Aunque también se ha supuesto, que el plano (100) es el predominante. Biegler sugiere que se tome $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ como estándar convencional para platino, considerando el plano (100) como predominante, y para el cual corresponde una población de 1.30×10^{15} átomos por cm^2 , con lo que queda establecida como unidad de área superficial [91].

Así, el área real expuesta de la superficie de un electrodo policristalino de platino, por ejemplo, se determina de manera simple mediante la expresión:

$$A = \frac{Q_{H,S} (\sim C)}{210 (\sim C / \text{cm}^2)} \quad \text{ec. (6)}$$

Donde:

$$Q_{H,S} (\mu\text{C}) = Q_{\text{exp}} / \theta \quad \text{ec. (7)}$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. A. Uribe y T. A. Zawodzinski, 'Pilas de combustible basadas en membranas de electrolito polimérico', en Memorias del XIV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, CINVESTAV-IPN, Mérida, Yucatán, México, (1999).
- [2] S. Thomas y M. Zalbowitz, Fuel Cells Green Power, Los Alamos National Laboratory in Los Alamos, New México, www.education.lanl.gov/resources/fuelcells, (2002).
- [3] Microsoft Corporation © 1993-1999, en 'Enciclopedia Microsoft Encarta® 2000: Ahorro de Energía', Madrid, España (2000).
- [4] K. Kordesch y G. Simader, 'Fuel Cells and Their Applications', VCH-Publishers, New York, (1996).
- [5] H. Wendt y G. Kreysa, 'Electrochemical Engineering Science and Technology in Chemical and Other Industries', Springer-Verlag, Berlin, Germany, (1999) pp. 373-394.
- [6] F.C. Anson, C. Shi y B. Steiger, *Acc. Chem. Res.* **30** (1997) 437.
- [7] C. Shi y B. Steiger, *Pure & Appl. Chem.* **67** (1995) 319.
- [8] C. Kang, Y. Xie y F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* **413** (1996) 165.
- [9] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker y W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **79** (1979) 91.
- [10] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 1527.
- [11] J. Larminie y A. Dicks, 'Fuel Cell Systems Explained' John Wiley & Sons, Chichester, England (2000).
- [12] S. Gottesfels y T. A. Zawodzinski, Polymer Electrolyte Fuel Cell, in 'Advances in Electrochemical Science and Engineering' (edited by R. C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb y C.W. Tobias), Vol. 5, Wiley-VCH, New York, (1997) pp. 197-301.
- [13] R. Ornelas, A. Maggiore y M. Tettaminti, Producción industrial de celdas de combustible, en Memorias del XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y del XV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Oaxaca, México, (2000).
- [14] H. G. Haubold, Th. Vadm H. Jungbluth y P. Hiller, *Electrochim. Acta* **46** (10-11), (2001) 1559-1563.
- [15] T. R. Ralph, *Platinum Metals Rev.* **41**, (3), (1997) 102-113.
- [16] O. Savadogo, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **1**, (1), (1998) 47-66.

- [17] J.J. Sumner, S. E. Creager, J. J. Ma y D. D. DesMarteau, *J. Electrochem. Soc.* **145**, (1), (1998) 107-110.
- [18] J. O'M. Bockris y A. K. N. Reddy, 'Modern Electrochemistry 1', 2nd Ed., Plenum Press, New York, (1998) pp. 470-488.
- [19] C. H. Hamann, A. Hamnett y W. Vielstich, 'Electrochemistry', Wiley-VCH, New York, (1998) pp. 30-35.
- [20] S. P. Paddison, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4**, (4), (2001) 197-207.
- [21] S. J. Paddison, R. Paul y T. A. Zawodzinski, *J. Electrochem. Soc.* **147**, (2), (2000) 617-626.
- [22] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, J. Ulstrup y S. Walbran, *J. Phys. Chem.* **B 105** (2001) 3646.
- [23] J. M. Costa, 'Fundamentos de electródica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones', Alambra, Madrid, España, (1980) pp. 348-351.
- [24] T. D. Scott, J. R. Larry y M. Forsyth, *Electrochim. Acta* **46**, (10-11), (2001) 1657-1663.
- [25] T. R. Raplh y M. P. Hogarth, *Platinum Metal Rev.* **46**, (1), (2002) 3-14.
- [26] T. R. Raplh y M. P. Hogarth, *Platinum Metal Rev.* **46**, (3), (2002) 117-135.
- [27] R. Adzic, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in 'Frontiers of electrochemistry' (edited by J. Lipkowski y P. N. Ross), Vol. 4, Ch. 5, VCH Publisher, New York, (1998) pp. 197-242.
- [28] K. Kinoshita, 'Electrochemical Oxygen Technology', John Wiley & Sons, New York (1992).
- [29] A. J. Arvía y M. C. Giordano, 'Introducción a la Electrocatalisis', Serie química No. 27 (edited by E. V. Chesneau) Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Madrid, España, (1983) pp. 61-87.
- [30] A. J. Bard y L. R. Faulkner, 'Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications', 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (2001).
- [31] E. Gileadi, 'Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists', Wiley-VCH, New York (1993).
- [32] L. Kiss, 'Kinetics of Electrochemicals Metal Dissolution', Elsevier, New York (1988).
- [33] F. Gloaguen, F. Andolfatto, R. Durand y P. Ozil, *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994). 863.

- [34] N. Alonso-Vante, 'Electrocatalisis I Teoría y Práctica', CINVESTAV-IPN, Departamento de Química, México D.F. (1996).
- [35] K. L. Hsueh, D. T. Chin y S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **153** (1983) 79.
- [36] K. L. Hsueh, 'Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at Platinum in Fuel Cell Electrolytes Thesis', Clarkson College of Technology, Potsdam, New York (1983).
- [37] A. Damjanovic, M. A. Genshaw y J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4057.
- [38] H. S. Wroblowa, Y. C. Pan y G. Razumney, *J. Electroanal. Chem.* **69** (1976) 195.
- [39] A. J. Appleby y M. Savy, *J. Electroanal. Chem.* **92** (1978) 15.
- [40] R. W. Zurilla, R. K. Sen y E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **125**, (1978) 1103.
- [41] V. S. Bagotskii, M. R. Tarasevich, y V. Y. Filinovskii, *Elektrokhimiya* **5**, (1969) 1218.
- [42] Y. del C. Márquez Navarro y O. Solorza Feria, Síntesis de cúmulos carbonílicos de $Os_x(CO)_n$ para la reducción de O_2 en medio ácido para celdas de combustible, en Memorias del XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Monterrey, N. L., México, (2002).
- [43] R. H. Castellanos, 'Tesis Doctoral, Cúmulos Carbonílicos de Metales de Transición: Síntesis y Estudio Electrocatalítico de la Reducción de Oxígeno en H_2SO_4 0.5 M', Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I.P.N., México D.F. (2002).
- [44] S. Durón, R. Rivera-Noriega, M. A. Leyva, P. Nkeng, G. Poillerat y O. Solorza-Feria, *J. Solid State Electrochem.* **4**, (2000). 70-74.
- [45] R. H. Castellanos, R. Rivera-Noriega y O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, (2), (1999) 85-88.
- [46] V. Trapp, P. A. Christiensen y A. Hamnett, *J. chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, (1996) 4311-4319.
- [47] H. Wendt, 'Electrochemical Hydrogen Technologies: in Electrochemical Production and Combustión of Hydrogen', Elsevier, Berlin, Germany, (1990).
- [48] T. Romero, O Solorza, R. Rivera y P. J. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, (2), (1999) 111-114.
- [49] A. L. Ocampo, R. H. Castellanos y P. J. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **5**, (3), (2002) 163-168.
- [50] A. L. Ocampo, R. H. Castellanos y P. J. Sebastian, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **5**, (2), (2002) 83-90.

- [51] R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, J. Moreira-Acosta y P. J. Sebastián, *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, (2001) 1301-1306.
- [52] N. Alonso-Vante, H. Tributsch y O. Solorza-feria, *Electrochim. Acta* **40**, (5), (1995). 567-576.
- [53] O. Solorza-Feria, K. Ellner, M. Giersig y N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* **39**, (11/12), (1994) 1647-1653.
- [54] V. Le Rhun, E. Garnier, S. Pronier and N. Alonso-Vante, *Electrochem. Commun.* **2**, (7), (2000) 475-479.
- [55] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett y K. Scott, *Electrochim. Acta* **45**, (25-26), (1994) 4237-4250.
- [56] S. Duron, R. Rivera-Noriega, G. Poilerat y O. Solorza-Feria, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4**, (1), (2001) 17-23.
- [57] M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron y S. Fiechter, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **5**, (2), (2002) 71-81.
- [58] O. Solorza-Feria y S. Durón, *Int. J. Hydrogen Energy* **27** (2002) 451.
- [59] S. Durón Torres, O. Solorza Feria, Dependencia respecto a la temperatura, de los parámetros cinéticos de la reducción de oxígeno sobre nano-partículas de Ru obtenidas por pirólisis, en Memorias del XIV Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica y del XV Congreso de la sociedad Mexicana de Electroquímica, Oaxaca, México, (2000).
- [60] S. Durón Torres, D. Meza Calderón y O. Solorza Feria, Efecto del metanol a baja concentración en el comportamiento de nanopartículas de rutenio obtenidas por pirólisis en la electrocatálisis de la reducción de oxígeno en medio ácido, en Memorias del XVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Monterrey, N. L., México, (2002).
- [61] S. Durón Torres, O. Solorza-Feria y R. Rivera-Noriega, Electrorreducción de oxígeno sobre electrodos de productos de la pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en Memorias del XVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Mérida, Yucatán, México, (1999).
- [62] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, 'Química Inorgánica en Principios de Estructura y Reactividad', Oxford, 4ª. Ed., México, (2001) pp. 661-871.
- [63] F. A. Cotton y G. Wilkinson, 'Química Inorgánica Avanzada', Limusa, México, (1997) pp. 1261-1333.
- [64] E. A. Seddon y K. R. Seddon, 'The Chemistry of Ruthenium', Elsevier, USA, (1984) pp. 977-1104.

- [65] R. D. Adams, Z. Dawoodl y D. F. Foust, *Organometallics* **1** (1982) 411.
- [66] S. H. Strauss, *Inorg. Chem.* **10** (1997) 77.
- [67] D. M. P. Mingos y D. J. Wales, 'Introduction to Cluster Chemistry', Prentice Hall, USA, (1990).
- [68] R. D. Adams. *Polyhedron*, **4** (1985) 2003.
- [69] D. R. Simons, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans*, (1989) 1455.
- [70] J. W. Weidner y M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.* **47**, (10), (2000) 3953-3974.
- [71] Word Hydrogen Energy Conference, Platinum metals in developing hydrogen technologies, *Platinum Metals Rev.* **40**, (4), (1996) 175-180.
- [72] L. D. Bruns, J. Byron McCormick y C. E. Borroni-Bird, *Scientific American*, USA, October (2002) 40-49.
- [73] R. N. Itre, G. D. Wesson, E. E. Kalu, *J. Electrochem. Soc.* **147**, (2000) 2445.
- [74] L. Chen y AJ Poen, *Coord. Chem. Rev.* **143**, (1995) 265-295.
- [75] M. I. Bruce, *Coord. Chem. Rev.* **76**, (1987). 1-43.
- [76] M. I. Bruce, 'Chemistry and reactivity of dodecacarbonyl triruthenium, in Comprehensive Organometallic Chemistry', (edited by G. Wilkinson, S. F. Gordon, E. W. y Abel), Vol. 14, Pergamon Press, USA, (1982) 844-887.
- [77] A. J. Deemig, 'Comprehensive Organometallic Chemistry', Vol. 7, Pergamon Press, (1995) p. 684.
- [78] K. Kinoshita, 'Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties', John Wiley & Sons, USA, (1998) pp. 22-34.
- [79] D. S. Gnanamuthu y J. V. Petrocelli, *Ibid.* **144**, (1967) 1036.
- [80] S. Trasatti y P. Kurzweil, *Platinum Metals Rev.* **38**, (1994) 46-56.
- [81] A. J. Bard, 'Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements' Vol. VI, UMI Books on Demand, (edited by Marcelo Dekker), USA, (1976) pp. 292-295.
- [82] K. H-Hwan y K. Kwang-Bum, *Electrochemical and Solid-State Letters* **4**, (5), (2001). pp. A62-A64.
- [83] N. Alonso-Vante y H. Tributsch, *Nature*, **323** (1986) 431.
- [84] N. Alonso-Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Hönle y K. Yvon, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, (1966) 4057.

- [85] E. Yeager, 'Mechanism of Electrochemical Reactions on Non-Metallic Surfaces Electrocatalysis', *NBS, Special Publications*, **455** (1976) 203.
- [86] A. J. Bard, 'Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements', Vol. II, Marcel Dekker, USA, (1974) pp. 207-210.
- [87] J. O'M Bockris y S. U. M. Kha, 'Surface Electrochemistry a Molecular Level Approach', Plenum Press, USA, (1993) pp. 319-336.
- [88] P.A. Christense y A. Hamnett, 'Techniques and Mechanisms in Electrochemistry', Blackie academic & professional, London, England, (1993).
- [89] D. K. Gosser, 'Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms' Wiley-VCH, New York, (1994).
- [90] J. Wang, 'Analytical Electrochemistry', 2nd. Ed., Wiley-VCH, USA, (2000) pp. 28-44.
- [91] D. T. Sawyer, A. Sobkowiak y J. L. Roberts, 'Electrochemistry for chemists' 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, (1995) pp. 68-78 y 216-219.
- [92] P. T. Kissinger y W. R. Heineman, 'Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry' 2nd. Ed., (edited by Marcelo Dekker), New York, (1996) pp. 76-94.