



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA



**“ESTUDIOS ELECTROCINÉTICOS DE
NUEVOS ELECTROCATALIZADORES DE
METALES DE TRANSICIÓN PARA LA
REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO
Y SU APLICACIÓN COMO CÁTODO EN
UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE
MEMBRANA ELECTROLÍTICA
POLIMÉRICA”**

PRESENTADO POR:

Q. BORJA ARCO EDGAR JESÚS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Febrero 2004

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q. BORJA ARCO EDGAR JESÚS

DIRIGIDA POR

DR. ROBERTO HERNÁNDEZ CASTELLANOS

SINODALES

Dr. Roberto Hernández Castellanos

Presidente

Firma

Dr. Rene Antaño López

Secretario

Firma

Dr. José de Jesús Pérez Bueno

Vocal

Firma

Dr. Omar Jiménez Sandoval

Suplente

Firma



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del

Dr. Roberto Hernández Castellanos

Y en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, con el apoyo del

Dr. Omar Jiménez Sandoval

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, al Sr. Juventino Máximo Borja Hernández y a la Sra. Silvia Irene Arco Esteva, quienes siempre han estado conmigo apoyándome en las buenas y en las malas, muchas gracias por su apoyo moral y económico, por confiar siempre en mí, y principalmente por haberme dado la vida, gracias.

A mi abuela, la Sra. Cristina Arco quien siempre me ha cuidado, gracias.

A mis hermanos, Aldo, Tania y Toño, quienes siempre han estado conmigo a pesar de nuestras indiferencias.

A mis primas Bianca, Liliana y Lucero, por ser tan alegres y por tener ganas de seguir luchando.

A Alejandra Munguía Herrera, quien ha sido mi inspiración para seguir adelante, muchas gracias por todo el tiempo compartido.

Al Dr. Alejandro Baeza Reyes, a quien debo mi formación académica.

Al Dr. Roberto Hernández Castellanos, por depositar su confianza en mí. Más que un asesor lo considero un gran amigo.

A mi amiga y confidente incondicional, Janet Ledesma García. Tú sabes que te aprecio de corazón.

A Patricia Díaz, Jorge Uribe y Sandra Rivas, por darme su apoyo cuando más lo necesitaba.

A José Luis Ortiz y Silvia Citlalli, por haberme recomendado CIDETEQ.

A todos mis compañeros de generación, por aquellos viejos tiempos.

A las veracruzanas, Evelia, Merith y Luz, muchas gracias por su amistad incondicional.

RESUMEN

Se sintetizaron nuevos catalizadores basados en rutenio a partir de la pirólisis de dodecacarbonilo de trirutenio, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, en tres diferentes atmósferas (N_2 , 96:4 N_2/H_2 , y aire), a diferentes temperaturas (180, 210, 240, 260, y 280 °C) y tiempos (3, 5 y 7 h). Los compuestos obtenidos fueron caracterizados por difracción de Rayos X, espectroscopía micro-Raman y espectroscopía infrarroja (FT-IR). La reacción de reducción de oxígeno (RRO) fue estudiada por la técnica del electrodo de disco rotatorio en H_2SO_4 0.5 M. Se reportan los valores de las pendientes de Tafel como una función de la atmósfera y tiempo de síntesis. Los resultados muestran que la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados en atmósfera de N_2/H_2 es más alta que aquellos obtenidos en nitrógeno y aire.

ABSTRACT

Novel ruthenium-based electrocatalysts have been synthesized by pyrolysis of triruthenium dodecacarbonyl, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, in three different atmospheres (N_2 , 96:4 N_2/H_2 , and air), at different temperatures (180, 210, 240, 260, and 280 °C) and different times (3, 5 and 7 h). The compounds obtained were characterized by X-ray diffraction, Micro-Raman spectroscopy, and FT-IR. The oxygen reduction reaction (ORR) was studied in 0.5 M H_2SO_4 at 25°C, using a rotating disk electrode. The Tafel slope values for the compounds prepared, as a function of the synthesis atmosphere and temperature, are reported. The results show that the electrocatalytic activity of the materials obtained under nitrogen/hydrogen atmosphere (96:4 N_2/H_2) is higher than those of the compounds prepared in nitrogen and air.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	3
2.1. Energía y medio ambiente.....	3
2.2. El fin de los combustibles fósiles como fuentes de energía.....	4
2.3. Fuentes alternas de energía.....	8
2.3.1. Energía eólica.....	8
2.3.2. Energía solar.....	9
2.3.3. Hidrógeno ¿combustible del futuro?.....	10
2.4. Celdas de Combustible.....	13
2.4.1. Partes de una Celdas de Combustible tipo PEM.....	14
2.5. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).....	16
2.6 Ventajas de las Celdas de Combustible tipo PEM.....	20
2.7. Desventajas de las Celdas de Combustible tipo PEM.....	20
2.8. Tipos de Celdas de Combustible.....	21
2.9. Futuro de las Celdas de Combustible.....	22
3. Justificación.....	27
4. Objetivos.....	28
4.1. Generales.....	28
4.2. Específicos.....	28
5. Parte Experimental.....	29
5.1. Métodos de Preparación de Cúmulos Metálicos con enlaces Metal- Carbono.....	29
5.1.1. Estudio termogravimétrico.....	29
5.1.2. Atmósferas de síntesis.....	30
5.1.3. Tiempos de reacción.....	30
5.1.4. Metodología de preparación.....	30
5.2. Caracterización estructural de los electrocatalizadores.....	31
5.3 Caracterización electroquímica.....	31
5.3.1 Preparación de los electrodos.....	32
5.3.2. Técnicas electroquímicas.....	33

5.3.2.1 Activación de la superficie del electrodo.....	35
5.3.2.2 Reacción de Reducción de Oxígeno en el EDR.....	35
6. Análisis de Resultados y Discusión.....	37
6.1. Síntesis por vía seca de materiales electrocatalíticos.....	37
6.1.1. Estudio termogravimétrico.....	40
6.2. Caracterización estructural de los electrocatalizadores.....	41
6.2.1. Espectroscopia infrarroja.....	41
6.2.2. Espectroscopia micro-Raman.....	46
6.2.3. Difracción de Rayos X de polvos.....	49
6.3. Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores.....	51
6.3.1 Activación de la superficie del electrodo.....	51
6.3.2. Reacción de Reducción de Oxígeno en el EDR.....	55
6.3.2.1. Curvas de polarización.....	55
6.3.2.2 Tafel (corrección debido al transporte de masa).....	59
7. Conclusiones.....	79
9. Perspectivas.....	81
8. Bibliografía.....	82

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1. Introducción

El crecimiento económico de la sociedad industrializada moderna ha estado basado en la utilización de energía almacenada en combustibles fósiles –carbón, petróleo y gas natural-. En la actualidad, más del 80% de la demanda mundial de energía es satisfecha por combustibles fósiles. Si bien, ellos están concentrados en ciertas regiones del mundo, están disponibles mundialmente de una u otra forma. Sin embargo, el consumo de combustible fósiles ha llegado a ser una fuerza destructiva a diferentes niveles, a decir: localmente, debido a emisiones, derrames, fugas y yacimientos de explotación; regionalmente, debido a la dispersión de contaminantes; y globalmente, debido a la acumulación de bióxido de carbono y sus amenazantes consecuencias como son, el calentamiento global del planeta con todos los efectos asociados a estos cambios. La disminución de las reservas de los combustibles fósiles -petróleo y gas natural-, hacen necesario buscar nuevas fuentes alternas de energía.

Hasta hoy en día se enfocan tres fuentes alternas de energía: La energía eólica, la energía solar y la energía que proporciona el hidrógeno. Pero dentro de las mismas, destaca la que genera el hidrógeno, debido a que se trata de un combustible altamente eficiente y no contaminante. En la actualidad, el hidrógeno se vislumbra a ser utilizado en celdas de combustible para la generación de energía, principalmente, eléctrica.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de un combustible –en este caso hidrógeno- directamente en corriente eléctrica y cuyos productos residuales son agua y calor. En la celda de combustible el hidrógeno se oxida sobre un electrodo denominado ánodo y los electrones perdidos circulan por un circuito externo generando una corriente eléctrica, después estos electrones son adquiridos por el oxígeno del aire mediante una reacción de reducción en el electrodo denominado cátodo, formando agua y generando calor. Estas reacciones se llevan a cabo sobre materiales metálicos denominados electrocatalizadores.



Hasta la fecha el mejor electrocatalizador utilizado en las celdas de combustible es el platino, un metal muy escaso en la tierra y por consecuencia muy caro. El problema, al que nos enfrentamos, es al desarrollo de nuevos electrocatalizadores que puedan realizar un proceso catalítico muy eficiente de la reacción de oxidación de hidrógeno y reducción del comburente (oxígeno), que posean propiedades de durabilidad y estabilidad física y química.

La reducción catódica de O_2 es la que ha dado mayores problemas desde el punto de vista tecnológico (debido a su lenta cinética) principalmente porque ocurre a altos sobrepotenciales para obtener densidades de corriente aceptables.

De acuerdo a la información anterior, el objetivo del presente trabajo es desarrollar nuevos electrocatalizadores nanoparticulados a partir de metales de transición que realicen con alta eficiencia la reacción de reducción de oxígeno.

Lo que se busca al desarrollar estos nuevos electrocatalizadores, es encontrar un método adecuado de preparación de catalizadores que permitan generar nuevos conocimientos en el campo de la electrocatálisis y contribuir a desarrollar nuevas bases de investigación en el desarrollo del sector energético, en la generación de fuentes alterna de energía.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES



2. Antecedentes

2.1. Energía y medio ambiente

Desde el principio de la Revolución Industrial en 1765, el uso de los combustibles fósiles y la necesidad de utilizar más energía por el incremento de la población mundial, ha provocado un aumento de gases de efecto invernadero en el medio ambiente, provocando un cambio en el clima de la tierra. El aumento de los gases de efecto invernadero causarán un aumento en la temperatura media global entre 1°C y 3.5°C en el siglo XXI¹.

Aproximadamente el 25% de todos los gases de efecto invernadero provienen del sector transporte. Los diferentes contaminantes atmosféricos (monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos, y partículas suspendidas-hollín, humo, etc.), emisiones de gas de efecto invernadero (dióxido de carbono, metano, óxido nitroso, vapor de agua, etc.), provenientes de los vehículos, no pueden ser fácilmente reducidos usando convertidores electrocatalíticos.

La preocupación por el cambio climático y la consecuente necesidad de reducir las emisiones de dióxido de carbono podrían propiciar el uso de celdas de combustible en los países en desarrollo. Cuantos más coches, autobuses y camiones circulan por las carreteras, más se siente la necesidad de buscar alternativas a los clásicos motores de combustión interna. En 1996 circulaban unos 634 millones de vehículos por todo el mundo, casi un 30 por ciento más que diez años atrás, y según datos de la Agencia Internacional de la Energía, emitían en total unos 3700 millones de toneladas de dióxido de carbono.² Cada galón de gasolina consumida en un vehículo, libera aproximadamente 0.45 Kg de monóxido de carbono.³

Los gobiernos del mundo han firmado una convención para el clima y han estado negociando estrategias de aplicación. No es irrazonable sugerir que la introducción de celdas de combustible en el transporte y sectores de energía tendrán implicaciones globales. La eficiencia en la energía, reducción mundial del uso del petróleo, la transición a los combustibles renovables, y el apoyo continuo para la investigación, son pasos importantes y responsables.



2.2. El fin de los combustibles fósiles como fuentes de energía

La competencia por controlar mundialmente los combustibles fósiles es bien conocido. El Oriente Medio es la zona petrolera por excelencia, nadie iguala a las reservas de Arabia Saudita. La mayoría de las naciones tienen petróleo dentro de sus fronteras, pero los campos más grandes se encuentran en Rusia central, la cuenca del mar Caspio y el Oriente Medio. Lo cual genera una lucha por controlar dichos campos petrolíferos ante una eminente escasez de dichos hidrocarburos.

De acuerdo a un controversial geólogo, Kenneth Deffeyes, la reserva de petróleo del mundo declinará antes de finales de la presente década y aún no se han buscado alternativas.⁴ Su argumento es que si se analiza el suministro mundial de petróleo durante el último siglo, éste describe una curva de campana. Sus cálculos muestran que en dos años, tal vez seis, el suministro mundial llegara a su tope y las carestías crónicas se convertirán en cosa de todos los días. Él se basa en el hecho de que, pese a todos los métodos de alta tecnología que utilizan actualmente los geólogos, nueve de cada diez pozos explorados están secos. Es lógico, argumenta Deffeyes, que cuanto más petróleo se descubre, menos queda por descubrir. La curva de campana de Deffeyes (Figura 2.1), es un plano del volumen de petróleo descubierto cada año durante la mayor parte del siglo XX. La curva se eleva lentamente al comienzo, cuando los geólogos hallan los yacimientos más fáciles de encontrar, los que ya anunciaban su existencia con la presencia de brea y manchas aceitosas. La curva se eleva significativamente durante los años 50 y 60, cuando los geólogos descubrieron muchas de las reservas más profundas y más grandes, como las del mar del Norte, el estrecho de Bass y Arabia Saudita. A medida que el siglo termina, la curva comienza a disminuir. A pesar de que existen detractores, Deffeyes dice que no contradice la posibilidad de encontrar nuevas reservas, pero insiste en que es probable que sean menos productivas y más caras para explotar.

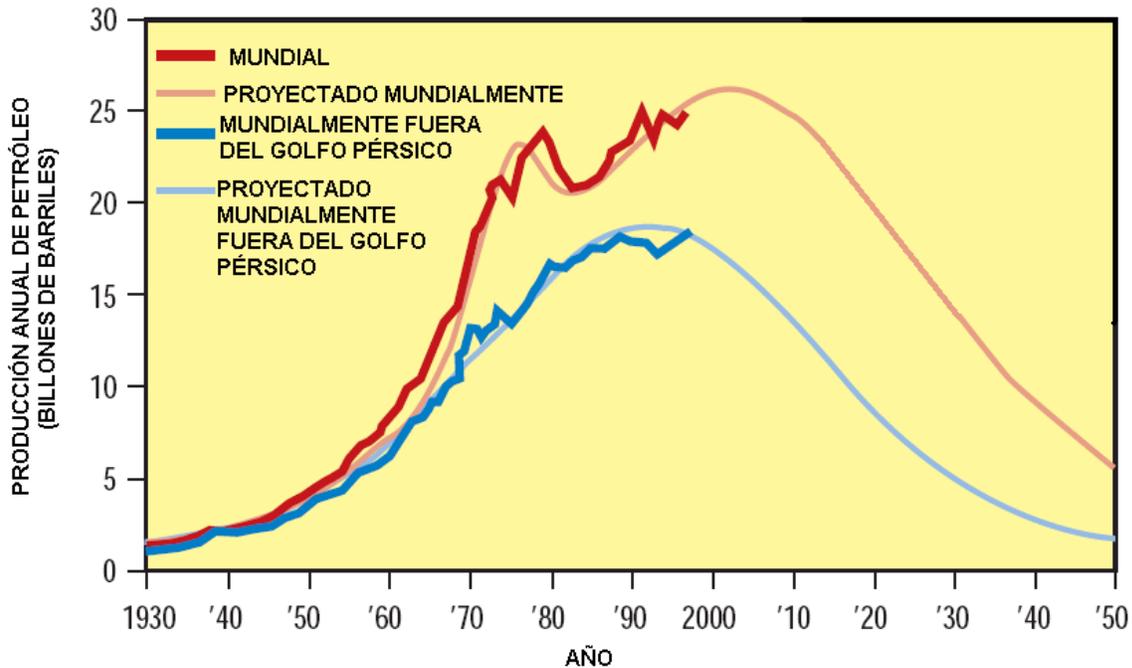
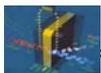


Figura 2.1. Producción mundial de petróleo.

La producción mundial de petróleo alcanzó un récord de 65 millones de barriles en 1997, y la demanda global está subiendo más del 2% por año. La “Energy Information Agency” prevé que la demanda mundial de petróleo deberá incrementarse un 60% para el 2020.³ La producción de petróleo declinará en las próximas décadas, por lo que el precio del petróleo aumentará, y es probable que el sector transporte sea el más afectado por estas fluctuaciones. En el mundo, la transportación depende del petróleo, y hay pocas opciones de combustible en términos cortos. De hecho, 23 de 24 naciones productoras de petróleo (que representan el 99% de la producción global) ya pasaron por su punto máximo de producción; se estima que la producción en los países no pertenecientes a la OPEP tendrán su máximo en el 2003, mientras que el pico en los estados de la OPEP se espera en el año 2017.

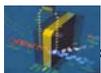


La dependencia de la generación de energía de los combustibles fósiles ocasiona una preocupación general en México, ya que de acuerdo al último Anuario Estadístico de PEMEX (2002), México ocupa el 9° lugar mundial en cuanto a reservas probadas de petróleo crudo con un total de 25 mil 425 millones de barriles (incluyendo condensados) (Tabla 2.1). De igual forma, el anuario establecía en 28 billones (millones de millones) de pies cúbicos a la reserva probada de gas natural (seco), lo que ubicaba a México en el lugar 22 en el ámbito mundial (Tabla 2.2).

LUGAR MUNDIAL	PAIS	MILLONES DE BARRILES
1	ARABIA SAUDITA*	259,250
2	IRAK*	112,500
3	EMIRATOS ÁRABES*	97,800
4	KUWAIT*	94,000
5	IRAN*	89,700
6	VENEZUELA*	77,685
7	RUSIA	48,573
8	LIBIA	29,500
9	MÉXICO	25,425 ⁽²⁾
10	CHINA	24,000
11	NIGERIA*	24,000
12	ESTADOS UNIDOS	22,045
13	QATAR*	15,207
14	NORUEGA	9,447
15	ARGELIA*	9,200

(1) AL 1 DE ENERO DEL 2002, (2) INCLUYE CONDENSADOS, (*) PAISES MIEMBROS DE LA OPEP. FUENTE: PEMEX ANUARIO ETADÍSTICO 2002, CON DATOS DE "OIL AND GAS JOURNAL".

Tabla 2.1. Reservas mundiales de petróleo crudo



LUGAR MUNDIAL	PAIS	MILLONES DE PIES CÚBICOS
1	RUSIA ^{*(2)}	1,957
2	IRAN [*]	812
3	QATAR [*]	509
4	ARABIA SAUDITA [*]	219
5	EMIRATOS ARABES UNIDOS [*]	212
6	ESTADOS UNIDOS	177
7	ARGELIA [*]	160
8	VENEZUELA [*]	148
9	NIGERIA [*]	124
10	IRAK [*]	110
11	INDONESIA [*]	93
12	AUSTRALIA	90
13	MALASIA	75
14	HOLANDA	63
15	CANADA	60
16	KUWAIT [*]	52
17	CHINA	48
18	LIBIA [*]	46
19	NORUEGA	44
20	EGIPTO	35
21	OMÁN	29
22	MÉXICO	28
23	ARGENTINA	27

(1) AL 1 DE ENERO DEL 2002, (2) INCLUYE OTROS PAISES DE LA UNIÓN SOVIÉTICA, (*) PAISES MIEMBROS DE LA OPEP. **FUENTE:** PEMEX ANUARIO ETADÍSTICO 2002, CON DATOS DE OIL AND GAS JOURNAL.

Tabla 2.2. Reservas de gas natural

Pero, al ritmo de producción de hidrocarburos líquidos de los últimos cinco años, estas reservas alcanzarían solo para los próximos 14 años.

Esto conlleva a plantear desde ahora estrategias encaminadas a enfocar nuestras necesidades energéticas futuras hacia nuevas fuentes alternas de energía.



2.3. Fuentes alternas de energía

Por lo anterior queda claro que una búsqueda de fuentes y tecnologías alternas de energía debe ser una de las prioridades mundiales en los próximos años y décadas. Las razones se resumen a continuación:

- La producción de petróleo será en un futuro cada vez más escasa a escala mundial, dejando a pocos países ricos con este bien, como los únicos productores, lo que podría repercutir en el precio de este.
- La producción de dióxido de carbono y otros gases esta llevando al calentamiento global, lo que podría llevar a catastróficas consecuencias.
- La combustión de combustible fósil produce una cantidad de gases tóxicos para la salud.

Por lo que se vislumbran tres fuentes alternas de energía: la eólica, la solar y la de hidrógeno.

2.3.1. Energía eólica

Si algo tan limpio como el viento puede generar energía, ¿por qué no utilizarlo?. Entusiastas en todo el mundo consideran que el viento es una alternativa perfecta a los combustibles fósiles y la energía nuclear: seguro, infinito y gratuito. "Esta es una de las formas más económicas de reducir la emisión de gases de invernadero", dice Christian Kjaer, de la Asociación Europea de Energía de Viento, con base en Bruselas. Pero no todos aprueban la idea. "Me parece increíble que organizaciones que se llaman a sí mismas 'verdes' o 'Amigos de la Tierra', puedan contemplar la destrucción de nuestras colinas con estas instalaciones industriales", dice el ex secretario de prensa de Margaret Thatcher, sir Bernard Ingham, un partidario de la energía nuclear.

Incluso los ambientalistas admiten tener algunas dudas. "La industria del viento es tan capaz de una insensibilidad ecológica como cualquier otra", dice Roger Higman, que organiza campañas para Amigos de la Tierra.⁵

Con todo, algunos amantes de la naturaleza odian la energía de viento. Las turbinas parecen tener una irresistible y fatal atracción para las aves, aunque nadie sabe



exactamente por qué, además de que los sitios más adecuados para las plantas de viento son colinas que, hasta ahora, fueron vírgenes. Esos problemas son una razón para que la industria esté haciendo experimentos en instalaciones mar adentro. Pero los banqueros no se están dejando llevar demasiado por el entusiasmo. Construir una planta en el mar cuesta hasta un 40 por ciento más que en la tierra. "Mar adentro es un lujo", dice Per Krogsgaard de la compañía consultora danesa BTM. "Y lo seguirá siendo durante mucho tiempo".

Todo esto crea una interrogante: ¿puede la industria del viento resultar más barata que sus competidoras? La respuesta parece fácil. Después de todo, el combustible es gratuito. El mayor costo es implementar las turbinas. Aún así, el costo es excesivo para competir con los combustibles fósiles. "Todavía es más barato añadir carbón a una estación de energía existente, que construir una planta de viento", admite Kjaer.

2.3.2. Energía solar

Las primeras plantas comerciales de energía solar ya funcionan, el precio no es competitivo aún, pero esa meta se acerca.⁶ La mayoría de la gente piensa en la energía solar como un panel plano en cada techo de las casas de su barrio. Pero los paneles fotovoltaicos que convierten la luz solar en electricidad, tienen limitaciones. Funcionan bien sólo cuando hace mucho sol, incluso en los días más soleados, los paneles no son muy apropiados para las ciudades, donde el espacio de los techos es limitado. Varias plantas piloto han estado operando en California, algunas de ellas durante décadas, pero hasta ahora no han tenido suficiente volumen para bajar los costos hasta niveles competitivos.

El próximo gran invento —los sistemas de parabólicas— ya está funcionando. El bloque de edificios de una planta de este tipo es un espejo con forma de parabólica para satélites, que refleja la luz solar en un pequeño generador suspendido frente a ella. El calor impulsa una turbina. Los proyectos de demostración de los sistemas parabólicos están previstos para salir más tarde este año, tanto en Arizona como en Sudáfrica. En teoría, una configuración parabólica produciría más energía por hectárea que otras plantas de concentración de energía solar —si es que los ingenieros logran encontrar una buena manera de conectar tantas parabólicas unas a otras.



El Banco Mundial ha financiado proyectos valorados en 50 millones de dólares para plantas híbridas que usan energía solar y gas natural en Egipto, India, México y Marruecos. Lo que en realidad daría a las plantas de energía solar un gran impulso es un incremento en los precios del petróleo y del gas, y una escasez de combustibles fósiles.

2.3.3 Hidrógeno ¿combustible del futuro?

Sin duda alguna el hidrógeno es uno de los combustibles más atractivos para las celdas de combustible, ya que presenta una excelente reactividad electroquímica, así como niveles de densidad de potencia en los sistemas hidrógeno / aire para los automóviles eléctricos, además de que presenta cero emisiones.

Las propiedades físicas y químicas del hidrógeno son:

- Es el átomo más pequeño,
- tiene una alta difusividad (se mezcla rápidamente con el aire), por lo que no se quema en condiciones externas (es decir, solamente en condiciones cerradas y controladas),
- tiene un gran nivel de ignición (comparado con otros combustibles), por lo que es el que combustiona con más facilidad con el oxígeno. Lo cual es bueno desde el punto de vista de la eficiencia, pero lo convierte en el gas más peligroso (pero por falta de información),
- tiene una baja radiación de infrarrojos en caso de incendio ya que no contiene carbono, por lo que es más seguro que otros combustibles,
- es el combustible más ligero que hay, por esa razón tiene una aplicación espacial.
- no es tóxico.

La historia en el uso de energía, muestra una tendencia en la disminución del uso de combustibles con carbón⁷ (Figura 2.2).

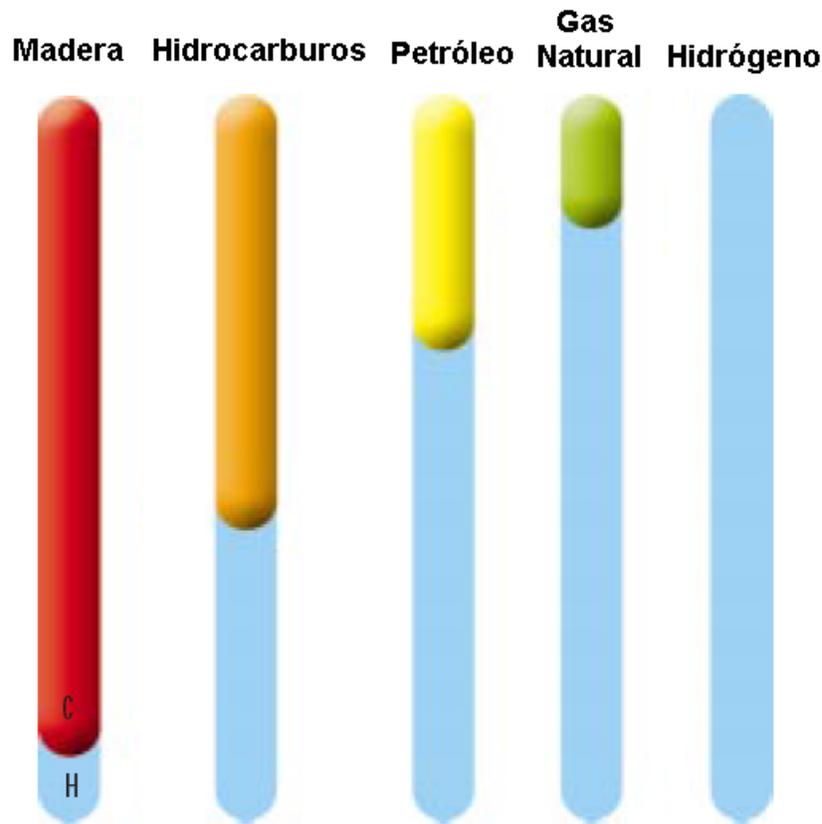
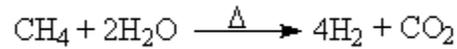


Figura 2.2. Tendencia en el uso de energía: la relación hidrógeno / carbón incrementa al usar combustibles con menor contenido en carbón.

Aunque el hidrógeno es uno de los elementos más abundantes en el universo, existe el inconveniente de que no se encuentra en estado puro sino en combinación con otros elementos, como el agua (H_2O) o combustibles fósiles como el gas natural (CH_4). Por lo que el hidrógeno debe ser extraído de estos compuestos.

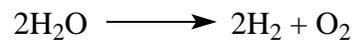
La producción mundial del hidrógeno se estima en unos 20 millones de toneladas anuales. La mayoría del hidrógeno se obtiene a partir del reformado con vapor de hidrocarburos (gas natural o destilados ligeros), y representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción total de hidrógeno. El proceso se basa en la reacción de vapor de agua y metano a alta temperatura sobre un catalizador, de acuerdo a la siguiente reacción:



Cuando no se tiene el gas natural, se puede utilizar la gasificación del carbón, en donde el hidrógeno es obtenido a partir de las partículas de agua al reaccionar a elevadas temperatura sobre el carbono.

Otra forma de producir hidrógeno es mediante la energía nuclear y la biomasa.

También puede ser producido por la electrólisis del agua (reacción inversa de una celda de combustible). La corriente utilizada para este proceso puede ser obtenida a partir de la energía solar, métodos fotobiológicos o fotoquímicos.



Si el hidrógeno fuera económico y disponible, reduciría la complejidad y costo de los vehículos de celdas de combustible. La "economía del hidrógeno" es un sistema basado en el almacenamiento, distribución y utilización del hidrógeno como energía.

Bragi Arnason, profesor de química en Islandia, propone crear una sociedad sin combustibles fósiles, es decir, la primera economía del hidrógeno.⁸ Entre los expertos que consideran que el hidrógeno será el probable reemplazo del petróleo cuando los pozos se sequen están los petroleros del gobierno de Bush y los futuristas de General Motors y Ford. Actualmente, el plan de Islandia cuenta con el apoyo de Daimler Chrysler, Shell y la Unión Europea, que planean gastar decenas de millones de euros para crear el primer laboratorio experimental social para estudiar una economía de hidrógeno. Si todo funciona según los planes, esta demostración se expandirá a automóviles y barcos de pesca en el 2005, y a todos los vehículos dentro de 30 a 40 años. Es probable que otras naciones sigan el ejemplo. El trabajo de Arnason empezó a tomarse en serio en la década de 1990, cuando las compañías fabricantes de autos y las petroleras vislumbraron la posibilidad de que el hidrógeno fuera "el próximo petróleo".



La primera gran oportunidad llegó en 1992, cuando Ballard Power Systems, de Vancouver, Canadá, mostró el primer ómnibus activado con hidrógeno, el precursor de los modelos que se verán en las calles de Reykjavik. La Unión Europea planea seguir con proyectos similares de ómnibus en Gran Bretaña, Alemania, España y otras cuatro naciones.

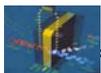
Pero existe un gran problema al querer utilizar el hidrógeno como combustible, su almacenamiento en un automóvil. Por lo que se está pensando en utilizar procesadores de combustible a bordo para convertir un hidrocarburo en combustible,⁹ como metanol o gasolina. Actualmente se está utilizando vapor de metanol reformado para obtener hidrógeno, pero la oxidación parcial de gasolina a hidrógeno es también atractiva debido a la gran infraestructura de gasolina que existe en la mayoría de países.

Un problema, es que el hidrógeno es considerado poco seguro, sin embargo todos los combustibles son peligrosos, tanto como la gasolina utilizada en los autos de combustión interna. Sólo hace falta un apropiado diseño, educación y un sentido común para disminuir el riesgo de una situación potencialmente explosiva.

2.4. Celdas de Combustible

Una celda de combustible no es más que un dispositivo electroquímico que transforma la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica, mediante reacciones electroquímicas de óxido-reducción con un comburente (oxígeno). Generando una corriente eléctrica con gran eficiencia y, como productos secundarios, agua y calor.

La celda de combustible tiene una eficiencia de energía del 85% a temperatura ambiente, en comparación con una máquina de combustión interna operando a su mayor eficiencia teórica de Carnot del 85%, tendría que ser calentada a 975 °C para alcanzar la misma eficiencia de conversión de energía. Se piensa que la tecnología de celdas de combustible desempeñará un papel primordial en un nuevo renacimiento tecnológico, así como el motor de combustión interna que revolucionó la vida al principio del siglo XX.



Pero hay mucho trabajo que hacer para perfeccionar las celdas de combustible. Hay que recordar que la gasolina (del motor de combustión interna) tiene casi 120 años y todavía se está mejorando. Recientemente se ha desarrollado un creciente interés en las celdas de combustible, y en sus aplicaciones en la generación de energía estacionaria y en el área automovilística.

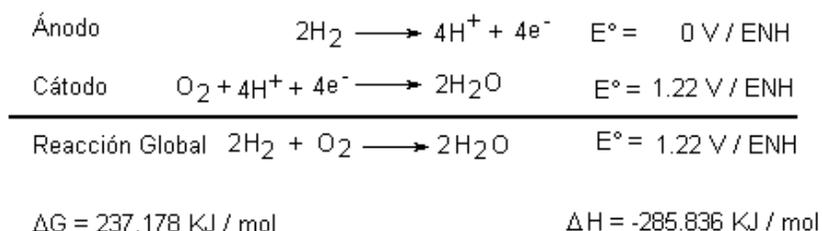
2.4.1. Partes de una Celda de Combustible tipo PEM

Una celda de combustible está formada por: un ánodo, donde ocurre la reacción de oxidación del combustible, un cátodo, donde ocurre la reacción de reducción del comburente, un electrolito sólido que sirve de contacto entre el cátodo y el ánodo, difusores, para una mejor distribución del combustible y del comburente.

El conjunto de estas cuatro partes es conocido como ensamble membrana-electrodo (Figura 2.3), el corazón de una celda de combustible. También esta constituida por platos colectores los cuales poseen canales de flujo para la conducción de los gases, y que también actúan como colectores de corriente que generan la electricidad.

El funcionamiento de la celda de combustible es muy simple. Si el combustible es hidrógeno y el comburente oxígeno, los gases son inyectados en la celda de combustible mediante los canales de flujo. El hidrógeno al llegar al ánodo, es oxidado produciéndose electrones y protones (iones hidronio), estos últimos atraviesan el electrolito sólido hacia el cátodo, pero los electrones al no poder atravesar el electrolito sólido salen por los colectores de corriente hacia el cátodo generando la corriente eléctrica, en donde reaccionan con el oxígeno y los protones para producir agua y calor como únicos productos.

La reacción global que ocurre en una celda de combustible es la siguiente:





El voltaje de una sola celda de combustible es aproximadamente 0.6-0.7V, pero pueden apilarse en serie para aumentar el voltaje de acuerdo al número de celdas apiladas.

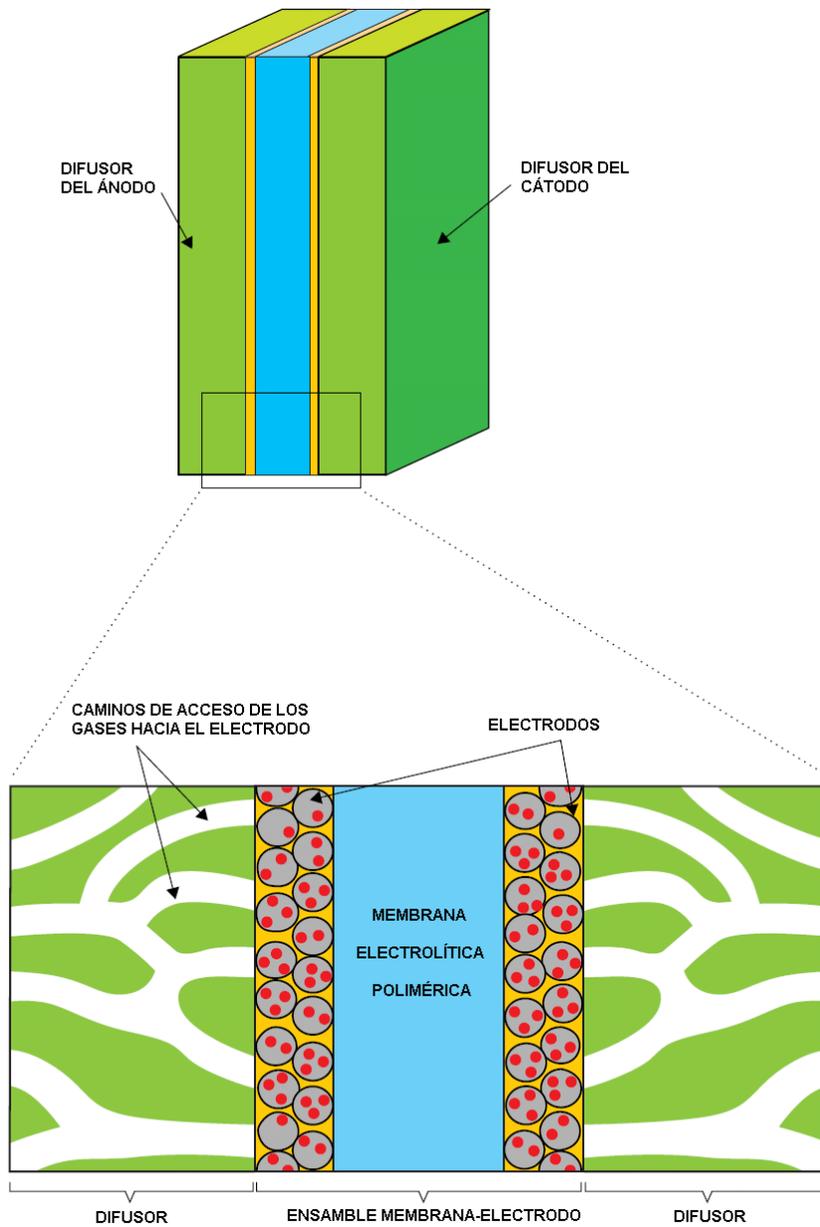


Figura 2.3. Ensemble Membrana-Electrodo

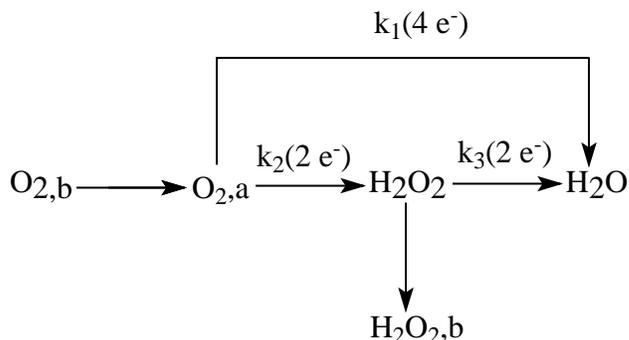
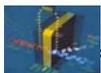


2.5. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

Los procesos físicos y electroquímicos que ocurren en cada electrodo son bastante complejos.¹⁰ Las reacciones entre el hidrógeno y oxígeno molecular son favorecidas termodinámicamente, pero ésta condición no basta para que pueda ocurrir una reacción de cualquier tipo. El factor limitante es el cinético, ya que éste nos dice que tan rápido puede ocurrir una reacción. En las celdas de combustible tipo PEM, el platino es el mejor electrocatalizador que se conoce.

En las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), la cinética la impone el *cátodo*, es decir la RRO. En donde los electrones provenientes del ánodo reaccionan con el oxígeno molecular (que también han difundido hacia las partículas de platino) y con los protones que han difundido a través del electrolito sólido, formando agua como único producto.

La velocidad para el proceso de reducción del oxígeno al electrodo es bastante lenta, aún con el mejor catalizador que es el platino, produciéndose una pérdida significativa en el desempeño de la celda de combustible. Por lo que, es el cátodo quien limita el funcionamiento de la celda de combustible. Por consiguiente, la reducción catódica de O_2 es la que ha dado mayores problemas desde el punto de vista tecnológico principalmente porque ocurre a altos sobrepotenciales para obtener densidades de corriente aceptables. Además de que debe producirse por transferencia multielectrónica (4 electrones) para dar agua y han sido propuestos varios mecanismos de reducción en electrolitos acuosos.¹¹⁻¹⁴ Un modelo simple propuesto por Damjanovic y colaboradores¹¹, involucra unos caminos en serie y en paralelo en medio ácido, y está dado por el Esquema 2.1:

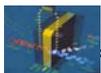


Esquema 2.1. Modelo de Damjanovic para la reducción de oxígeno en medio ácido.

Este modelo propone que el oxígeno puede ser reducido directamente a agua con una constante de velocidad k_1 , sin desorción de intermediarios o vía peróxido de hidrógeno k_2 . El peróxido de hidrógeno puede ser reducido a agua con una constante de velocidad k_3 . Por lo que de acuerdo al mecanismo anterior, si el electrocatalizador lleva a cabo la RRO por un proceso vía dos electrones, es decir, mediante la producción de peróxido de hidrógeno, su desempeño disminuiría. Debido a que el voltaje no sería el mismo (0.68 V/ENH).^{45, 46}

La reducción del oxígeno vía cuatro electrones, la cual involucra la ruptura del enlace O-O y la formación de cuatro enlaces O-H, requiere del uso de electrocatalizadores para obtener una velocidad útil para la reacción en el cátodo.

El desarrollo de electrocatalizadores que sean más activos que el platino para la RRO han sido sujetos de una extensiva investigación desde hace varias décadas¹⁵. Para lograr este objetivo se ha tenido que recurrir a calcogenuros de metales de transición (Rh, Pd, Ir, Ru,¹⁶⁻¹⁸ Os,¹⁹ W,²⁰ Co,²¹⁻²³ Mo²⁴), óxidos de metales de transición (Ni-Co-O²⁵) incorporados en una matriz polipirrol, así como aleaciones entre ellos (Mo-Ru-Se²⁶) y aleaciones con otros metales como el Pb,²¹ Fe²⁷⁻³⁰ (con el fin de reducir costos).



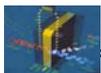
Existe un gran interés en la aplicación de cúmulos metálicos con enlaces metal-carbono en catálisis heterogénea, principalmente para efectuar la RRO. Su química es un área importante en la investigación organometálica. Son compuestos con estequiometría bien definida. Estos materiales simulan una superficie metálica, y esta propiedad les confiere una alta actividad electrocatalítica debido a los centros metálicos. También tienen la capacidad de formar sistemas dispersos, por lo que son candidatos para procesos electrocatalíticos.

La descarbonilación de compuestos carbonílicos de metales de transición por pirolisis puede ser llevada a cabo en diferentes medios de reacción, principalmente en disolventes orgánicos,³⁶⁻⁴² vía húmeda, y en ausencia de disolventes, vía seca, en contenedores sellados y abiertos.⁴³⁻⁴⁴ Estos son los métodos más comunes para preparar cúmulos metálicos con enlaces metal-carbono de diferente nuclearidad. Utilizando una vía húmeda, los productos de la descarbonilación son cúmulos carbonílicos metálicos, aunque al final se obtienen mezclas de compuestos que deben ser separados por métodos químicos convencionales. Por el contrario, mediante una vía seca, la formación de cúmulos carbonílicos es menor, además de que se obtiene rutenio metálico.¹⁶

Durante la pirolisis³⁷ de compuestos carbonílicos de metales de transición, se llevan a cabo tres tipos distintos de reacciones químicas:

- 1) *Reacción de descarbonilación*, donde sólo hay pérdida de ligantes carbonilo.
- 2) *Reacciones de condensación*, donde los metales descarbonilados se unen de nuevo para formar enlaces metal-metal y metal-ligante (carbono).
- 3) *Formación del metal* propiamente dicho, la cual se ha informado que ocurre a temperaturas de aproximadamente 300 °C.¹⁶

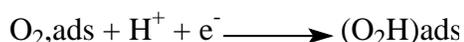
Se ha observado que a temperaturas <125 °C se forman compuestos tri-, tetra- y pentanucleares; para temperaturas >125° C se forman compuestos hexa-, hepta- y polinucleares.



Actualmente en nuestro laboratorio de trabajo se están estudiando los carburos de metales de transición como electrocatalizadores para la RRO.³¹

Uno de los retos en electrocatálisis involucra la reducción y evolución de O₂ a temperaturas bajas y moderadas, en solución acuosa. A pesar de que se ha intentado durante más de un siglo encontrar un catalizador efectivo como electrodo para este sistema, se siguen utilizando catalizadores de platino.

Parthasarath y colaboradores,³² indican que la etapa cinética determinante de la reacción de reducción de oxígeno es la transferencia de carga de 1 electrón. El mecanismo mas aceptado, aunque no rigurosamente demostrado, es el siguiente:



Otro de los principales problemas en utilizar el platino, es que es muy caro. Por lo que los bajos niveles de platino es un esfuerzo continuo. Una forma de lograr esto, es utilizando platino con un tamaño de partícula de aproximadamente 2 nm de diámetro. La superficie total es muy grande cuando la masa total de platino es muy pequeña. Por lo que cada electrodo, consiste de carbono poroso en el que pequeñas partículas de Pt están enlazadas. De esta manera el electrodo queda algo poroso, y así los gases difunden a través de cada electrodo para alcanzar las partículas de platino y llevar a cabo las reacciones electroquímicas correspondientes (Figura 2.3). Los átomos de carbono además de actuar como soporte de las partículas de platino, también actúan como conductores electrónicos, es decir, dirigen los electrones para que puedan moverse libremente a través del electrodo.

Esta alta dispersión del electrocatalizador es una de las llaves importantes para generar un flujo de electrones significativo, es decir, la corriente en una celda de combustible.



2.6. Ventajas de las Celdas de Combustible tipo PEM

- Tolerante al CO₂.
- Baja temperatura de operación.
- Puede obtenerse densidades de corriente elevadas.
- Es dos o tres veces más eficiente que un motor de combustión interna, debido a que la generación de energía eléctrica es directa.
- El no tener partes en movimiento la hace más silenciosa.
- Sus únicos productos son electricidad, agua y calor.
- En una celda de combustible los reactivos se almacenan externamente.
- Es una estrategia tecnológica importante para mitigar el cambio del clima.
- Con su uso habría una disminución de gases de efecto invernadero de hasta un 50%.
- Disminución en el uso de combustibles basados en carbono, lo cual empezará a crear aire más limpio y una seguridad de energía nacional más fuerte.
- No usa la combustión como mecanismo de generación de energía, lo que la hace prácticamente libre de contaminación.

2.7. Desventajas de las Celdas de Combustible tipo PEM

- Su mejor desempeño se logra utilizando al platino como electrocatalizador.
- El combustible no puede contener CO.
- El manejo del agua producida dentro de la celda es algo complicado.
- Son de alto costo debido a las membranas de Nafión y el uso de electrocatalizadores de platino y otros metales nobles.
- Son 10 veces más caros que un motor de combustión interna.



2.8. Tipos de Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son clasificadas en función del electrolito utilizado, ya que este define las propiedades importantes de una celda, particularmente la temperatura de operación. En función de eso, existen cinco principales tipos de celdas de combustible.

Celdas de Combustible de Membrana Electrolítica Polimérica (PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), la cual ya ha sido discutida. Pero existe una variante a la de hidrógeno directo, ya que puede utilizarse otro combustible rico en hidrógeno, metanol. La cual recibe el nombre de *Celda de Combustible de Metanol Directo*,³³ en donde el metanol es quien se oxida en el ánodo. Esta es una tecnología más reciente que la de hidrógeno directo, la cual necesita mayores cargas de platino (ánodo y cátodo) para obtener corrientes altas. Además, existe el problema de que el metanol atraviesa la membrana electrolítica polimérica (“crossover”) del ánodo al cátodo, en donde es oxidado, provocando una disminución en el desempeño de la celda ya que, además de que se desperdicia combustible, el metanol es oxidado en el cátodo provocando una polarización de dicho electrodo. Pero la gran ventaja que presenta es su fácil almacenamiento. Esta tecnología presenta una alternativa atractiva al hidrógeno o sistemas reformados.

Celdas de Combustible Alcalinas (AFC, alkaline fuel cell), cuyo electrolito es una solución acuosa de hidróxido de potasio inmersa en una matriz. Su temperatura de operación es de 90 a 100 °C. Tiene aplicaciones militares y espaciales. La reacción en el cátodo es muy rápida (comparada con la de tipo PEM), lo cual le da un alto desempeño. Pero resulta muy caro remover el CO₂ del combustible y del aire requeridos para su funcionamiento.



Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC, phosphoric acid fuel cell), el electrolito es ácido fosfórico líquido inmerso en una matriz, con una temperatura de operación de 175 a 200 °C. Con una aplicación en la transportación eléctrica. Presenta un 85% de eficiencia en la co-generación de electricidad y calor. Puede funcionar con hidrógeno impuro, pero necesita platino como electrocatalizador, se obtienen bajas corrientes y potencias, además de que son grandes y pesadas.

Celdas de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC, molten carbonate fuel cell), el electrolito es una solución líquida de carbonato de litio, sodio y/o potasio, inmersos en una matriz. Tienen una temperatura de operación de 600 a 1000 °C. El uso de altas temperaturas es una gran ventaja, ya que involucra altas eficiencias, con la flexibilidad de utilizar otros tipos de combustibles y catalizadores menos caros. Estas altas temperaturas provocan corrosión y avería de los componentes de la celda.

Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, solid oxide fuel cell), como electrolito utiliza óxido de zirconio sólido con una pequeña cantidad de itrio. Trabajan en un rango de temperatura de 600 a 1000 °C. Presenta las mismas ventajas y desventajas que las de tipo carbonato fundido, a excepción de que al utilizar un electrolito sólido se reducen los problemas de corrosión.

En todos los casos el combustible y comburente es el mismo utilizado en las celdas de combustible tipo PEM, hidrógeno y aire (oxígeno) respectivamente.

2.9. Futuro de las Celdas de Combustible

Las tiendas, las pequeñas empresas, los hoteles, los bloques de apartamentos e incluso fábricas podrían obtener electricidad del mismo modo: con celdas de combustible que suministren entre cinco y quinientos kilowatt. Una subsidiaria de “United Technologies” lleva casi diez años ofreciendo celdas de combustible de hasta 200 kilowatt, de las que ha vendido unas 170 unidades, muchas de ellas utilizadas para la generación de calor y energía eléctrica en locales industriales o como reserva de potencia.



Un inconveniente es la limitación de la vida útil; hasta ahora no ha habido celda de combustible comercial que dure más de diez años en servicio, mientras que las empresas exigen que sus generadores funcionen bien durante más de veinte años. En medios industriales se estima que las ventas de celdas de combustible en los Estados Unidos para viviendas y pequeñas empresas podrían totalizar 50 millones de dólares por año hacia 2030.³⁴

Por lo que se espera que el sector de utilidad sea un área temprana donde las celdas de combustible se mercantilizarán ampliamente. Lo importante de esta tecnología es que puede mejorar la eficiencia en la producción de energía de hasta un 60%, además de que se reduciría considerablemente las emisiones ambientales.

La *celda de combustible de ácido fosfórico* incorpora la técnica más consolidada de las cinco y es la única que se ofrece comercialmente en este momento para capacidades superiores a 100 kilowatt (todas las pilas de combustible hasta ahora vendidas para usos industriales son PAFC). En todo el mundo hay 12 organizaciones (siete en EE.UU.) que comercializan o desarrollan PAFC. Tanto en EE.UU. como en Japón, la mayoría de las PAFC se han destinado a instalaciones generadoras que producen a la vez calor y energía eléctrica.³⁴ Desde principios de los noventa, hay hospitales y hoteles que utilizan celdas de ácido fosfórico que funcionan a temperatura ambiente con un combustible rico en hidrógeno obtenido del gas natural.³⁵ Las Celdas de Combustible de ácido fosfórico generan electricidad a más del 40% de eficiencia – y cerca del 85%, si el vapor que ésta produce es empleado en cogeneración – comparado con el 30% de la máquina de combustión interna más eficiente. Este tipo de celdas pueden ser usadas en vehículos grandes tales como autobuses y locomotoras.

El primer vehículo propulsado por celdas de combustible fue un tractor de Allis-Chalmers en 1959, que utilizó *celdas de combustible de tipo alcalino* que funcionaban con hidrógeno comprimido y con oxígeno.³⁵ Utilizadas desde hace mucho tiempo por la NASA en misiones espaciales, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta 70%. Hasta hace poco tiempo eran demasiado costosas para aplicaciones comerciales, pero varias compañías están examinando formas de reducir estos costos y mejorar la flexibilidad en su operación.



La mayor actividad de *celdas de combustible de carbonato fundido* dentro de Estados Unidos corresponde a la "Energy Research Corporation" (ERC) de Danbury, Conn. y la M-C "Power Corporation" de Burr Ridge, 111. ERC ha construido la planta de 2 MW de Santa Clara, Calif., que funcionó durante 3000 horas pero apenas llegó a entregar poco más de 1 MW. Recientemente ERC ha centrado su interés en las unidades de 250 kilowatt. Por su parte M-Power ha demostrado una unidad de 250 kilowatt en San Diego, en 1997, aunque sólo consiguió producir 160 megawatt-hora antes de necesitar reparación. Una decena de empresas japonesas se dedica también a MCFC.³⁴

En cuanto a las *celdas de combustible de óxido sólido*, desarrollan esta técnica unas cuarenta compañías de todo el mundo. Una de las mayores se creó en 1998 cuando Siemens adquirió Westinghouse Power Generation. Ambas compañías habían trabajado en versiones de la SOFC. Entre otros importantes proyectistas de SOFC en EE.UU. figuran SOFCo, Ztek Corporation y Mc- Dermott.³⁴

Recientemente se han realizado demostraciones públicas de aplicaciones de *celdas combustible de membrana intercambiadora de protones*. Tienen una densidad de potencia alta, pueden variar su salida rápidamente para satisfacer cambios en la demanda de potencia y son adecuadas para aplicaciones donde se requiere una demanda inicial rápida, tal como en el caso de automóviles. De acuerdo con el Departamento de Energía de los Estados Unidos: "Son los principales candidatos para vehículos ligeros, edificios, y potencialmente para otras aplicaciones mucho más pequeñas como el reemplazamiento de baterías recargables en vídeo cámaras". Daimler-Chrysler y General Motors anuncian el lanzamiento al mercado de algunos coches de turismo en 2004 y la compañía londinense Zevco proyecta fabricar en Nueva York celdas de combustible para vehículos comerciales.² El elevado precio del platino siempre ha sido determinante para retrasar el desarrollo comercial de estos dispositivos. En 1986 se necesitaban alrededor de 16 gramos por kilowatt de potencia producida. Y estos 16 gramos costarían, a precios de hoy, unos 215 dólares, muy por encima de lo que admite el mercado.³⁵



En 1995 Ballard anunció una celda muy perfeccionada, capaz de competir en prestaciones con el motor de explosión. Su peso y volumen eran iguales que los de su predecesora, pero generaba 32,3 kilowatt (un automóvil necesita producir 50 kilowatt para acelerar) con un rendimiento del 54 por ciento. En autobuses de Vancouver y de Chicago, así como en coches experimentales de Daimler Chrysler, se han utilizado pilas Ballard de diversos tipos.³⁵

En un informe de julio de 1998 dirigido a la Junta de recursos atmosféricos de California se estimaba que hacia julio del 2000 la industria automotriz habrá invertido de 1.15 a 1.92 millones de dólares en celdas de combustible con membrana de intercambio de protones.³⁵

En vez de fabricar coches que necesitan hidrógeno como combustible, se podría optar por vehículos en los que el hidrógeno se produzca a bordo a partir de un combustible portador, como el metanol o la propia gasolina. DaimlerChrysler y General Motors coinciden en señalar el *sistema basado en metanol* como la mejor alternativa técnica al hidrógeno.³⁵ DaimlerChrysler y Shell piensan que la gasolina misma podría servir como alimento de la celda de combustible, con lo cual se aprovecharía la inmensa red de gasolineras existente. Se transportaría entonces en los vehículos un procesador multicomcombustible, el cual obtendría hidrógeno a partir de metanol o de gasolina y quemaría parte de ese hidrógeno para producir el vapor necesario.³⁵ Una celda que funcione con metanol puede suministrar hasta veinte veces más energía que las baterías de níquel-cadmio, tradicionales de volumen comparable, pero a menor precio y con mucho menos peso. El Instituto Fraunhofer para sistemas de energía solar de Friburgo, Alemania, y Siemens PC System han construido conjuntamente un prototipo de celda de combustible para ordenadores portátiles. Si se descubriera una fuente mejor de hidrógeno que las conocidas, se aceleraría enormemente la comercialización de celdas de combustible pequeñas. El metanol contiene mucha energía, pero su empleo se ve complicado por problemas de ingeniería.³⁶



El ministerio japonés de comercio internacional e industrial ha dado fondos al NEDO (Organización para el Desarrollo de Nueva Energía y Tecnología Industrial) para que establezca un consorcio que desarrolle celdas de combustible de metanol directo. En el primer año la inversión ha sido de 4.4 millones y el proyecto es a seis años, en donde se encuentran involucrados grandes empresarios como Nissan, Suzuki, Mitsubishi y Toyota, entre otras.

Como se puede observar, las aplicaciones de las celdas de combustible son diversas. De acuerdo con la publicación RDFC (Revisión de la Industria de las Celdas de Combustible), el mercado de las celdas de combustible fue estimado en 355 millones de dólares en 1998. Con un promedio anual de crecimiento del 29.5%, se espera que este mercado alcance los 1.3 billones de dólares en el 2003.

El mercado de crecimiento más rápido entre los diferentes tipos de celdas de combustible, es la de ácido fosfórico, con un promedio de crecimiento anual del 43.6% desde 1998 al 2003.

Pero el mercado más amplio es para la celda de combustible tipo PEM. Estimado en 80 millones de dólares en 1998, y se espera que ascienda a 450 millones de dólares con un promedio de crecimiento anual del 41.3% en los próximos cinco años.

El mercado de las celdas de combustible de carbonato fundido es el segundo, con un crecimiento del 28.5% para el mismo periodo y se espera que este mercado ascienda a los 350 millones para el 2003.

CAPÍTULO III

JUSTIFICACIÓN

3. Justificación.

La cinética para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el cátodo es bastante lenta, aún con el mejor catalizador que es platino, produciéndose una pérdida significativa en el desempeño de la celda de combustible. Por lo que, es el cátodo quien limita el funcionamiento de la celda de combustible.

El desarrollo de nuevos electrocatalizadores diferentes al platino (el cual es muy caro y muy susceptible a envenenarse), que lleven a cabo la RRO ha sido sujeto de una extensiva investigación desde hace varias décadas.

Existe un gran interés en la aplicación de cúmulos metálicos con enlaces metal-carbono en electrocatálisis, principalmente para efectuar la RRO. Su química es un área importante en la investigación organometálica. Son compuestos con estequiometría bien definida. Estos materiales simulan una superficie metálica la cual se encuentra protegida por los ligandos de carbono y es esta propiedad la que les confiere una alta actividad electrocatalítica debido a los centros metálicos favorecidos por la electrodonación de los ligantes. También tienen la capacidad de formar sistemas con diferente nuclearidad metálica, lo que los hace bastante versátiles para obtener sistemas dispersos, por lo que son potenciales candidatos para procesos electrocatalíticos.

Una forma de sintetizar este tipo de compuestos, es por la descarbonilación de precursores carbonílicos, mediante una reacción de pirólisis vía seca en atmósfera y temperatura controlada.

Por esa razón se propone utilizar una descarbonilación vía seca, y estudiar el efecto de la atmósfera, temperatura y tiempo de reacción en la actividad electrocatalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5 M.

CAPÍTULO IV

OBJETIVOS

4. Objetivos

4.1. General

Síntesis de Cúmulos Metálicos (mediante la descarbonilación de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) y estudio del efecto de la temperatura, atmósfera y tiempo de síntesis sobre la reacción de reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5 M.

4.2. Particulares

- 1) Llevar a cabo la descarbonilación del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, mediante un tratamiento térmico en tres diferentes atmósferas (aire, nitrógeno y N_2/H_2), temperaturas (180-280 °C) y tiempos de reacción (3, 5 y 7 horas).
- 2) Caracterización de los cúmulos metálicos, mediante las técnicas de FT-IR, Micro-Raman y Difracción de Rayos X de polvos.
- 3) Evaluación de la capacidad electrocatalítica de los nuevos compuestos para la reacción de reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5 M, mediante la determinación de parámetros cinéticos (gráficos de Tafel), utilizando la técnica de electrodo de disco rotatorio (voltamperometría cíclica y de barrido lineal).

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL



5. PARTE EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestra de forma detallada la síntesis de los materiales electrocatalíticos (vía seca), así como su caracterización estructural (mediante el uso de las técnicas FT-IR, Raman y Difracción de Rayos X de polvos) y electroquímica (mediante el uso del Electrodo de Disco Rotatorio, aplicando las técnicas electroanalíticas: voltamperometría cíclica y de barrido lineal) para la Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO).

5.1. Métodos de Preparación de Cúmulos Metálicos con enlaces Metal-Carbono.

En la síntesis de cualquier compuesto, las condiciones de reacción tienen un papel muy importante, cualquier modificación puede influir en las propiedades del material obtenido. Es por ello que se decidió utilizar tres variables en la síntesis de nuestros compuestos por vía seca. El proceso consistió en calentar una muestra del reactivo precursor y cambiar los parámetros de síntesis que fueron: temperatura, atmósfera y tiempo.

5.1.1. Estudio termogravimétrico

La temperatura juega un papel crucial, ya que se debe conocer el intervalo de temperaturas en las cuales empieza a ocurrir la descarbonilación del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, así como una posible descomposición del mismo.

Tomando en cuenta lo anterior, se realizó un análisis térmico del reactivo precursor, el cual fue llevado a cabo en un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA851, en una atmósfera de N_2 (50 mL/min). La muestra se colocó en un recipiente de aluminio y fue calentada a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, en el intervalo de $25\text{-}350^\circ\text{C}$.

De acuerdo al análisis termogravimétrico, se decidió trabajar a cinco diferentes temperaturas de síntesis: 180, 210, 240, 260 y 280°C , este intervalo abarcó el comienzo y fin de la descarbonilación del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.



5.1.2. Atmósferas de síntesis

Cuando los electrocatalizadores son sintetizados utilizando una vía húmeda, esta se realiza en una atmósfera neutra (nitrógeno o argón). Por el contrario, cuando son sintetizados utilizando una vía seca, las principales atmósferas son aire (atmósfera parcialmente oxidativa) y nitrógeno (atmósfera neutra), observándose un efecto de la atmósfera de síntesis. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto completo de la atmósfera de síntesis, por esa razón se decide trabajar a tres diferentes atmósferas: una parcialmente reductora (gas forming, 96% N₂ : 4% H₂, PraxAir), una neutra (N₂, PraxAir 5.0., ultra alta pureza), y una parcialmente oxidativa (aire, 26% O₂), y analizar la tendencia en el desempeño de los materiales sintetizados, de acuerdo a la atmósfera de síntesis.

5.1.3. Tiempos de reacción

El tiempo de reacción también es un parámetro muy importante, ya que toda reacción necesita un cierto tiempo para poder completarse, es decir, que debe haber un tiempo adecuado en el cual se favorezca la formación de algún material con mejores propiedades. Cuando la síntesis es realizada mediante una vía húmeda, los tiempos de reacción son muy largos (20 horas), mientras que aquellos sintetizados mediante una vía seca los tiempos de reacción van desde 3-5 horas hasta 12-24 horas^{16,31}. Por lo que se decidió trabajar a tiempos más cortos, utilizando tres diferentes tiempos de reacción: 3, 5 y 7 horas.

5.1.4. Metodología de preparación.

La preparación de los electrocatalizadores consistió en someter a un tratamiento térmico una muestra determinada de Ru₃(CO)₁₂ (99%, Strem Chemicals) previamente molida en un mortero de ágata. Esto se realizó pesando 200 mg del reactivo precursor



en una cápsula de porcelana y colocándola en un horno Thermolyne (modelo 1500), cuando la atmósfera de síntesis fue aire.

Cuando la atmósfera de síntesis fue $N_2:H_2$ y N_2 , la muestra se colocó en una nave de porcelana, dentro de un tubo de cuarzo, en un horno horizontal (modelo LINDBERG/BLUE). Las temperaturas de reacción fueron aquellas planteadas en el tratamiento térmico.

5.2. Caracterización estructural de los electrocatalizadores.

Una vez sintetizados los electrocatalizadores, es de gran importancia saber la composición y estructura de dichos materiales, con la finalidad de poder entender mejor las propiedades electrocatalíticas de estos. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas analíticas: Difracción de Rayos X de polvos, micro-Raman e Infrarrojo.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos en un espectrómetro Nicolet Avatar-360, usando pastillas de Bromuro de Potasio [KBr 99%, grado FT-IR, Aldrich].

Los espectros micro-Raman fueron obtenidos a temperatura ambiente, en un espectrómetro Dilor Labram equipado con un microscopio confocal, usando un láser He-Ne de 20 mW (632.8 nm).

Los patrones de difracción de Rayos X de Polvos, fueron obtenidos en un difractor Rigaku D/max-2100 (con radiación $Cu K\alpha_1$, 1.5406 Å).

5.3. Caracterización electroquímica.

Los electrocatalizadores sintetizados, fueron probados para evaluar su capacidad electroreductora de oxígeno, mediante la técnica del Electrodo de Disco Rotatorio y aplicando las siguientes técnicas electroanalíticas: Voltamperometría cíclica (activación y limpieza de la superficie electrocatalítica) y de barrido lineal (curvas de polarización de la RRO).



5.3.1. Preparación de los electrodos

Para poder realizar las pruebas electroquímicas, fue necesario depositar el electrocatalizador en la superficie del EDR (Figura 5.1). Para ello se preparó una solución precursora, el método consistió en mezclar mecánicamente: 1 mg de electrocatalizador, con 1 mg de Vulcan XC-270R (carbón nanoparticulado cuya función es la de actuar como matriz) en un amalgamador (Semadi, Mod. "D. L") (para obtener una mezcla homogénea), a esta mezcla se le adicionaron 25 μL de una solución alcohólica de nafi^{on} (5% en isopropanol) y se aplicó ultrasonido durante dos minutos. El siguiente paso fue tomar 5 μL de la solución precursora y depositarlo sobre la superficie del electrodo (Fig.5.1). El electrodo se mantuvo rotando en 700 rpm para evaporar el isopropanol contenido en el nafi^{on} y así favorecer la formación de una película delgada del electrocatalizador sobre el EDR.

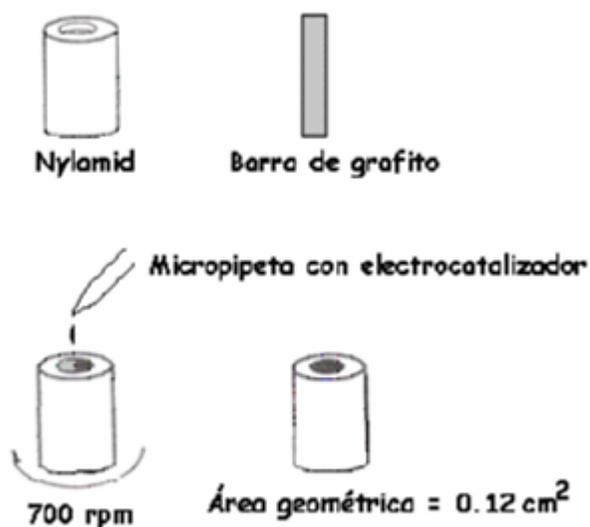


Figura 5.1. Construcción del Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) y depósito del electrocatalizador sobre la superficie del EDR.



5.3.2. Técnicas electroquímicas.

El equipo experimental consistió de una celda electroquímica con un arreglo para tres electrodos y doble comportamiento (Figura 5.2). Se utilizó un electrodo de Sulfato de Mercurio (ESM) como referencia (Hg/HgSO_4 , H_2SO_4 0.5 M), con un potencial de 0.68 V con respecto al Electrodo Normal de Hidrógeno (ENH), $\text{ESM}=0.68\text{V}/\text{ENH}$. Como contraelectrodo se utilizó una tela de carbón con una superficie de aproximadamente 5 cm^2 . El electrodo de trabajo fue grafito con un área geométrica de 0.12 cm^2 . Se utilizó como solución electrolítica H_2SO_4 0.5 M, la cual fue preparada a partir de agua desionizada y H_2SO_4 (97.8% JT Baker), sin ningún tratamiento previo.

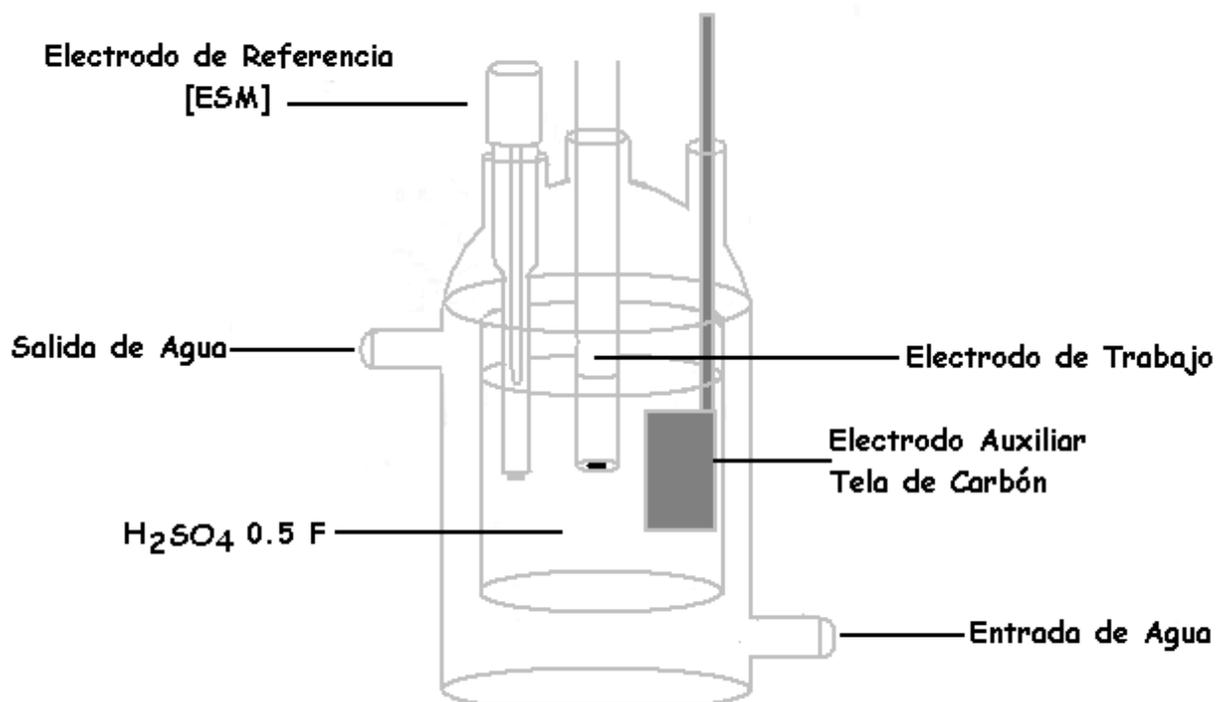


Figura 5.2. Esquema general de la celda electroquímica de tres electrodos.



El montaje experimental (Figura 5.3) se realizó, conectando los electrodos de referencia y el contraelectrodo de la celda electroquímica a un potencióstato/galvanostato (EG&G Princeton Applied Research, modelo 263 A) acoplado a una computadora personal (PC Hewlett Packard Pentium I), con el programa adecuado (EG&G PAR Model 270/250, Research Electrochemistry Software 4.40). El electrodo de trabajo fue conectado a un rotor analítico (EG&G PARC, modelo 616), el cual a su vez fue conectado al potencióstato/galvanostato.

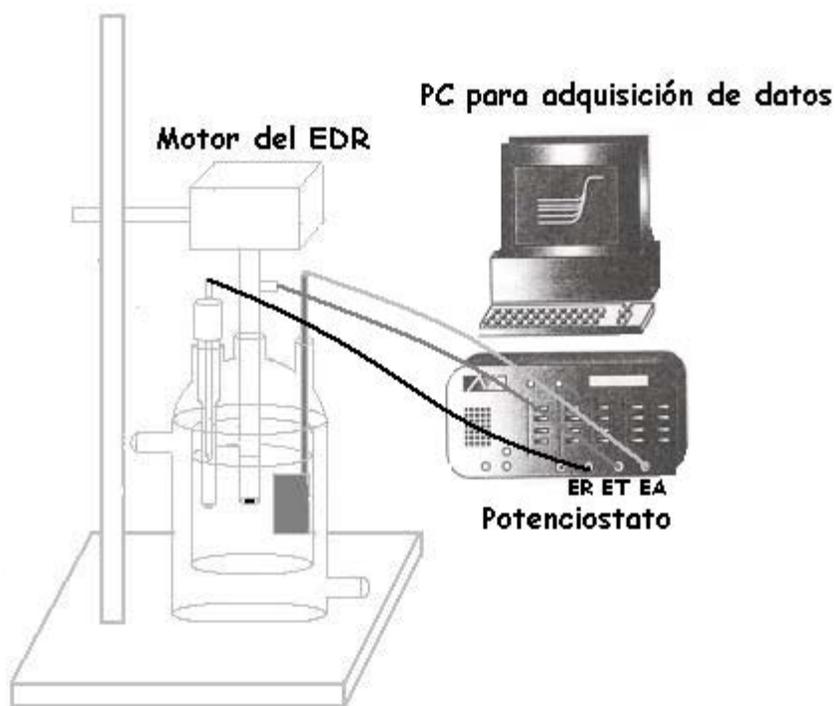


Figura 5.5. Esquema general del montaje del Electrodo de Disco Rotatorio



5.3.2.1. Activación de la superficie del electrodo (Voltamperometría Cíclica).

Los voltamperogramas cíclicos, obtenidos para los materiales electrocatalíticos, fueron realizados en una atmósfera libre de oxígeno, para ello la disolución electrolítica fue burbujeada con N₂ (grado 5.0 ultra alta pureza) durante media hora.

El programa de perturbación se muestra a continuación:

$$\begin{array}{lll} E_i = 0.680 \text{ V/ENH} & E_{\lambda} = 0.980 \text{ V/ENH} & v = 20 \text{ mV / segundo} \\ E_1 = -0.020 \text{ V/ENH} & E_2 = 0.680 \text{ V/ENH} & \text{No. ciclos} = 35 \end{array}$$

5.3.2.2. Reacción de Reducción de Oxígeno en el EDR (Voltamperometría de Barrido Lineal)

Al término de cada etapa de activación, se midió el potencial a circuito abierto en atmósfera de N₂ ($E_{ca}^{N_2}$). Trazando entonces un barrido lineal de potencial, desde un potencial inicial igual al potencial de circuito abierto, hasta un potencial final de 0.0 V/ENH a una velocidad de barrido de 5 mV/s, a cero revoluciones por minuto. La curva de polarización obtenida fue nuestro control, ya que ésta, nos va a decir si todavía hay oxígeno presente en nuestro medio de reacción.

El siguiente paso fue burbujear (a saturación) el electrolito con O₂ (grado 4.0 ultra alta pureza) durante media hora. Una vez transcurrido ese tiempo, se midió el potencial a circuito abierto en atmósfera de O₂ ($E_{ca}^{O_2}$). Las curvas de polarización para la RRO, se obtuvieron a partir de experimentos hidrodinámicos en condiciones de estado estacionario a diferentes velocidades de rotación ($\omega=100, 200, 400, 600, 900$ y 1600 rpm). Entre cada medición, la solución fue saturada con O₂, hasta alcanzar el valor de $E_{ca}^{O_2}$, obtenido inicialmente. Las pruebas se realizaron por triplicado.



A continuación se muestra el programa de perturbación para las curvas de polarización:

$$E_i = E_{ca}^{O_2} \quad v = 5 \text{ mV / segundo}$$

$$E_f = 0.0 \text{ V/ENH} \quad \omega = 0, 100, 200, 400, 600, 900, 1600 \text{ rpm.}$$

CAPÍTULO VI

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN



6. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se trata el análisis y discusión de los resultados obtenidos en los estudios realizados de acuerdo al capítulo 5, siguiendo el mismo orden de tal manera que se puedan correlacionar, de acuerdo a la caracterización estructural y electroquímica, una posible relación *estructura-actividad* de los electrocatalizadores, así como una selección de los mejores electrocatalizadores, para que sean aplicados en una monocelda de combustible en estudios posteriores.

6.1. Síntesis por vía seca de materiales electrocatalíticos

El material precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ es un compuesto organometálico, muy estable que presenta enlaces metal-carbono (grupos carbonilo, CO), así como enlaces metal-metal (Figura 6.1). Como tal, el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ no presenta actividad electrocatalítica para la RRO,^{31,48} por lo cual se le realiza un tratamiento térmico para favorecer la formación de cúmulos metálicos (reacción de condensación) de más alta nuclearidad.

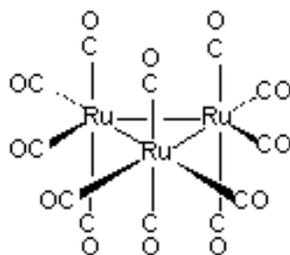


Figura 6.1. Estructura química del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

Como ya se mencionó en la sección 5.1, cuando se realiza la síntesis vía húmeda, el producto son mezclas de cúmulos carbonílicos metálicos de diferente nuclearidad (Figura 6.2). Estos nuevos compuestos, a diferencia del precursor, presentan un mayor número de enlaces metal-metal, lo que equivaldría a centros metálicos ricos en



electrones que pueden servir como reservas electrónicas, es decir, se simula una superficie metálica protegida por ligantes carbonilo, la cual presenta características interesantes para efectuar procesos electrocatalíticos.

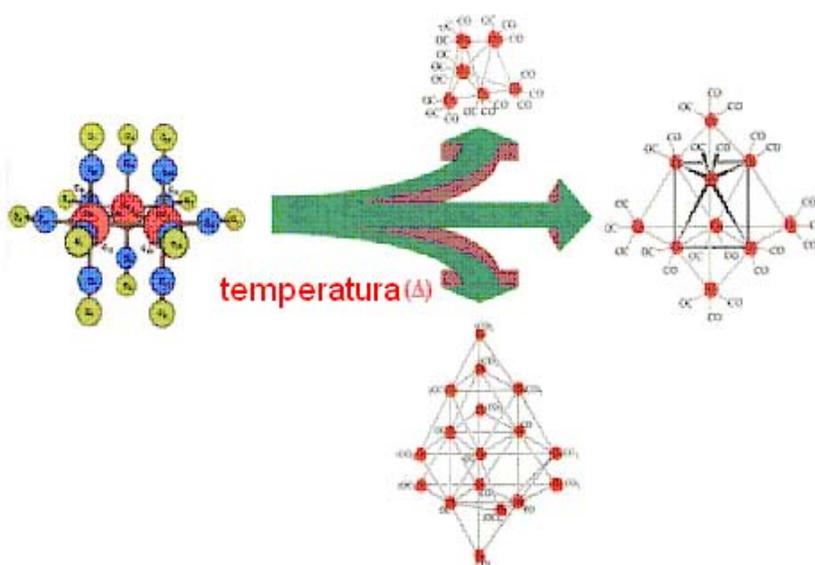


Figura 6.2. Esquema de reacción de pirólisis de un precursor organometálico.

Se ha reportado en la literatura que utilizando una síntesis vía seca:

- En un tubo sellado a 150°C durante 12 horas, se obtiene como producto $\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{C}$, (donde los átomos de C aislados, derivan de la reducción del grupo CO); mientras que en una atmósfera de Argón y N_2 se descompone por arriba de los 200°C a rutenio metálico (Ru°) y monóxido de carbono (CO).⁴⁴
- En atmósfera de aire⁴⁶ se descompone a 155 °C y se quema violentamente dando residuos estables por arriba de los 500°C y, de acuerdo con curvas de análisis térmico



diferencial, las transiciones endotérmicas indican que $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ funde a 155°C y se descompone a 231°C .

-En una atmósfera de He y N_2 ,⁴⁹ no se descompone completamente a metal, pero existe una sublimación que es independiente de la velocidad de calentamiento. Esta observación podría estar relacionada con la transformación parcial de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ (carburo térmicamente estable que sublima) bajo condiciones pirolíticas. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ se descompone en un intervalo de temperatura de $130\text{-}170^\circ\text{C}$ (a una velocidad de razón de $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$, en una atmósfera de He).

Hay que hacer notar que los materiales sintetizados vía seca, solamente se encuentran caracterizados estructuralmente y no electroquímicamente, a excepción de las referencias 17 y 32.

En general, al momento de realizar la síntesis de nuestros materiales electrocatalíticos en atmósferas de gas forming y de nitrógeno, se observa una pérdida considerable de la masa del precursor, aproximadamente un 60 %. Esta pérdida está relacionada con la pérdida de grupos carbonilo, y se debe principalmente a que al momento de realizar la pirolisis, se aplica un flujo constante del gas, el cual puede estar provocando el arrastre del CO proveniente del material precursor. Además, a 130°C aproximadamente, el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ empieza a sublimar (gas de color naranja, característico de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ puro), condensándose en las paredes del tubo de cuarzo, adquiriendo un color plateado al término del tratamiento térmico. Mediante un análisis de difracción de Rayos X de polvos, se comprueba que se trata de rutenio metálico, lo cual confirma que se está llevando a cabo un proceso de descarbonilación.

Cuando se realizó la síntesis en atmósfera de aire, no se pudo observar alguna sublimación del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, ya que se realizó en un horno cerrado, aunque también se observó una pérdida de masa en la misma proporción que las otras síntesis. Todos los materiales sintetizados presentaron el mismo aspecto, polvos color gris oscuro, con un poco de brillo.



6.1.1. Estudio termogravimétrico

En la Figura 6.3, se muestra el análisis termogravimétrico (porcentaje en masa) del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en donde podemos observar cuatro etapas:

- La primera a temperaturas menores a $142\text{ }^\circ\text{C}$, en donde aparentemente no ha ocurrido una descarbonilación importante del material.
- Un segundo intervalo entre $142\text{ }^\circ\text{C}$ y $225\text{ }^\circ\text{C}$, que puede ser atribuido a una descarbonilación parcial del material.
- Un tercer intervalo de temperaturas ($225\text{-}270\text{ }^\circ\text{C}$), que puede ser atribuido a una segunda descarbonilación del compuesto.
- Por último, después de los $265\text{ }^\circ\text{C}$, se considera que se tiene un material totalmente descarbonilado. Esto se deduce de acuerdo a los porcentajes en masa de rutenio (47%) y grupos carbonilo (53%) en la materia prima.

Todos los intervalos mostrados fueron dados por el equipo.

De acuerdo con el estudio termogravimétrico, es de esperarse que en un intervalo de temperaturas entre $142^\circ\text{C} < T < 265^\circ\text{C}$, exista todavía la presencia de enlaces M-CO, mientras que a temperaturas mayores de $260\text{ }^\circ\text{C}$, no exista ningún enlace M-CO.

Por lo anterior, es de esperarse un efecto importante de la temperatura en la actividad de los materiales, ya que de acuerdo a la sección 2.5, la actividad hacia la reacción de reducción de oxígeno es debido a la formación de cúmulos carbonílicos metálicos. Por esa razón, se escogió un intervalo de temperaturas ($180, 210, 240, 260$ y $280\text{ }^\circ\text{C}$) en el cual se abarque la presencia y ausencia de grupos carbonílicos en la materia prima.

Una forma de corroborar la formación de cúmulos carbonílicos metálicos fue mediante las técnicas espectroscópicas (FT-IR y micro-Raman) ya planteadas en la sección 5.2.

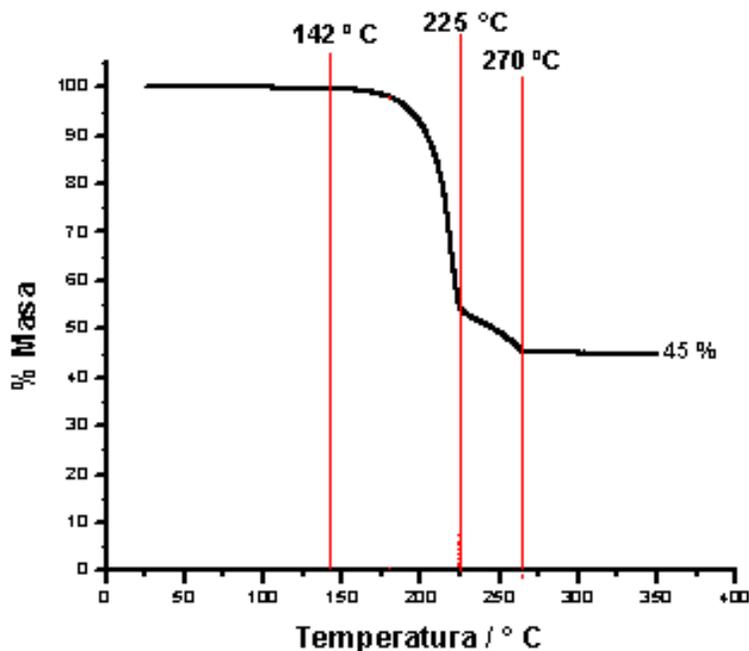


Figura 6.3. Análisis termogravimétrico de la descarbonilación de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, en atmósfera de argón (velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C} / \text{minuto}$).

6.2. Caracterización estructural de los electrocatalizadores.

Si los materiales sintetizados en los intervalos de temperatura propuestos presentaran enlaces metal-CO, estos serían identificados fácilmente por cualquiera de las técnicas espectroscópicas de Infrarrojo y Raman, en las cuales es posible determinar la presencia de ciertos grupos funcionales, entre ellos los ligandos carbonilo.

6.2.1. Espectroscopía Infrarroja.

Los espectros vibracionales (en particular los espectros infrarrojos) de los carbonilos metálicos, han demostrado ser una rica y asequible fuente de información estructural. El número de bandas activas νCO , y sus intensidades relativas, dependen de la simetría local de la esfera de coordinación.



Los *carbonilos terminales* presentan frecuencias de estiramiento CO en la región comprendida entre 2140 y 1800cm^{-1} , mientras que los *carbonilos que están enlazados a dos metales (en forma de puente)* aparecen a menores frecuencias (νCO 1850 - 1700cm^{-1}).⁴⁹ A frecuencias menores, aparecen bandas entre 670 y 490cm^{-1} , correspondientes a la vibración de enlaces de cúmulos de carburo, es decir *enlaces metal-carbono*,⁵⁰ pero en esta región aparecen señales correspondientes al KBr, por lo que hay que tener cuidado al momento de interpretar los espectros.

Con base en esta información, en la Figura 6.4 se muestra el espectro de infrarrojo para la materia prima ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), el cual se utilizará como referencia. En éste, se pueden observar bandas entre 2060 y 2017cm^{-1} correspondientes a CO terminales, y están asignadas a las vibraciones de los carbonilos en las posiciones axiales y ecuatoriales. Las bandas entre 581 y 440cm^{-1} podrían corresponder a señales metal-carbono, pero como ya se mencionó, en esta región aparecen señales correspondientes al KBr.

En el espectro también es posible observar señales que no son de interés para la caracterización de nuestros compuestos, observándose una señal intensa en 3434 y otra en 1624cm^{-1} , que es debido a la humedad del medio ambiente, así como señales en 2914 y 2844cm^{-1} , que están relacionados a la presencia de CO_2 .

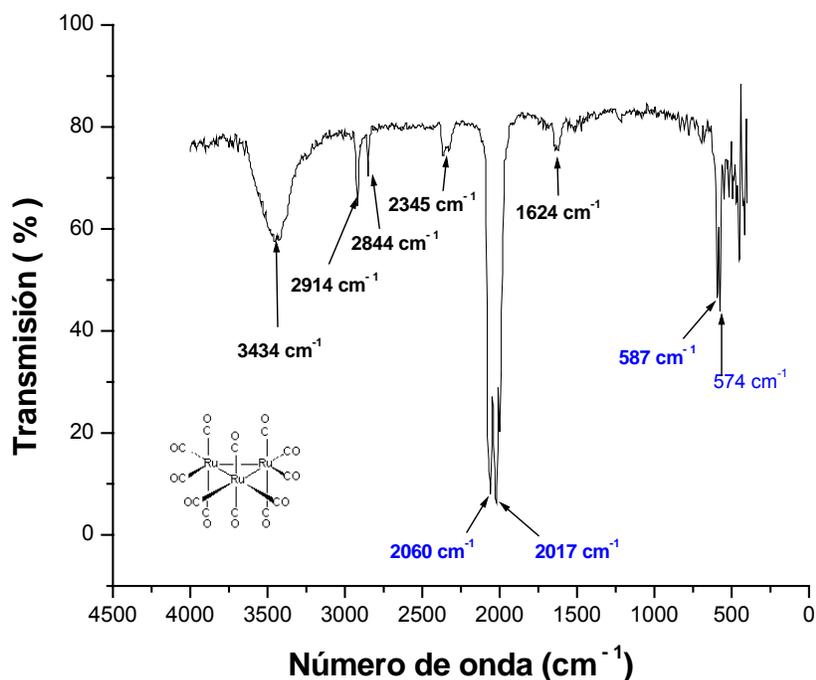


Figura 6.4. Espectro Infrarrojo del Ru₃(CO)₁₂

La simplicidad del espectro se debe a la alta simetría que presenta la molécula de Ru₃(CO)₁₂.

En las Figuras 6.5-6.7, se muestran los espectros IR para los compuestos sintetizados. Los espectros fueron agrupados por atmósfera de síntesis con la finalidad de ver el efecto de la temperatura de síntesis. También se muestra en todas las figuras, el espectro del Ru₃(CO)₁₂ a modo de comparación.

Hay que hacer notar que no se muestran los espectros de infrarrojo para los otros tiempos de reacción (3 y 7), debido a que presentan el mismo comportamiento.

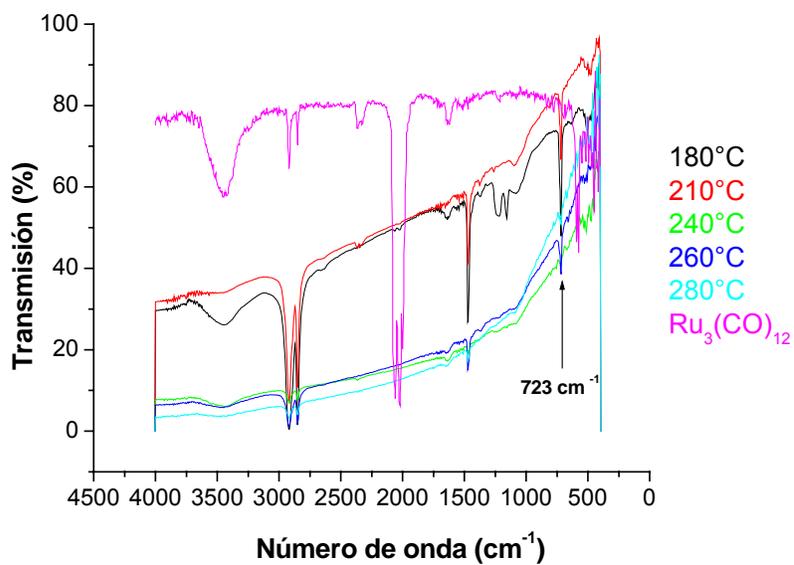


Figura 6.5. Espectros IR de los electrocatalizadores sintetizados en una atm3sfera de *aire*, durante 5 horas, a diferentes temperaturas de s3ntesis.

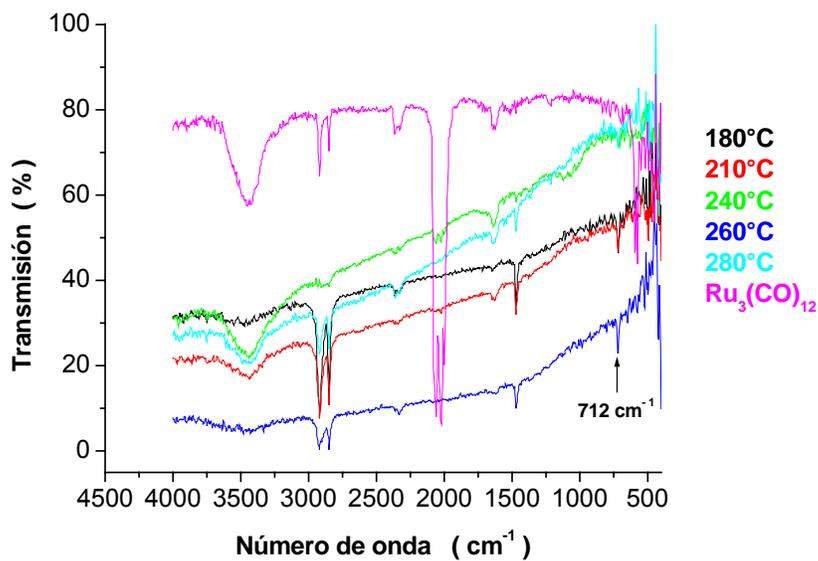


Figura 6.6. Espectros IR de los electrocatalizadores sintetizados en una atm3sfera de *nit3rgeno*, durante 5 horas, a diferentes temperaturas de s3ntesis.

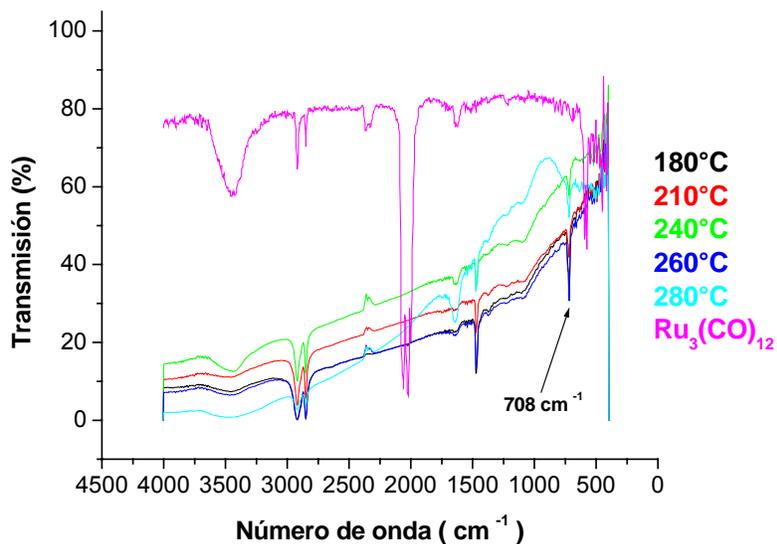


Figura 6.7. Espectros IR de los electrocatalizadores sintetizados en una atmósfera de *gas forming*, durante 5 horas, a diferentes temperaturas de síntesis.

En todos los espectros IR, podemos observar la ausencia de la banda característica de CO terminal observada con la materia prima, así como de alguna banda correspondiente a la presencia de un grupo carbonilo puente formado durante la síntesis. Las únicas señales que podrían darnos información son aquellas entre 708 y 723 cm^{-1} , que podrían corresponder a vibraciones debido al enlace metal-carbono.

Por lo que se decidió utilizar otra técnica espectroscópica muy útil para detectar grupos funcionales, espectroscopia micro-Raman, la cual presenta una ventaja muy importante con respecto a la de infrarrojo, los compuestos se pueden analizar directamente sin utilizar KBr, por lo que es más fácil de observar señales correspondientes al enlace metal-carbono, así como también las señales correspondientes a las vibraciones del grupo carbonilo.



6.2.2. Espectroscopia Micro-Raman

Raman es otra técnica espectroscópica que, al igual que FT-IR, es muy utilizada para identificar grupos funcionales, por lo que puede ser de gran ayuda para complementar los resultados obtenidos con la espectroscopía infrarroja.

De acuerdo con la literatura,⁵¹ se deben observar bandas en la región de 2150 y 1950 cm^{-1} correspondiente a los grupos CO terminales. Las bandas en la región de 650 y 350 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones de estiramiento metal-carbono y en la región de bajas frecuencias (menores a 200 cm^{-1}), las bandas se deben a las vibraciones que involucran estiramientos metal-metal y a la deformación del enlace metal-carbono.

De igual manera que con FT-IR, el espectro Raman del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Figura 6.8) es la referencia. En la región de los 1976 y 2100 cm^{-1} , se pueden apreciar bandas correspondientes a los grupos CO terminales. En la región de los 300 y 800 cm^{-1} , se observan dos bandas de baja intensidad que podrían estar relacionadas a las vibraciones de los enlaces metal-carbono. La señal en 164 cm^{-1} , está relacionada con las vibraciones del enlace metal-metal.

En las Figuras 6.9-6.10, se muestran los espectros Raman de solamente dos muestras, ya que los demás espectros a los diferentes tiempos, atmósferas y temperaturas de síntesis, mostraban el mismo comportamiento. En estos se pueden apreciar dos bandas en la región de 500 cm^{-1} y 600 cm^{-1} , las cuales están asociadas a la presencia de enlaces metal-carbono.

Las bandas de mayor intensidad, debido a la presencia de grupos carbonilo, no aparecen al igual que con FT-IR, lo cual nos da la pauta para suponer, a partir de los resultados mostrados, que nuestros electrocatalizadores se encuentran constituidos por materiales con enlaces metal-carbono.



Como prueba final de caracterización estructural, se decidió emplear la técnica de dirección de Rayos X de polvos.

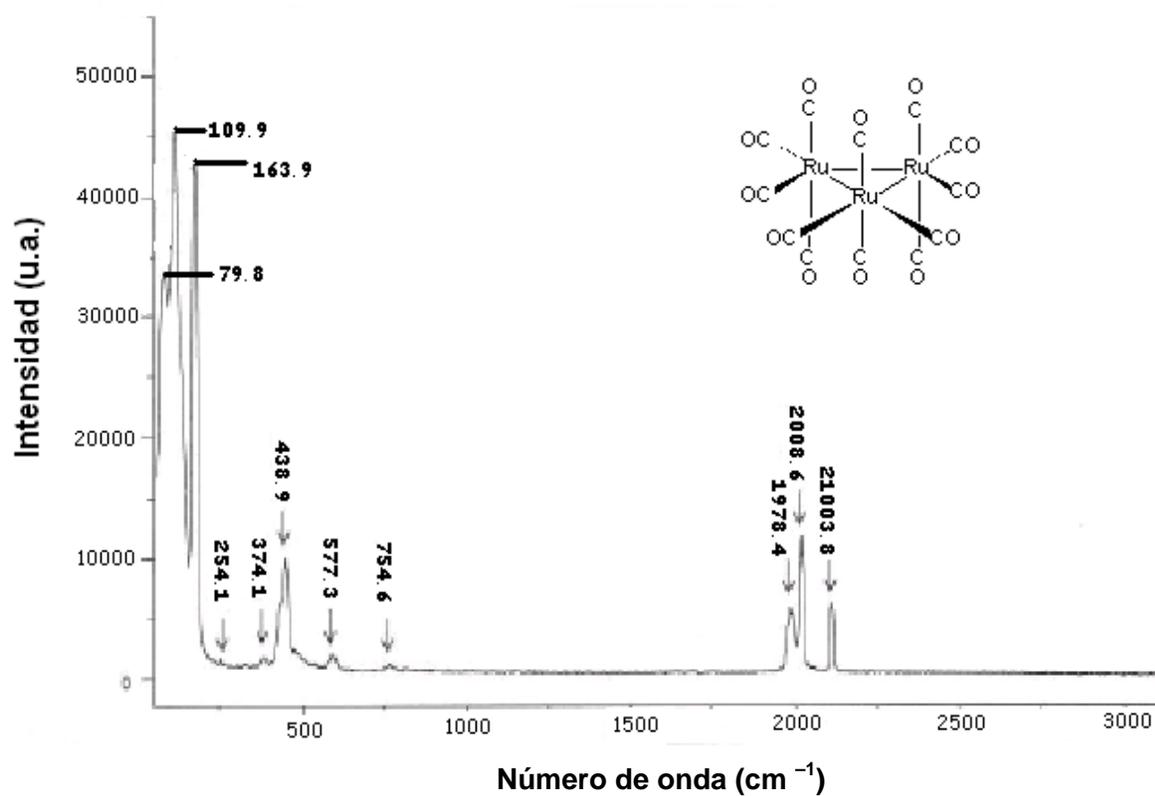


Figura 6.8. Espectro Raman del Ru₃(CO)₁₂.

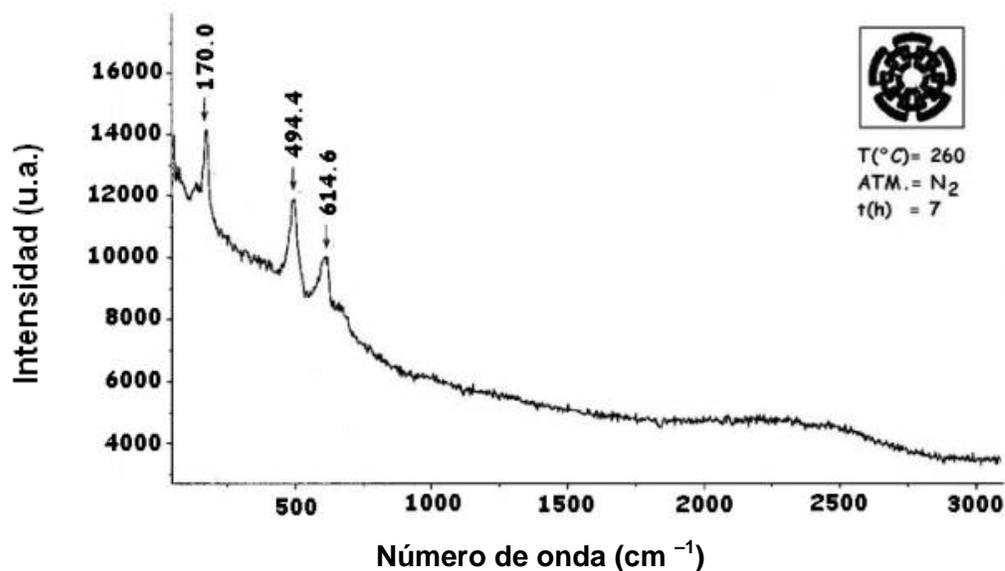


Figura 6.9. Espectro Raman de un electrocatalizador sintetizado a 260 °C, en atmósfera de nitrógeno durante, 7 horas.

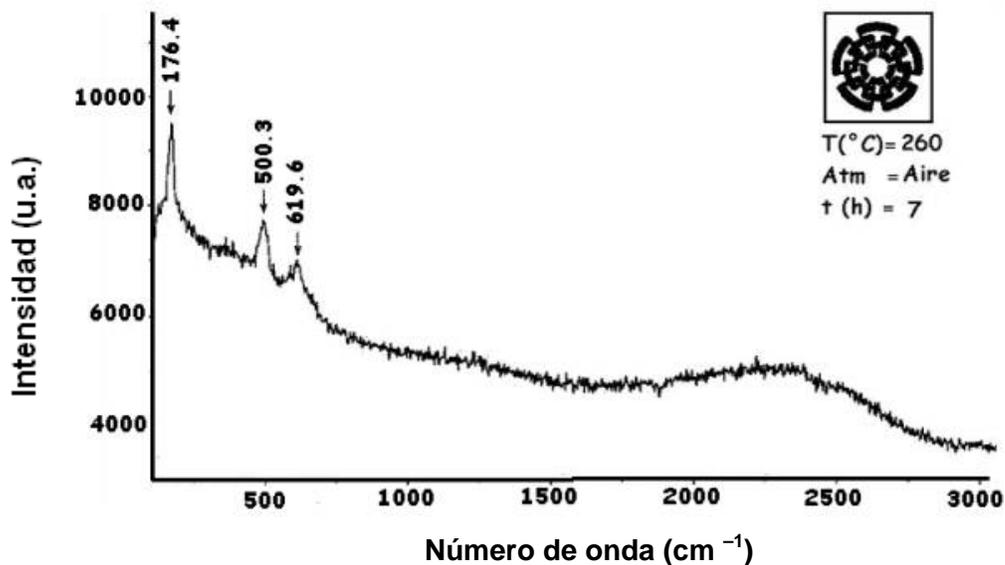


Figura 6.10. Espectro Raman de un electrocatalizador sintetizado a 260 °C, en atmósfera de aire, durante 7 horas.



6.2.3. Difracción de Rayos-X de polvos

El carácter metálico presentado por nuestros compuestos, puede ser atribuido a la formación de rutenio metálico durante la pirólisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Por lo que nuestros compuestos deben presentar, al utilizar la técnica de difracción de Rayos X de polvos, planos cristalográficos correspondientes al rutenio metálico.

En la Figura 6.11, se muestra el difractograma de la materia prima, y en la Figura 6.12, se muestran los difractogramas para algunos de nuestros compuestos, hay que recalcar que todos los compuestos presentaron difractogramas similares, por esa razón solamente se comparan los mostrados.

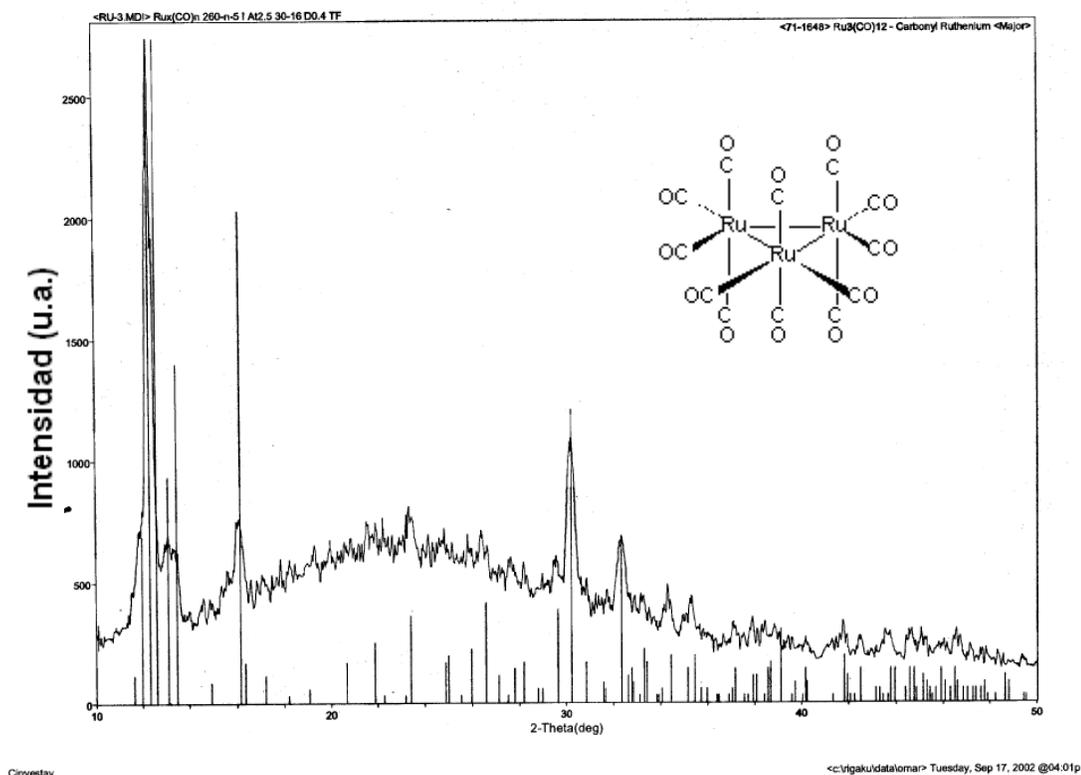


Figura 6.11. Difractograma de rayos X de polvos de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

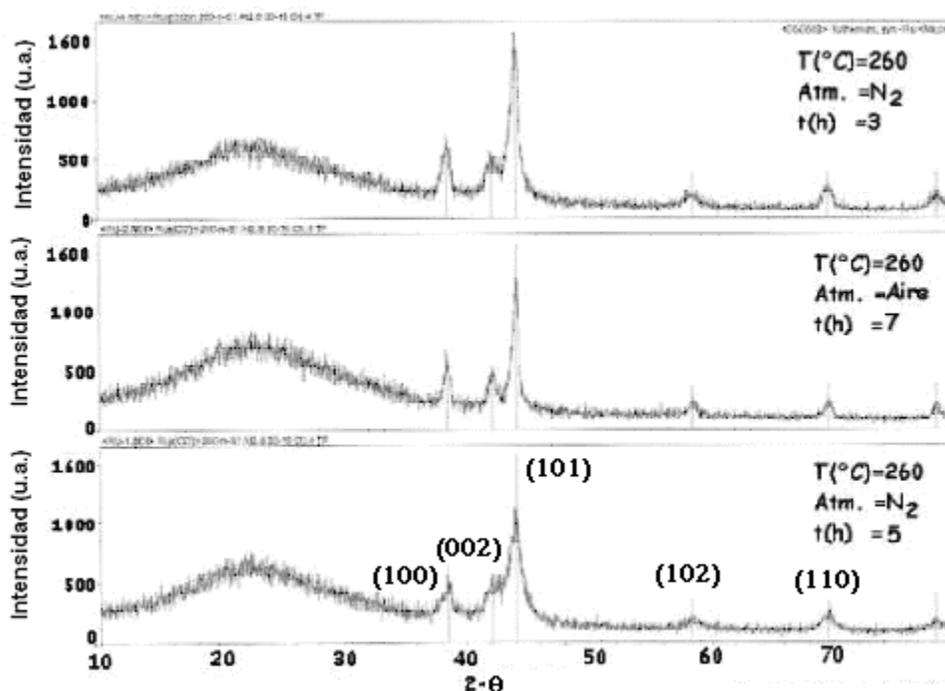


Figura 6.12. Difractograma de rayos X de polvos de algunos materiales electrocatalíticos.

En esta última figura, se observa que los compuestos sintetizados presentan únicamente picos cristalográficos de difracción, correspondientes a los planos cristalográficos de rutenio metálico.

A partir de la información obtenida por los estudios de caracterización, podemos suponer que los electrocatalizadores se encuentran constituidos mayoritariamente por enlaces metal-metal (debido al rutenio metálico) y enlaces metal-carbono (posiblemente debido a carburos metálicos). La presencia de carburos metálicos, en los compuestos, podría variar dependiendo de la atmósfera de síntesis utilizada, y esto tendrá repercusión en las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados.



6. 3. Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores.

Los materiales sintetizados fueron probados electroquímicamente mediante la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio.

6.3.1 Activación de la superficie del electrodo.

Antes de realizar los estudios electroquímicos de los electrocatalizadores, se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos del electrodo de trabajo desnudo (grafito), del Vulcan XC-720R depositado sobre el electrodo de trabajo, así como del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ depositado sobre el electrodo de trabajo (Figura 6.13). Esto, con la finalidad de tener un control y asegurarnos de que no sean electroactivos en el medio de reacción y pudiesen causar alguna interferencia en nuestras mediciones.

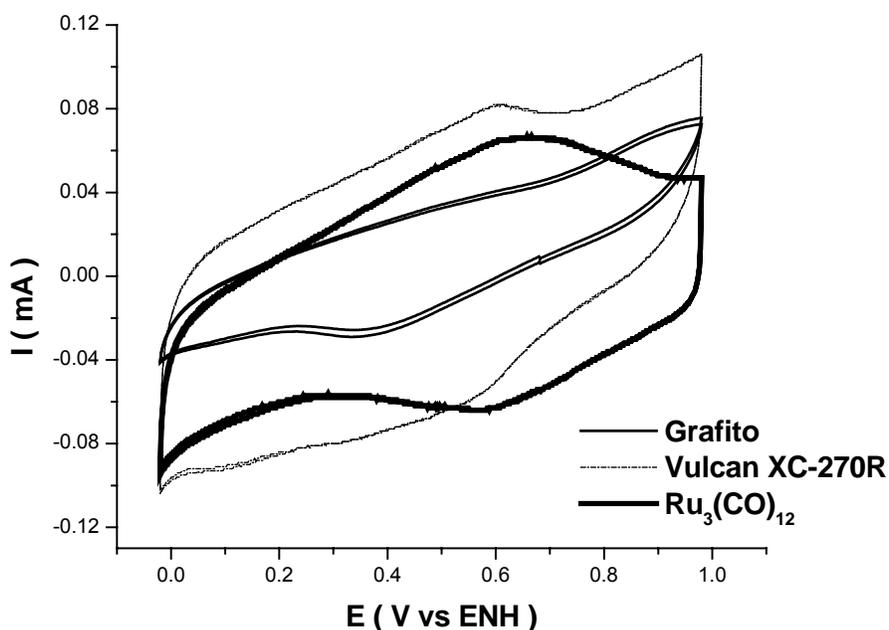


Figura 6.13. Voltamperogramas cíclicos de los sistemas control: Grafito (EDR), Vulcan (XC-720R) y precursor $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Velocidad de barrido = 5 mV/s.



Con el electrodo de grafito, podemos observar que no existe algún proceso electroquímico (oxidación o reducción del material), aunque se observa una onda de reducción en el intervalo de potencial de 300-400 mV, que podría estar asociada a la reducción de alguna impureza presente. Se descarta la posibilidad de que sea debido a la presencia de oxígeno atmosférico, ya que el grafito no reduce oxígeno molecular en medio ácido. El espectro electroquímico no presenta procesos de adsorción y desorción de hidrógeno y oxígeno.

Con el electrodo a base de Vulcan, tampoco se observa un comportamiento óxido-reducción que pudiera interferir en nuestras mediciones. El espectro electroquímico no presenta procesos de adsorción ni desorción de hidrógeno.

Con el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, se observa un par de picos ($\cong 0.655$ V/ENH en corrientes anódicas y $\cong 0.573$ V/ENH, en corrientes catódicas), debidos a un posible cambio en el estado de oxidación del rutenio.

En las Figuras 6.14-6.16, se muestran los espectros electroquímicos de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C , para tres diferentes atmósferas de síntesis, los cuales son comparados a tres diferentes tiempos de reacción. No se muestran todos los espectros debido a que el número de materiales sintetizados es de 45, y cada uno se repitió por triplicado. Por esa razón se decidió poner sólo los más representativos.

Los voltamperogramas cíclicos de todos los electrocatalizadores, presentan unos picos ($\cong 0.100$ V/ENH en la zona de corrientes anódicas, y $\cong 0.050$ V/ENH, en la zona de corrientes catódicas), que están asociados a los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno. También aparecen un par de picos al igual que con el $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, solamente que un poco desplazados ($\cong 0.610$ V/ENH en la zona de corrientes anódicas, y $\cong 0.45$ V/ENH en la zona de corrientes catódicas). Estos picos están asociados a los cambios de estado de oxidación del rutenio, los cuales no son tan notorios para los materiales sintetizados en atmósfera de aire, por las bajas corrientes presentadas.



También se observa un pico en ≈ 0.285 V/ENH (en corrientes catódicas) que, de acuerdo a la literatura,⁵² correspondería a un pico debido a la presencia de rutenio metálico (Figura 6.17), el cual está asociado a la reducción del óxido metálico formado. Corroborándose que los compuestos sintetizados, están constituidos por rutenio metálico, como se observó con las técnicas de caracterización.

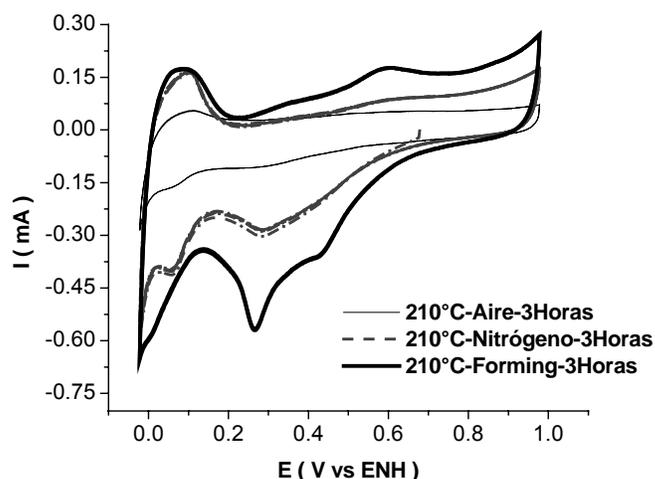


Figura 6.14. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 3 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

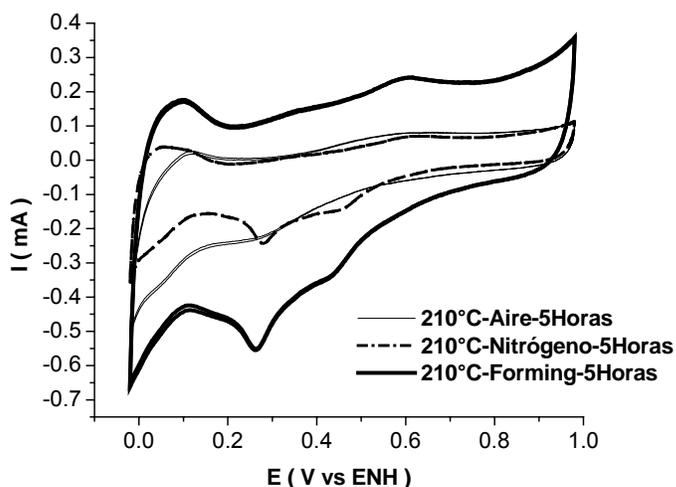


Figura 6.15. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 5 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

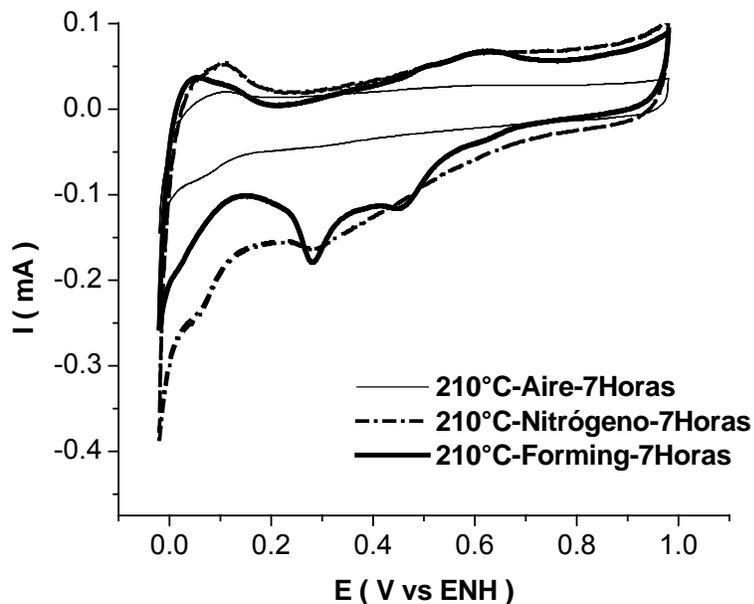


Figura 6.16. Voltamperogramas cíclicos de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 7 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 20 mV/s.

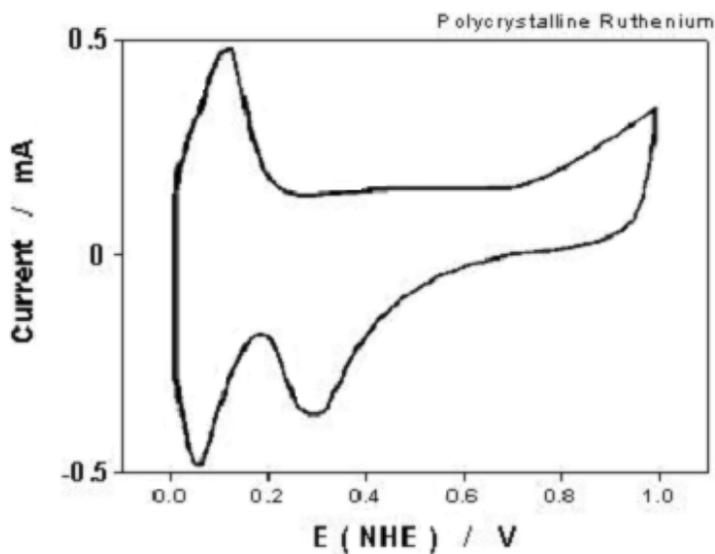


Figura 6.17. Espectro electroquímico de rutenio metálico⁵² en ácido sulfúrico



6.3.2. Reacción de Reducción de Oxígeno en el Electrodo de Disco Rotatorio

6.3.2.1. Curvas de polarización

Una curva de polarización típica presenta tres regiones características:

- *Región de control cinético*, que se caracteriza porque la corriente obtenida es independiente de la velocidad de rotación del electrodo, dependiendo únicamente de la transferencia de carga (electrones).
- *Región de control mixto*, en la cual se encuentran presentes tanto el proceso de control cinético como el de control difusional o de transporte de masa.
- *Región controlada únicamente por el transporte de masa*, que se caracteriza debido a que la corriente se incrementa con el aumento en la velocidad de rotación.

En la figura 6.18 se muestran las curvas de polarización (1600 rpm) de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 3 horas (a las tres atmósferas de reacción), así como del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. El potencial de inicio fue el potencial de circuito abierto medido después de 30 minutos de burbujeo de O_2 sobre la solución electrolítica (H_2SO_4 0.5M).

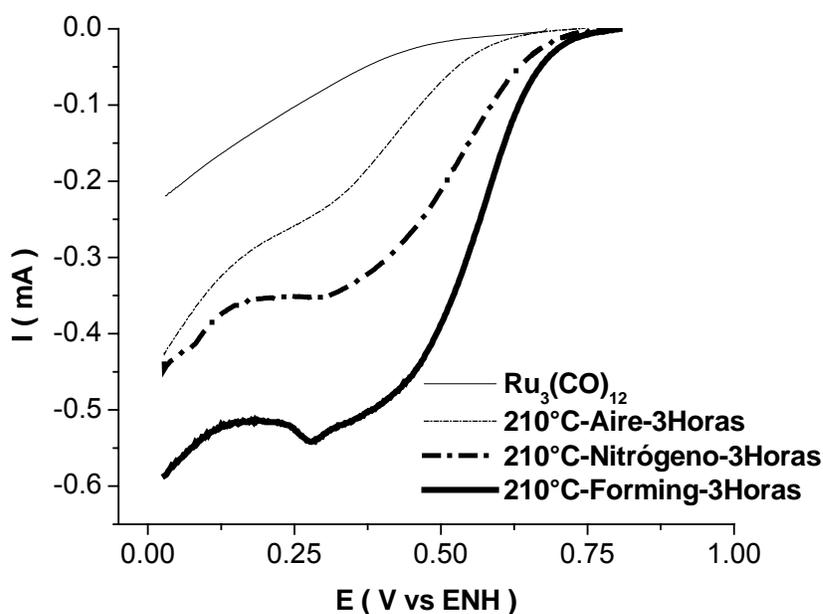


Figura 6.18. Curvas de polarización de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 3 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 5 mV/s.

Como se puede apreciar, el material precursor no tiene capacidad electroactiva hacia la RRO debido a que no presenta la onda de reducción de oxígeno molecular, observada con los materiales sintetizados. Por el contrario, los electrocatalizadores sintetizados en las tres diferentes atmósferas de reacción, presentan las tres zonas características de una curva de polarización. Pero presentan diferencias muy importantes entre ellos:

- Los potenciales a circuito abierto son menores con los materiales sintetizados en atmósfera de aire, lo cual muestra un efecto de la adsorción de oxígeno molecular sobre la superficie del electrocatalizador, que es la etapa primaria para que ocurra la RRO. Un criterio aproximado para un buen comportamiento electrocatalítico es que el potencial de circuito abierto (E_{CA}), se aproxime lo más posible al potencial termodinámico (1.23V/ENH 25°C).

- Los materiales sintetizados en atmósfera de forming y nitrógeno presentan un E_{CA} más cercano al potencial termodinámico. Una posible causa de estas diferencias es



que exista una mayor exposición metálica, lo cual implica una superficie metálica rica en electrones que favorecen la RRO. En la tabla 6-I, se muestran los potenciales de circuito abierto promedio para todos los materiales sintetizados.

- Otra diferencia importante es que las corrientes obtenidas son menores con aquellos materiales sintetizados en atmósfera de aire y mayores para los sintetizados en atmósfera de forming. Esto es un indicativo de la capacidad que tiene el material para reducir oxígeno, es decir, que entre mayor cantidad de oxígeno reduzca, la cantidad de corriente producida debe ser mayor. Observándose mesetas de difusión menos definidas para los compuestos sintetizados en atmósfera de aire.

Este mismo comportamiento es observado para los materiales sintetizados a 5 y 7 horas de reacción a diferentes atmósferas de síntesis, los cuales se presentan en las figuras 6.19 y 6.20. Lo que podemos suponer a partir de esta información, es que los materiales sintetizados en atmósfera de forming y nitrógeno, muestran aparentemente una mejor electroactividad hacia la RRO. Una forma de comprobar este supuesto, es mediante el estudio de las pendientes de Tafel obtenidas a partir de la corrección por transporte de masa de las curvas de polarización.



3 Horas			
Potencial de circuito abierto (V/ENH), O ₂			
T(°C)	N ₂	Aire	Forming
180	0.759	0.736	0.783
210	0.795	0.727	0.797
240	0.823	0.732	0.786
260	0.765	0.748	0.802
280	0.814	0.717	0.804

5 Horas			
Potencial de circuito abierto (V/ENH), O ₂			
T(°C)	N ₂	Aire	Forming
180	0.817	0.778	0.791
210	0.813	0.761	0.801
240	0.857	0.763	0.777
260	0.782	0.779	0.787
280	0.812	0.782	0.796

7 Horas			
Potencial de circuito abierto (V/ENH), O ₂			
T(°C)	N ₂	Aire	Forming
180	0.774	0.758	0.78
210	0.795	0.743	0.788
240	0.808	0.72	0.808
260	0.812	0.729	0.789
280	0.778	0.729	0.788

Tablas 6-I. Potenciales de circuito abierto para la RRO a tres tiempos de reacción.

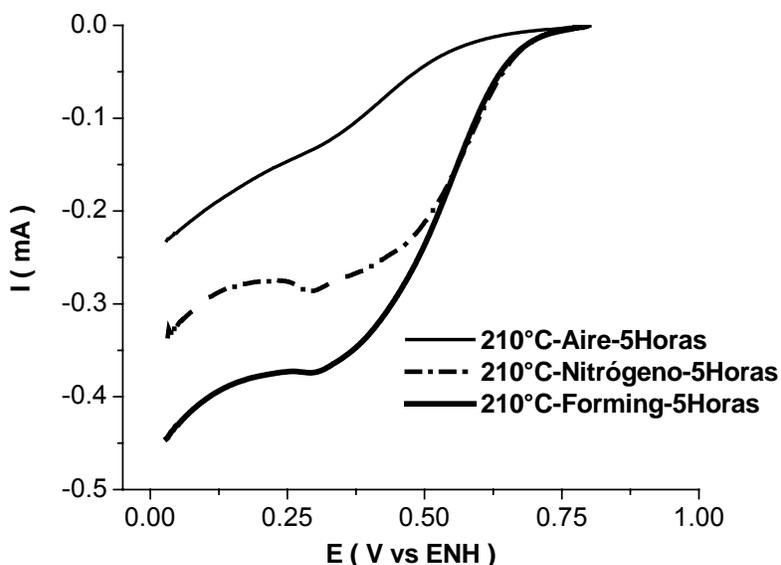


Figura 6.19. Curvas de polarización de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 5 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 5 mV/s.

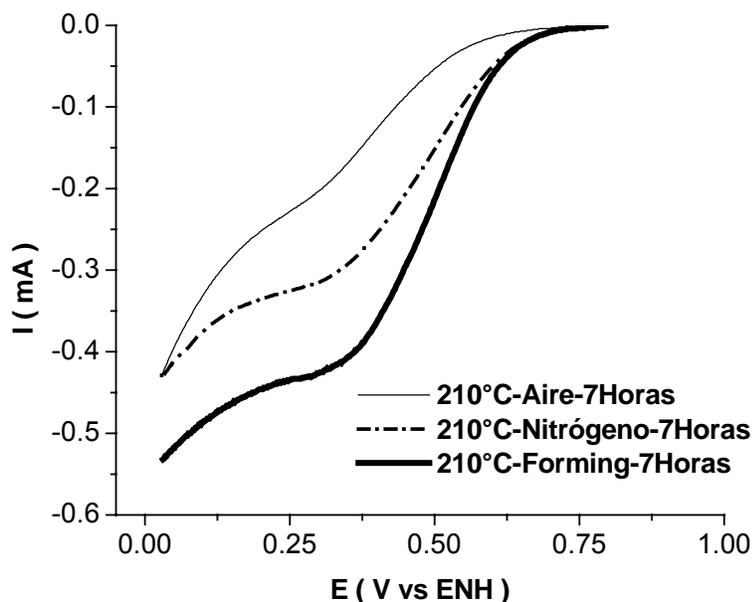


Figura 6.20. Curvas de polarización de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 7 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis. Velocidad de barrido = 5 mV/s.

6.3.2.2 Tafel (corrección debido al transporte de masa)

Como las corrientes catalíticas son producidas por procesos electroquímicos de control mixto debido a las contribuciones de carga y de transporte de masa, es necesario realizar una corrección debido al transporte de masa. Para ello, es necesario obtener cierta información de las curvas de polarización, y la ecuación que rige el comportamiento del electrodo de disco rotatorio es la ecuación de Koutecky-Levich,⁵³ ecuación 1,

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{l,d}} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{m_L} (\omega^{-1/2}) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde i es la corriente experimental observada, i_k la corriente debido al proceso de control cinético, $i_{l,d}$ ⁵⁴ (Ecuación 2):



$$i_{l,d} = 0.620nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^* = m_L\omega^{1/2} \quad \text{Ecuación 2}$$

en donde n es el número de electrones, F la constante de Faraday, ν es la viscosidad cinemática, D el coeficiente de difusión, C la concentración, ω la velocidad de rotación y m_L es conocida como pendiente de Levich. Por lo que un gráfico de $(1/i) = f(\omega^{-1/2})$ debe presentar un comportamiento lineal con una ordenada al origen igual a $(1/i_k)$ y una pendiente (conocida como pendiente de Koutecky-Levich, B) igual al inverso de la pendiente de Levich (m_L). Es posible determinar los valores teóricos de las pendientes de Koutecky-Levich para un proceso vía cuatro o dos electrones, a partir de los valores reportados⁵⁵⁻⁵⁸ de: $D_{O_2} = 1.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$, $C_{O_2} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$.

En las Figuras 6.21-6.23, se muestran los gráficos de Koutecky-Levich para los electrocatalizadores sintetizados a 210°C , a las tres atmósferas y tiempos de reacción indicados, así como el del Pt (10%/Vulcan) utilizado como referencia. Los cuales son comparados con los obtenidos teóricamente para un proceso vía cuatro y dos electrones. En donde podemos observar que para los tres tiempos de reacción y las tres atmósferas de síntesis:

- La RRO se asemeja más a un proceso vía cuatro electrones, es decir, los electrocatalizadores reducen el O_2 directamente a H_2O . Esto es bueno, desde el punto de vista de eficiencia. Ya que un proceso vía dos electrones involucraría pérdidas o caídas de potencial en el desempeño de una celda de combustible.
- Se observa una linealidad, que es indicativo de que se establece un flujo laminar para el transporte de masa y, además, de que la especie electroactiva llega al electrodo por difusión.



- Los materiales sintetizados en atmósfera de aire, presentan una mayor ordenada al origen, cuyo valor es el inverso de la corriente cinética. Por lo tanto, estos compuestos presentan una menor corriente cinética con respecto a los sintetizados en atmósferas de forming y de nitrógeno. Es decir, se necesita una mayor energía (sobrepotencial) para favorecer la RRO.

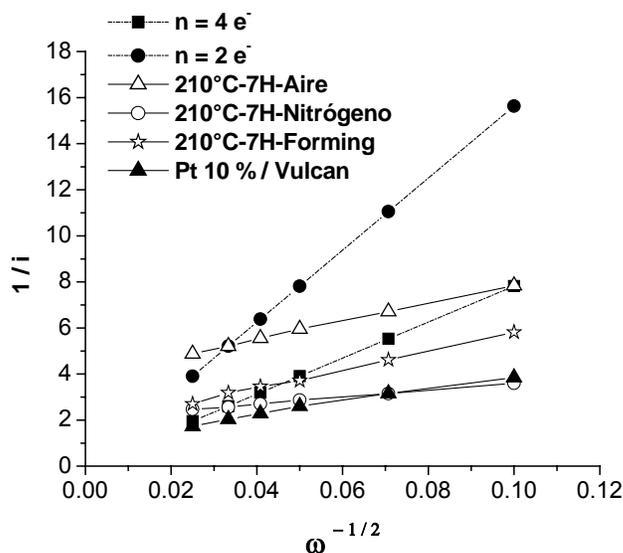


Figura 6.21. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales, de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 3 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis.

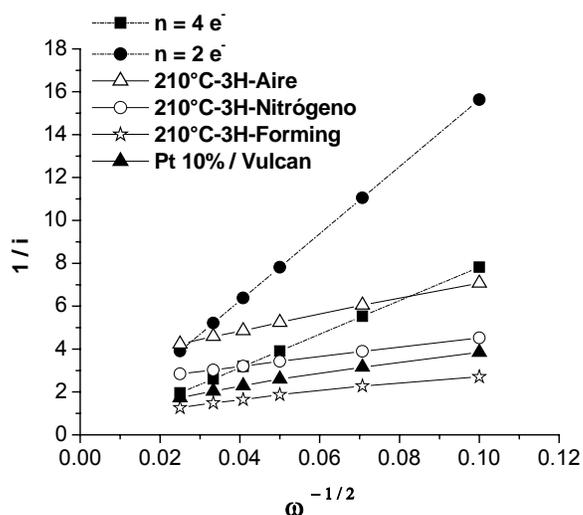


Figura 6.22. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales, de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 5 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis.

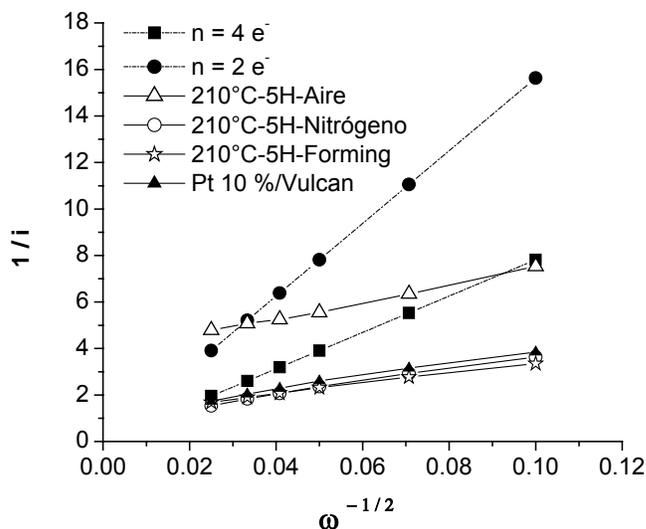


Figura 6.23. Gráficos de Koutecky-Levich teóricos y experimentales, de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 7 horas. Efecto de la atmósfera de síntesis.

A partir de las pendientes de Koutecky-Levich (B), es posible determinar las $i_{l,d}$ (estimadas) a las diferentes velocidades de rotación, mediante la ecuación de Levich, ya que B no es más que el inverso de la pendiente de Levich (m_L) (Ecuación 3):

$$i_{l,d} = m_L \omega^{1/2} = \frac{\omega^{1/2}}{B} \quad \text{Ecuación 3}$$

Con los valores estimados de $i_{l,d}$, es posible determinar los valores corregidos de las corrientes debido a un control cinético (i_k , la cual nos da información acerca del proceso de reducción del O_2) mediante un arreglo de la ecuación de Koutecky-Levich (Ecuación 4):

$$i_k = \frac{i \cdot i_{l,d}}{i_{l,d} - i} \quad \text{Ecuación 4}$$



Conociendo estos valores de corriente es posible evaluar los parámetros electrocinéticos: Pendiente de Tafel (b), coeficiente de transferencia de carga (α) y la corriente de intercambio (i_0), mediante el gráfico de Tafel (o gráfico de transferencia de masa corregida) utilizando la ecuación lineal de Tafel (Ecuación 7). La cual es una simplificación de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 5), en donde el primer término corresponde a la componente catódica y el segundo a la componente anódica,

$$i = i_0 \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right] \quad \text{Ecuación 5}$$

en donde los términos:

i : corriente

i_0 : corriente de intercambio

α : coeficiente de transferencia

n : número de electrones

F : constante de Faraday

η : sobrepotencial

R : constante de los gases

T : temperatura.

A sobrepotenciales altos uno de los términos de la ecuación se vuelve despreciable con respecto al otro. Por ejemplo, a sobrepotenciales muy negativos predomina la componente catódica, es decir, $\exp\left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}}\right] \gg \exp\left[e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}}\right]$, obteniéndose la ecuación 6,

$$i = i_0 \left[e^{\frac{-\alpha n F \eta}{RT}} \right] \quad \text{Ecuación 6}$$



Despejando el sobrepotencial y linealizando en términos logarítmicos base 10 y neperiana se tiene la ecuación de Tafel (Ecuación 7):

$$\eta = \frac{2.303RT}{\alpha F} \log|i_0| - \frac{2.303RT}{\alpha F} \log|i| \quad \text{Ecuación 7}$$

Que también puede ser expresada en función del sobrepotencial (Ecuación 8):

$$\log|i| = \frac{2.303RT}{\alpha F} \log|i_0| - \frac{\alpha F}{2.303RT} \eta \quad \text{Ecuación 8}$$

Las cuales tienen la forma de una ecuación de línea recta, cuya pendiente es conocida como pendiente de Tafel ($b = -2.303RT/\alpha T$), y una ordenada al origen igual a $2.303RT/\alpha F \log|i_0|$ (Ecuación 7). Por lo que es posible determinar los parámetros cinéticos: Coeficiente de transferencia y corriente de intercambio, cuyos valores son un criterio para determinar la actividad electrocatalítica de algún material, como se discutirá a continuación.

La corriente de intercambio (Ecuación 9) está definida al equilibrio y es igual en magnitud a ambos componentes de la corriente, corriente anódica y catódica,

$$i_0 = nFAk^0 C_{ox}^{*(1-\alpha)} C_{red}^{*\alpha} \quad \text{Ecuación 9}$$

Por lo que la corriente de intercambio es proporcional a la constante de velocidad estándar, por lo tanto es una medida de la capacidad que tiene un sistema para llevar a cabo un proceso de transferencia de carga. Entre más grande sea el valor de la corriente de intercambio, la cinética para el proceso de transferencia de carga es mayor y viceversa. Pero la densidad de corriente de intercambio depende de la diferencia de potencial entre el metal y la solución,⁵⁹ que es diferente para cada metal, por lo que una comparación de los valores de las corrientes de intercambio puede ser algo engañoso.



El coeficiente de transferencia es una medida de la simetría de la barrera de energía, por lo tanto me dice la mayor o menor facilidad para pasar de reactivos a productos, por lo que un valor de coeficiente de transferencia alto es indicativo de un proceso al electrodo favorable. Debido a que la pendiente de Tafel involucra al coeficiente de transferencia de manera inversa (Ecuación 10), un valor bajo de pendiente de Tafel implicaría un coeficiente de transferencia alto y viceversa. Entonces la pendiente de Tafel también provee una forma de comparar la actividad electrocatalítica de un material (en este caso para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno), y tomando en cuenta que el Pt es el mejor catalizador conocido hasta la fecha, con una pendiente de 120 mV/Década, nuestros materiales deben presentar pendientes muy cercanas al platino.

$$\alpha = -\frac{2.303RT}{nF} \left(\frac{1}{b} \right) \quad \text{Ecuación 10}$$

En las figuras 6.24-6.26, se muestran los gráficos de Tafel para los electrocatalizadores sintetizados a 210°C, a tres diferentes atmósferas y tiempos de reacción. Así como de manera comparativa el gráfico de Tafel para el Pt (10%/Vulcan), en donde se pueden observar tres zonas bien definidas con diferentes pendientes:

- I. La primera a muy bajos sobrepotenciales (muy cercanos al E_{CA}), la cual se debe principalmente a que el proceso cinético para que pueda ocurrir la reducción del O_2 , es muy baja. Es decir, su cinética es muy lenta.
- II. La segunda a bajos sobrepotenciales, es esta zona la que se utiliza para determinar la pendiente de Tafel, linealizándola matemáticamente mediante una ecuación del tipo $y = Ae^{-mx}$, al dividir el valor de m por 2.303 que es la relación de las bases de logaritmos base 10 y neperiana.
- III. La tercera a altos sobrepotenciales, que involucra reacciones químicas acopladas.



Estos cambios de pendiente son indicativo de cambios en los mecanismos de reacción, que involucran reacciones químicas, como control de la etapa de la transferencia del primer electrón.

En las figuras podemos observar que los materiales que presentan pendientes más parecidas a la de Pt, son aquellos sintetizados en atmósfera de forming y nitrógeno. Esto habla del claro efecto de la atmósfera de síntesis en la capacidad de nuestros materiales para llevar a cabo la RRO en medio ácido.

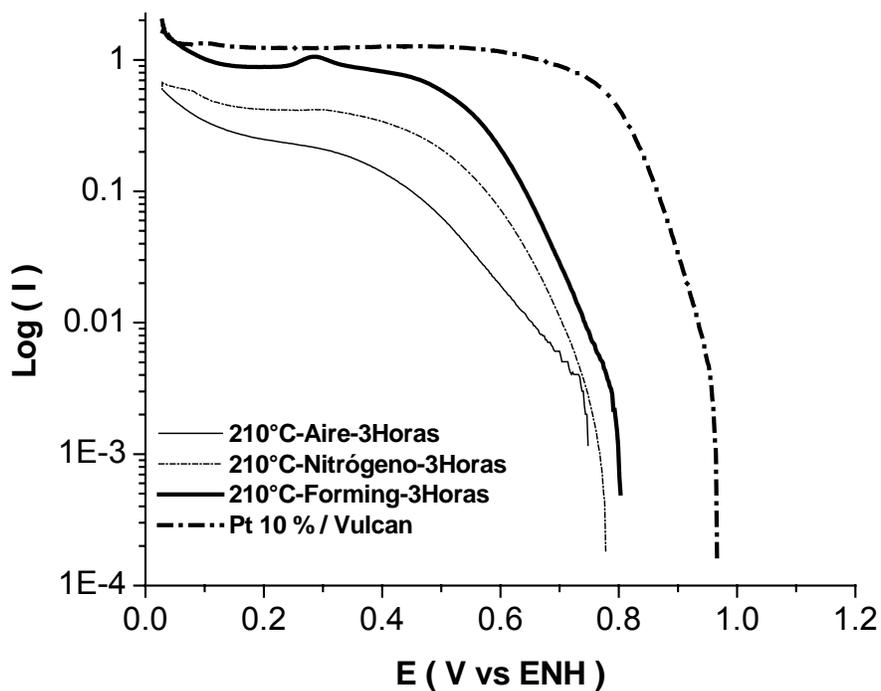


Figura 6.24. Gráficos de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 3 horas, a diferentes atmósferas de síntesis.

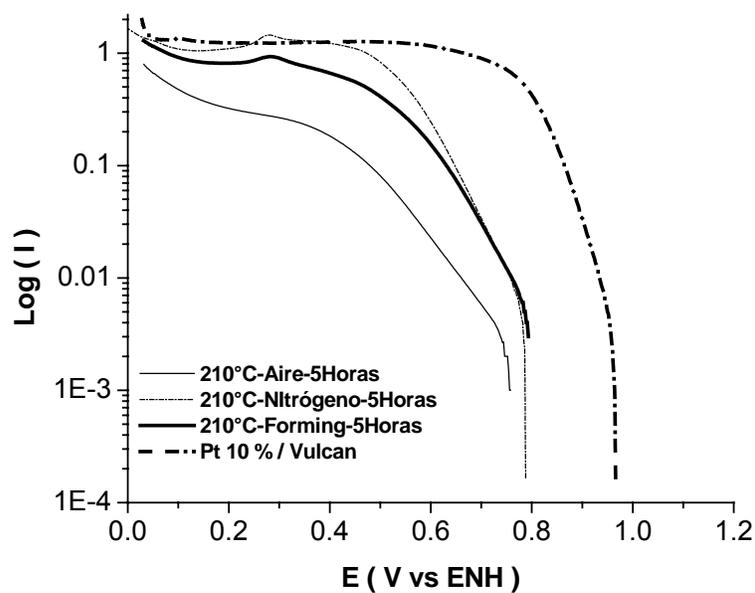


Figura 6.25. Gráficos de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 5 horas, a diferentes atmósferas de síntesis.

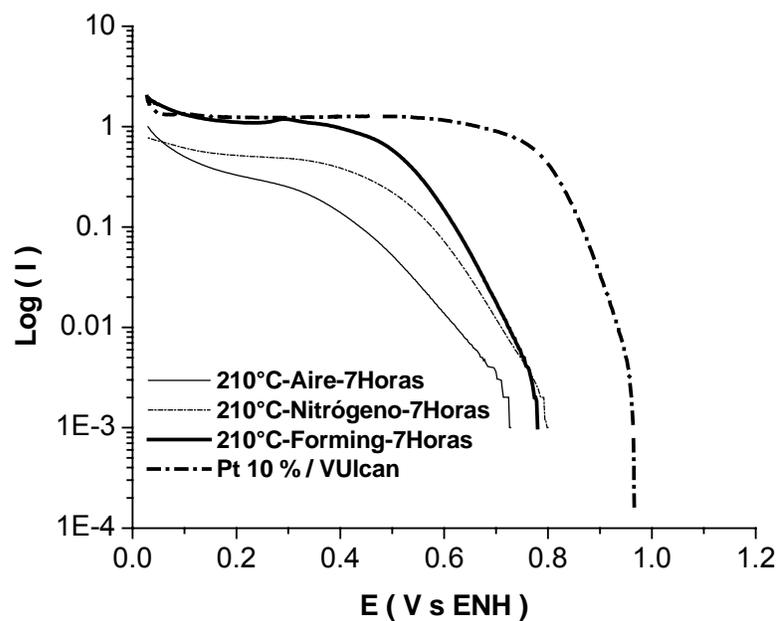


Figura 6.26. Gráficos de Tafel de los electrocatalizadores sintetizados a 210°C y 7 horas, a diferentes atmósferas de síntesis.



En las tablas 6.II-6.IV, se muestran los parámetros cinéticos obtenidos de los gráficos de Tafel como: Pendiente de Tafel (m_T), coeficiente de transferencia (α), densidad de corriente de intercambio aparente (J_0) y área electrocatalítica (A). Toda esta información, son valores promedio de todos los materiales sintetizados. Cuyas pruebas fueron realizadas por triplicado, mostrándose a la derecha de cada promedio la dispersión de datos calculados para un intervalo de confianza al 95%.^{60, 61}

Como se puede apreciar, los materiales sintetizados en atmósfera de aire presentan valores de pendiente de Tafel mayores que aquellos sintetizados en atmósferas de forming y nitrógeno, corroborándose que estos materiales presentan una menor actividad hacia la RRO. Por el contrario, aquellos materiales sintetizados en atmósfera de forming y nitrógeno presentan una mejor actividad hacia a la RRO (bajos valores de pendiente de Tafel o altos valores de coeficiente de transferencia), aunque los sintetizados en atmósfera de forming presentan una mejor actividad hacia la RRO.

También se puede apreciar que la dispersión de datos es muy alta para las áreas determinadas y, por consiguiente, también los valores de las densidades de corriente de intercambio, lo cual puede ser atribuido a la forma en que fue depositado el material sobre electrodo. Es esta la razón por la que no se utilizan los valores de las densidades de corriente de intercambio como un criterio para evaluar la actividad de los materiales.



3H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_0 (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	185 ± 16	0.32 ± 0.03	222 ± 128	0.80 ± 1.01
210	164 ± 17	0.36 ± 0.04	70 ± 85	0.32 ± 0.24
240	153 ± 19	0.39 ± 0.05	49 ± 63	0.44 ± 0.51
260	158 ± 05	0.40 ± 0.11	95 ± 109	0.34 ± 0.18
280	166 ± 17	0.36 ± 0.04	130 ± 160	0.31 ± 0.18

5H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_0 (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	153 ± 13	0.40 ± 0.07		
210	178 ± 42	0.33 ± 0.08	329 ± 851	0.24 ± 0.09
240	204 ± 47	0.29 ± 0.07		
260	166 ± 19	0.36 ± 0.04		
280	233 ± 47	0.25 ± 0.5		

7H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_0 (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	198 ± 18	0.30 ± 0.03	495 ± 750	0.97 ± 3.13
210	172 ± 04	0.35 ± 0.007	100 ± 52	0.37 ± 0.53
240	190 ± 31	0.31 ± 0.05	421 ± 995	0.23 ± 0.05
260	187 ± 27	0.32 ± 0.04	250 ± 689	0.42 ± 0.62
280	173 ± 32	0.34 ± 0.06	136 ± 116	0.67 ± 1.59

Tabla 6.II. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los gráficos de Tafel, en una atmósfera de síntesis de *aire*, a diferentes tiempos de reacción: 3, 5 y 7 horas, respectivamente.



3H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	142 ± 55	0.42 ± 0.17	65 ± 140	0.25 ± 0.11
210	108 ± 08	0.55 ± 0.04	5 ± 4	0.30 ± 0.18
240	126 ± 19	0.47 ± 0.07	52 ± 50	0.31 ± 0.05
260	118 ± 17	0.50 ± 0.08		
280	130 ± 24	0.49 ± 0.14	51 ± 98	0.58 ± 0.75

5H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	119 ± 22	0.48 ± 0.16		
210	111 ± 15	0.53 ± 0.07	13 ± 12	0.66 ± 0.69
240	121 ± 27	0.49 ± 0.11		
260	120 ± 04	0.49 ± 0.017	22 ± 04	0.22 ± 0.05
280	115 ± 15	0.52 ± 0.07		

7H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	127 ± 04	0.47 ± 0.02	15 ± 18	0.44 ± 0.76
210	125 ± 00	0.47 ± 0.004	13 ± 7	0.41 ± 0.49
240	115 ± 05	0.51 ± 0.02		
260	114 ± 08	0.52 ± 0.03		
280	120 ± 20	0.49 ± 0.08	8 ± 12	0.50 ± 0.17

Tabla 6.III. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los gráficos de Tafel, en una atmósfera de síntesis de *nitrógeno*, a diferentes tiempos de reacción: 3, 5 y 7 horas, respectivamente



3H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	122 ± 16	0.49 ± 0.06	7 ± 0.8	0.25 ± 0.126
210	106 ± 13	0.56 ± 0.07	7 ± 08	0.45 ± 0.33
240	104 ± 09	0.57 ± 0.05	4 ± 04	0.47 ± 0.14
260	109 ± 20	0.55 ± 0.10	11 ± 17	0.44 ± 0.52
280	103 ± 06	0.58 ± 0.04	5 ± 03	0.37 ± 0.14

5H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	106 ± 11	0.56 ± 0.06	5 ± 17	0.30 ± 0.24
210	115 ± 05	0.52 ± 0.02	10 ± 15	0.24 ± 0.05
240	137 ± 05	0.43 ± 0.01	50 ± 35	0.66 ± 1.12
260	105 ± 05	0.56 ± 0.03	2 ± 05	0.34 ± 0.32
280	105 ± 11	0.56 ± 0.06	1 ± 02	0.32 ± 0.29

7H

Temperatura °C	m_{TAFEL} mV/Década	α	J_o (mA / cm ²) x10 ⁻⁷	Área cm ²
180	112 ± 09	0.53 ± 0.04	8 ± 23	0.59 ± 0.43
210	113 ± 16	0.53 ± 0.07	8 ± 09	0.26 ± 0.09
240	103 ± 07	0.57 ± 0.04	6 ± 07	0.33 ± 0.07
260	113 ± 15	0.52 ± 0.06	9 ± 08	0.34 ± 0.14
280	110 ± 05	0.54 ± 0.03	5 ± 2	0.30 ± 0.08

Tabla 6.IV. Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los gráficos de Tafel, en una atmósfera de *forming*, a diferentes tiempos de reacción: 3, 5 y 7 horas respectivamente



En las figuras 6.27-6.29, se muestran de manera gráfica el efecto de la atmósfera de síntesis a los tres diferentes tiempos de reacción, en donde se puede apreciar las siguientes características:

- I. A una síntesis de 3 horas (Figura 6.27), se observa que al ir aumentando la temperatura de síntesis, la pendiente de Tafel disminuye y en consecuencia la actividad electroreductora de los materiales aumenta hasta una temperatura óptima de síntesis, 240 °C para una atmósfera de aire, de 210 °C para una atmósfera de nitrógeno y de 280 °C para una atmósfera de forming.
- II. Para una síntesis de 5 horas (Figura 6.28), en atmósferas de aire y forming, al ir aumentando la temperatura de síntesis, la pendiente de Tafel aumenta y como consecuencia la actividad electroreductora de los materiales va disminuyendo gradualmente hasta una temperatura en donde vuelven a recuperar la electroactividad. La temperatura óptima es 180 °C para una atmósfera de aire, y para el caso de la atmósfera de gas forming, el valor de la pendiente de Tafel no varía mucho en las temperaturas de 180, 260 y 280 °C. Para el caso de una atmósfera de nitrógeno, este sigue el mismo comportamiento que en una síntesis de 3 horas, con una temperatura óptima de 210 °C.
- III. El comportamiento de la síntesis a 7 horas (Figura 6.29) es el mismo que aquel presentado por una síntesis a 3 horas. La temperatura óptima para una atmósfera de síntesis de aire, es de 210 °C. Para una atmósfera de nitrógeno es de 240 °C, mientras que para una atmósfera de gas forming, no existe mucha diferencia para las temperaturas de 240 y 260 °C.

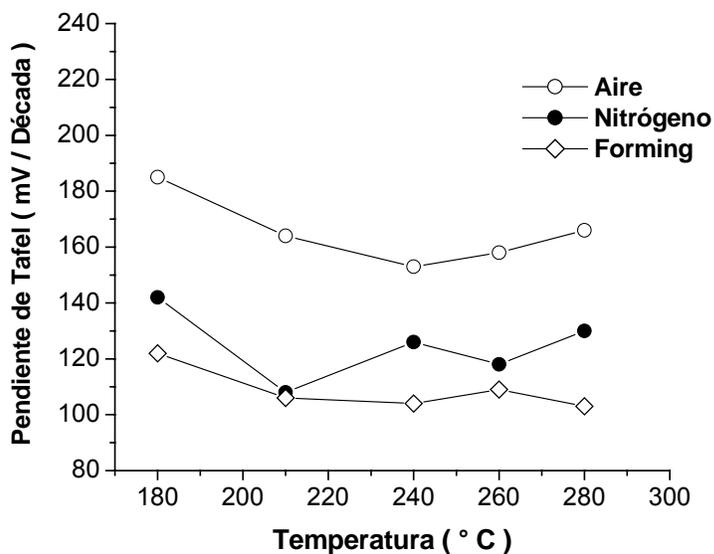


Figura 6.27. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de las atmósferas de síntesis en la actividad electroreductora de los electrocatalizadores. Tiempo de reacción: 3 Horas.

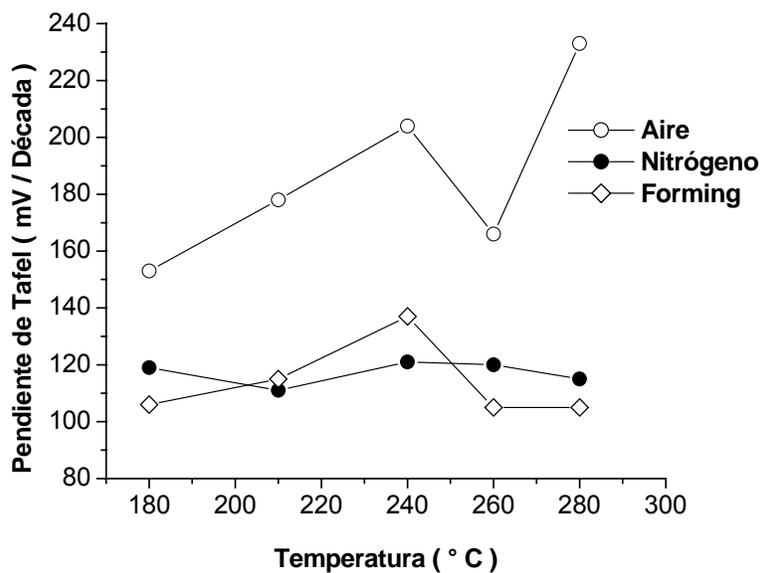


Figura 6.28. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de las atmósferas de síntesis en la actividad electroreductora de los electrocatalizadores. Tiempo de reacción: 5 Horas.

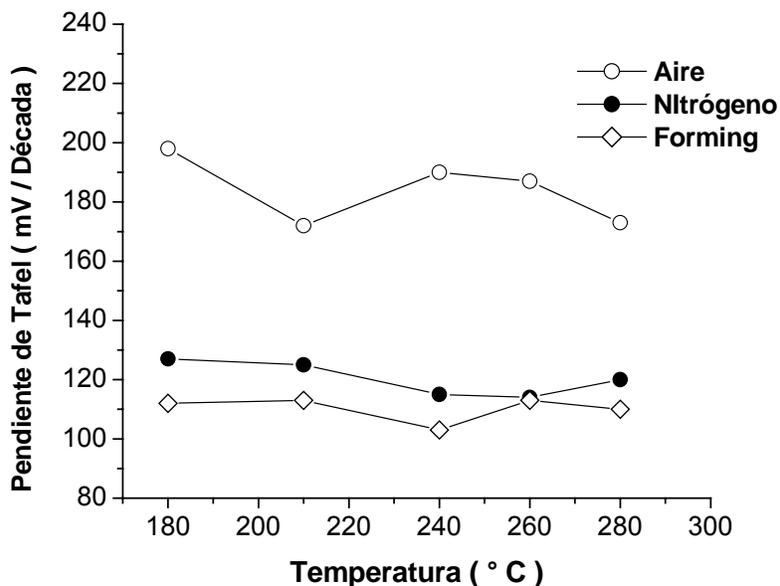


Figura 6.29. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de las atmósferas de síntesis en la actividad electroreductora de los electrocatalizadores. Tiempo de reacción: 7 Horas.

Esto nos conduce a establecer de manera general los mejores materiales electroreductores, en función de las atmósferas y tiempos de síntesis. Estos resultados se muestran en la tabla 6.V, en la cual se pueden apreciar las siguientes características:

- I. En los tres diferentes tiempos de reacción, los mejores electrocatalizadores fueron aquellos preparados en una atmósfera de síntesis de gas forming, seguida por la atmósfera de nitrógeno y por último la atmósfera de aire.
- II. En atmósfera de gas forming, la pendiente de Tafel se mantiene casi constantes en el rango de temperatura óptima, por lo cual se establece que existe un efecto compensatorio entre la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción, es decir, el mejor comportamiento del electrocatalizador se obtiene aumentando la temperatura y disminuyendo el tiempo de síntesis, o viceversa, disminuyendo la temperatura de síntesis y aumentando el tiempo de reacción.



- III. En atmósfera de nitrógeno, el comportamiento de la pendiente de Tafel es que aumenta conforme aumenta el tiempo de reacción, y el papel que desempeña la temperatura no está muy bien definida ya que al parecer las pendientes de Tafel se mantienen semejantes en 210 °C, pero aumenta al aumentar la temperatura a 260°C.
- IV. En atmósfera de aire, no existe alguna correlación entre la pendiente de Tafel, la atmósfera de síntesis y los tiempos de reacción, por lo cual estamos ante un fenómeno estocástico.

3 Horas	Aire	N2	N2 / H2
180			
210		108 ± 08	
240	153 ± 19		
260			
280			103 ± 06

5 Horas	Aire	N2	N2 / H2
180	153 ± 13		
210		111 ± 15	
240			
260			105 ± 05
280			

7 Horas	Aire	N2	N2 / H2
180			
210	172 ± 04		
240			103 ± 07
260		114 ± 08	
280			

Tabla 6.V. Comparación de las atmósferas de síntesis a diferentes tiempos de reacción



Por otra parte, también se puede analizar los comportamientos de los materiales manteniendo la atmósfera de síntesis constante, comparando los tiempos de reacción. En las figuras (6.30-6.32) se muestran de manera gráfica el efecto de los tiempos de reacción.

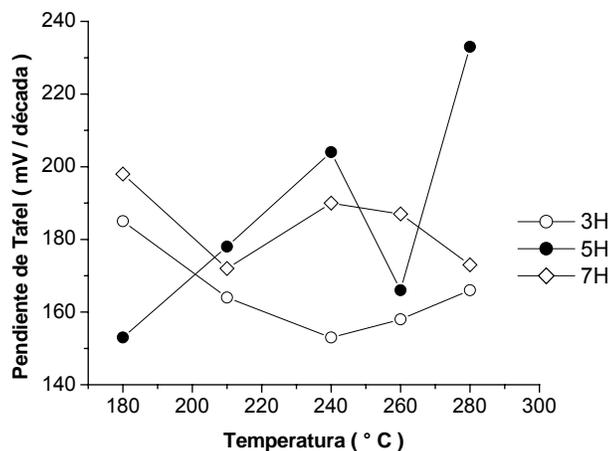


Figura 6.30. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de los tiempos de reacción, en la actividad de los electrocatalizadores. Atmósfera de síntesis: Aire.

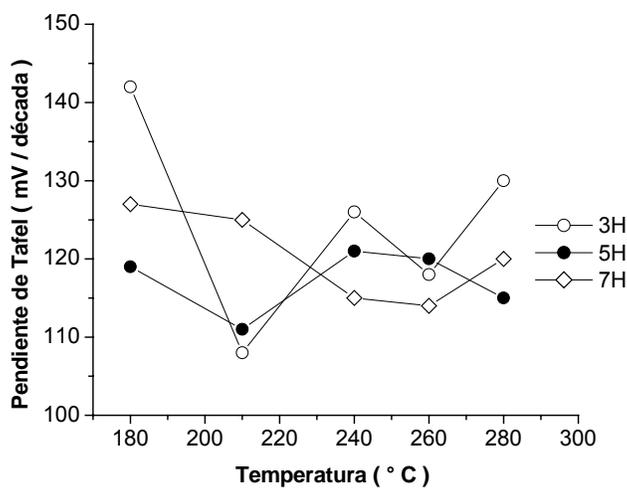


Figura 6.31. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de los tiempos de reacción, en la actividad de los electrocatalizadores. Atmósfera de síntesis: Nitrógeno.

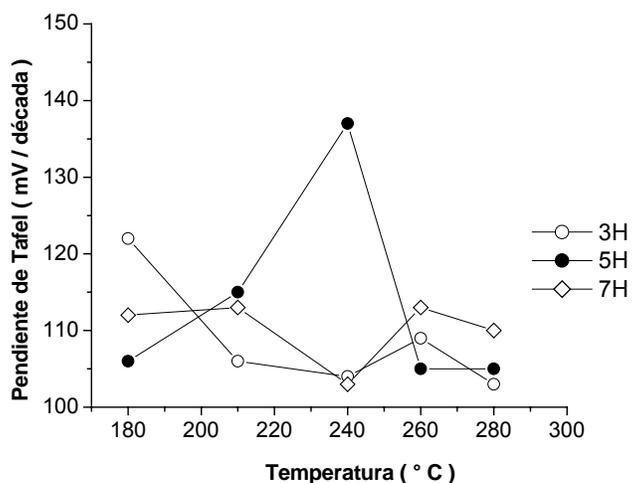


Figura 6.32. Gráfica de la Pendiente de Tafel en función de la Temperatura de Reacción. Efecto de los tiempos de reacción, en la actividad de los electrocatalizadores. Atmósfera de síntesis: Forming.

En la tabla 6.VI se muestran los mejores materiales para la electroreducción de oxígeno, recordando que una baja pendiente de Tafel es indicativa de una buena actividad electrocatalítica.

En esta tabla se observa de mejor manera las características descritas anteriormente, en donde las zonas sombreadas muestran a los mejores electrocatalizadores sintetizados en las tres diferentes atmósferas.



AIRE	3 H	5H	7 H
180		153 ± 13	
210			172 ± 04
240	153 ± 19		
260			
280			

NITRÓGENO	3 H	5 H	7 H
180			
210	108 ± 08	111 ± 15	
240			
260			114 ± 08
280			

FORMING	3 H	5 H	7 H
180			
210			
240			103 ± 07
260		105 ± 05	
280	103 ± 06		

Tabla 6.VI. Comparación de los tiempos de reacción a diferentes atmósferas de síntesis.

En resumen, se tiene que los mejores electrocatalizadores para la RRO en H_2SO_4 son aquellos sintetizados en atmósfera de forming, seguidos por los sintetizados en atmósfera de nitrógeno, descartándose a los sintetizados en atmósfera de aire.

Se observa una mejor correlación entre la temperatura de síntesis y el tiempo de reacción para los materiales sintetizados en atmósfera de gas forming.

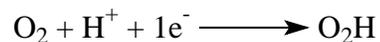
CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

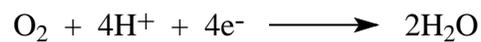
7. Conclusiones

- I. Se realizó la síntesis de nuevos materiales electrocatalíticos basados en rutenio (a diferentes atmósferas de síntesis, temperaturas y tiempos de reacción) con propiedades físicas y químicas aptas para la electrocatálisis.
- II. De acuerdo a los estudios de las técnicas de caracterización utilizadas, se dedujo que los materiales se encuentran constituidos en su mayor parte por rutenio metálico y en menor medida por cantidades pequeñas de carburos de rutenio, los cuales pudiesen darles esa actividad hacia la RRO.
- III. Fue posible correlacionar el efecto de la atmósfera, temperatura y tiempo de reacción de síntesis de estos nuevos materiales con la actividad electrocatalítica en la reacción de reducción de oxígeno en H_2SO_4 0.5M, utilizando al dodecacarbonilo de trirutenio ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) como precursor. Determinándose que los mejores materiales electrocatalíticos para la RRO en medio ácido, fueron aquellos sintetizados en una atmósfera de gas forming, en donde las mejores actividades se obtienen cuando son sintetizados a tiempos cortos (3 h) pero altas temperaturas (280°C) y viceversa, es decir, tiempos largos (7 h) pero temperaturas bajas (240°C); seguidos por aquellos sintetizados en una atmósfera de nitrógeno, en donde sólo se aprecia un efecto importante del tiempo de síntesis (a menor tiempo mayor actividad); y por último aquellos compuestos sintetizados en una atmósfera de aire, el cual presentó la más baja actividad electrocatalítica hacia la RRO, y además de que no presentó relación importante con las condiciones de síntesis.
- IV. Los valores de pendiente de Tafel, para los compuestos sintetizados en aire son muy grandes comparados al valor estándar de la reducción de oxígeno que es de 120 mV/década .⁶² Esto indica que existe un proceso diferente de la primera transferencia de un electrón. Para el caso de los materiales sintetizados en forming y nitrógeno, el valor promedio de pendiente de Tafel es cercano a 120 mV/década , lo cual indica que el paso determinante en la velocidad de

electroreducción de oxígeno corresponde a la transferencia de un primer electrón de acuerdo con el siguiente esquema:



Por otra parte, los estudios electrocinéticos de las pendientes de Koutecky-Levich muestran que la reacción de reducción de oxígeno ocurre vía cuatro electrones hacia la formación de agua, y no vía formación de peróxido de hidrógeno, de acuerdo al siguiente esquema.



CAPÍTULO VIII

PERSPECTIVAS

De acuerdo a las conclusiones planteadas, los materiales sintetizados son potenciales candidatos para ser utilizados en una celda de combustible tipo PEM. Lamentablemente por causas de fuerza mayor, no fue posible probar los electrocatalizadores. Por lo que quedaron varios experimentos y pruebas por realizar, entre ellas destacan:

- I. Caracterizar la composición de los materiales sintetizados y comprobar si efectivamente son carburos metálicos y poder atribuir a ellos la actividad de los materiales sintetizados hacia la RRO.
- II. Realizar estudios de tamaño de partícula de los materiales, para saber si se tratan de sistemas altamente dispersos, lo cual puede ser realizado mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica.
- III. Realizar estudios de disco anillo rotatorio para determinar el porcentaje de peróxido de hidrógeno formado durante la reducción de oxígeno.
- IV. Y lo más importante, evaluar su desempeño como cátodo en una celda de combustible.

CAPÍTULO IX

BIBLIOGRAFÍA

8. Bibliografía

- 1) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz. *Fuel Cells-Green Power*. Los Álamos National Laboratory. p. 30.
- 2) A. John Appleby. *Investigación y Ciencia*. Septiembre, 1999. p. 54.
- 3) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz. *Fuel Cells-Green Power*. Los Álamos National Laboratory. p. 28.
- 4) Fred Guterl. *Newsweek en Español*. 17 de Abril del 2002. pp. 38-41.
- 5) Wiliam Underhill. *Newsweek en Español*. 17 de Abril del 2002. pp. 42-43.
- 6) Erka Check. *Newsweek en Español*. 17 de Abril del 2002. pp. 44-45.
- 7) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz. *Fuel Cells-Green Power*. Los Álamos National Laboratory. pp. 24-25.
- 8) Adaw Piore. *Newsweek en Español*. 17 de Abril del 2002. pp. 46-47.
- 9) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz. *Fuel Cells-Green Power*. Los Álamos National Laboratory. p. 15.
- 10) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz. *Fuel Cells-Green Power*. Los Alamos National Laboratory. pp. 8-9.
- 11) A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O' M. Bockris. *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4057.
- 12) A. J. Appleby, M. Savy. *J. Electroanal. Chem.* **92** (1978) 15.
- 13) R. W. Zurilla, R. K. Sen, E. Yeager. *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1103.
- 14) V. S. Bagotskii, M. R. Tarasevich, S. Srinivasan. *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 691.
- 15) T. R. Ralph, M. P. Hogarth. *Platinum Metal Rev.* **46** (2002) 3-14.
- 16) S. M. Durón-Torres, O. Solorza-Feria, R. Rivera-Noriega. *Memorias del XIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*. Electroreducción de Oxígeno sobre electrodos de productos de la pirolisis del $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.
- 17) T. Romero, O. Solorza, R. Rivera, P. J. Sebastián. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **2** (1999) 111-114.
- 18) S. Durón, R. Rivera-Noriega, G. Poillerat, O. Solorza-Feria. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **4** (2001) 17-23.
- 19) Yara del Carmen Márquez Navarro, Omar Solorza Feria. *Memorias del XVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*. Mayo del 2002.

-
- 20) M. Pattabi, P. J. Sebastián, X. Mathew. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **4** (2001) 7-9.
- 21) U. Morales, A. Campero, O. Solorza-Feria. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **2** (1999) 89-93.
- 22) O. Contamin, C. Debiemme-Chouvy, M. Sabih, G. Scarbeck. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **3** (2000) 67-74.
- 23) G. Wei, J. S. Wainright, R. F. Savinell. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **3** (2000) 121-129.
- 24) P. J. Sebastian, A. L. Ocampo, J. Moreira. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **4** (2001) 3-6.
- 25) H. Nguyen Cong, V. De la Garza Guadarrama, J. L. Gautier, P. Chartier, *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **5** (2002) 35-40.
- 26) P. J. Sebastián, F. J. Rodríguez, O. Solorza, R. Rivera. *J. New. Mat. Electrochem. Systems.* **2** (1999) 115-119.
- 27) González-Cruz Ricardo, Solorza-Feria Omar. *Memorias del XIV de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.*
- 28) R. González-Cruz, A. Muciño-Silva, O. Solorza-Feria y A. B. Soto-Guzmán. *Memorias del XVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Mayo del 2002.*
- 29) R. Rivera-Noriega, S. Citalán-Cigarroa y O. Solorza-Feria. *Memorias del XVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. Mayo del 2002.*
- 30) M. Bron, J. Radnik, M. Fiebre-Erdmann, P. Bogdanoff, S. Fiechter. *J. Electroanal. Chem.* **535** (2002) 113-119.
- 31) A. Altamirano Gutiérrez. *Tesis de Maestría.* Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. Pedro Escobedo, Qro. 2003.
- 32) A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A. J. Appleby and C. R. Martisn. *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 2856.
- 33) Sharon Thomas, Marcia Zalowitz. *Fuel Cells-Green Power.* Los Álamos National Laboratory. pp. 17.
- 34) Alan C. Lloyd. *Investigación y Ciencia.* Septiembre, 1999. pp. 60-64.
- 35) A. John Appleby. *Investigación y Ciencia.* Septiembre, 1999. pp. 55-59.

-
- 36) Christopher K. Dyer. *Investigación y Ciencia*. Septiembre, 1999. pp. 66, 70-71.
- 37) R. H. Castellanos, R. Rivera-Noriega, O. Solorza-Feria. *J. New. Mat. Electrochem. Systems*. **2** (1999) 85-88.
- 38) M. Pattabi, R. H. Castellanos, R. Castillo, A. L. Ocampo, J. Moreira, P. J. Sebastián, J. C. McClure, X. Mathew. *Int. J. Hydrogen Energy*. **26**(2001)171-174
- 39) N. Alonso-Vante, H. Tribuths, O. Solorza-Feria. *Electrochimica Acta*. **40** (1995) 567-576.
- 40) M. Pattabi, R. H. Castellanos, P. J. Sebastian, X. Mathew. *Electrochemical and Solid-State Letters*. **3** (2000) 431-432.
- 41) R. H. Castellanos, A. Campero, O. Solorza-Feria. *Int. J. Hydrogen Energy*. **23** (1998) 1037-1040.
- 42) R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, P. J. Sebastián. *J. New. Mat. Electrochem. Systems*. **5** (2002) 83-90.
- 43) R. H. Castellanos, A. L. Ocampo, J. Moreira-Acosta, P. J. Sebastián. *Int. J. Hydrogen Energy*. **26** (2001)1031-1036.
- 44) Colin R. Eady, Brian F. G. Johnson, Jack Lewis. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1975).
- 45) P. Banditelli, A. Cuccuru, F. Sodi. *Thermochim. Acta*. **44** (1978) 1317-1327.
- 46) R. Psaro, A. Fusi, R. Ugo. *Journal of Molecular Catalysis*. **7** (1980) 511-522.
- 47) *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **4** (2001) 17-23
- 48) Masahiro Watanabe, Hiroshi Igarashi, Koji Yosioka. *Electrochim. Acta*. **40** (1995) 329-334.
- 49) *Química Organometálica*. J. A. Chamizo, Jorge Morgado.. Facultad de Química, UNAM.
- 50) F. A. Cotton, G. Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. 4^a Ed., Edit. Limusa. México 1996. pp. 1287-1289.
- 51) Carl O. Quicksall and Thomas G. Spiro. *Inorganic Chemistry*. Raman Frequencies of Metal Clusters Compounds. Vol. 7, Noviembre de 1968.
- 52) Kim Kinoshita. *Electrochemical Oxygen Technology*. A. Wiley-Interscience Publication.
- 53) A. J. Bard, L. R. Faulkner *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980. p. 291.

- 54) A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. Wiley, New York, 1980. p. 288.
- 55) L. Genies, R. Faure, R. Durand. *Electrochim. Acta.* **44** (1998) 1317-1327.
- 56) U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm. *J. Electroanal. Chem.* **495** (2001) 134-145.
- 57) Renate N. Itoe, G. D. Wesson, Egwu E. Kalu. *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 2445-2450.
- 58) Andrews S. Lin, Jerry C. Huang. *J. Electrochem. Soc.* **541** (2003) 147-151.
- 59) Eliezer Gileadi. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Material Scientists*. VCH Publishers, Inc. pp. 179-182.
- 60) Robert R. Pagano. *Estadística en las ciencias del comportamiento*. Quinta Edición. Internacional Thomson Editores. p 527.
- 61) Daniel C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. Grupo Editorial Iberoamérica, S. A. De C. V. pp. 52-53.
- 64) N. Alonso-Vante, W. Jaegerman, H. Tributsch, W. Honle, K. Yvon, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3251.