



UNIVERSIDAD
NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

03073

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

5
2y.

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**DESARROLLO DE MATERIALES ELECTROCATALÍTICOS
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR
(OPCIÓN FOTOTÉRMICA)

PRESENTA

FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ VARELA

DIRECTOR DE TESIS : DR. SEBASTIAN JOSEPH PATHIAMATTOM

JUNIO DE 1998

262877

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
Aspectos generales	1
Antecedentes	4
Objetivo	6
CAPÍTULO 1 ASPECTOS TEÓRICOS	8
1.1 Celdas de combustible	8
1.2 Reacciones en el electrodo	9
1.2.1 Potencial del electrodo	10
1.2.2 Transferencia de carga	11
1.3 Principios electroquímicos	12
1.4 Principios termodinámicos	14
1.5 Eficiencia de celdas de combustible	16
1.6 Transporte de materia	17
1.6.1 Ecuación general de transporte de masa	18
1.7 Principios cinéticos	20
1.8 Trabajos y áreas de investigación en celdas de combustible	21
CAPÍTULO 2 MÉTODOS DE PREPERACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
2.1 Métodos de preparación de electrodos	23
2.1.1 Síntesis química	23
2.1.1.1 Compuestos ternarios	23
2.1.1.2 Compuestos binarios	25
2.1.1.3 Recuperación de los polvos	25
2.1.2 Serigrafía	26
2.1.2.1 Compuestos ternarios	26
2.1.2.2 Compuestos binarios	27
2.1.2.3 Recuperación de polvos	27
2.2 Sustratos	28
2.3 Técnicas de caracterización de electrodos	28
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	28
2.3.2 Microscopía Electrónica y Análisis de Composición	30
2.3.2.1 El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	30
2.3.2.2 El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	32
2.3.2.3 Espectrómetro Dispensor de Energía (EDS)	32
2.3.3 Voltametría	34

CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE ESTRUCTURA, MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN	37
3.1 Introducción	37
3.2 Análisis de estructura por Difracción de rayos X (XRD)	37
3.3 Estudios de morfología por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	41
3.4 Estudios de morfología por Microscopía Electrónica de Barrido (sEM)	46
3.5 Análisis de Composición (EDS)	50
CAPÍTULO 4 PROPIEDADES ELECTROCATALÍTICAS	54
4.1 Estudios de Voltametría	54
4.1.1 Voltametría Cíclica	54
4.1.2 Actividad Electrocatalítica	59
4.2 Análisis de resultados de Actividad Electrocatalítica	63
4.3 Prueba de Actividad Electrocatalítica a diferentes presiones	63
4.3.1 Determinación de parámetros cinéticos de los electrodos $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química y $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía	66
4.4 Celda de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	69
4.4.1 Eficiencia de la celda PEMFC	73
CONCLUSIONES	75
REFERENCIAS	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema de una celda de combustible	9
Figura 1.2 Modelo de la zona de tres-fases	10
Figura 1.3 Mecanismo para la reducción de oxígeno en el cátodo	19
Figura 2.1 Montaje para la preparación síntesis química	23
Figura 2.2 Diagrama de la preparación por síntesis química	24
Figura 2.3 Diagrama de la preparación por serigrafía	26
Figura 2.4 Arreglo para demostrar la Ley de Bragg	28
Figura 2.5 Arreglo del método de cristal rotante	29
Figura 2.6 Esquema de un TEM	30
Figura 2.7 Esquema de un SEM	31
Figura 2.8 Montaje para la activación de la superficie del electrodo	34
Figura 2.9 Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos	35
Figura 3.1 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	37
Figura 3.2 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	37
Figura 3.3 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	38
Figura 3.4 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	38
Figura 3.5 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	39
Figura 3.6 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	39
Figura 3.7 Fotografías de los polvos $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	41

Figura 3.8 Fotografías de los polvos $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía	42
Figura 3.9 Fotografías de los polvos $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía	43
Figura 3.10 Fotografías de los polvos $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía	44
Figura 3.11 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	45
Figura 3.12 Fotografía de SEM del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	46
Figura 3.13 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	47
Figura 3.14 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	47
Figura 3.15 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	48
Figura 3.16 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	48
Figura 3.17 EDS del compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química	49
Figura 3.18 EDS del compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía	50
Figura 3.19 EDS del compuesto $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía	51
Figura 3.20 EDS del compuesto $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía	52
Figura 4.1 Activación del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	54
Figura 4.2 Activación del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	55
Figura 4.3 Activación del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	55
Figura 4.4 Activación del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	56
Figura 4.5 Activación del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	57
Figura 4.6 Activación del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -C/serigrafía	57
Figura 4.7 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ -C/síntesis química	58

Figura 4.8 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía	59
Figura 4.9 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química	60
Figura 4.10 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía	60
Figura 4.11 Voltamograma del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química	61
Figura 4.12 Voltamograma del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía	61
Figura 4.13 Esquema de la media celda tipo PEMFC	63
Figura 4.14 Variación en la corriente catódica a diferentes presiones con $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis como electrodo de trabajo	64
Figura 4.15 Variación en la corriente catódica a diferentes presiones con $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía como electrodo de trabajo	65
Figura 4.16 Curvas log I vs E para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química	66
Figura 4.17 Curvas log I vs E para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía	67
Figura 4.18 Esquema de la celda de combustible PEM	70
Fig. 4.19 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H_2 de 0.789 atm	71
Fig. 4.20 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H_2 de 0.296 atm	72
Fig. 4.21 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H_2 de 1.382 atm	73

INTRODUCCIÓN

ASPECTOS GENERALES

Debido a los altos niveles de contaminación en las mayores ciudades del mundo, el desarrollo de sistemas de energía con niveles bajos de emisión de contaminantes, o prácticamente nulos, es una necesidad. Principalmente a partir de la crisis del petróleo de 1973 y de la llamada guerra del golfo en enero de 1991, y debido a la dependencia de los países en las fuentes de energía tradicionales como el petróleo, se ha dado un mayor énfasis a la investigación y utilización de fuentes de energía renovables.

En los últimos años, se ha discutido acerca del efecto invernadero y se ha aceptado la teoría de que emisiones de bióxido de carbono (CO_2), entre otros contaminantes, causan el calentamiento atmosférico [Nicoletti 1995]. Además, debido a las limitadas reservas de combustibles fósiles, que según las expectativas prácticamente se agotarán en las próximas décadas [Quakernaat 1995] se hace necesario el uso eficiente de estos recursos no renovables.

En las últimas décadas se han investigado y desarrollado diversas tecnologías basadas en fuentes de energía renovables, tendientes a disminuir el uso de combustibles fósiles y por lo tanto los niveles de contaminación en las grandes ciudades. Entre estas tecnologías se pueden destacar la termosolar, la fotovoltaica, la hidráulica, la eólica y con particular relevancia en los últimos años, las basadas en hidrógeno como combustible.

El hidrógeno (H_2) es ahora conocido como un combustible que no contamina y no contribuye al calentamiento global de la tierra. Algunas de las ventajas del H_2 como combustible se han vuelto bastante apreciadas en los últimos años. Entre ellas se encuentran la ausencia de productos de combustión contaminantes del medio ambiente, la nula emisión de gases que causen un incremento en el efecto invernadero y disponibilidad ilimitada. [Rothstein 1996]

El uso que se le puede dar al H_2 puede agruparse en dos categorías: una de ellas es en aplicaciones móviles, que incluyen transportación terrestre, aeroespacial y en el ramo de la aviación, entre otros sectores.

La otra categoría es en aplicaciones estacionarias del H_2 , que varían de acuerdo a la capacidad y al uso que reciba [Barra]. Por ejemplo, una tecnología para producir electricidad usando hidrógeno como combustible es la basada en **celdas de combustible**.

Una celda de combustible es un dispositivo en el cual la energía química de un combustible (energía libre de Gibbs) es convertida en energía eléctrica, con la ayuda de un oxidante. Para que esto suceda, es necesario que ocurra una serie de reacciones electroquímicas entre las diversas partes que integran la celda. La energía libre no convertida en energía eléctrica será rechazada en forma de calor. [A. J. Appleby]

De acuerdo al electrólito que utilizan, las celdas de combustible se pueden clasificar en cinco categorías: alcalinas (AFC), de electrólito ácido (AEFC), de membrana (PEMFC), de carbonatos fundidos (MCFC) y de óxidos sólidos (SOFC).

El electrólito utilizado determina la temperatura de operación de la celda. De acuerdo a los cinco tipos mencionados, los límites de temperatura de las celdas son: alcalinas 60-90°C, de electrólito ácido 150-205°C, de membrana 80-100°C, carbonatos fundidos 300-800°C y óxidos sólidos 800-1000°C. [Romero 1996]

Las primeras investigaciones en el campo de las celdas de combustible se dieron en el siglo pasado, cuando en 1839 en la Gran Bretaña William R. Grove describió experimentos en los cuales se generaba electricidad al suministrar hidrógeno y oxígeno a dos electrodos inmersos en ácido sulfúrico. La primera celda de combustible hidrógeno-oxígeno fue descrita por Grove en diciembre de 1838 en una carta que escribió a la *Philosophical Magazine*. La celda estaba formada de dos cuerdas de platino encerradas en tubos que contenían hidrógeno y oxígeno, obtenidos de electrólisis preliminares del electrólito. Se puede decir que la primera celda de combustible inventada por Grove precedió la celda de combustible de electrólito ácido de nuestros días.

En 1897, W. Nernst, conocido por sus contribuciones en el campo de la físico-química, inventó la lámpara de Nernst, que consistía de un tubo delgado de óxido de zirconia, que es el prototipo del electrólito en las actuales celdas de óxidos sólidos.

F. T. Bacon, O. K. Davtyan y E. W. Justi hicieron contribuciones en esta área, llevando sus investigaciones a desarrollos tecnológicos en años recientes. En 1961, los logros obtenidos por Bacon lo llevaron a ser contratado como asesor de una firma industrial dedicada al desarrollo comercial de celdas de combustible. Los trabajos realizados por Bacon con celdas de electrólito alcalino culminaron con el uso éstas en las misiones espaciales Apolo. Es en estas misiones donde las celdas de combustible encontraron su primera aplicación real.

En 1946 aparecieron las primeras publicaciones de Davtyan, que inició sus trabajos en el campo de las celdas de combustible investigando la posibilidad de convertir el gas obtenido del carbón subterráneo en energía eléctrica. Él trabajó en una celda de alta temperatura, con un conductor sólido como electrólito.

En 1948, Justi inició sus investigaciones en este campo. Sus trabajos los desarrolló en celdas de baja temperatura H_2-O_2 , de electrólito alcalino.

Hasta nuestros días, diversas compañías y laboratorios han llevado a cabo trabajos en diversos tipos de celdas. Por ejemplo, Westinghouse Electric Corp., Argonne National Laboratory (Estados Unidos) y en Europa Dornier Systems (Alemania) han trabajado en celdas de óxidos sólidos.

La American Gas Association y United Technology Corp. (Estados Unidos), y Toshiba Corp. (Japón) han trabajado en las celdas de electrólito ácido. Empresas como Union Carbide (Estados Unidos) y Elenco (Belga-Alemana) han trabajado en celdas de electrólito alcalino. Para las misiones espaciales Géminis de la NASA, de 1962 a 1966, se emplearon celdas de polímeros sólidos, tecnología desarrollada por la General Electric Company (Estados Unidos). [Ketelaar 1993]

Algunos de los usos que se han dado a las celdas de combustible es en sistemas de potencia. Las celdas alcalinas fueron de las primeras en ser estudiadas y que alcanzaron un grado de desarrollo importante; fueron las primeras en alcanzar una aplicación exitosa, aunque en áreas específicas, como ya ha sido mencionado, en las misiones espaciales de E.U. [Van den Broeck 1993]

Las celdas de combustible de electrólito ácido (AEFC) pueden ser empleadas como una fuente de cogeneración de potencia. Las eficiencias alcanzadas con celdas de este tipo, su tamaño compacto y los bajos niveles de contaminación que produce son características importantes al considerar su uso.

Las AEFC son el tipo más avanzado de celdas de combustible disponibles. Varias plantas de demostración han sido construidas en E.U., Japón y Europa con potencias de hasta varios kilowatts [Anahara 1993]. Este tipo de celdas han sido usadas en sistemas de energía híbridos fotovoltaico-hidrógeno-celdas de combustible. [Vanhanen 1994 y 1997]

Las celdas de combustible de membrana, como su nombre lo indica, usan una membrana de polímero sólido como electrólito. Se conocen con diversos nombres, entre ellos celdas de polímeros sólidos (SPFC), de membrana intercambiadora de iones (IEMFC), de membrana intercambiadora de protones (PEMFC) [Watkins 1992]. Al igual que las de electrólito ácido, estas celdas han sido utilizadas en sistemas de energía fotovoltaico-hidrógeno-celdas de combustible. [Lehman 1992 y 1997; Galli 1997]

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) se consideran como una "segunda generación" de celdas de combustible, cuya entrada en el mercado de generación de potencia siguió la de las celdas de electrólito ácido. Las MCFC

tienen una buena eficiencia eléctrica y es posible usarlas en aplicaciones de cogeneración industrial o comercial. [Selman 1993]

Las celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) son sistemas de potencia que operan a altas temperaturas. El electrólito es un óxido conductor de iones. Es más simple en concepto que las MCFC y las AEFC, porque a diferencia de éstas, que requieren la presencia de tres fases separadas, las SOFC requieren sólo de dos. [Murugesamoorthi 1993]

ANTECEDENTES

La principal razón de que los sistemas con celdas de combustible como fuente de energía se encuentren aún en una etapa de desarrollo es el alto costo que implica la fabricación de electrodos con materiales que tengan buena actividad electrocatalítica. El uso de este tipo de materiales es necesario ya que el desempeño de las celdas de combustible esta limitado por la lenta cinética de la reacción de reducción de oxígeno que tiene lugar en el cátodo.

Los materiales electrocatalíticos más comunes usados en celdas de combustible son el platino (Pt) y el paladio (Pd). Estos son materiales caros que son empleados ampliamente en la fabricación de electrodos, para catalizar las reacciones que ahí tienen lugar.

En los últimos años, diversos trabajos se han desarrollado tratando de disminuir el contenido de estos materiales en la fabricación de electrodos, sin que disminuya la actividad electrocatalítica necesaria para que puedan ser considerados como adecuados para aplicaciones en celdas de combustible. Los trabajos han llevado a progresos importantes en la disminución de la carga de los materiales mencionados, en los electrodos.

También se han reportado trabajos en los que aleaciones de platino con otros metales de transición mejoran la actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en medio ácido (H_3PO_4). [Poirier 1995 y Kim 1995]

Cuando se fabricaron las celdas que fueron empleadas en las misiones espaciales, la carga de platino en los electrodos era entre 4 y 10 mg Pt/cm² [Fournier 1997 (1)]. En trabajos recientes, investigadores han reportado cargas menores:

Kumar *et al.* [1995] investigaron sobre electrodos con una carga de platino reducida para su aplicación en celdas de electrólito de polímero. En su trabajo reporta una carga de 0.1 mg Pt/cm², con una buena actividad electrocatalítica de los electrodos preparados.

Savadogo y Essalik [1996] publicaron la fabricación por métodos químicos de electrocatalizadores con bajo contenido de platino para ser usados como cátodos para la reducción de oxígeno en medio ácido (H_2SO_4), con un buen desempeño de los electrodos.

Fournier *et al.* [1997 (1)] reportaron de la misma forma el desarrollo de catalizadores para la electroreducción de oxígeno en celdas que emplean electrólito de polímero, con diversas cargas de platino (hasta 0.070 mg Pt/cm^2), concluyendo que es posible reducir la cantidad de platino en el electrodo, sin reducir su desempeño como electrocatalizador.

Siyu Ye *et al.* [1996 Y 1997] publicaron un trabajo en el que reportan el desarrollo de electrocatalizadores basados en carbón con una carga de platino bastante baja, del orden de los $13 \mu\text{g Pt/cm}^2$. A pesar de esta carga tan baja, los electrodos preparados mostraron tener una actividad electrocatalítica alta para la reducción de oxígeno en un medio ácido (H_2SO_4).

Yang *et al.* [1995] estudiaron la reducción de oxígeno en medio alcalino empleando paladio soportado en carbón como electrocatalizador, mostrando alta actividad catalítica.

No obstante lo anterior, el análisis electroquímico de nuevos materiales que sean capaces de catalizar la reducción de oxígeno molecular en celdas de combustible es importante para asegurar alternativas en el campo de conversión directa de energía química a energía eléctrica.

En un intento para identificar nuevos materiales electrocatalíticos, se ha incrementado la atención en compuestos de calcogenuros con incrustaciones de metales de transición. Electrodos preparados con compuestos ternarios basados en estos materiales y soportados en carbón han mostrado tener una buena actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno en un medio ácido. [Solorza 1994; Kochubey 1995; Rodríguez 1997]

Estos electrodos han sido preparados por síntesis química, reaccionando los metales de transición desde sus compuestos carbonilos y polvos del calcogenuro a una temperatura de 140 C . La actividad electrocatalítica reportada en electrodos basados en calcogenuros de metales de transición es comparable a la lograda por electrodos basados en platino. [Alonso-Vante 1987, 1991 y 1995; Solorza 1994;]

Una parte importante en el desarrollo de electrodos, tanto cátodo como ánodo, para celdas de combustible, es la relacionada con el sustrato empleado en su fabricación. Entre las características que debe reunir un sustrato para ser utilizado en este tipo de aplicaciones se pueden mencionar:

- a) que sea un buen conductor eléctrico para facilitar el transporte de electrones hacia o desde el circuito externo, de tal manera que se reduzcan las pérdidas óhmicas;
- b) que su estructura sea porosa, de tal forma que el intercambio iónico entre las diversas fases presentes en el electrodo se lleve a cabo sin mayores problemas; así, el gas reaccionante se puede difundir efectivamente;
- c) debe ser fácil de manipular para lograr electrodos de diversos tamaños sin dificultad;
- d) estabilidad química con el electrólito;
- e) estabilidad electroquímica, que involucra a los catalizadores en sí, y la manera en que fueron incorporados en el electrodo.

Electrodos soportados en carbón han tenido buen comportamiento tanto en un medio ácido como en uno alcalino. Essalik [1995] y Kim [1995] reportaron el desempeño de electrodos soportados en carbón, trabajando en electrólito de ácido fosfórico (H_3PO_4), mientras que Poirier [1995] lo hizo con electrodos trabajando en ácido sulfúrico (H_2SO_4). También se han reportado trabajos de electrodos soportados en carbón trabajando en un soluciones alcalinas, mostrando tener buena estabilidad en este medio. [Yang 1995 y Kiros 1996]

Electrocatalizadores soportados en carbón han sido empleados también para la reducción electroquímica de oxígeno en celdas de combustible de polímero sólido. [Fournier 1997 (1) y (2)]

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es desarrollar electrodos basados en calcogenuros de metales de transición, soportados en fibra de carbón, que tengan alta actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno y observar su desempeño en celdas de combustible. De esta forma, se prepararon compuestos electrocatalíticos basados en selenio (Se), molibdeno (Mo) y rutenio (Ru), soportados en fibra de carbón. Fueron elaborados compuestos ternarios (MoRuSe) y binarios (MoSe y RuSe).

De gran importancia es conocer el comportamiento electrocatalítico de estos materiales, más económicos que el platino y el paladio, de tal forma que sea posible reducir los costos involucrados en la fabricación de celdas de combustible. Por ejemplo, el costo del compuesto MoRuSe es alrededor de 4% del costo del platino [Ramírez 1995].

Por otra parte, se buscó que las técnicas empleadas para la elaboración de los electrodos fueran sencillas y económicas; que se pudieran llevar a cabo aun en laboratorios que no cuenten con equipo sofisticado. Se emplearon dos métodos en la preparación de electrodos:

1. El método de síntesis química, ya mencionado, donde polvos del calcogenuro reaccionan con los carbonilos de los metales de transición, en una atmósfera de gas inerte durante 20 horas a 140 C;
2. El método de serigrafía, que consiste en preparar una pasta con los reactivos, usando para ello un aglutinante; la pasta es depositada sobre el sustrato. Posterior a esto, los electrodos preparados son sometidos a un tratamiento térmico (horneado).

El sustrato empleado en la fabricación de electrodos es fibra de carbón, que cuenta con las características mencionadas con anterioridad. Esto la hace atractiva para la fabricación de electrodos. Una característica más de esta fibra es que, debido a su blandura, sin mayores complicaciones es posible obtener electrodos que tengan diversas áreas, de acuerdo a los requerimientos que se tengan.

Es necesario mencionar también que los métodos de fabricación usados no limitan el área sobre la que se puede depositar el material electrocatalítico. Esto es, tanto por síntesis química como por serigrafía es posible obtener electrodos con un área relativamente grande, por lo que el tamaño de las celdas de combustible en las que posiblemente sean utilizados puede a su vez ser importante.

CAPÍTULO 1

ASPECTOS TEÓRICOS

1.1 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una celda de combustible es un dispositivo formado por tres elementos: dos electrodos en los que se alimentan los gases reaccionantes (oxidante y combustible) y a través de los cuales se produce un transporte de carga por un movimiento de electrones; y un electrólito, donde tiene lugar un transporte de carga debido a un movimiento de iones.

En una celda de combustible tienen lugar reacciones de reducción del oxidante (O_2) y oxidación del combustible (H_2). El electrodo donde se suministra el combustible y se lleva a cabo la reacción de oxidación se denomina ánodo. Por otro lado, el electrodo donde se alimenta el oxidante y se produce la reacción de reducción se llama cátodo.

La celda de combustible convierte la energía química, producto de las reacciones que suceden entre las partes que la forman, directamente en energía eléctrica. La conversión tiene lugar por separación de cargas.

En el ánodo, al entrar en contacto el H_2 con la interfaz electrodo-electrólito, este se disocia en iones hidrógeno y electrones. Los electrones son transportados por el ánodo hacia un circuito externo, generando así energía eléctrica.

En el cátodo, el O_2 que es suministrado se combina con los electrones que provienen del circuito externo y con los iones hidrógeno cargados positivamente que fueron transportados a través del electrólito, de tal forma que se tiene agua como resultado de esta reacción. En la figura 1.1 se muestra un esquema de las reacciones en una celda de combustible de electrólito ácido, donde el electrólito puede ser líquido (H_3PO_4 , por ejemplo) o una membrana intercambiadora de protones; en tal caso se habla de una PEMFC.

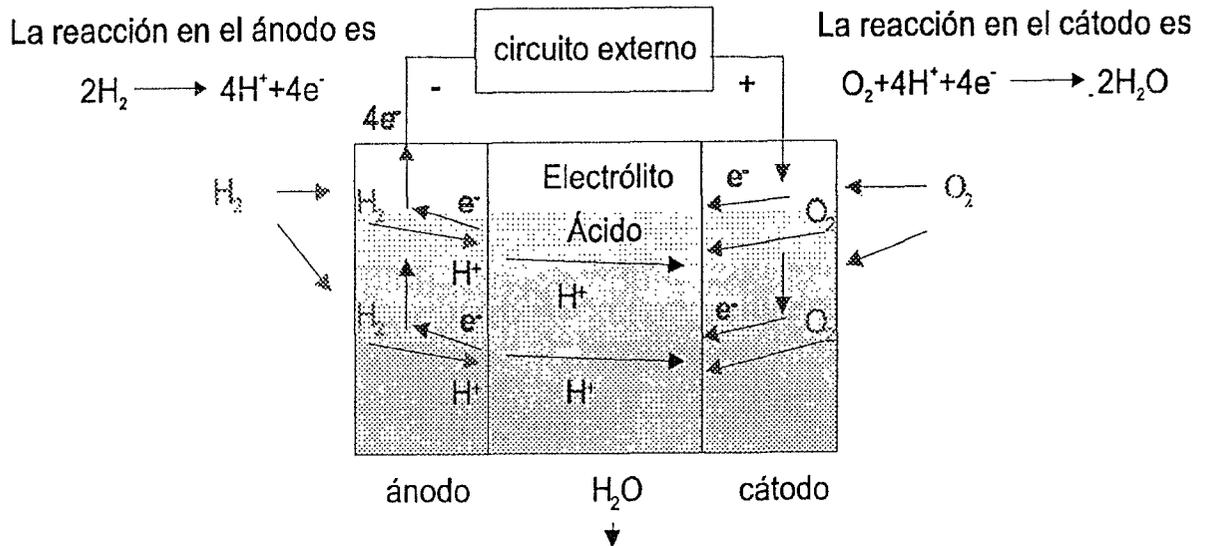


Fig. 1.1 Esquema de las reacciones que tienen lugar en una celda de combustible.

1.2 REACCIONES EN EL ELECTRODO

Un electrodo por lo general consiste de tres capas de estructura porosa: la capa posterior, la capa de difusión y la capa catalizadora [Yang 1995]. Durante la operación de una celda de combustible, tienen lugar en el electrodo los siguientes procesos:

- difusión del gas reaccionante a través de la capa posterior;
- disolución del gas en la interfaz gas-electrolito, seguida de una difusión desde esta interfaz hasta la interfaz electrolito-electrodo;
- absorción de gas en la superficie del electrodo seguida de una reacción electrocatalítica dentro de la capa catalizadora;
- transporte iónico en el electrolito;
- transporte electrónico en el electrodo.

Dentro de la capa catalizadora se encuentra una región llamada zona de tres-fases. El concepto tres-fases involucra la fase del electrolito (que puede ser una fase líquida o sólida, dependiendo del tipo de celda), la fase sólida (catalizador) y la fase gaseosa (H_2 u O_2). En la capa catalizadora existen pequeños poros, y en estos se realizan contactos entre una delgada película de electrolito, el reaccionante gaseoso y el catalizador. El gas se difunde hacia el electrodo poroso y reacciona en la superficie de la zona de tres-fases. Al mismo tiempo, el electrolito penetra desde la matriz hacia la capa catalizadora y zona de contacto (ver figura 1.2). [Anahara 1993]

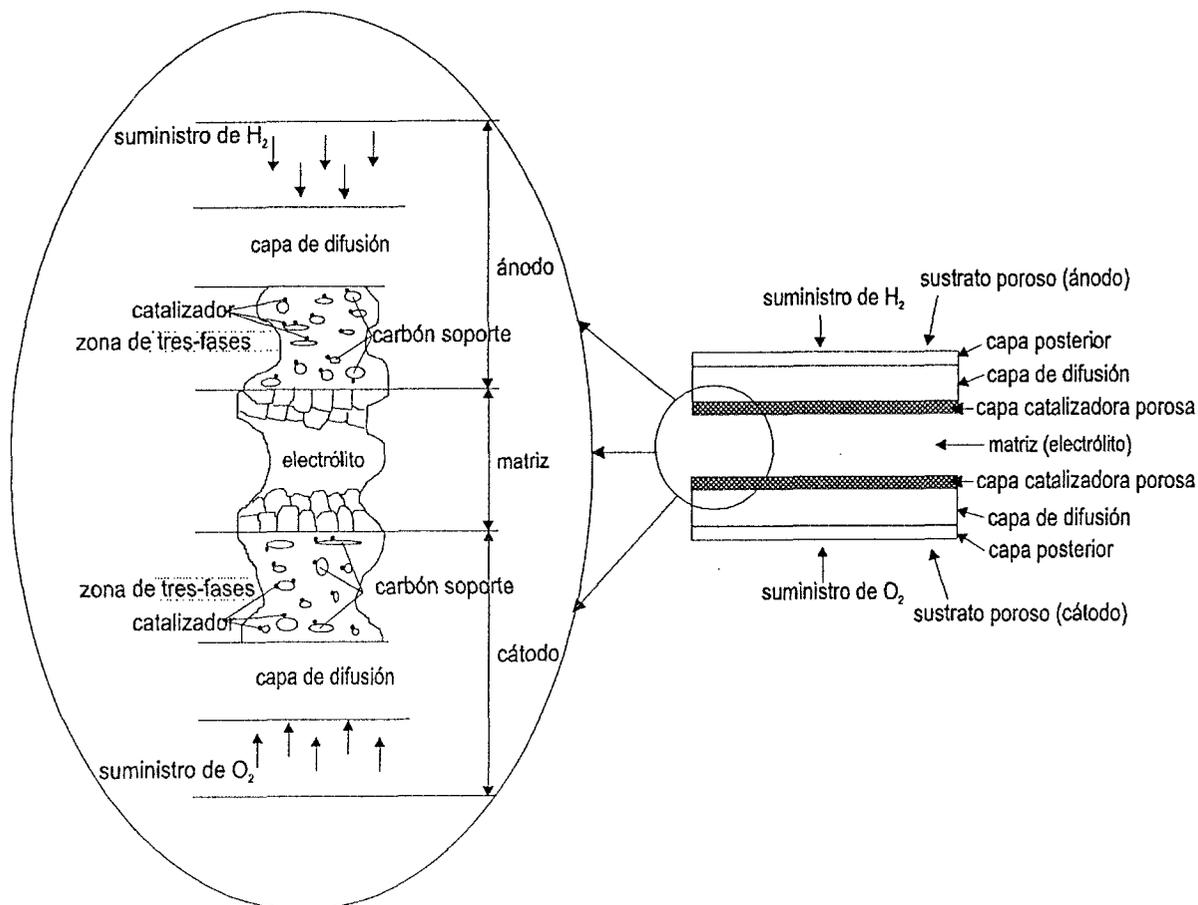


Fig. 1.2 Representación del modelo de la zona de tres-fases en una celda de combustible

Para que esta reacción tenga lugar de una forma eficiente, la capa catalizadora debe ser suficientemente porosa para que el gas se difunda de manera libre y el electrólito penetre de forma adecuada, estableciendo buen un contacto con el catalizador.

1.2.1 POTENCIAL DEL ELECTRODO

Los procesos que ocurren en los electrodos de una celda involucran un intercambio de electrones, por lo tanto son reacciones de oxidación-reducción, como la expresada en la siguiente ecuación [Williams 1966]



donde O es una especie oxidada y R es una especie reducida.

Cuando no hay un flujo de corriente entre los dos electrodos de la celda, el proceso descrito por la ecuación 1.2.1.1 se encuentra en un estado de equilibrio, es decir, un estado en el cual cada etapa en la reacción esta en equilibrio dinámico y no hay reacción neta. Entonces existe una diferencia de potencial entre el electrodo y el electrólito. Este potencial se denomina *potencial del electrodo*.

La ecuación que relaciona el potencial del electrodo con la concentración de las especies involucradas fue derivada por Nernst el siglo pasado; esta ecuación se muestra a continuación

$$E = E^O + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_o^*}{C_R^*}, \quad (1.2.1.2)$$

en la cual E es el potencial del electrodo, C_o^* y C_R^* son concentraciones en el seno de la solución de las especies oxidada y reducida, E^O es el potencial estándar de la reacción, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, n es el número de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday.

A circuito abierto ($i=0$), el potencial del electrodo es igual al potencial de equilibrio (E_{eq}). Cuando una corriente fluye entre los dos electrodos, el equilibrio que existía no se mantiene; el potencial del electrodo cambia entonces hacia un nuevo valor. La diferencia entre el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio debido al paso de una corriente por el electrodo se denomina *polarización*. La polarización es medida por el sobrepotencial, η , que es la variación del potencial del electrodo con respecto al potencial de equilibrio:

$$\eta = E - E_{eq}. \quad (1.2.1.3)$$

Cuando hay un flujo de corriente, una reacción ocurre en cada electrodo. Si los procesos de reacción en los electrodos son rápidos, el alejamiento del valor de equilibrio es pequeño; por lo tanto, la diferencia entre el voltaje teórico de la celda y el voltaje cuando hay un flujo de corriente es también pequeño. [Bard 1980]

1.2.2 TRANSFERENCIA DE CARGA

En una celda de combustible se llevan a cabo reacciones de reducción y oxidación en el cátodo y ánodo, respectivamente. La rapidez con que se realizan estas reacciones es proporcional al flujo de corriente que pasa a través de ellos. La corriente que pasa por el electrodo se puede definir como la cantidad de carga eléctrica transferida en un tiempo

$$i = \frac{dQ}{dt}, \quad (1.2.2.1)$$

donde i es la corriente, Q es la carga eléctrica y t es el tiempo. El número de moles que son electrolizados en la reacción se define como

$$N = \frac{Q}{nF}, \quad (1.2.2.2)$$

en la que n es el número de electrones transferidos y F la constante de Faraday. La rapidez de reacción en el electrodo es entonces

$$v = \frac{i}{nFA} = \frac{I}{nF}, \quad (1.2.2.3)$$

con I representando la densidad de corriente. [Arce 1989]

1.3 PRINCIPIOS ELECTROQUÍMICOS

La electroquímica estudia la transferencia de carga eléctrica relacionada con reacciones químicas. Esta relación muchas veces involucra procesos que ocurren en interfaces entre sólidos y líquidos.

Considerando el proceso mostrado en la ecuación (1.3.1), este tiene reacciones en dos sentidos, *hacia adelante* y *hacia atrás*, cuya rapidez es proporcional a las concentraciones de las especies O y R involucradas



La concentración se expresa en términos de la distancia x hacia el seno de la solución y el tiempo t . Cuando se trata de reacciones en la superficie del electrodo, $x=0$. La rapidez con que se desarrollan dichas reacciones están expresadas por

$$v_f = k_f C_O(0,t) = \frac{i_c}{nFA}, \quad (1.3.2)$$

y

$$v_b = k_b C_R(0,t) = \frac{i_a}{nFA}, \quad (1.3.3)$$

donde v_f es la rapidez de reacción *hacia delante* y v_b es la rapidez de reacción *hacia atrás*; k_f y k_b son constantes de proporcionalidad que relacionan la velocidad de la reacción con las concentraciones y tienen la propiedad particular de mantener una dependencia con el potencial aplicado al sistema. Debido a que la reacción hacia adelante es una reducción, tiene lugar una corriente catódica, i_c ; la reacción hacia atrás es una oxidación y tiene lugar una corriente anódica, i_a . La corriente global de la reacción es

$$i = i_c - i_a = nFA \left[k_f C_o(0,t) - k_b C_R(0,t) \right], \quad (1.3.4)$$

La rapidez total con que se lleva a cabo la reacción es

$$v_{tot} = v_f - v_b = k_b C_R(0,t) - k_f C_o(0,t) = \frac{i}{nFA}, \quad (1.3.5)$$

las constantes de velocidad de reacción k_f y k_b se expresan de la siguiente forma

$$k_f = k^o e^{(-\alpha_c n f E)}, \quad (1.3.6)$$

y

$$k_b = k^o e^{(\alpha_a n f E)}, \quad (1.3.7)$$

donde $f = F/RT$, k^o es la constante de velocidad estándar, y α_c y α_a son coeficientes de transferencia catódica y anódica, respectivamente. Estos coeficientes surgen debido a que sólo una fracción de la energía que se suministra al sistema disminuye la energía de activación. Su valor varía de cero a la unidad y a menudo adquiere un valor de 0.5. La suma de ambos coeficientes es la unidad

$$\alpha_a + \alpha_c = 1. \quad (1.3.8)$$

La corriente i queda expresada como

$$i = nFA k^o \left[C_o(o,t) e^{(-\alpha_c n f E)} - C_R(0,t) e^{(\alpha_a n f E)} \right]. \quad (1.3.9)$$

Estos resultados son conocidos como la formulación de *Butler-Volmer* de cinética de electrodos. [Bard 1980]

En el equilibrio, la corriente neta circulando es cero, por lo tanto no hay cambios químicos en la celda. Aun así, se tiene una cierta actividad en la celda; en los

electrodos se tienen corrientes catódicas y anódicas de igual magnitud y en sentido opuesto. Estas corrientes pueden expresarse mediante el mismo término. A esa magnitud se le denomina corriente de intercambio, i_o , que es igual en magnitud a las corrientes catódica y anódica, i_c e i_a , es decir

$$i_o = -i_c = i_a \quad (1.3.10)$$

o

$$i_o = nFAk_o e^{(-\alpha_c n f E)} C_o(0,t) = nFAk_o e^{(\alpha_a n f E)} C_R(0,t). \quad (1.3.11)$$

La corriente de intercambio es un parámetro característico del proceso de transferencia de electrones. Refleja las propiedades cinéticas de los sistemas de interfases correspondientes y, por lo tanto, varía de una reacción a otra y de un material a otro. En relación a las reacciones que tienen lugar en una celda de combustible, las corrientes de intercambio son hasta 3 órdenes de magnitud menores en la reacción de reducción de oxígeno (más lenta) que en la de oxidación de hidrógeno. [Srinivasan, 1993]

Dividiendo (1.3.9) entre (1.3.11), y cuando las concentraciones en la superficie no difieren de las concentraciones en el seno de la solución tenemos que

$$i = i_o A \left[e^{(-\alpha_c n f \eta)} - e^{(\alpha_a n f \eta)} \right], \quad (1.3.12)$$

o en términos de la densidad de corriente queda [Bard 1980]

$$I = i_o \left[e^{(-\alpha_c n f \eta)} - e^{(\alpha_a n f \eta)} \right]. \quad (1.3.13)$$

1.4 PRINCIPIOS TERMODINÁMICOS

Todos los tipos de celdas de combustible reúnen características comunes; por ejemplo, los principios termodinámicos son los mismos, pero la cinética y catálisis, aunque gobernadas por las mismas leyes, dependen del sistema químico involucrado.

En una celda que trabaja isotérmicamente, mientras se llevan a cabo las reacciones y dependiendo de la magnitud y dirección del cambio en la entropía, ocurre un flujo de calor. Este cambio es negativo si el calor fluye de la celda hacia su contorno.

De acuerdo a la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles

$$\Delta Q_{rev} = T\Delta S = \Delta H - \Delta G, \quad (1.4.1)$$

donde ΔQ_{rev} es el cambio reversible en la energía térmica, T la temperatura absoluta, ΔS el cambio de entropía, ΔH el cambio en la entalpía y ΔG el cambio en la energía libre de Gibbs. El término $T\Delta S$ representa ganancia o pérdida de energía (calor). Sólo una parte del calor de la reacción se recupera en forma de energía eléctrica. En una celda ideal, con electrodos perfectos y un electrólito con resistencia eléctrica despreciable, la totalidad del cambio en la energía libre de Gibbs de las reacciones químicas que ocurren en la celda estaría disponible para hacer trabajo útil. [Barendrecht 1993]

La energía libre de Gibbs esta relacionada directamente con la diferencia de potencial entre los electrodos de la celda por [Rieger 1994]

$$\Delta G = -nFE_{emf}. \quad (1.4.2)$$

La magnitud E_{emf} , o sea, la diferencia de potencial en los extremos del sistema electroquímico en equilibrio, se denomina fuerza electromotriz (emf), que es el potencial de la celda a circuito abierto. La magnitud nFE_{emf} caracteriza el trabajo eléctrico máximo que se puede obtener por el circuito electroquímico. La ecuación (1.4.2) sirve de base para calcular los valores ΔG de diferentes reacciones químicas [Damaskín 1981]. Cuando hay un flujo de corriente, el voltaje de la celda ya no es el mismo y se representa por [Barendrecht 1993]

$$U = E_{emf} - iR_s - \eta. \quad (1.4.3)$$

Al fluir dicha corriente eléctrica, debido a que la conductividad en el electrólito es finita, se tiene una producción de calor. Entonces, las reacciones que tienen lugar en el ánodo y el cátodo se llevan a cabo con sobrepotenciales, en algunos casos demasiado grandes.

El flujo de calor total es

$$\Delta \dot{Q}_{total} = \Delta \dot{Q}_{rev} + \Delta \dot{Q}_{irrev} \quad (1.4.4)$$

o

$$\Delta \dot{Q}_{total} = \left(\Delta Q_{rev} \cdot \frac{i}{nF} \right) + \left(-i^2 R_s - i\eta \right). \quad (1.4.5)$$

Sustituyendo (1.4.1), (1.4.2) y (1.4.3) en (1.4.4), el flujo de calor es

$$\Delta \dot{Q}_{total} = \left(\Delta H \cdot \frac{i}{nF} \right) + iU, \quad (1.4.6)$$

donde i es la corriente producida por la celda, R_s es la resistencia del electrolito, η es el sobrepotencial total y U es el voltaje de la celda para una corriente determinada. [Barendrecht 1993]

Otras propiedades termodinámicas pueden ser obtenidas de estas relaciones. La ecuación de Gibbs-Helmholtz se puede aplicar, según la ecuación (1.4.1)

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d(\Delta G)}{dT}. \quad (1.4.7)$$

Entonces se tiene que el cambio de entropía en la celda esta dado por la dependencia de ΔG con la temperatura

$$\Delta S = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P; \quad (1.4.8)$$

la ecuación que relaciona el voltaje de la celda con la temperatura es

$$\left(\frac{\partial E_{emf}}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta S}{nF}. \quad (1.4.9)$$

De este modo, el coeficiente de temperatura de la f.e.m. caracteriza la variación de entropía ΔS durante el transcurso de la reacción electroquímica. [Bard 1980]

1.5 EFICIENCIA DE CELDAS DE COMBUSTIBLE

La eficiencia teórica de una celda de combustible esta determinada por la relación [Barendrecht 1993]

$$\varepsilon = \frac{(\text{energía eléctrica producida})}{(\text{energía térmica total producida durante una reacción química})}, \quad (1.5.1)$$

o en términos de la energía libre de Gibbs y la entalpía

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (1.5.2)$$

Otra manera de medir la eficiencia es de acuerdo a la relación [Barbir 1996]

$$\varepsilon = \frac{\text{potencia eléctrica obtenida } (P)}{\text{combustible suministrado } (cs)}, \quad (1.5.3)$$

donde la potencia eléctrica es el producto del voltaje por la corriente

$$P = (V \cdot I). \quad (1.5.4)$$

El combustible suministrado (en watts) es el producto de la rapidez (en g/s) de consumo de combustible (hidrógeno) y su contenido de energía o entalpía (ΔH). El valor de entalpía para el hidrógeno es 142000 J/g.

La rapidez de consumo de combustible para la reacción



esta determinada por

$$q_{H_2} = \frac{mI}{nF}, \quad (1.5.6)$$

en la cual m =peso molecular del H_2 , I =corriente, n =número de electrones involucrados y F =constante de Faraday. El combustible suministrado es entonces

$$cs = q_{H_2} \cdot \Delta H = \frac{m\Delta H}{nF} I. \quad (1.5.7)$$

Para la reacción 1.5.5, la expresión $m\Delta H / nF$ tiene un valor de 1.482 V [Barbir 1996] que es el potencial reversible, que corresponde a la máxima energía que puede resultar de dicha reacción electroquímica.

Combinando las ecuaciones (1.5.3), (1.5.4), (1.5.6) y (1.5.7), la eficiencia de la celda es simplemente

$$\varepsilon = \frac{V}{1.482}. \quad (1.5.8)$$

1.6 TRANSPORTE DE MATERIA

En una celda de combustible, al llevarse a cabo las reacciones electroquímicas involucradas, se produce un transporte de masa, que es el movimiento de material

de un lugar a otro en la solución. Este transporte de masa puede ocurrir por tres formas: migración, difusión y convección.

El transporte de masa es provocado ya sea por una diferencia de potencial eléctrico o químico en la solución, o por agitación de la misma. El movimiento de cargas se realiza por uno o varios de los mecanismos mencionados, según la posición que guarden dentro de la solución. Cerca del electrodo, el transporte se lleva a cabo por difusión y migración, aunque en una zona muy cercana al electrodo llamada capa de difusión, el transporte ocurre sólo por difusión. En el seno de la solución, los gradientes son muy pequeños, por lo que el transporte se efectúa por migración.

En una solución no agitada, sólo se considera la difusión como forma de transporte de materia de las especies electroactivas [Arce 1989]. A continuación se hace una breve descripción de los diversos mecanismos que provocan el transporte de masa en una celda.

DIFUSIÓN

El proceso de difusión ocurre debido a la influencia de un gradiente de potencial químico, es decir, un gradiente en la concentración en diversos puntos de la solución. En la cercanía del electrodo la concentración es diferente a la que se tiene en el seno y el transporte se lleva a cabo sólo por difusión.

MIGRACIÓN

La migración de material cargado en una solución es provocada por una influencia externa. En este caso se debe a la presencia de un campo eléctrico, es decir, un gradiente de potencial eléctrico en la solución. Este movimiento de iones es dirigido hacia los electrodos, donde hay un transporte de cationes al cátodo y aniones al ánodo.

CONVECCIÓN

La convección es el transporte hidrodinámico o por agitación de la solución. El flujo de fluido sucede a causa de convección natural, provocada por gradientes de densidad.

1.6.1 ECUACIÓN GENERAL DE TRANSPORTE DE MASA

La ecuación que gobierna el transporte de masa en una solución involucra los tres mecanismos de transporte descritos en secciones previas. La transferencia de masa ocurre debido a un gradiente en el potencial electroquímico $\bar{\mu}$ (ya sea por difusión o migración) y por convección. [Bard 1980]

Considerando una sección de solución donde se tienen dos especies j en diferentes puntos de la solución $\bar{\mu}_j(1) \neq \bar{\mu}_j(2)$. Esta diferencia entre las especies $\bar{\mu}_j$ separadas una cierta distancia puede incrementarse debido a diferencias de concentración (gradiente de concentración) o diferencias de potencial (gradiente de potencial). Estas diferencias provocan un flujo de especies dentro de la solución. El flujo J_j es proporcional al gradiente de $\bar{\mu}_j$:

$$J_j \propto \nabla \bar{\mu}_j. \quad (1.6.1.1)$$

Cuando se añade la constante de proporcionalidad tenemos

$$J_j = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j \quad (1.6.1.2)$$

o para transferencia de masa lineal

$$J_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x}. \quad (1.6.1.3)$$

El signo menos en la ecuación se debe a que el flujo es contrario a la dirección en la cual se incrementa $\bar{\mu}_j$. Si además de la presencia de los gradientes ya mencionados se tiene un movimiento de la solución, de tal forma que un elemento de la solución se mueve a una velocidad v , un nuevo término se añade a la ecuación de flujo

$$J_j(x) = - \left(\frac{C_j D_j}{RT} \right) \frac{\partial \bar{\mu}_j}{\partial x} + C_j v(x), \quad (1.6.1.4)$$

de donde se obtiene la ecuación general de transporte de masa, llamada la ecuación de *Nernst-Planck*:

$$J_j(x) = -D_j \frac{\partial C_j(x)}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_j v(x). \quad (1.6.1.5)$$

En esta ecuación el primer término de la derecha corresponde al transporte por difusión, el segundo al transporte por migración y el tercero al transporte por convección, donde $J_j(x)$ es el flujo de las especies j a una distancia x de la

superficie del electrodo, D_j es el coeficiente de difusión, $\partial C_j(x)/\partial x$ es el gradiente de la concentración a una distancia x , $\partial\phi(x)/\partial x$ es el gradiente de potencial, z_j y C_j son la carga y la concentración de las especies j , respectivamente, y $v(x)$ es la velocidad a la que se mueve un elemento de un punto a otro en la solución. [Bard 1980]

1.7 PRINCIPIOS CINÉTICOS

Para que una celda de combustible funcione correctamente es necesario catalizar la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Damjanovic, Genshaw y Bockris [1967] propusieron un modelo para celdas de electrólito ácido en el que la reacción se lleva a cabo como se puede ver en la figura 1.3, donde se muestran diversos mecanismos por los que se puede lograr la reducción de oxígeno a agua.

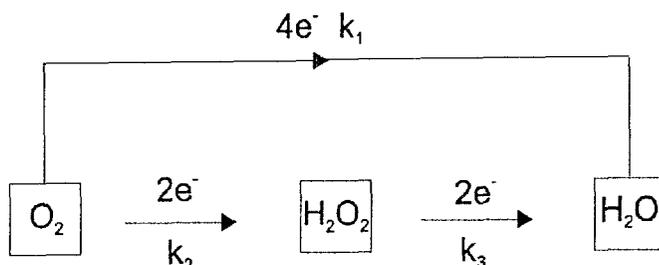
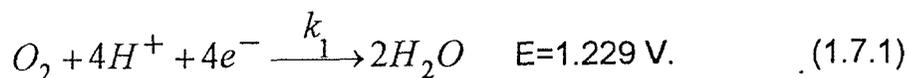
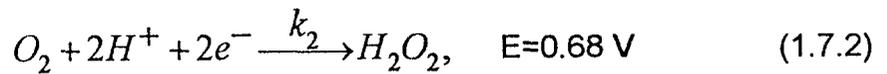


Fig. 1.3 Mecanismos propuestos para la reducción de oxígeno en el cátodo.

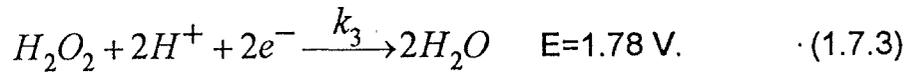
El primer mecanismo es el camino directo de reducción de oxígeno a agua, por medio de la transferencia de 4 electrones, determinado por la constante de velocidad k_1 , donde ocurre el siguiente proceso



El segundo mecanismo consta de dos pasos: el primero es la formación de peróxido de hidrógeno vía la transferencia de 2 electrones, determinado por la constante de velocidad k_2 ; el segundo su posterior reducción a agua, debido igual a la transferencia de 2 electrones en un proceso fijado por la constante de velocidad k_3 . En este caso se tienen las siguientes reacciones



y



Si no se cataliza la reducción de oxígeno, la reacción mostrada en la ecuación (1.7.1) no se llevará a cabo. Por el contrario, se tendrá la formación de peróxido de hidrógeno. Es esta una de las causas por las que se hace necesario encontrar materiales que logren acelerar la reacción hasta un punto tal, que se tenga como resultado la formación de H_2O , debido a que se logró la transferencia de $4 e^-$.

1.8 TRABAJOS Y ÁREAS DE INVESTIGACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE

Es el aspecto relacionado con la reducción de oxígeno uno de los más importantes y por el cual, en parte, el desempeño de las celdas de combustible se limitado, sin importar la categoría a la que pertenezca. Sin embargo, existen otras causas de esto. Barendrecht [1993], enlista los trabajos que son necesarios realizar a futuro para mejorar el desempeño de las celdas de combustible.

CELDAS DE ELECTRÓLITO ALCALINO

- 1) Las celdas funcionan con un electrólito no sólido. Sin embargo, solidificar el electrólito de KOH ofrece la posibilidad de reducir la caída óhmica de potencial;
- 2) Mejorar los electrocatalizadores, especialmente para la reducción de oxígeno, es todavía una necesidad.

CELDAS DE ELECTRÓLITO ÁCIDO

- 1) Optimización de la estructura porosa del electrodo y su resistencia a la corrosión;
- 2) Optimización de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo.

CELDAS DE CARBONATOS FUNDIDOS

- 1) Electrodo
 - a) Anodo: mejorar la electrocatálisis;
 - b) Cátodo: mejorar la electrocatálisis; la disolución como función de la composición del fundido; el material del cátodo y composición del gas.
- 2) Electrólito
 - a) Matriz: eliminación de cuarteaduras para evitar mezclas de los gases; reducir espesor y aumentar dureza; mejorar estructura porosa (conductividad);

- b) **Electrólito:** optimizar la química del fundido en relación al humedecimiento y electrocatálisis en el cátodo y ánodo: composiciones alternativas del electrólito; corrosión y disolución de las placas separadoras y cátodo, respectivamente.

CELIDAS DE ÓXIDOS SÓLIDOS

- 1) Son necesarios estudios sobre la transferencia de electrón y transporte de masa en las reacciones en el electrodo;
- 2) Respecto a los electrocatalizadores, los efectos de la conductividad iónica-electrónica deben ser estudiados.

CELIDAS DE MEMBRANA

- 1) Los electrólitos de este tipo de celdas, que trabajan a bajas temperaturas tienen algunas ventajas, por ejemplo, en la disminución de corrosión y problemas con los materiales. Sin embargo, se requiere realizar investigación para el desarrollo de sistemas de bajo costo;
- 2) Si es posible desarrollar un polímero intercambiador de aniones efectivo, entonces se tendrá una celda de combustible de mejor desempeño;
- 3) Para el electrodo de oxígeno, tal vez sea posible utilizar complejos de metales de transición.

CAPÍTULO 2

MÉTODOS DE PREPARACIÓN Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE ELECTRODOS

Dos métodos fueron empleados para la preparación de los electrodos: síntesis química y serigrafía. Los métodos usados son relativamente sencillos de llevar a cabo y económicos; además, no necesitan de equipo sofisticado y de un alto costo para su implementación.

El objetivo primordial era el preparar electrodos con alta actividad electrocatalítica que pudieran ser usados como cátodos en celdas de combustible, es decir, que tuvieran la capacidad de acelerar la lenta cinética con que se desarrolla la reacción de reducción de oxígeno.

2.1.1 SÍNTESIS QUÍMICA

Un método empleado con anterioridad en la preparación de electrodos [Solorza 1994 y N. Alonso-Vante 1995], se basa en la reacción química de compuestos carbonilos de metales de transición (Mo y Ru) con polvos de calcogenuros (Se). La síntesis de los materiales se lleva a cabo al reaccionar estos por 20 hrs en un solvente, a 140 C, con agitación constante y condiciones de reflujo. Para llevar a cabo el experimento se utiliza un matraz, que es donde se produce la síntesis de los reactivos. En el matraz se vierte el solvente y se colocan los sustratos. El experimento se realiza bajo una atmósfera de gas inerte. Con este método se llevó a cabo la síntesis de compuestos ternarios (MoRuSe) y binarios (MoSe y RuSe).

2.1.1.1 COMPUESTOS TERNARIOS

La síntesis de los materiales se llevó a cabo de la siguiente forma:
A temperatura ambiente fueron desoxigenados 100 ml de xileno con gas (Argón) durante una hora. Un matraz de 3 bocas se empleó como recipiente del xileno. Una vez hecho esto, se agregan 18 mg del calcogenuro (selenio, polvo) y se eleva la temperatura de la solución hasta 140 C, manteniéndola así durante 60 minutos. En seguida se permite el enfriamiento de la solución hasta 40 C. Es a esta temperatura que se agregan los carbonilos de los metales de transición: 60 mg de molibdeno (hexacarbonil de molibdeno) y 72 mg de rutenio (dodecarbonil de rutenio). Posterior a esto, de nueva cuenta se calienta la solución hasta alcanzar

una temperatura de 140 C. Esta temperatura se mantiene durante 20 horas, tiempo durante el cual se lleva a cabo la síntesis química de los materiales.

Mientras se lleva a cabo el experimento, se mantiene una atmósfera de argón, bajo agitación constante (stirring). Durante el desarrollo del experimento, se pueden presentar pérdidas de solvente por evaporación; para evitar esto, se mantiene un flujo constante de agua a través de un refrigerante colocado en la parte superior del matraz. En la figura 2.1 se muestra un esquema del montaje experimental para la síntesis de los materiales catalíticos.

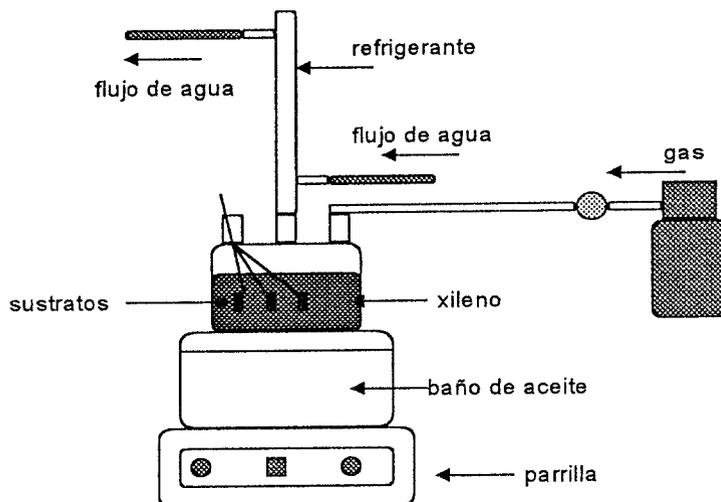


Fig. 2.1 Representación esquemática del montaje experimental para la preparación de electrodos por síntesis química.

Para que el calentamiento de la solución sea uniforme durante el experimento, ésta se sumerge en un recipiente que contiene aceite comercial para automóviles. El aceite es calentado con una parrilla de agitación magnética, que aparte de calentar la solución, sirve como medio agitador de la solución. En la figura 2.2 se muestra un diagrama temperatura-tiempo del experimento de síntesis química.

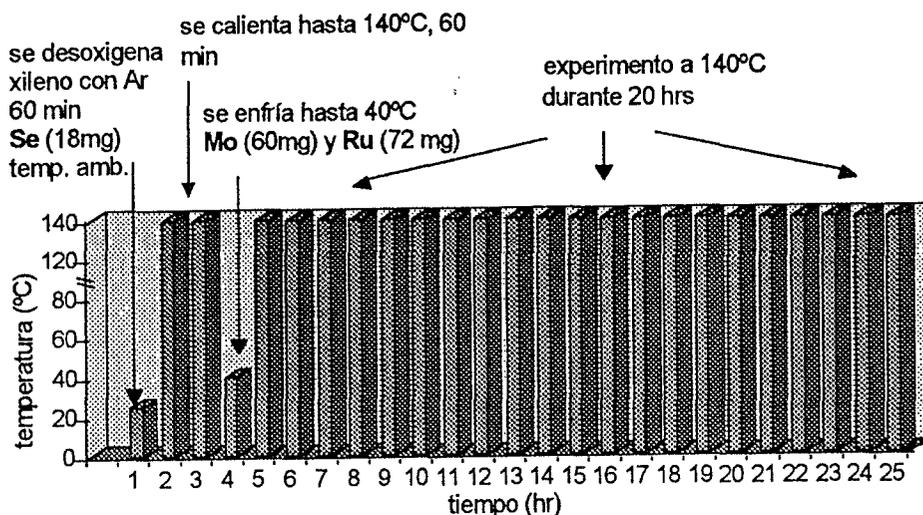


Fig. 2.2 Diagrama temperatura-tiempo de la preparación de electrodos por síntesis química.

2.1.1.2 COMPUESTOS BINARIOS

Por el método de síntesis química también fueron preparados los compuestos binarios selenuro de molibdeno y selenuro de rutenio (MoSe y RuSe). El procedimiento y el montaje usado fue el mismo empleado en la obtención de compuestos ternarios.

En el caso de la preparación del compuesto MoSe se emplearon 18 mg de selenio que se agregan primero en el xileno; se calienta la solución hasta 140 C por una hora y después se enfría hasta 40 C. A esta temperatura se agrega el molibdeno (60 mg), de nueva cuenta se calienta la solución hasta 140 C y se mantiene así por 20 horas.

Para la obtención del binario RuSe se siguió mismo procedimiento ya descrito. Se utilizaron 18 mg de selenio y 72 mg de rutenio.

2.1.1.3 RECUPERACIÓN DE LOS POLVOS

Los polvos que no se depositaron en el sustrato y que quedaron en el matraz, fueron recuperados al filtrar el xileno usando papel. Para secar el papel y, por consiguiente, los polvos, este se horneó a una temperatura de 50 C, por media hora. Una vez secos, los polvos fueron separados del papel y guardados en un recipiente bien cerrado para su posterior análisis.

2.1.2 SERIGRAFÍA

De los métodos empleados, el de serigrafía resulta el más sencillo y rápido de implementar. La serigrafía es bastante utilizada en la impresión de figuras sobre playeras, vasos, ceniceros, etc.; debido a que no es un método muy complicado, es sencillo preparar compuestos binarios y ternarios sin mayores problemas. Este método ha sido usado en la fabricación de películas semiconductoras gruesas, que tienen aplicación en el campo de las celdas solares. [Ocampo 1995]

El equipo que se usa para la impresión por serigrafía consiste de un mortero, donde se lleva a cabo la mezcla y preparación de los reactivos en forma de pasta; una malla, donde se coloca la pasta que será impresa en el sustrato; un rasero o aplicador; y el sustrato, que una vez impreso forma el electrodo. Las muestras obtenidas se someten a un tratamiento térmico postdeposición (horneado).

2.1.2.1 COMPUESTOS TERNARIOS

El compuesto ternario MoRuSe fue preparado de la siguiente forma: Los reactivos (selenio, molibdeno y rutenio), son vertidos en el mortero, donde son molidos hasta lograr un polvo de partículas finas. Después de que se obtiene este polvo, se agrega el aglutinante (propileno glicol), con el cual se obtiene la pasta, y que tiene un punto de ebullición cercano a los 100 C, lo que facilita su remoción al hornear las muestras. Para la preparación del compuesto ternario por serigrafía se usó una relación 1:1:1 entre el calcógeno y los metales de transición.

Cuando se ha preparado la pasta, se deposita haciendo presión sobre la malla usando el aplicador; previamente, en la malla se forman *ventanas* de un área igual a la del sustrato por medio de un bloqueador. El objetivo de estas ventanas es asegurar que la mayor parte posible de la pasta se imprima sobre el sustrato, aunque siempre una porción de esta se queda sobre la zona bloqueada.

El aplicador o rasero, al igual que la malla, debe ser de un material que no reaccione con los materiales utilizados. Entonces la pasta es impresa sobre el sustrato. Una vez obtenido el electrodo, las muestras son sometidas a un tratamiento térmico, a una temperatura de 140 C por una hora. En la figura 2.3 se muestra un diagrama de la preparación de electrodos por el método de serigrafía.

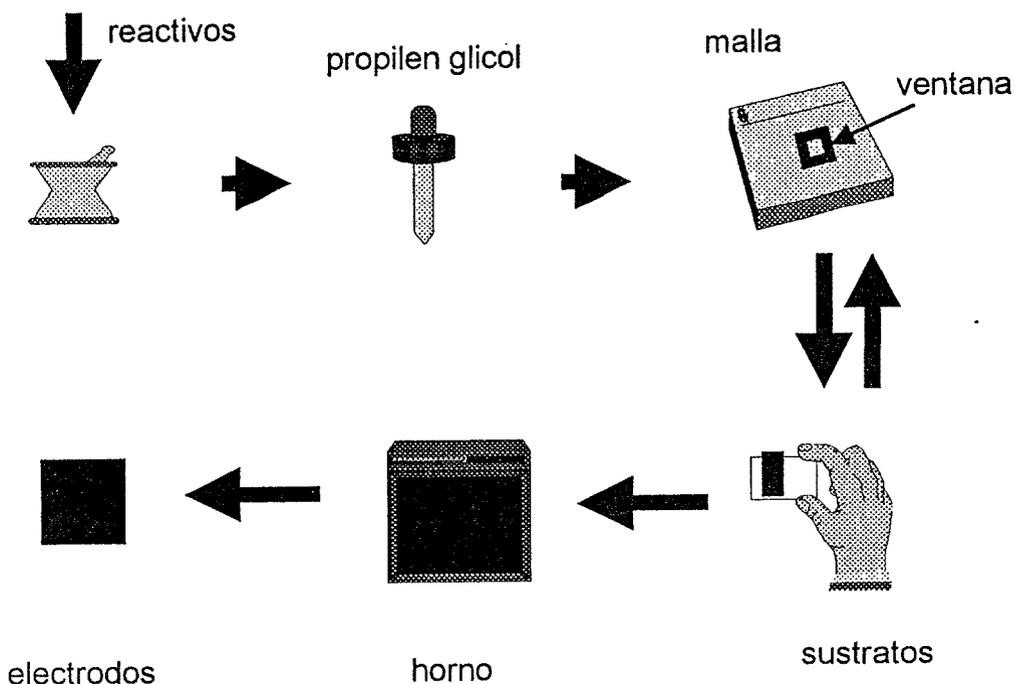


Fig. 2.3 Diagrama de la preparación de electrodos por el método de serigrafía.

2.1.2.2 COMPUESTOS BINARIOS

El procedimiento y el montaje es el mismo que el usado en la preparación de los compuestos ternarios. De la misma forma que por síntesis química también se prepararon los compuesto binarios selenuro de molibdeno (MoSe) y selenuro de rutenio (RuSe).

Al igual que como fue descrito para el caso de los compuestos ternarios, para la preparación de la pasta se utilizó una relación 1:1 del calcogenuro y los metales de transición. Un tratamiento térmico (horneado) a 140 C por una hora fue aplicado a las muestras.

2.1.2.3 RECUPERACIÓN DE POLVOS

Al imprimir la pasta sobre el sustrato, una parte de esta quedaba en la zona bloqueada al formar las ventanas. Esta pasta se retiró de la malla, se depositó en un sustrato de vidrio y se horneó a 50 C por media hora para secarla. Una vez secos, los polvos fueron guardados para ser analizados.

2.2 SUSTRATOS

El sustrato empleado para el depósito de los compuestos ternario y binarios fue tela de carbón. Esta tela es suave, delgada (~3 mm de espesor) y flexible. Es fácil de manejar y cortar, por lo cual se pueden obtener piezas de diferentes tamaños sin mayor problema.

La tela de carbón es de estructura porosa, lo que la hace adecuada para ser utilizada como electrodo en celdas de combustible, en los cuales las reacciones ocurren en la zona de tres-fases. Esta zona se ubica en la capa catalizadora (ver capítulo 1, sección 1.2).

2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Después de ser preparadas, las muestras son analizadas para conocer su estructura (XRD), su morfología (SEM y TEM), para conocer su composición (EDS y EPMA) y para conocer sus características electrocatalíticas (análisis de voltametría). A continuación se hace una breve descripción de estas técnicas.

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Al observar microscópicamente una muestra, se puede obtener información acerca de su estructura, localización y espaciamento entre los átomos que la forman. La microscopía implica que la longitud de onda de la radiación usada sea más pequeña que las distancias involucradas. Para la determinación de la estructura de un cristal, las técnicas basadas en la difracción son muy utilizadas usando radiación de una longitud de onda comparable con las dimensiones atómicas.

En 1912, von Laue sugirió que un cristal podía ser considerado como centro de dispersión de ondas electromagnéticas (rayos X) de una longitud de onda comparable con el espaciamento atómico y que el patrón de dispersión de dichas ondas debería proveer información acerca de los arreglos de los átomos. [Blakemore 1985]

La energía incidente sobre la muestra (fotones) necesaria para lograr la difracción se relaciona con la longitud de onda (en el rango de los rayos X) de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{E}, \quad (2.3.1.1)$$

donde λ es la longitud de onda, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, ν es la frecuencia y E es energía incidente.

En 1913, W.L. Bragg formuló las condiciones geométricas que deben ser satisfechas para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos de átomos. La condición de difracción de Bragg establece que los ángulos de incidencia y reflexión deben ser iguales (reflexión especular), y que esta reflexión es eficiente sólo cuando el ángulo de incidencia es el adecuado para la longitud de onda y para la distancia entre planos paralelos. La figura 2.4 muestra la geometría de la deducción de Bragg.

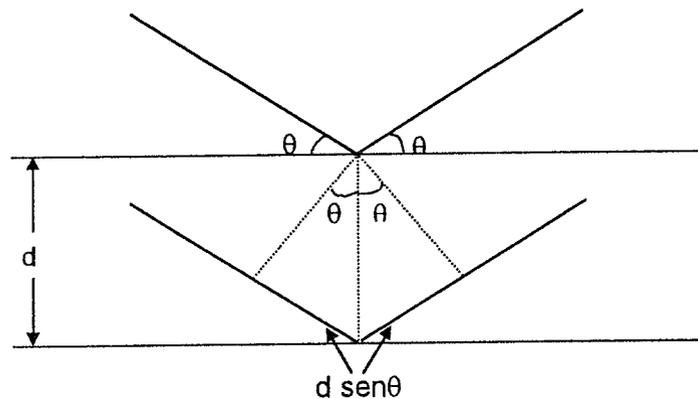


Fig. 2.4 Arreglo geométrico para demostrar la Ley de Difracción de Bragg.

El análisis que Bragg hizo de la difracción se expresa en la ecuación

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.3.1.2)$$

conocida como la ley de Bragg, donde d es la distancia entre planos, λ es la longitud de onda del haz incidente, θ ángulo de incidencia y reflexión del haz y n es un número entero. Para obtener información acerca de la estructura de una muestra, varios métodos son utilizados.

Uno de los más comunes es el *método del cristal rotante*, donde el haz incidente es de una sola longitud de onda y permanece constante; el ángulo de incidencia θ es variable. En este método la muestra se coloca en el centro de la cámara de difracción y se hace incidir sobre ella un haz de rayos X de longitud de onda conocida; la muestra es girada sobre su propio eje, de tal forma que cuando la longitud de onda y el ángulo de incidencia satisfacen la ley de Bragg, aparecen patrones de difracción. Una placa fotográfica, situada coaxialmente con el eje de rotación, graba los patrones de difracción (ver figura 2.5).

Otro método es el conocido como de *Debye-Scherrer*, en el cual se analizan polvos finos de una muestra, en los que la orientación de los cristales es aleatoria y el haz incidente de rayos X, a diferencia del caso anterior, no es de una sola

longitud de onda. De esta manera, un cristal con un cierto ángulo θ difracta rayos X también cuando se satisface la Ley de Bragg. [Blakemore 1985]

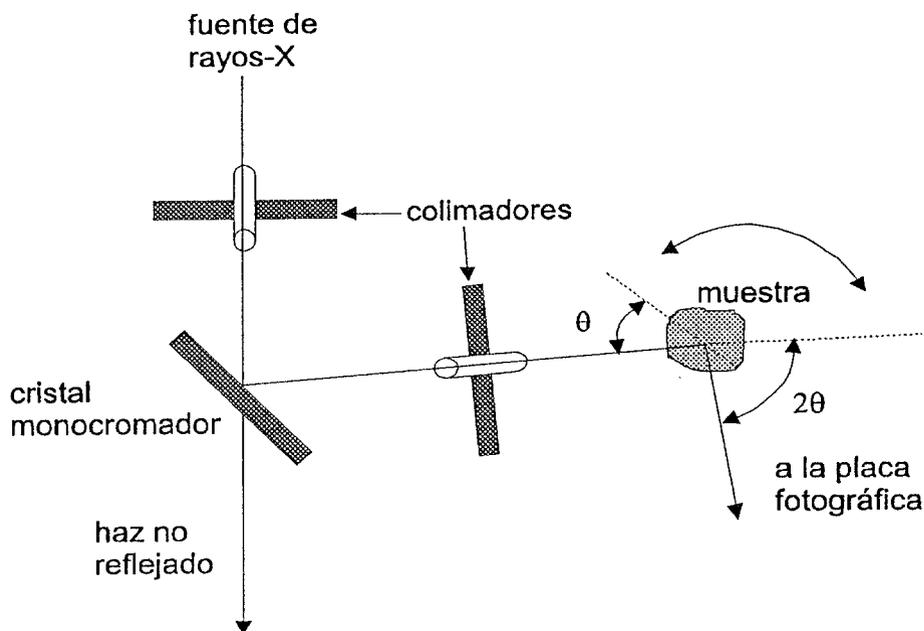


Fig. 2.5 Arreglo del método de cristal rotante.
La muestra gira y el haz es monocromático.

2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA Y ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN

A continuación se hace una descripción del Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). También, se menciona la manera en que se forma una imagen en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) y las diversas partes que lo integran. Asimismo, se hace mención de la técnica Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) como forma de análisis químico empleado en microscopía electrónica.

2.3.2.1 EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste de un cañón de electrones, que es su fuente de iluminación; lentes condensadoras; lente objetiva; lentes intermedias y lente proyectora. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente forma: la imagen que es producida por la lente objetiva sirve a su vez como objeto para la lente intermedia, que producirá una segunda imagen; esta segunda imagen es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica. En la figura 2.6 aparece un

esquema de cómo se forma una imagen en un microscopio de transmisión. [Yacamán 1995]

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra varios tipos de señales son producidas, que permiten caracterizarla estructural y químicamente. Entre las señales se pueden mencionar: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X. Los electrones que atraviesan la muestra se pueden clasificar en dos tipos: transmitidos, que son los que pasan la muestra sin sufrir desviaciones de su dirección incidente, y difractados, que son aquellos que sufren alguna desviación de su dirección de incidencia. [Goodhew 1988]

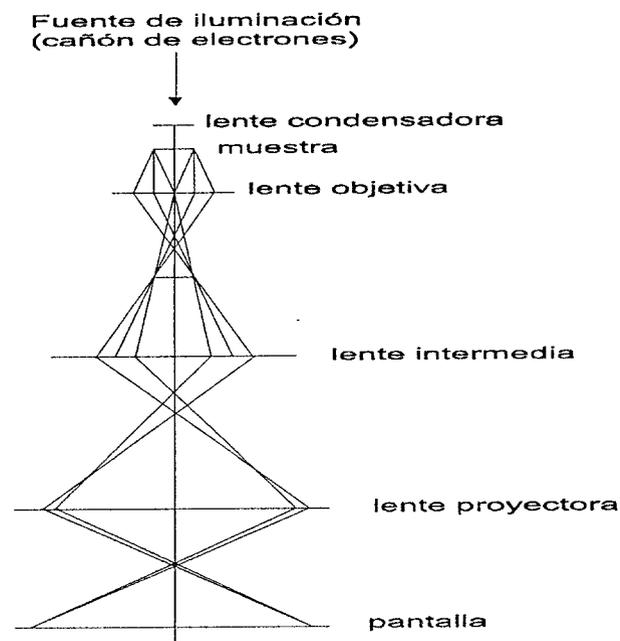


Fig. 2.6 Formación de una imagen en un Microscopio de Transmisión. La imagen formada por las lentes intermedias es ampliada por la lente proyectora.

Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de ésta.

El análisis de cada una de las señales producidas durante la interacción haz-muestra nos permite hacer una caracterización completa de la muestra, lo que convierte al microscopio electrónico en un poderoso instrumento de análisis [Yacamán 1995]

2.3.2.2 EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) tiene algunas características similares a las del TEM. Por ejemplo, ambos emplean un haz de electrones que es dirigido a la muestra que esta siendo analizada. Algunas de las partes que integran el TEM, también están presentes en el SEM, tales como el cañón de electrones, las lentes condensadoras, lente objetiva y el sistema de vacío. No obstante, la forma en que la imagen es producida y magnificada es totalmente diferente, y mientras el TEM proporciona información acerca de las características internas de muestras delgadas, el SEM es usado para estudiar la superficie, o la estructura de capas cercanas a la superficie [Goodhew 1988]. En la figura 2.7 se presenta un esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

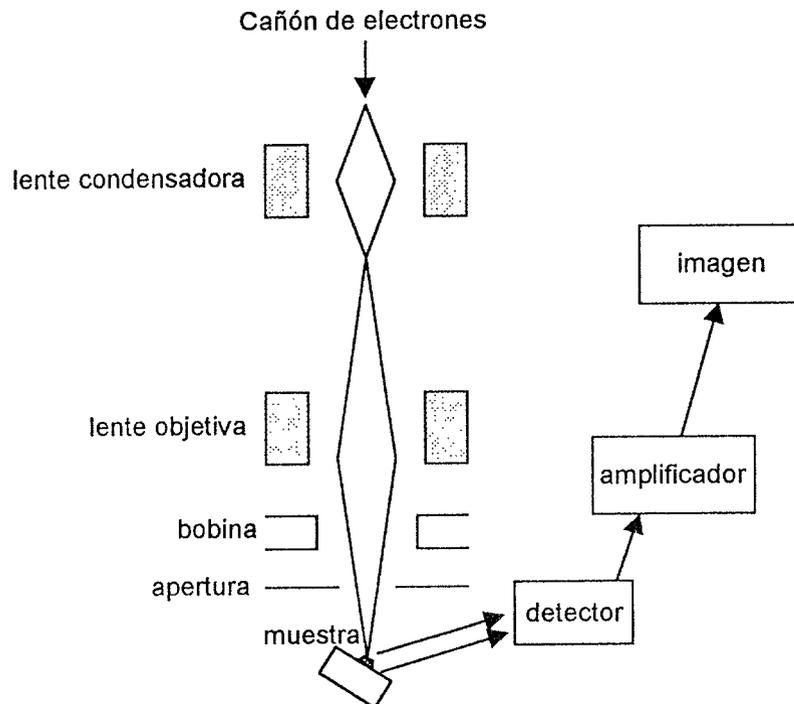


Fig. 2.7 Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido.

2.3.2.3 ESPECTRÓMETRO DISPERSOR DE ENERGÍA (EDS)

El análisis químico de un material desconocido es un problema frecuente tanto en la investigación como en la industria. La identificación de precipitados en una aleación metálica, de las inclusiones en una fibra sintética, el desarrollo de nuevas aleaciones o compuestos son algunas de las aplicaciones del microanálisis, técnica capaz de hacer una correlación entre el análisis químico y la microestructura de la muestra, dentro de una región menor de una micra de diámetro. [Yacamán 1995]

Para la obtención de un análisis químico a partir de la emisión de rayos X que se genera de una muestra bombardeada con electrones, se deben considerar las siguientes ideas fundamentales: el *desparrame* del haz electrónico dentro de la muestra se debe a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra. Las colisiones pueden ser elásticas, donde los electrones pasan a través de la muestra sin pérdida significativa de energía, e inelásticas, por lo que la distribución de electrones emitidos tiene un pico muy grande en la región de energías de 0 a 50 eV.

La colisión puede provocar la emisión de un electrón de los átomos de la muestra. Esta emisión ocasiona a su vez que se lleven a cabo emisiones posteriores de fotones o electrones para regresar al átomo a su estado base de energía. Ambos efectos son importantes en el análisis microestructural, debido a que sus energías son características de los elementos que los emitieron. De esta forma, la medida de estas energías permiten el análisis químico de la muestra, y la medida de la intensidad de la emisión nos da un análisis químico cuantitativo, dependiendo de qué tan bien se manejen estos procesos.

Hasta el momento existen cuatro técnicas para realizar el análisis químico en el rango de las micras, de la muestra en estudio:

- a) la espectroscopía de electrones Auger, que cuenta electrones Auger emitidos dentro de cierta banda de energía;
- b) espectroscopía de emisión iónica, que mide por medio de un espectrómetro de masa la razón carga/masa;
- c) la microsonda láser, que analiza la emisión en la banda visible de átomos volatilizados de la muestra por un rayo láser;
- d) la microsonda electrónica, que mide la intensidad y la longitud de onda de la radiación característica de un elemento

En el diseño de la microsonda electrónica se usan dos tipos de espectrómetros: el Espectrómetro de Dispersión de Longitud de Onda (WDS) y el Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS). Este último es el de interés en este trabajo, debido a que es una técnica usada en el análisis químico de las muestras preparadas.

En el Espectrómetro Dispensor de Energía se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual, al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. El EDS es fácilmente adaptable a cualquier microscopio, ya sea de barrido o de transmisión.

Aunque otras técnicas tienen mayor precisión para detectar ciertos elementos, ninguna tiene la resolución del EDS: sabemos qué elementos y dónde están localizados. [Yacamán 1995]

2.3.3 VOLTAMETRÍA

La voltametría es la técnica electroanalítica más efectiva y versátil disponible para determinaciones cualitativas y cuantitativas de parámetros termodinámicos y procesos cinéticos en reacciones electroquímicas. Su campo de aplicación es amplio e incluye el estudio en procesos *redox* sencillos en química inorgánica u orgánica o en otros procesos. [Arce 1990]

Para conocer si los electrodos fabricados con los métodos descritos en la sección 2.1 reúnen las características electroquímicas adecuadas para su uso en celdas de combustible, éstos se someten a pruebas de voltametría: activación de la superficie para eliminar impurezas (voltametría cíclica) y respuesta corriente-potencial para conocer su actividad electrocatalítica (voltametría lineal). Para esto se emplea una celda electroquímica de tres electrodos.

La celda esta integrada por un electrodo que fue fabricado por los métodos descritos con anterioridad (electrodo de trabajo); un electrodo de potencial conocido (electrodo de referencia; SAE, electrodo de ácido sulfúrico, donde $E_{(SAE)}=E_{(NHE)}-0.658 / V$); y un contraelectrodo, (electrodo auxiliar; malla de platino). Además, la celda contiene un electrólito (H_2SO_4 , 0.5M) en el que se sumergen los electrodos.

El interés es observar las reacciones y resultados que se obtengan en el electrodo fabricado. Las propiedades electroquímicas del contraelectrodo no deben afectar el comportamiento del electrodo que está siendo analizado. Usualmente se escoge un electrodo que no produzca sustancias por electrólisis que lleguen a la superficie del electrodo de trabajo y provoquen reacciones en ella. En la figura 2.8 se observa un diagrama del montaje experimental para realizar las pruebas de voltametría.

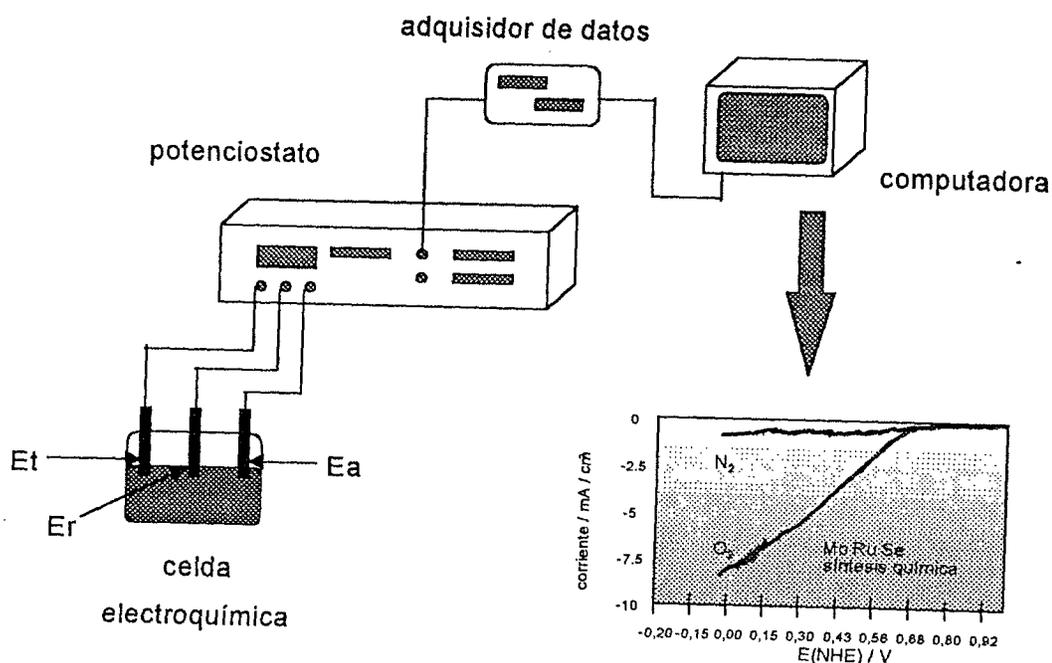


Fig. 2.8 Montaje experimental para la activación de la superficie del electrodo y voltametría cíclica usando una celda electroquímica de tres electrodos. En la figura Et=electrodo de trabajo, Er=electrodo de referencia y Ea=electrodo auxiliar.

Al aplicar un potencial, se provoca un flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. La corriente que circula a través del electrodo de referencia es despreciable, su potencial permanece constante e igual a su valor en el equilibrio; entonces se puede medir el potencial en el electrodo de interés, tomando como referencia el potencial conocido del electrodo de referencia (ver figura 2.9).

Al usar este tipo de técnicas es posible saber si esta ocurriendo alguna reacción de reducción, es decir, se puede observar si existe alguna actividad electrocatalítica en el electrodo, que determina si éste es adecuado para ser empleado como cátodo en celdas de combustible (o en alguna otra aplicación).

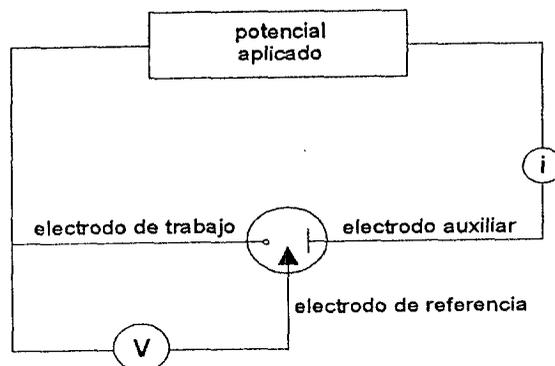


Fig. 2.9 Esquema de una celda electroquímica de tres electrodos.

Para la activación de la superficie del electrodo, éste se sumerge en el electrolito que esta contenido en la celda electroquímica (H_2SO_4 , 0.5 M), que se burbujea con nitrógeno por 30 min para desoxigenarlo. Con la técnica de voltametría cíclica se hace un barrido de potencial, en un intervalo conveniente y una velocidad adecuada, donde se invierte el sentido del barrido y se regresa linealmente a su valor inicial, para poder apreciar la reacción electroquímica que se esta llevando a cabo en la superficie del electrodo.

La velocidad de barrido es una de las variables más importantes en la voltametría cíclica porque permite observar cambios en la transición de una reacción rápida reversible, cuando ésta ocurre en forma irreversible. [Arce 1990]

Para obtener la respuesta corriente-potencial y poder observar la actividad electrocatalítica en el electrodo, se burbujea oxígeno al electrolito durante 30 min para medir el potencial de equilibrio. A partir del potencial de equilibrio se realiza un barrido de potencial y se obtiene una respuesta en el intervalo de potencial aplicado y a una cierta velocidad.

También se realiza un barrido de potencial cuando se ha burbujeado nitrógeno en el electrolito, para poder llevar a cabo una comparación entre la respuesta corriente-potencial obtenida sin oxígeno y en la presencia de éste. Un incremento en la corriente indica que esta teniendo lugar una reacción, esto es, que el oxígeno esta reaccionando al entrar en contacto con la superficie del electrodo de trabajo. Un aumento mayor en la corriente indica una actividad electrocatalítica más grande.

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE ESTRUCTURA, MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN

3.1 INTRODUCCIÓN

Se realizaron diversos estudios para conocer las características tanto de los electrodos, como de los polvos que se emplearon al prepararlos y que fueron recuperados de diferentes maneras. Análisis de XRD y SEM se hicieron a los electrodos soportados en carbón, mientras que análisis de TEM y EDS fueron hechos a los polvos recuperados después de preparar dichos electrodos.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares se realizaron análisis de Difracción de Rayos X a los electrodos. En seguida se presentan los resultados que fueron obtenidos.

En la figura 3.1 se muestra el espectro de Difracción del electrodo basado en el compuesto ternario MoRuSe preparado por síntesis química y soportado en tela de carbón ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química). En el espectro mencionado se identifican picos del compuesto $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$, previamente reportado al utilizar éste método de preparación de electrodos [Alonso Vante 1991 y 1995; Solorza 1994], además de otros elementos.

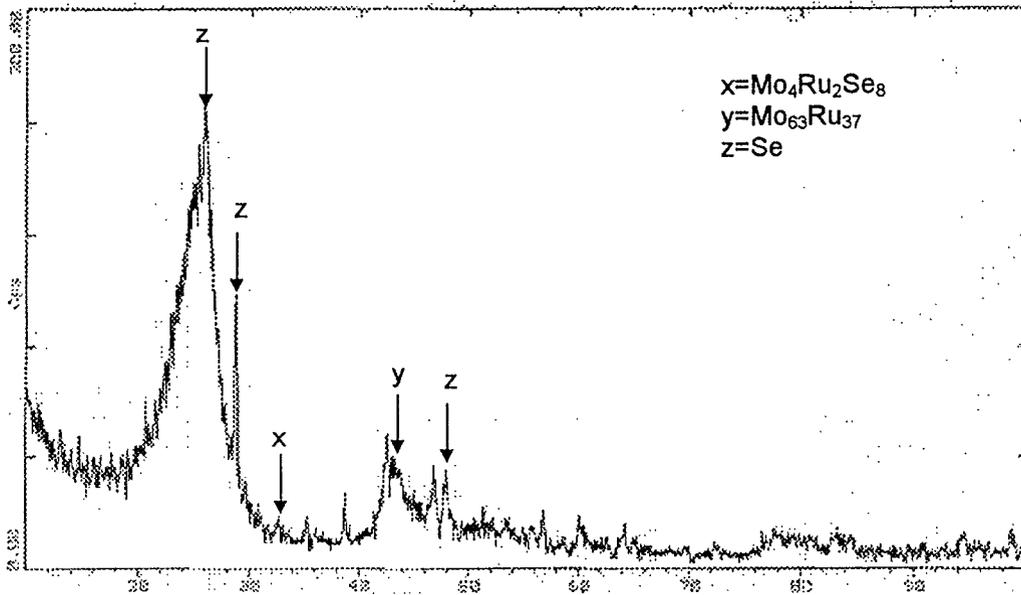


Fig. 3.1 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química.

En la figura 3.2 se presenta el espectro de Difracción del electrodo basado en el compuesto MoRuSe ahora preparado por serigrafía, soportado en tela de carbón ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía). Al igual que en el espectro anterior, se identifican picos del compuesto $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$.

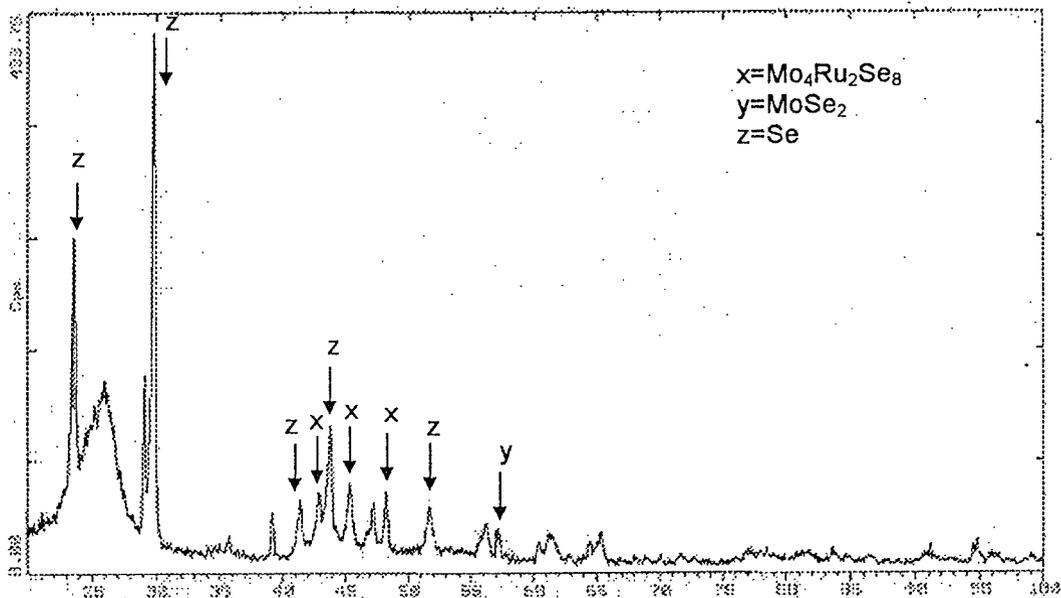


Fig. 3.2 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía.

En las figuras 3.3 y 3.4 se pueden ver los espectros de Difracción del electrodo basado en el compuesto MoSe y preparado por ambos métodos ($\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ -

C/síntesis química y $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía, respectivamente). Se muestran los elementos identificados.

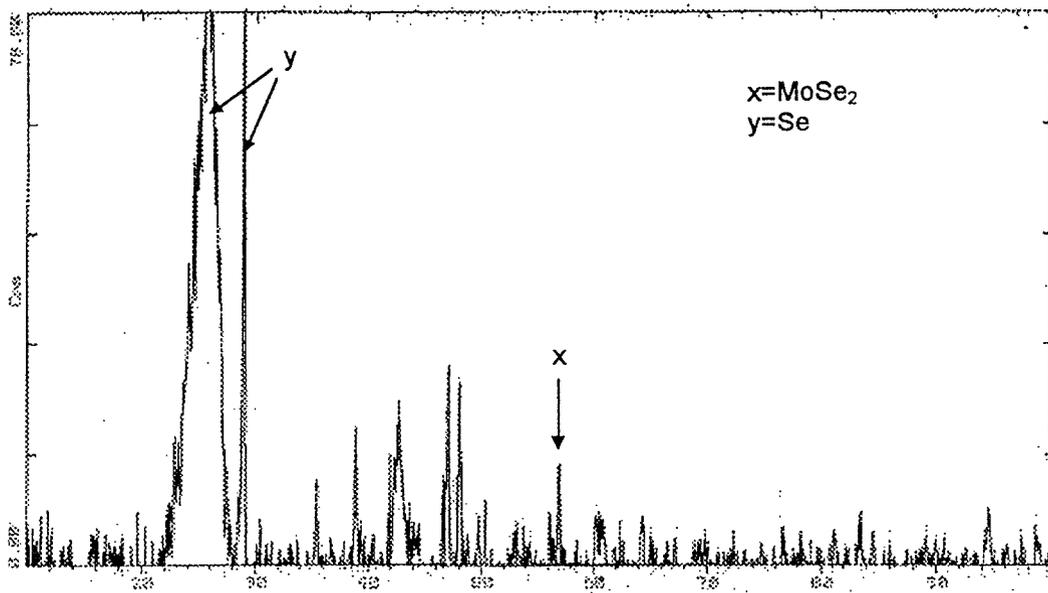


Fig. 3.3 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /síntesis química.

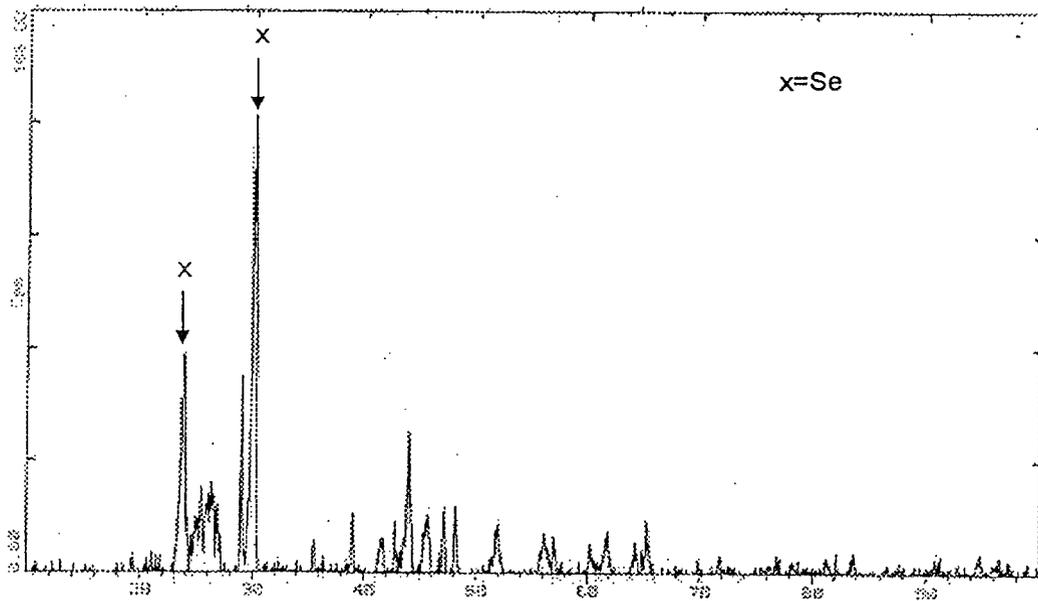


Fig. 3.4 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía.

En las figuras 3.5 y 3.6 se presentan los espectros de Difracción del electrodo basado en el compuesto RuSe, preparado por ambos métodos ($\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química y $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía, respectivamente). De la misma forma, se muestran los elementos identificados.

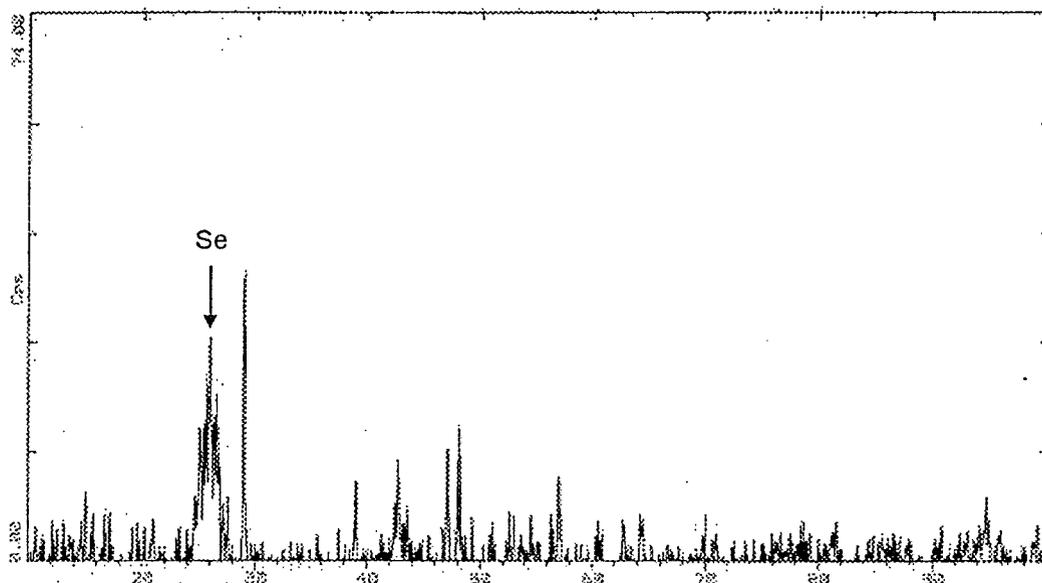


Fig. 3.5 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /síntesis química.

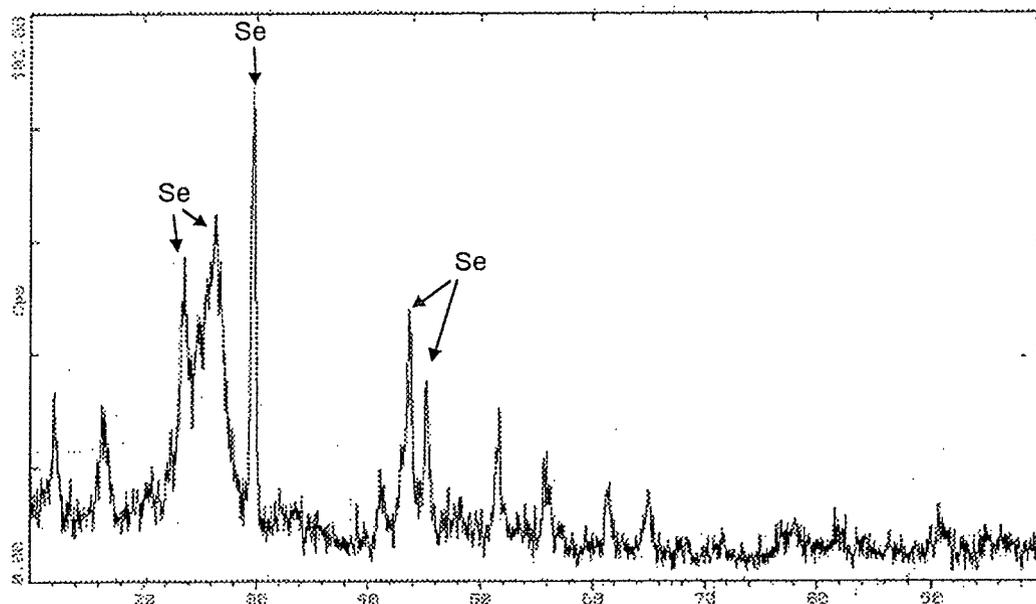


Fig. 3.6 Espectro de Difracción del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía.

3.3 ESTUDIOS DE MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Para llevar a cabo los estudios de TEM, se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Jeol modelo 2010, de alta resolución, con acoplador analítico (EDS). El microscopio se operó a 200kV. Este microscopio se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM-Cuernavaca. En el TEM se analizaron los polvos que fueron recuperados después de preparar los electrodos por síntesis química y serigrafía. Dichos polvos fueron horneados a una temperatura de 140 .C, por media hora.

Para realizar el análisis de los polvos en el microscopio, estos deben ser molidos para obtener pequeñas partículas con el espesor adecuado para observarse en el microscopio. Los polvos son mezclados con alcohol, para después ser depositados en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro. La rejilla, que para poder ser utilizada para esta aplicación previamente es preparada al ser cubierta con una membrana de plástico, es colocada en un porta-objetos e introducida al microscopio.

En la figura 3.7 se presentan fotografías tomadas en el Microscopio de Transmisión a los polvos de $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química. La zona más clara se identificó como selenio sólo, mientras que la zona oscura como el compuesto MoRuSe . Se puede apreciar una zona de este compuesto ternario bien formada, en la cual la síntesis de los polvos se realizó completamente. Las barras blancas en las fotografías indican una escala de nm.

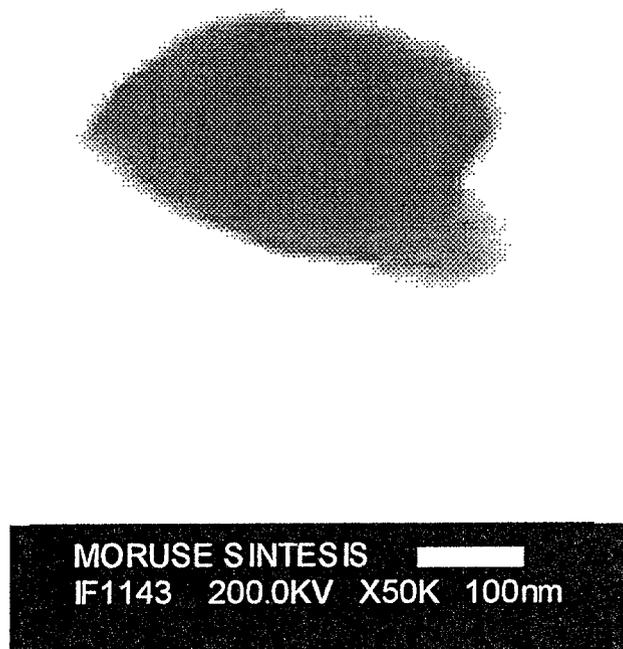
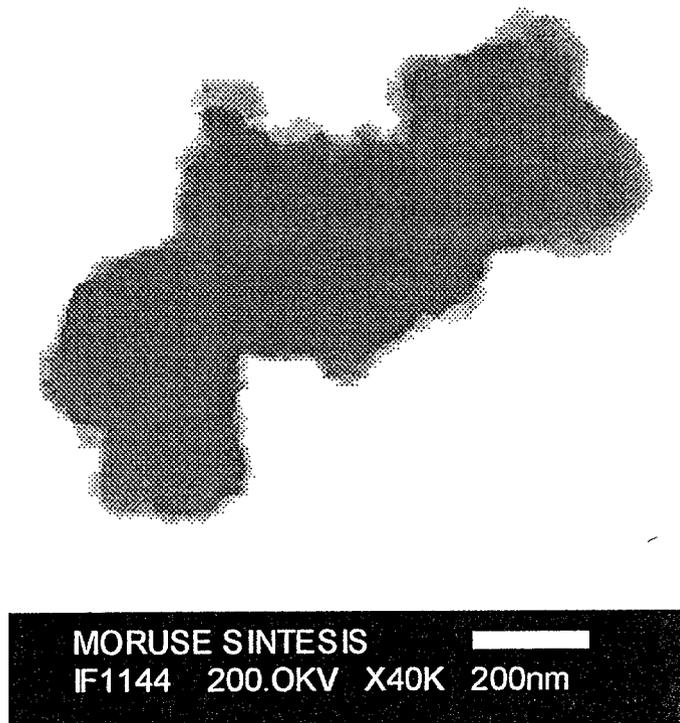
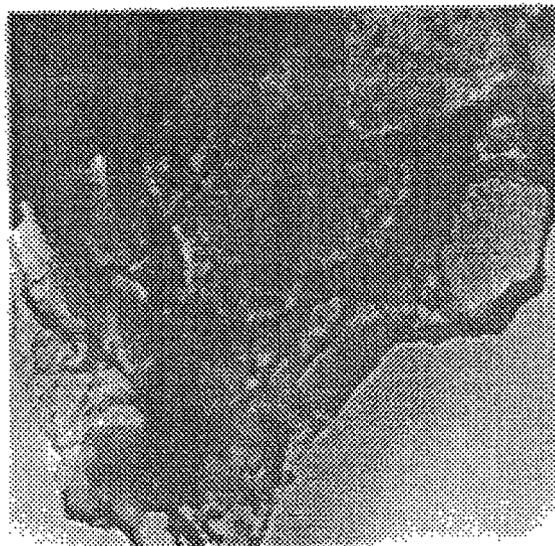


Fig. 3.7 Fotografías tomadas en el Microscopio de Transmisión de los polvos $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química. Se puede distinguir entre la zona donde sólo hay selenio (más clara) y la zona donde se identificó el compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ (más oscura).

En la figura 3.8 se presentan fotografías del TEM de los polvos $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía. Los polvos fueron horneados a 140 C por media hora. Se pueden apreciar partículas relativamente grandes o “tubos” dentro de la muestra que se identificaron como el compuesto ternario.



MORUSE SERIGRAFIA
IF1290 200.0KV X30K 200nm

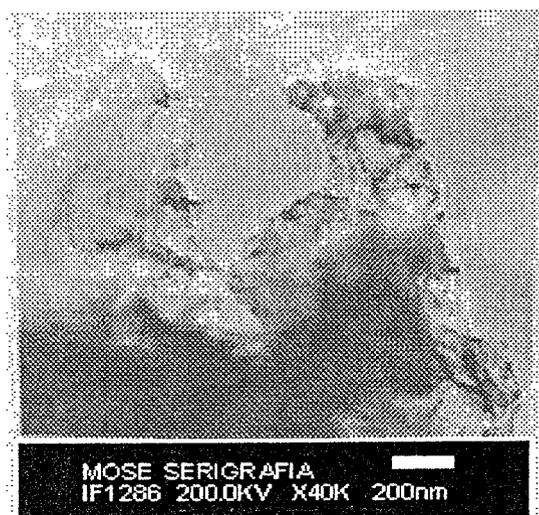


MORUSE SERIGRAFIA
IF1292 200.0KV X50K 100nm

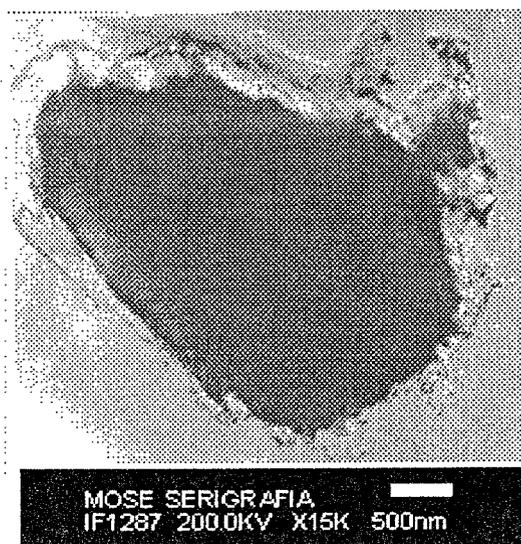
Fig. 3.8 Fotografías del compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía tomadas en el TEM. Los “tubos” que se observan se identificaron como el compuesto ternario.

El resultado anterior muestra que el compuesto formado por serigrafía tiene partículas más grandes y el material es más poroso que el caso de síntesis química (fig. 3.7). Esta característica puede tener efecto en la actividad catalítica de los electrodos preparados por éstos métodos.

Las fotografías de los polvos $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía tomadas en el TEM se muestran en la figura 3.9. El análisis que aparece en la tabla 3 (ver sección 3.1.3) se realizó en el área que se observa en la figura 3.9 (a) en la que la zona más oscura se identificó como selenio sólo y la más clara como el compuesto binario.



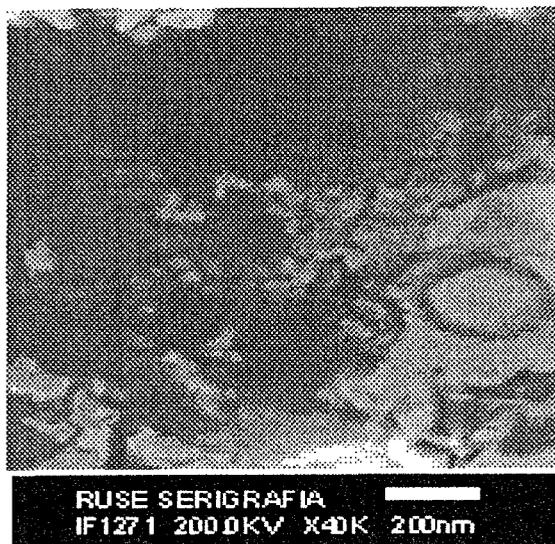
(a)



(b)

Fig. 3.9 Fotografías de $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía del TEM. Se realizó un análisis químico a la zona mostrada en la fotografía (a), el cual se presenta en la tabla 3, sección 3.1.3.

El análisis químico de los polvos $Ru_xSe_y(CO)_n$ /serigrafía mostrado en la tabla 4 (sección 3.1.3) se llevó a cabo al estudiar el círculo que se aprecia en la parte inferior derecha de la fotografía mostrada en la figura 3.10 (a); en la figura 3.4 (b) se presenta una fotografía de otra zona de los polvos. De la misma forma que en el caso anterior, la relación al momento de preparar las muestras fue de 1:1.



(a)



(b)

Fig. 3.10 Fotografías tomadas en el Microscopio de Transmisión a polvos del compuesto $Ru_xSe_y(CO)_n$ /serigrafía. El análisis químico mostrado en la tabla 4 se realizó en el círculo que se aprecia en la figura 3.4(a).

3.4 ESTUDIOS DE ESTUDIOS DE MORFOLOGÍA POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares se realizaron estudios de SEM a los electrodos basados en compuestos ternarios y binarios, preparados por ambos métodos (síntesis química y serigrafía) a continuación se presentan los resultados obtenidos.

En la figura 3.11 se presenta una fotografía de electrodo basado en el compuesto ternario y preparado por síntesis química soportado en carbón ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$). En la figura se observan de forma clara las fibras de la tela de carbón y el material electrocatalítico depositado sobre éstas.

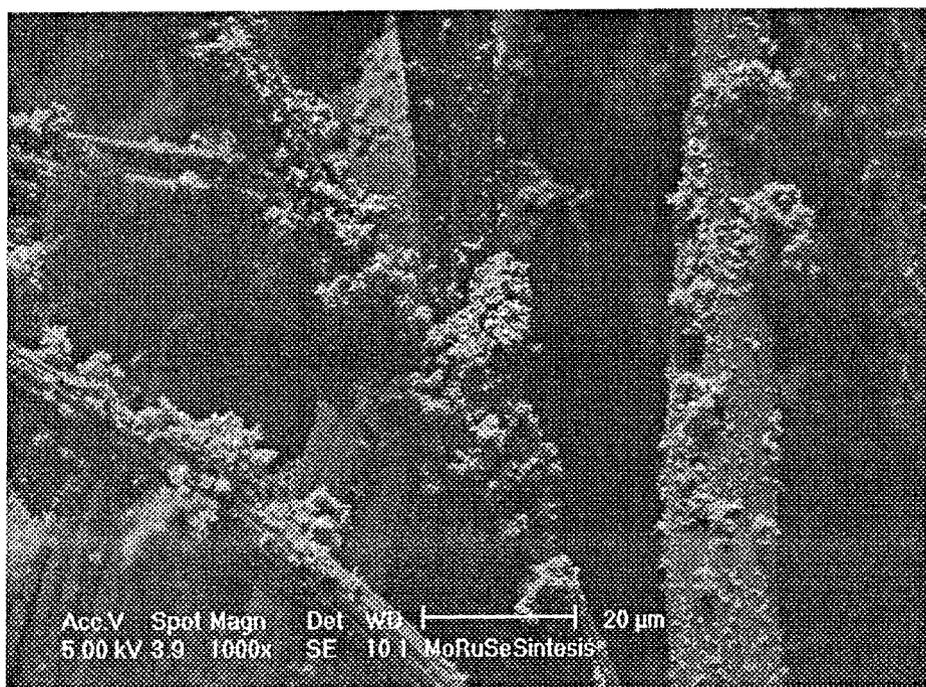


Fig. 3.11 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$. Se aprecia el material electrocatalítico depositado sobre la tela de carbón.

En la figura 3.12 se observa una fotografía del electrodo ahora preparado por serigrafía ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$). De igual forma se aprecian tanto las fibras como el material electrocatalítico depositado sobre ellas.



Fig 3.12 Fotografía de SEM del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$ donde se observa tanto la tela de carbón como el material electrocatalítico depositado.

En las figuras 3.13 y 3.14 se pueden ver las fotografías correspondientes a los electrodos basados en el compuesto binario MoSe y preparados por síntesis química y serigrafía ($\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$ y $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$, respectivamente).

De igual forma, en las figuras 3.15 y 3.16 se presentan las fotografías correspondientes a los electrodos basados en el compuesto RuSe y preparados por ambos métodos ($\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$ y $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$, respectivamente).

En todos los casos, es fácil apreciar la tela de carbón y el material electrocatalítico depositado sobre ésta.

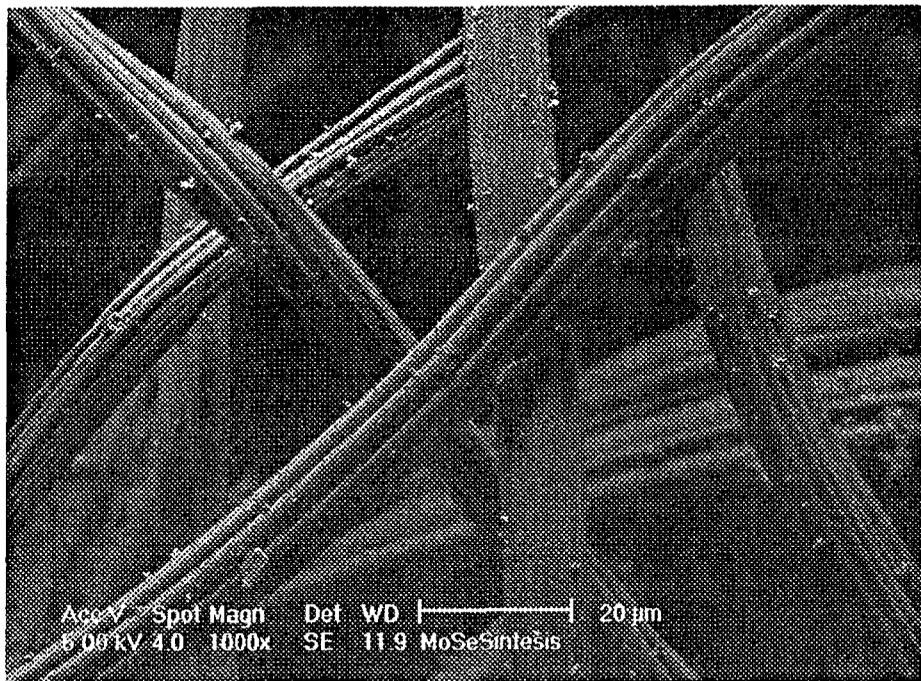


Fig. 3.13 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química.

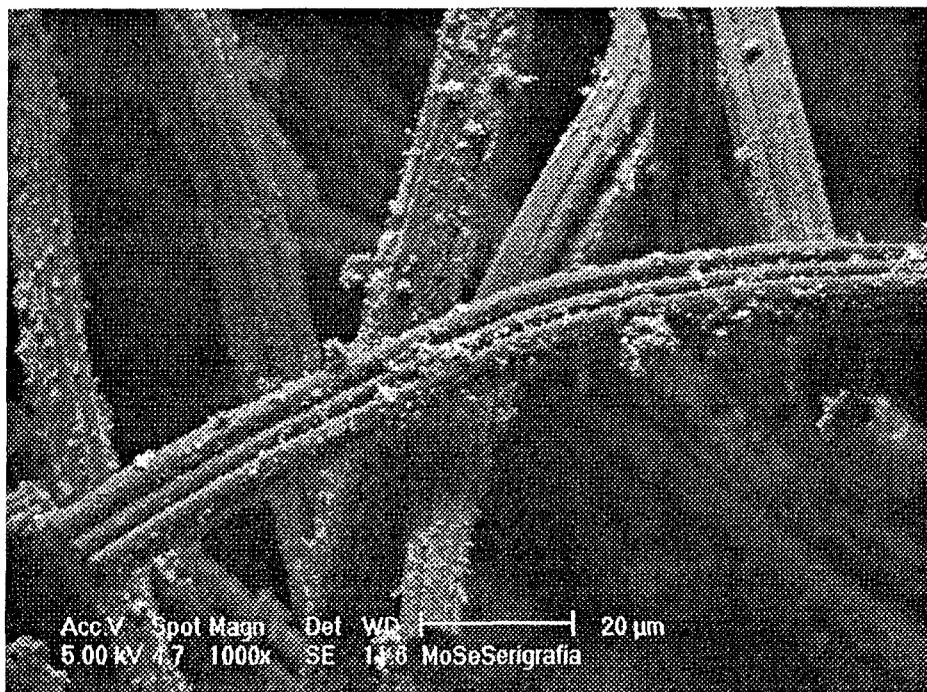


Fig. 3.14 Fotografía de SEM tomada al electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

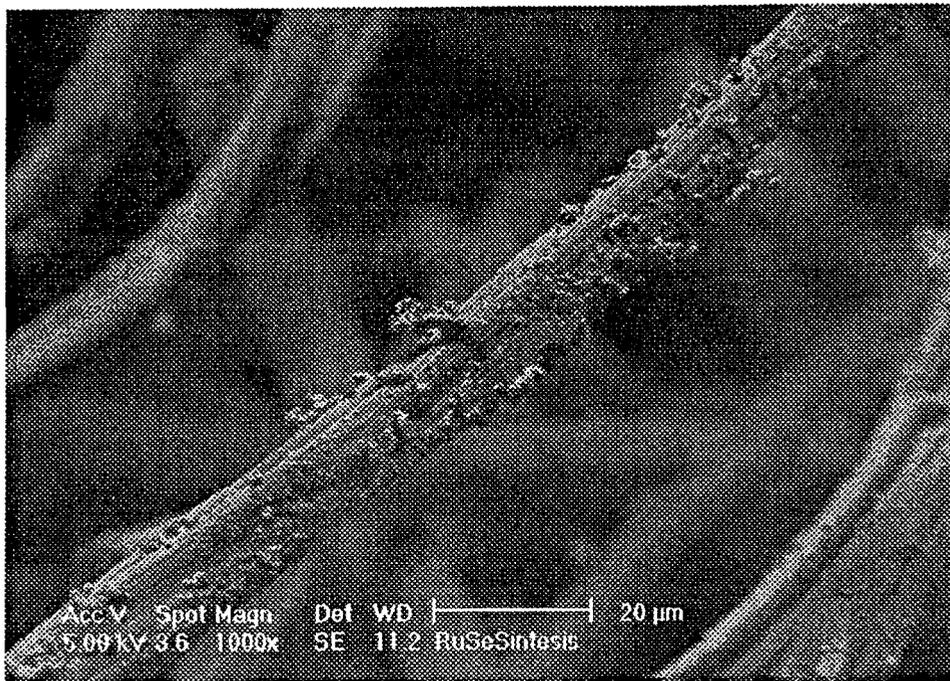


Fig. 3.15 Fotografía de SEM tomada al electrodo $Ru_xSe_y(CO)_n-C$ /síntesis química.

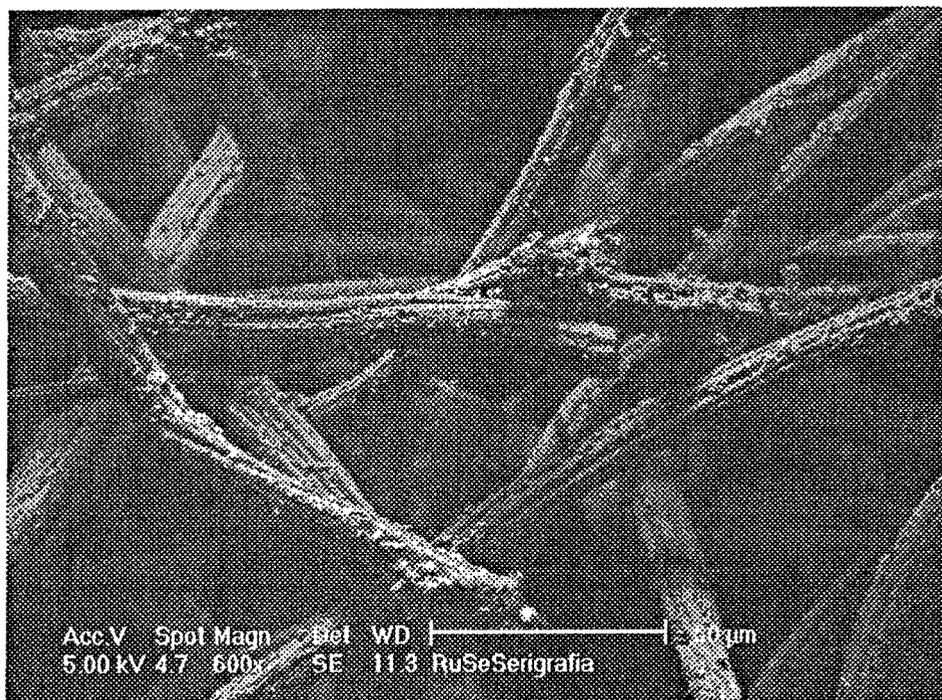


Fig. 3.16 Fotografía de SEM tomada al electrodo $Ru_xSe_y(CO)_n-C$ /serigrafía.

3.5 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN (EDS)

En la figura 3.17 se muestra el Espectro de Dispersión de Energía de los polvos del compuesto ternario preparado por síntesis química ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química). Se puede apreciar una presencia importante de rutenio y selenio, y en menor grado, una presencia de molibdeno.

En la tabla 3.1 se muestra el análisis de composición de este compuesto, con los porcentajes en peso de cada uno de los materiales. Se puede ver una relación Ru:Mo de casi 2:1. En la figura 3.17 no se observan picos correspondientes a O_2 ni C; tal vez es debido a que su presencia no es detectable por el método EDS.

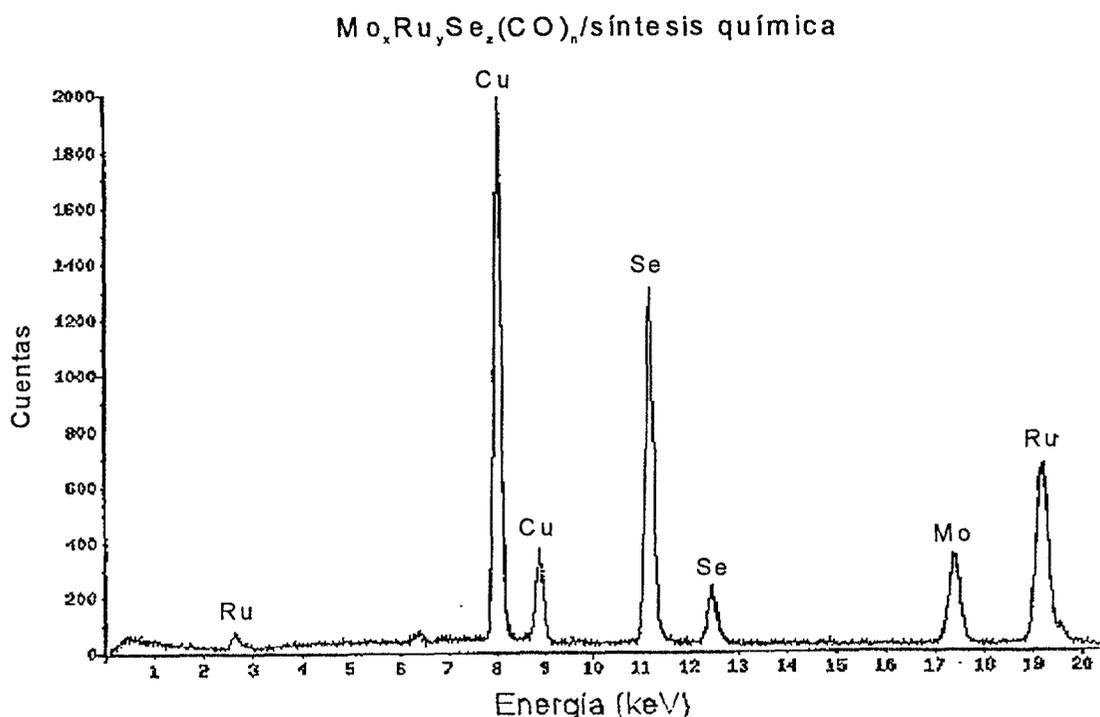


Fig. 3.17 Espectro de Dispersión de Energía del compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química.

Tabla 3.1 Análisis de composición de $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /síntesis química.

MoRuSe síntesis química	
Elemento	Peso (%)
Mo	12.57
Ru	29.89
Se	57.54

En la figura 3.18 se presenta el Espectro de Dispersión del compuesto MoRuSe preparado por serigrafía ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía). En esta gráfica se aprecia que la presencia de molibdeno es todavía menor que la observada en el compuesto preparado por síntesis química (figura 3.17). Tampoco se detectaron picos de O_2 ni C.

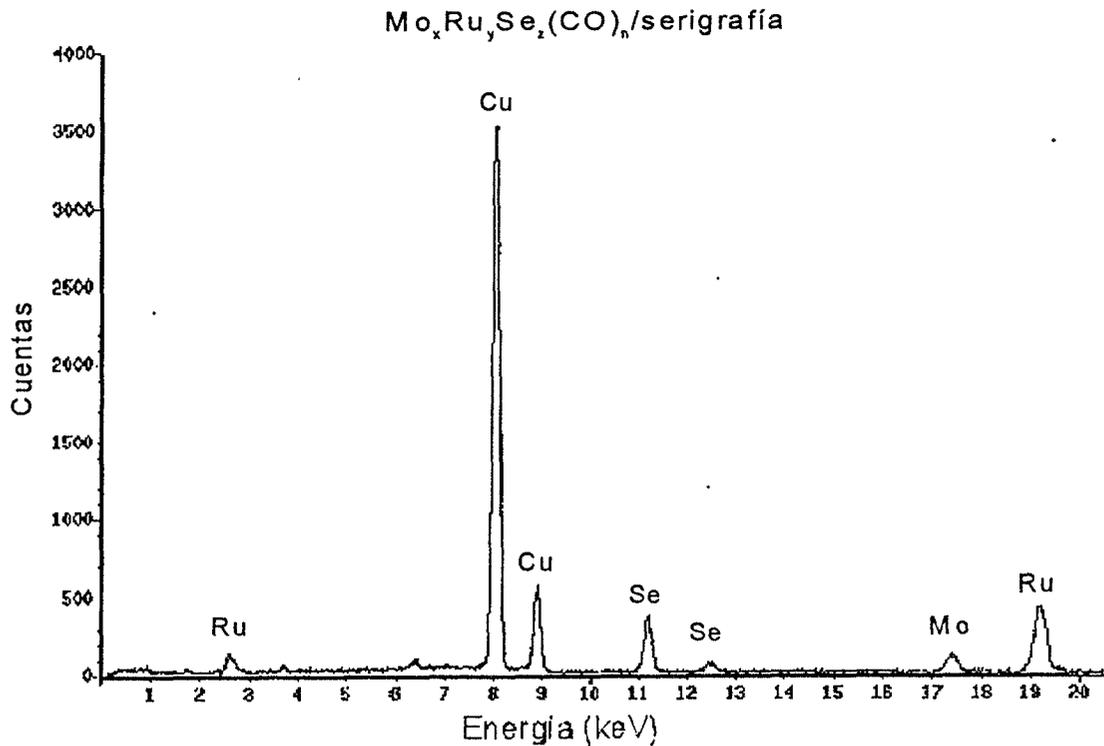


Fig. 3.18 Espectro de Dispersión de Energía del compuesto $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía.

En la tabla 3.2 se muestra la composición de los polvos de $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía. Se puede apreciar que la relación Ru:Mo es de casi de 3:1, con una presencia importante de selenio.

Tabla 3.2 Análisis de composición de $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$ /serigrafía.

MoRuSe serigrafía	
Elemento	Peso (%)
Mo	14.56
Ru	46.13
Se	39.31

En la figura 3.19 se presenta el Espectro de Dispersión del compuesto $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$, preparado por serigrafía. Se debe resaltar la escasa presencia de molibdeno, comparado con el selenio, a pesar que al momento de la preparación la relación fue de 1:1. En la tabla 3.3 se puede apreciar mejor esto al observar el por ciento en peso de los materiales. No se detectó O_2 ni C.

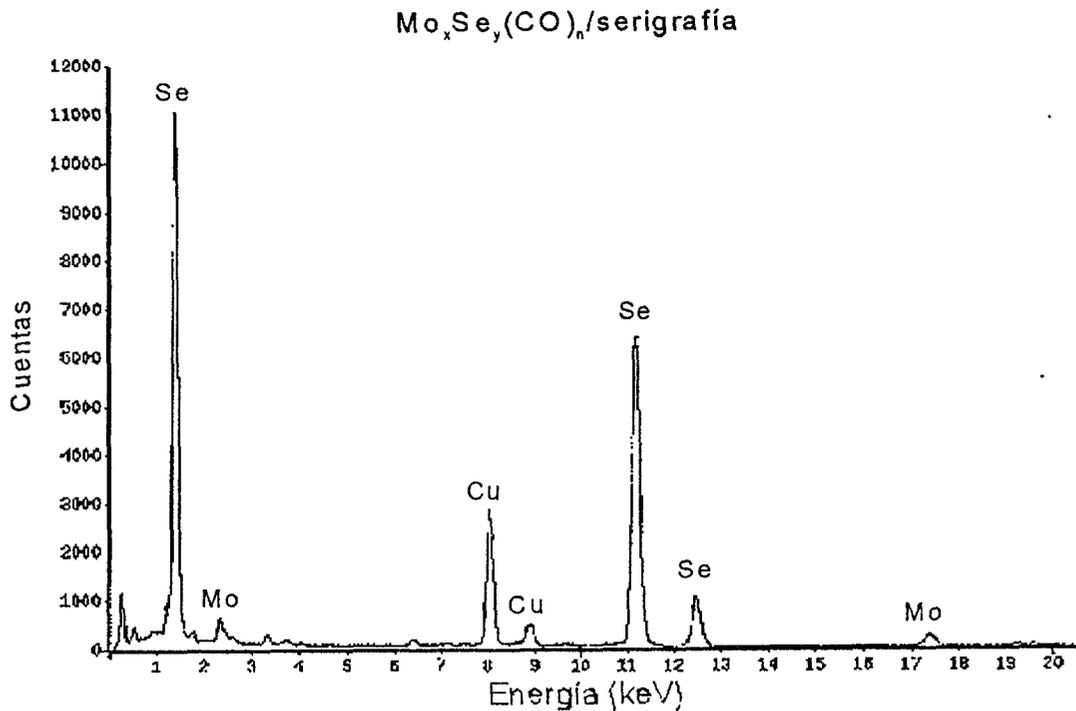


Fig. 3.19 Espectro de Dispersión de Energía del compuesto $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía.

Tabla 3.3 Análisis de composición de $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ /serigrafía.

MoSe serigrafía	
Elemento	Peso (%)
Mo	9.89
Se	90.11

En la figura 3.20 se aprecia el Espectro de Dispersión del compuesto $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ preparado por serigrafía, donde se observa lo contrario a lo presentado en la figura 3.19, es decir, la presencia de rutenio es mayor que la de selenio. Al igual que en los casos anteriores, no se detectó la presencia de O_2 ni C.

$Ru_xSe_y(CO)_n$ /serigrafía

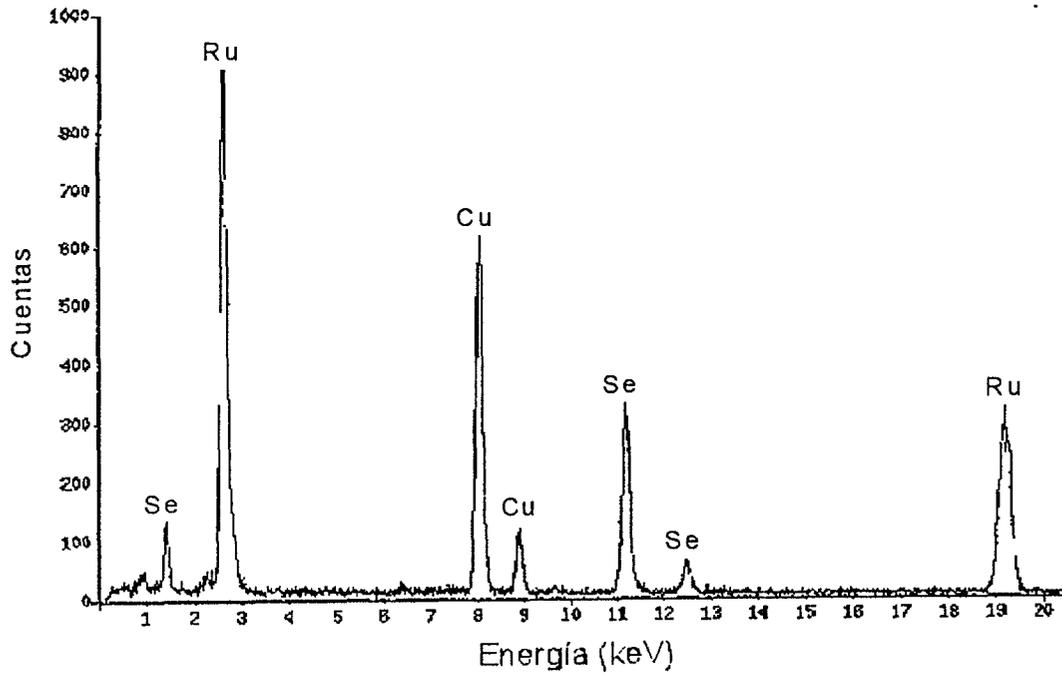


Fig. 3.20 Espectro de Dispersión de Energía del compuesto $Ru_xSe_y(CO)_n$ preparado por serigrafía.

En la tabla 3.4 se presenta en análisis de composición de los polvos del compuesto $Ru_xSe_y(CO)_n$ preparado por serigrafía, donde se tiene una mayor presencia de rutenio que de selenio.

Tabla 3.4 Análisis de composición de $Ru_xSe_y(CO)_n$ /serigrafía.

RuSe serigrafía	
Elemento	Peso (%)
Ru	74.42
Se	25.58

CAPÍTULO 4

PROPIEDADES

ELECTROCATALÍTICAS

4.1 ESTUDIOS DE VOLTAMETRÍA

Se llevaron a cabo pruebas de voltametría cíclica para la activación de la superficie de los electrodos y para eliminar impurezas de la misma. También se realizaron pruebas de voltametría lineal para conocer su actividad electrocatalítica. Estos experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno y en atmósfera saturada de oxígeno (ver capítulo 2, sección 2.3.3). A continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.1.1 VOLTAMETRÍA CÍCLICA

En una celda electroquímica de tres electrodos, de un sólo compartimiento, se llevaron a cabo las pruebas de voltametría cíclica. Esta técnica se aplicó a electrodos preparados con compuestos ternarios y binarios. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de ácido sulfúrico (SAE), mientras que como electrodo auxiliar se empleó una malla de platino. En las figuras, los potenciales están referidos al electrodo normal de hidrógeno (Normal Hydrogen Electrode, NHE), donde $E_{(NHE)} = E_{(SAE)} + 0.658 / V$.

En la figura 4.1 se presenta la curva corriente-potencial para la activación del electrodo basado en MoRuSe preparado por el método de síntesis química soportado en tela de carbón ($Mo_xRu_ySe_z(CO)_n$ -C/síntesis química). El barrido se llevó a cabo de 0 a -400 mV / SAE, con una velocidad de 50 mV/s; el experimento constó de 50 ciclos.

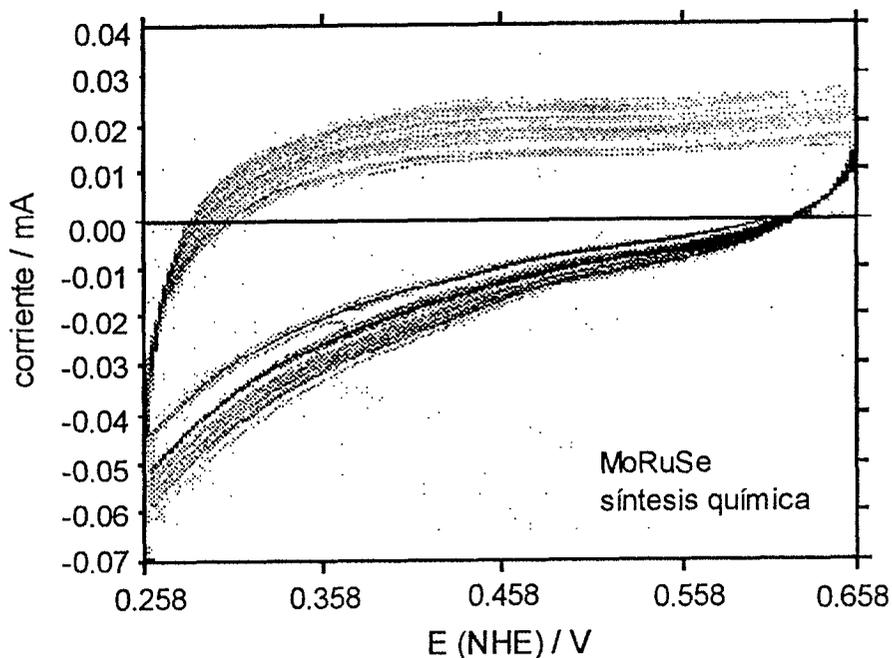


Fig. 4.1 Activación de la superficie del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$.

En la figura 4.2 se presenta la curva de la activación del electrodo preparado por serigrafía basado en el compuesto MoRuSe y soportado en tela de carbón ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$). El barrido, al igual que en el caso anterior, se realizó de 0 a -400 mV / SAE, con una velocidad de 50 mV/s. De manera similar al caso anterior, el experimento consistió de 50 ciclos.

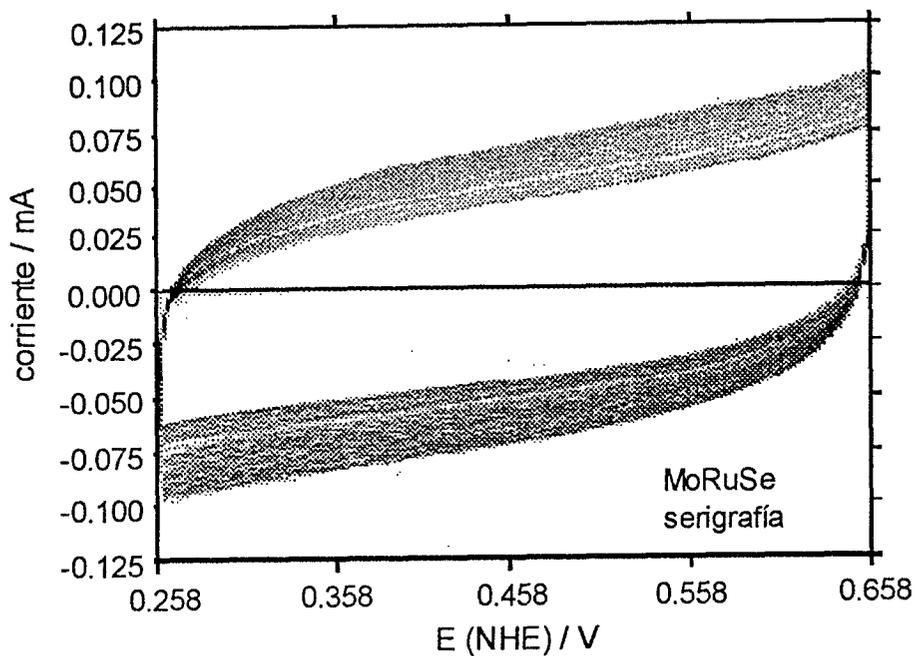


Fig. 4.2 Activación de la superficie del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

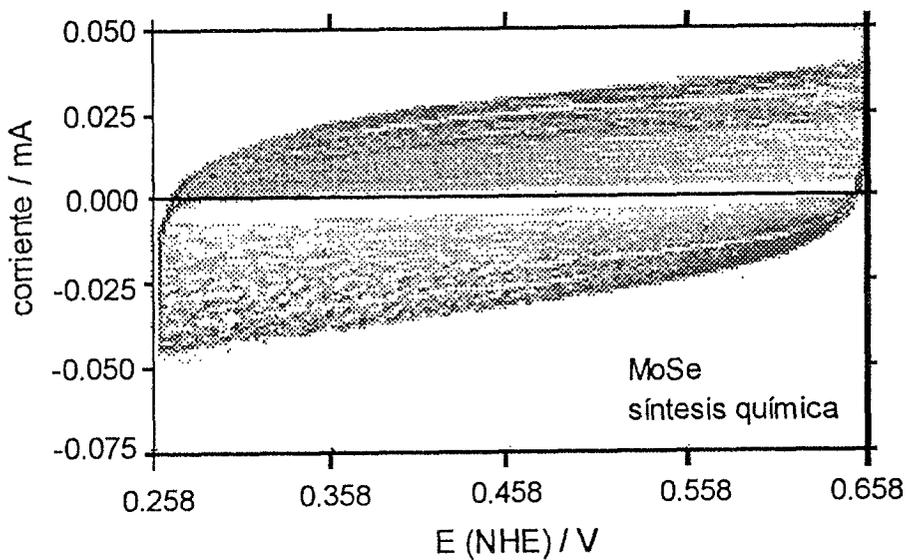


Fig. 4.3 Activación de la superficie del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química.

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran las curvas obtenidas de la activación de superficie del electrodo basado en MoSe preparados por síntesis química y serigrafía, respectivamente. El barrido para el primer caso se realizó de 0 a -400 mV / SAE, mientras que en el segundo caso fue de 0 a -600 mV / SAE. La velocidad de barrido en ambos casos fue de 50 mV/s.

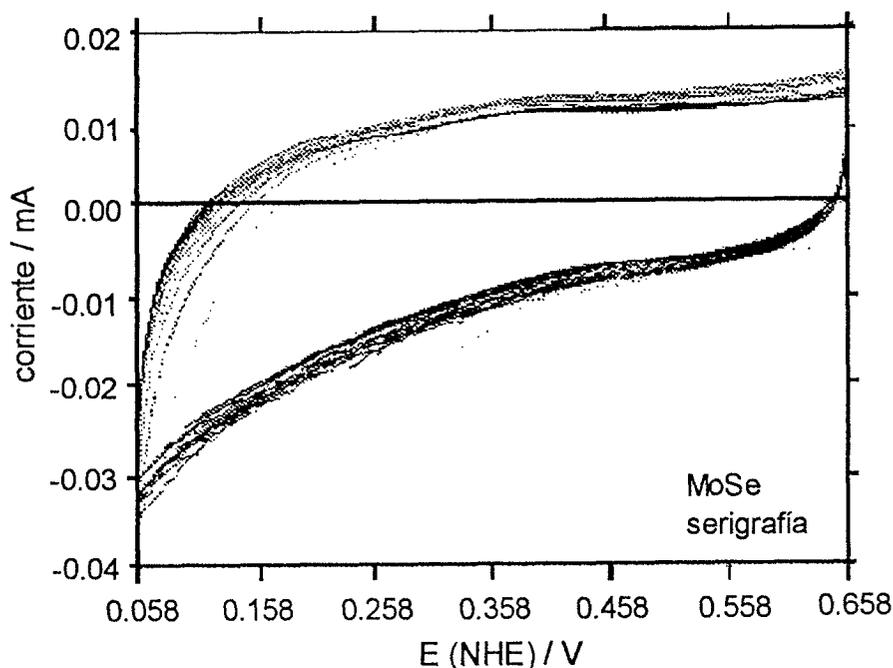


Fig. 4.4 Activación de la superficie del electrodo $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

En las figuras 4.5 y 4.6 se presenta la activación del electrodo basado en RuSe preparados por síntesis química y serigrafía. El barrido fue de 0 a -400 mV / SAE en el primer caso y de 0 a -650 mV. La velocidad, al igual que en los casos anteriores, fue de 50 mV/s.

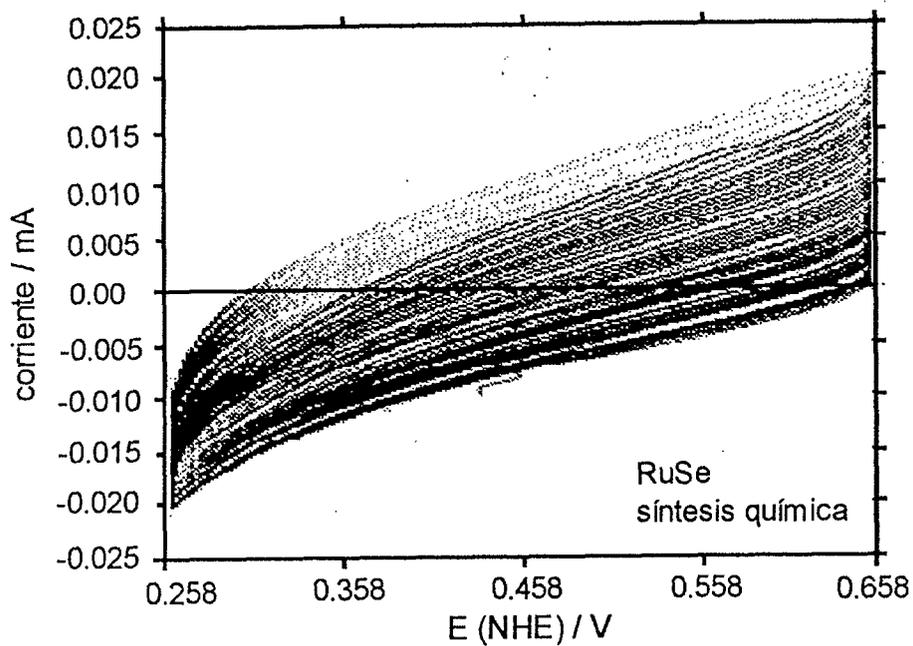


Fig. 4.5 Activación de la superficie del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química.

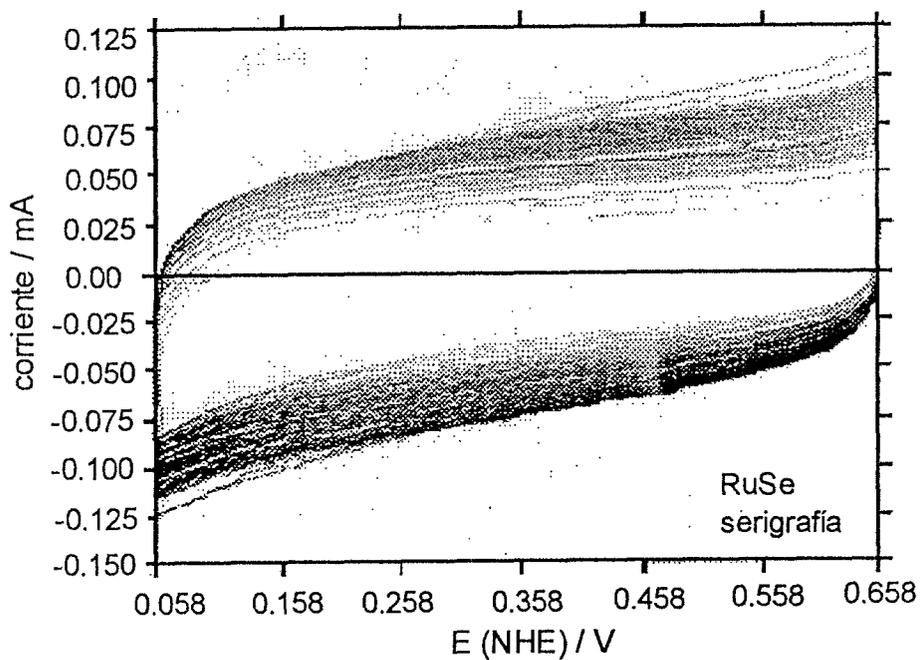


Fig. 4.6 Activación de la superficie del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

4.1.2 ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

A continuación se presentan las curvas corriente-potencial (voltamogramas) obtenidos de los diversos electrodos, al llevar a cabo pruebas de voltametría lineal. Este tipo de pruebas nos permite evaluar la actividad que presenta un electrodo para la electroreducción de oxígeno. En la sección 2.3.3 se dan detalles de la forma en que se realizaron estos experimentos.

La figura 4.7 muestra el voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$. El barrido de potencial se realizó de 0 a -650 mV / SAE, con una velocidad de 5 mV/s.

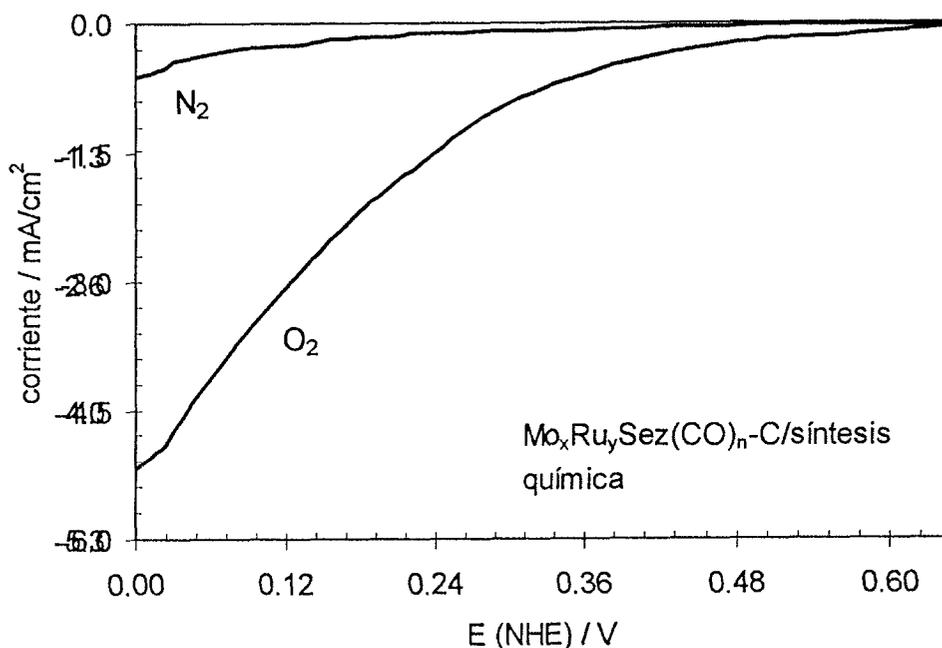


Fig. 4.7 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$.

Se puede apreciar un incremento en la corriente catódica al saturar la solución con oxígeno. Esto indica que está teniendo lugar una reacción de reducción de O_2 . En este caso puede decirse que la actividad electrocatalítica del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$ es alta, por lo que se considera como una buena opción para ser utilizado como cátodo en celdas de combustible.

En la figura 4.8 se presenta el voltamograma corriente-potencial para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía. El barrido se llevó a cabo de 0 a -650 mV / SAE, con una velocidad de 5 mV/s.

De la misma forma que en el caso anterior, se aprecia que una reducción de oxígeno tiene lugar, al presentarse un incremento en la corriente en el intervalo de potencial aplicado. Se puede observar que el incremento en la corriente catódica es mayor que en el caso mostrado en la figura 4.7. Al igual que en el caso del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química, el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía se considera como adecuado para ser empleado como cátodo en celdas de combustible.

La mayor actividad electrocatalítica que tiene el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía puede relacionarse con su composición química, mayor cristalinidad y su porosidad (ver secciones 3.3 y 3.4).

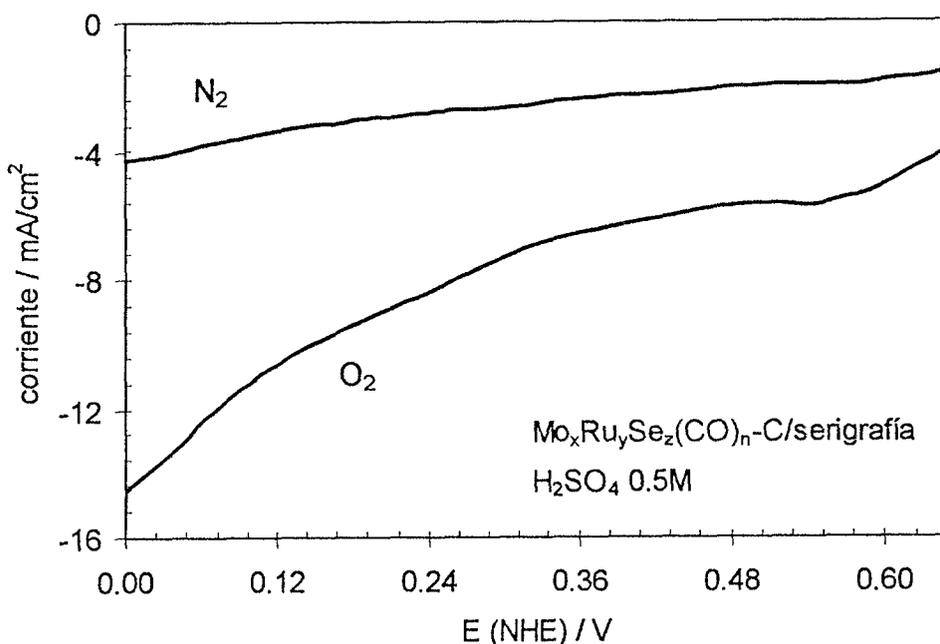


Fig. 4.8 Voltamograma del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

En las figuras 4.9 y 4.10 se presentan las curvas corriente-potencial para del electrodo basado en $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ soportado en carbón preparado por síntesis química y serigrafía, respectivamente. El barrido en ambos casos se llevó a cabo de $+100$ a -650 mV / SAE, con una velocidad de 5 mV/s.

Se puede apreciar que el incremento en la corriente en presencia de oxígeno es mucho menor que en el caso de los electrodos basados en compuestos ternarios

(figs. 4.7 y 4.8). Esto indica que el porcentaje de calcogenuro o de los metales (Mo y Ru) en el material afectan la actividad electrocatalítica.

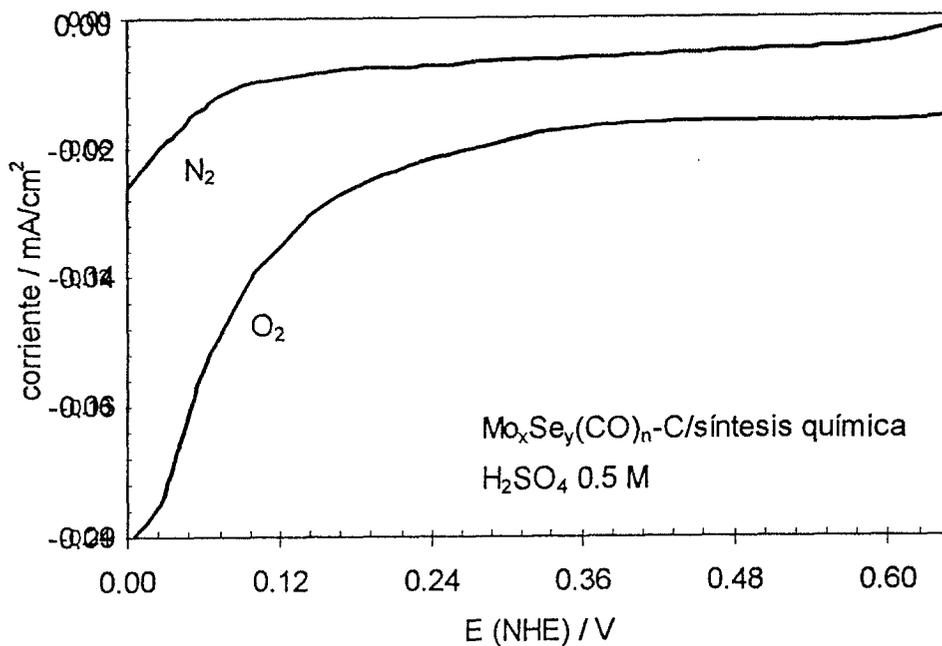


Fig. 4.9 Voltamograma del electrodo Mo_xSe_y(CO)_n-C/síntesis química.

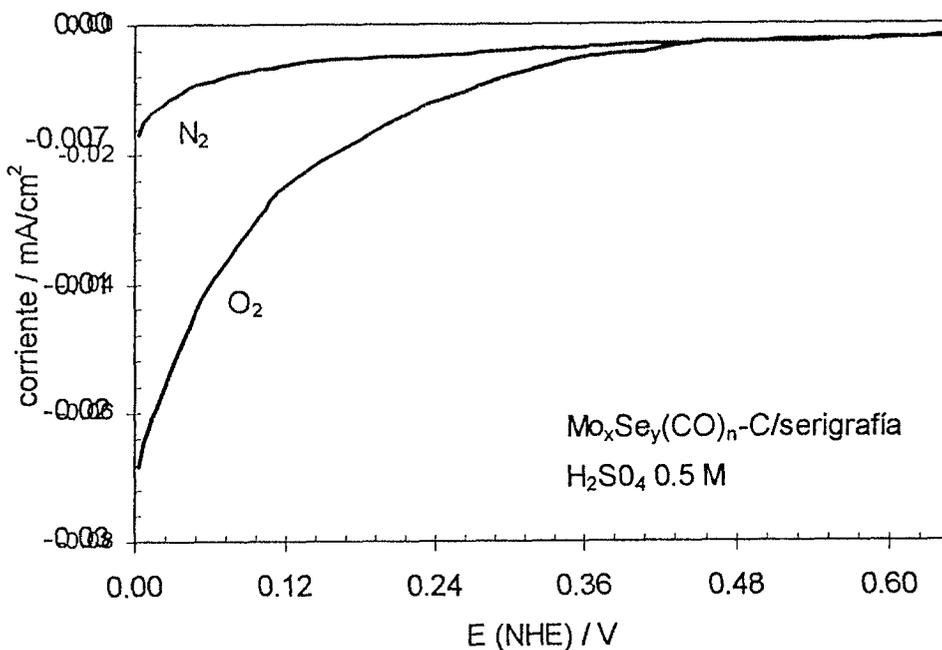


Fig. 4.10 Voltamograma del electrodo Mo_xSe_y(CO)_n-C/serigrafía.

Las figuras 4.11 y 4.12 muestran las curvas corriente-potencial obtenidas del electrodo basado en $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$, preparado por ambos métodos.

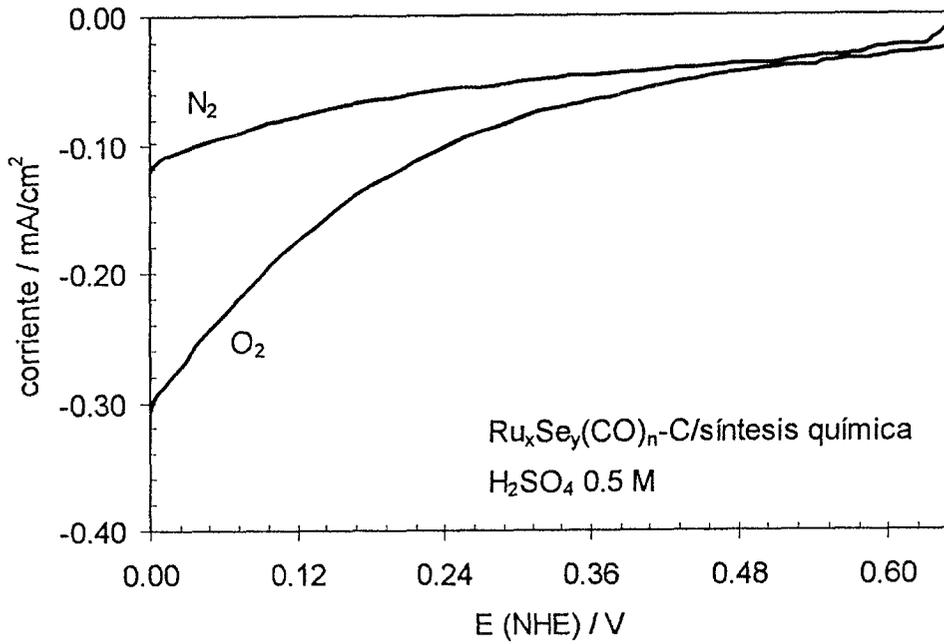


Fig. 4.11 Voltamograma del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$.

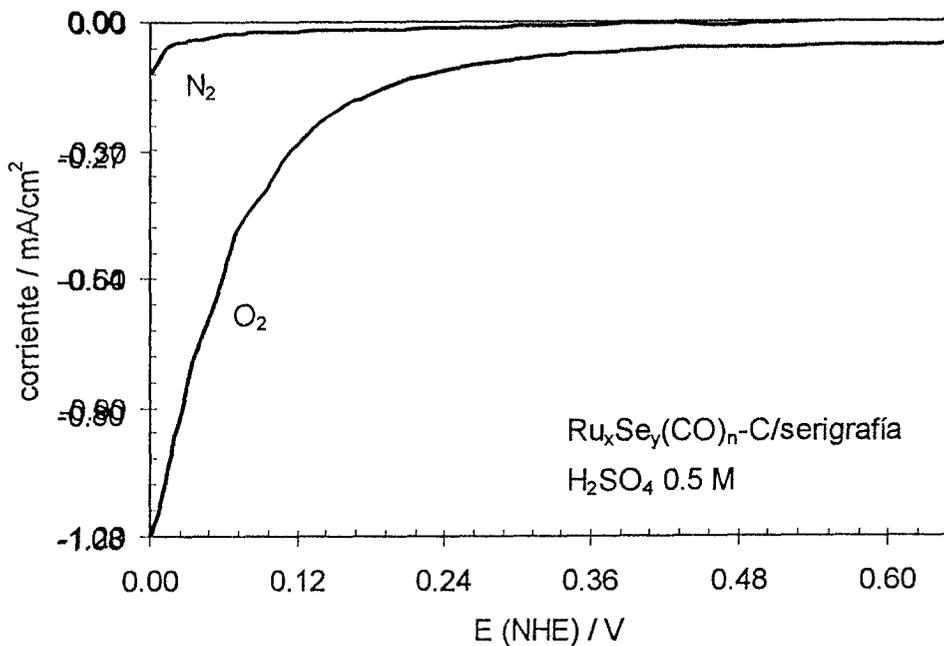


Fig. 4.12 Voltamograma del electrodo $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n\text{-C/serigrafía}$.

El barrido se hizo en ambos casos de +100 a -650 mV, con una velocidad de 5 mV/s.

Al igual que en el caso anterior, se puede apreciar que el incremento en la corriente en presencia de oxígeno es mucho menor que en el caso de los electrodos basados en compuestos ternarios (figs. 4.7 y 4.8).

4.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA

Los resultados observados en las curvas corriente-potencial nos indican que la respuesta electrocatalítica de electrodos basados en calcogenuros de metales de transición es mucho mejor cuando se utilizan compuestos ternarios que cuando se emplean catalizadores binarios.

Lo anterior indica que es necesario contar al mismo tiempo con la presencia de Ru y Mo, ya que electrodos basados en selenuro de molibdeno tienen una baja actividad electrocatalítica (figs. 4.9 y 4.10). Lo mismo ocurre con los electrodos basados en selenuro de rutenio (figs. 4.11 y 4.12). Lo anterior es debido a que el molibdeno favorece la adsorción de oxígeno, pero la electrocatálisis ocurre en el rutenio [N. Alonso-Vante 1995]; por lo tanto si hay Mo y Ru (caso del compuesto ternario), presentes en el catalizador, se facilita la adsorción y reducción de O₂.

Por otro lado, al comparar la respuesta corriente-potencial obtenida de los electrodos basados en Mo_xRu_ySe_z(CO)_n, preparados por síntesis química y serigrafía (figs 4.7 y 4.8) se observa que es mayor la actividad en el electrodo preparado por este último método. En esto influye el tamaño de partícula más grande y a que se tiene un material más poroso, además de la composición química.

Algo más que puede influir es que, al momento de imprimir la pasta sobre el sustrato, esta queda depositada precisamente sobre la superficie del mismo, formando una capa catalizadora sin pérdidas de material, a diferencia del método de síntesis química, en el que no se puede controlar el depósito de los materiales catalizadores sobre la superficie del sustrato.

4.3 PRUEBA DE ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA A DIFERENTES PRESIONES

Para conocer la influencia de la presión sobre el comportamiento de los electrodos, se hicieron experimentos a diferentes valores de la misma. De acuerdo a lo reportado, es de esperarse un efecto positivo en el desempeño de los electrodos, es decir, un incremento en la corriente catódica [Parthasarathy 1992; Brendrecht 1993; Mugerwa y Blomen 1993]. Esto se debe a un incremento en la cantidad de oxígeno presente en el cátodo. [Anahara, 1993]

Estos experimentos se realizaron en una celda que fue diseñada y construida en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN. En la figura 4.13 se presenta un esquema de dicha celda. En base a los resultados obtenidos de voltametría lineal (secc. 3.2.3), se determinó realizar estas pruebas sólo a los electrodos basados en compuestos ternarios $(Mo_xRu_ySe_z(CO)_n-C/síntesis$ y $Mo_xRu_ySe_z(CO)_n-C/serigrafía$).

La celda se puede clasificar como de tres electrodos, con dos electrodos internos y uno externo: el electrodo de trabajo, interno, (Et); el contraelectrodo o electrodo auxiliar, interno, (Ea); y el electrodo de referencia, externo, (Er). A la celda se han incorporado dos membranas intercambiadoras de protones (Nafión), por lo que simula una especie de media celda del tipo PEMFC. Estas membranas tienen buena conductividad, y el transporte de protones se lleva a través de ellas.

En el interior de la celda se cuenta con conexiones entre los electrodos y los contactos externos: el cilindro de grafito sirve de conductor de la señal obtenida del Et, mientras que la resina de intercambio hace lo mismo con la señal del Ea y las membranas.

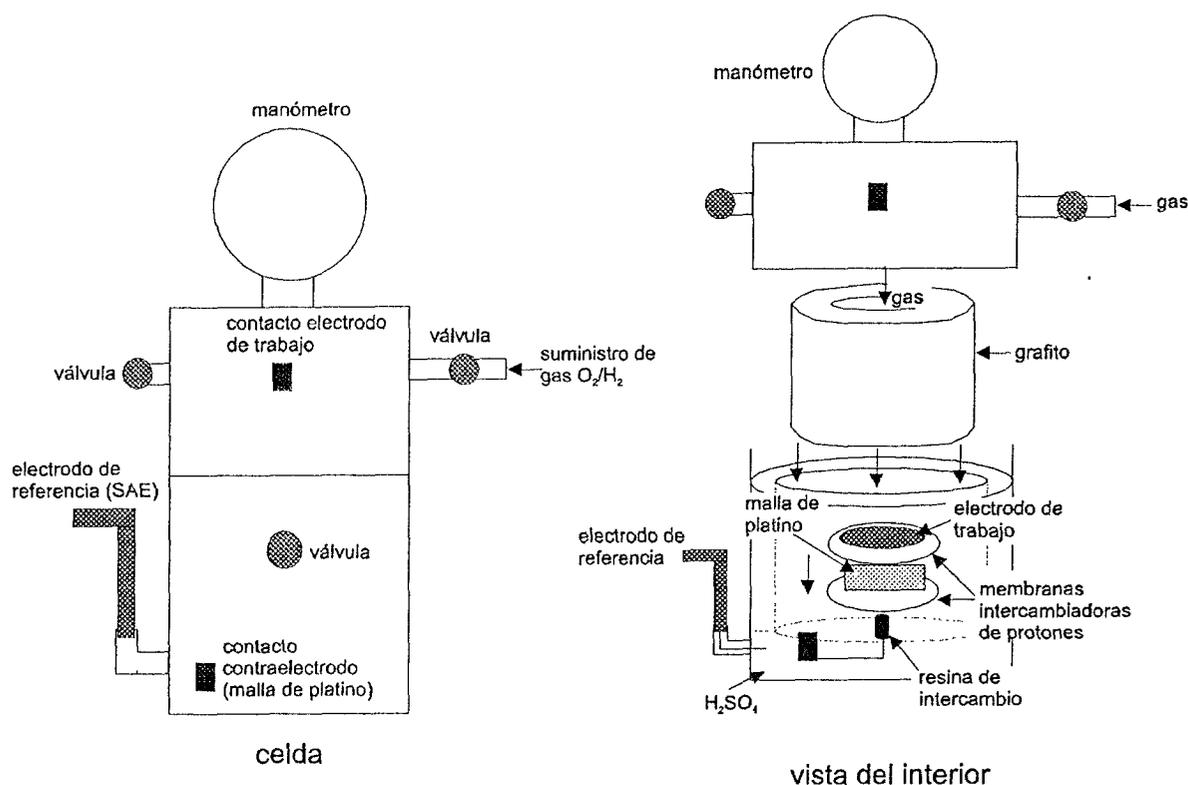


Fig. 4.13 Esquema de la celda usada para probar los electrodos a diferentes presiones.

El experimento se lleva a cabo de la siguiente manera:

- antes de introducir el Et en la celda, primero se sumerge en un baño de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- el Et se coloca en la celda, encima del arreglo tipo *sandwich* formado por las membranas intercambiadoras y el Ea (malla de platino);
- encima del Et se introduce el cilindro de grafito y se cierra la celda; se vierte H_2SO_4 en el depósito que se ubica en el fondo de la misma, donde se coloca el Er (SAE);
- primero es necesario activar la superficie del electrodo, por lo que se suministra nitrógeno a la celda, controlando su flujo con las válvulas; de esta forma se purga el oxígeno presente en el electrodo;
- una vez activada la superficie, se satura la celda de O_2 y en la presencia de éste se mide el potencial de equilibrio del electrodo, E_{eq} ; por medio de un potencióstato/galvanostato se lleva a cabo una voltametría lineal, en un intervalo de potencial adecuado, que se basa en E_{eq} ;
- la presión es variada y controlada por las válvulas que forman parte de la celda y que se muestran en la figura 4.13.

En este caso, las presiones de O_2 a las que se probaron los electrodos fueron: 0, 0.484, 0.968 y 1.442 atmósferas. Para realizar la voltametría se utilizó un potencióstato/galvanostato Princeton Applied Research, modelo 273A.

A continuación se presentan los resultados de estos experimentos. En la figura 4.41 se presenta la gráfica correspondiente a los resultados obtenidos del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$.

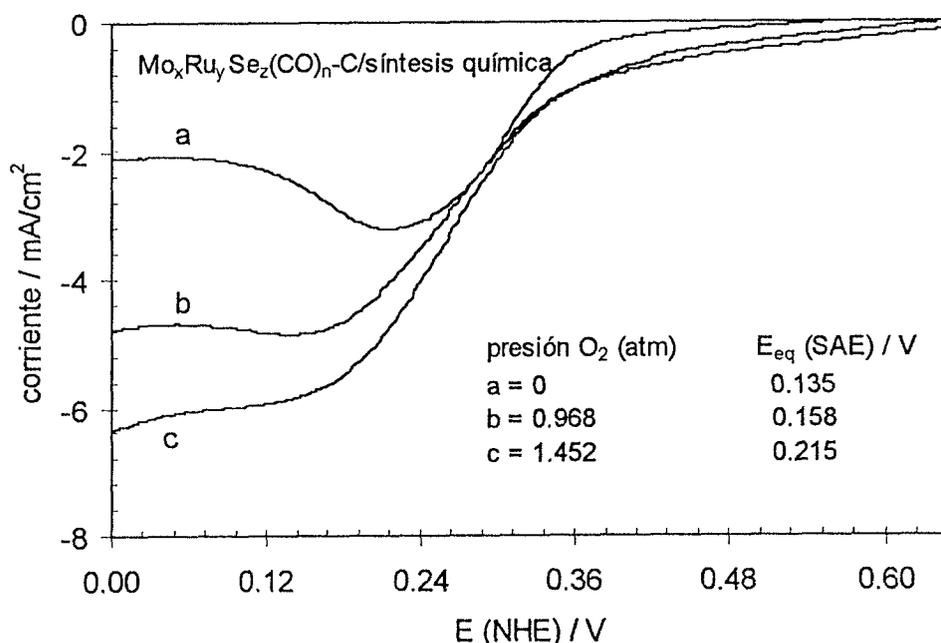


Fig. 4.14 Variación en la corriente catódica a diferentes presiones en ambiente saturado de oxígeno, con $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$ como electrodo de trabajo.

Se aprecia un aumento en la corriente catódica al incrementar la presión. En la curva 4.14a se observa que a potenciales más negativos que 0.22 V hay una variación importante de la corriente. En la figura también se reportan los potenciales de equilibrio a diferentes presiones para este electrodo.

En la figura 4.15 se presenta la gráfica obtenida de la caracterización a diferentes presiones del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía. De la misma forma, en el interior de la figura se presentan los potenciales de equilibrio a diferentes presiones.

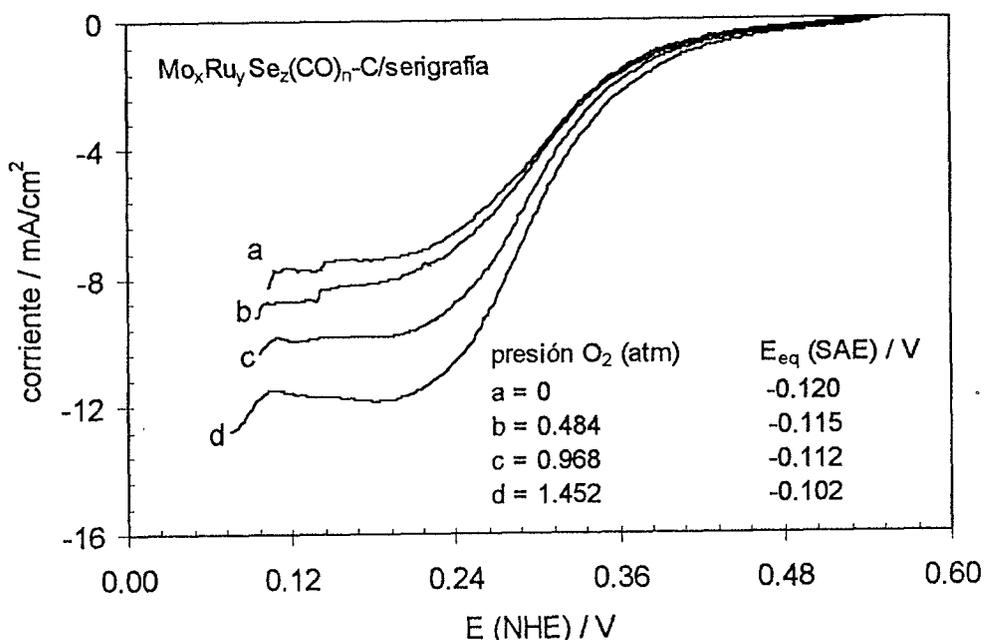


Fig. 4.15 Incremento en la corriente catódica a diferentes presiones en ambiente saturado de oxígeno, con $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía como electrodo de trabajo.

De la misma forma que en el caso anterior, se aprecia un incremento en la corriente catódica al incrementar la presión. Es notorio que este incremento es mayor que el reportado en la figura 4.14.

4.3.1 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE LOS ELECTRODOS $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química Y $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía

A partir de los valores corriente-potencial de las figuras 4.14 y 4.15 se obtienen las gráficas $\log I$ vs. E que se presentan a continuación. Es de éstas gráficas que se pueden obtener los parámetros cinéticos de importancia al evaluar el comportamiento electroquímico de los electrodos.

De esta forma es posible obtener valores de la pendiente de Tafel, b , el coeficiente de transferencia, α , y la corriente de intercambio, i_0 , para las diferentes presiones a las que se probaron los electrodos.

En la figura 4.16 se muestra la gráfica $\log I$ vs. E obtenida del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$. De las diferentes curvas se pueden obtener 2 pendientes, que varían con las diferentes presiones. Sin embargo, todos los parámetros cinéticos se determinaron en la región exponencial con potenciales entre 0.35 y 0.45 V, aproximadamente.

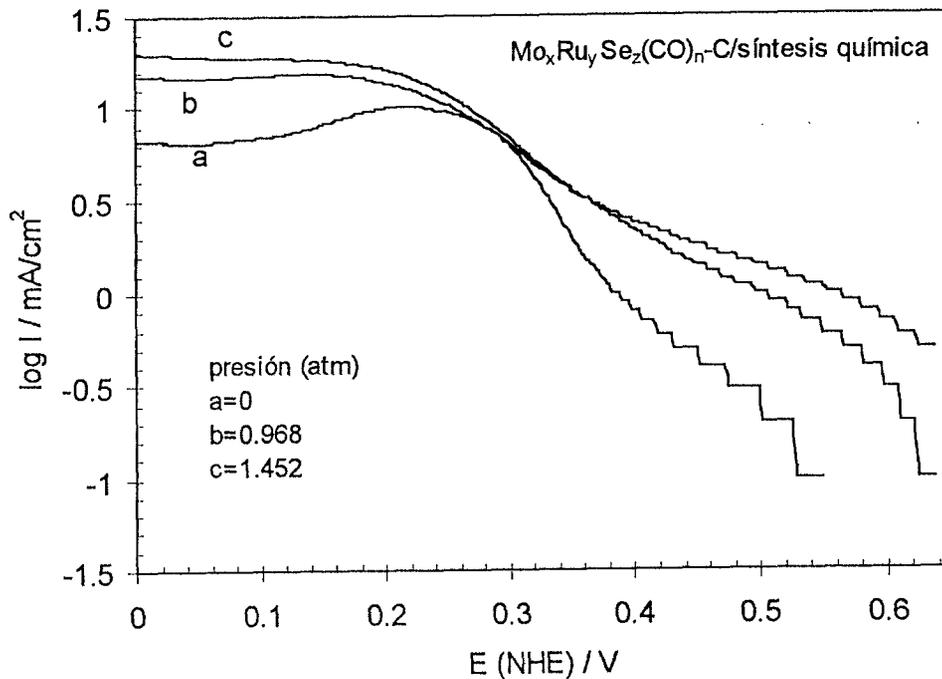


Fig. 4.16 Curvas obtenidas a partir de los valores de la gráfica 4.14 para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$.

En la tabla 4.1 se pueden ver los parámetros obtenidos para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C/síntesis química}$ a diferentes presiones.

Tabla 4.1 Parámetros para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /síntesis química.

Presión O_2 (atm)	E_{eq} (V)	ecuación	Pendiente de Tafel, b (V/década)	α	i_0 (mA/cm^2)
0	0.135	$y=67.710e^{-15.900X}$	0.144	0.399	7.14×10^{-8}
0.968	0.158	$y=42.824e^{-11.686X}$	0.197	0.293	1.08×10^{-5}
1.452	0.215	$y=89.878e^{-14.517X}$	0.158	0.364	5.72×10^{-7}

Se tiene un incremento de la corriente de intercambio al comparar el resultado a una presión de 0 y 1.452 atm. Este incremento va relacionado con un aumento en la pendiente de Tafel, tal como ha sido reportado en otros trabajos [Parthasarathy 1992]. El resultado obtenido a una presión de 0.968 presenta una mayor corriente de intercambio, al igual que una pendiente de Tafel más grande.

En los 3 casos, el valor del coeficiente de transferencia es muy bajo, resaltando el que corresponde a la presión de 0.958.

En la figura 4.17 se muestra la gráfica $\log I$ vs. E obtenida del electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía a diferentes presiones.

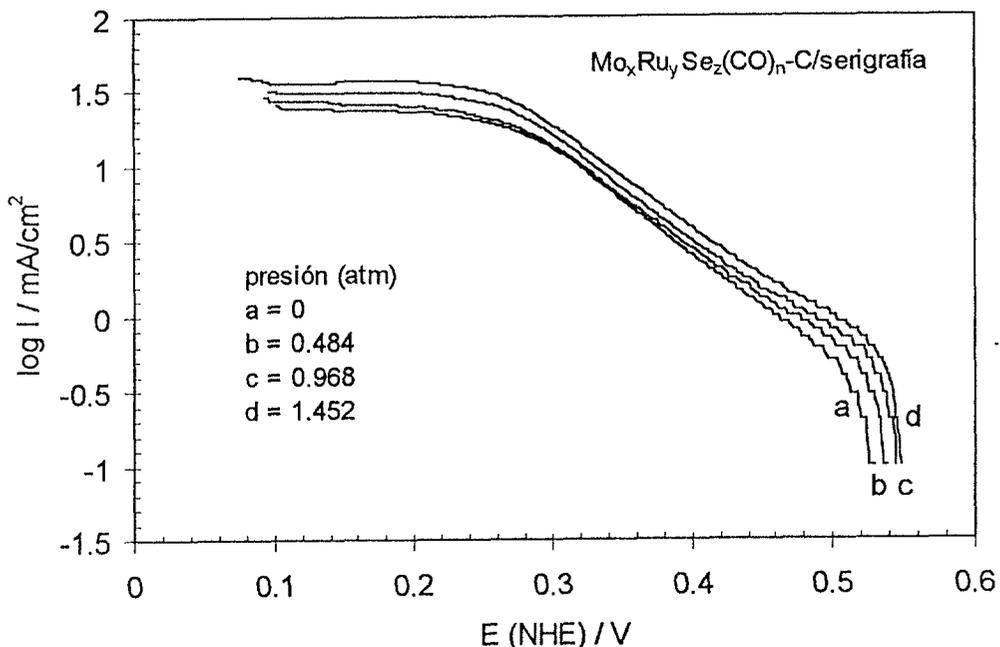


Fig. 4.17 Curvas obtenidas a partir de los valores de la gráfica 4.15 para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

En la tabla 4.2 se observan los parámetros obtenidos para éste electrodo a partir de potenciales entre 0.3 y 0.45 V, aproximadamente.

Tabla 4.2 Parámetros para el electrodo $\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n\text{-C}$ /serigrafía.

Presión O_2 (atm)	E_{eq}	ecuación	Pendiente de Tafel, b	α	i_0
0	-0.120	$y=269.04e^{-16.985X}$	0.135	0.426	6.92×10^{-8}
0.484	-0.115	$y=209.54e^{-16.075X}$	0.143	0.403	1.76×10^{-7}
0.968	-0.112	$y=277.34e^{-16.445X}$	0.140	0.412	1.44×10^{-7}
1.452	-0.102	$y=284.42e^{-16.004X}$	0.143	0.401	2.62×10^{-7}

De la misma manera que en el caso anterior, se puede ver un incremento en la corriente de intercambio relacionado con un aumento en la pendiente de Tafel. Este aumento va relacionado con la presión a que se suministra el O_2 .

El valor de el coeficiente de transferencia es mayor al mostrado en la tabla 4.1, y relativamente cercano al valor común de 0.5.

4.4 CELDA DE MEMBRANA INTERCAMBIADORA DE PROTONES (PEMFC)

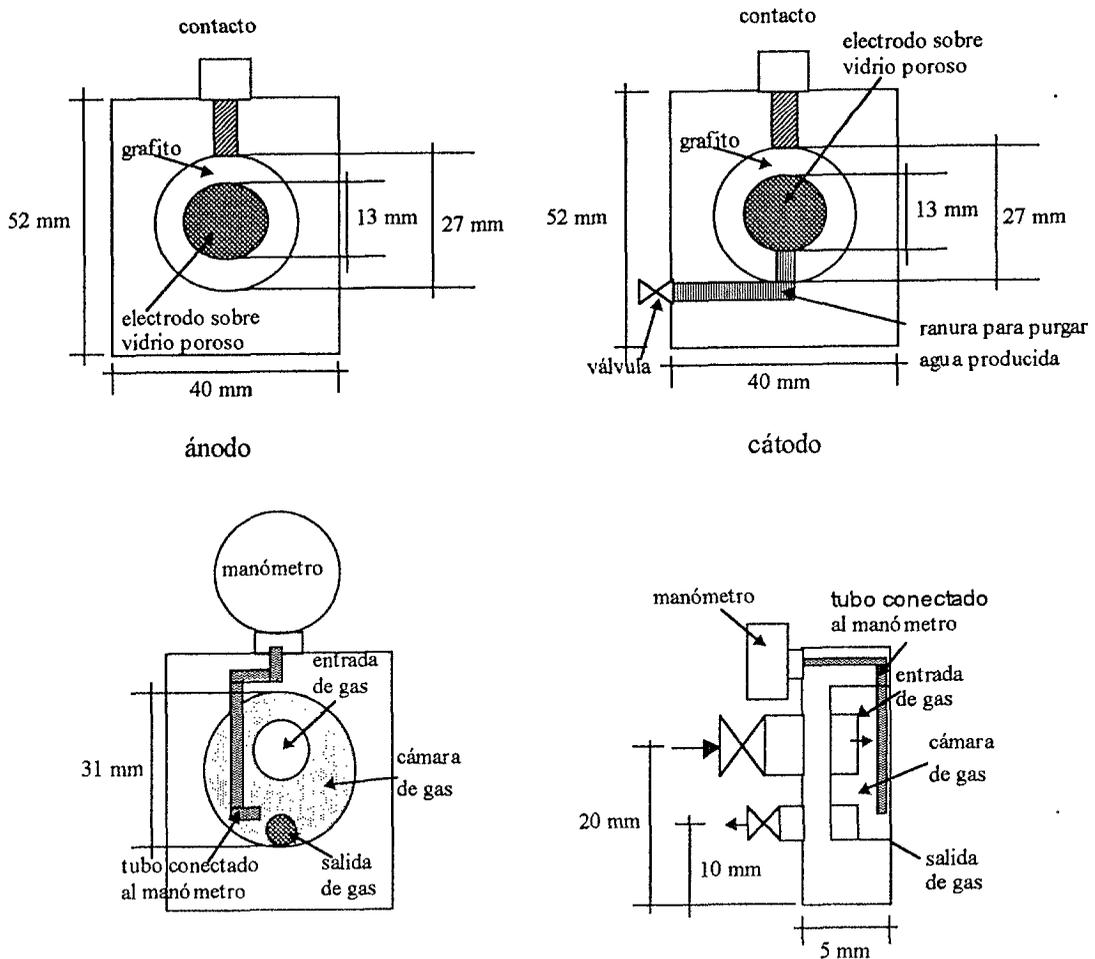
Este tipo de celdas utilizan una membrana de polímero sólido que se desempeña como electrólito ácido. Es a través de la membrana donde se produce el transporte de protones del ánodo hacia el cátodo; además, sirve como separador entre el hidrógeno y el oxígeno suministrados a la celda.

Las membranas usadas en estas aplicaciones son sólidas, de un polímero similar al Teflón. La concentración ácida de la membrana es fija y no puede ser diluida. Esta concentración se caracteriza por su peso equivalente, EW (g de polímero seco/moles de sitios de intercambio de iones), que es el recíproco de la capacidad de intercambio de iones en moles por gramo. Mientras menor sea el EW y más delgada la membrana, se obtiene un mejor desempeño de la celda.

Como producto de las reacciones que tienen lugar en la celda (ver capítulo 1), se forma agua en el cátodo. Un efectivo mecanismo de remoción de esta agua es necesario, pues habría problemas de bajo desempeño de la celda debido a que podría bloquear el acceso del gas reaccionante (oxígeno en este caso) a la interfase catalizador-membrana donde tiene lugar la reacción.

De no haber una remoción de agua se tendría una lenta transferencia de masa; el bajo desempeño de la celda estaría caracterizado por la incapacidad de mantener una corriente alta a un determinado voltaje. [Watkins 1993]

Para la prueba de los electrodos se empleó un prototipo de celda construido en el Departamento de Química del CINVESTAV-IPN. En la figura 4.18 se aprecia un esquema de la celda utilizada.



sección externa de la celda, a través de la cual se alimentan los gases (H_2 y O_2)

Fig. 4.18 Esquema de la celda de combustible PEM, construida en el Departamento de Química, del CINVESTAV-IPN.

Para este caso únicamente se probó el electrodo $Mo_xRu_ySe_z(CO)_n$ /serigrafía, que como ya se ha mencionado fue soportado en tela de carbón, el cual se utilizó como cátodo en la celda. Las pruebas se realizaron a diferentes presiones del H_2 , mientras que la presión del O_2 se mantuvo constante. Las presiones de H_2 a las cuales se llevaron a cabo experimentos fueron 0.789, 0.296 y 1.382 atmósferas. La presión de O_2 fue de 0.987 atmósferas.

En la figura 4.19 se observa el comportamiento de la celda con una presión de H₂ de 0.789 atm y una presión de O₂ de 0.987.

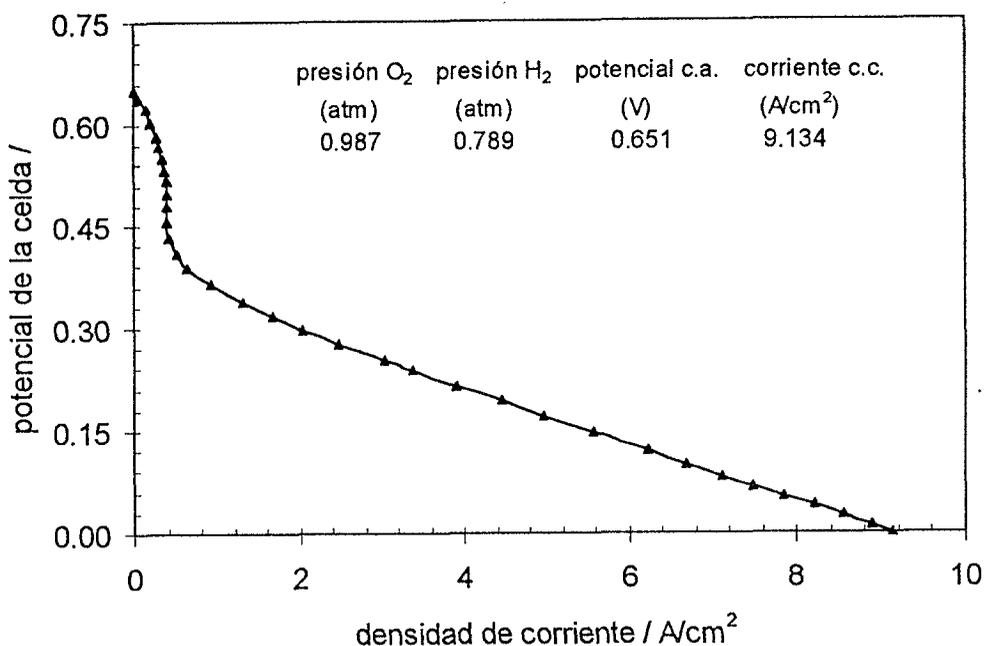


Fig. 4.19 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H₂ de 0.789 atm.

En el interior de la figura 4.19 se presentan también los valores del potencial de la celda a circuito abierto (0.651 V) y la densidad de corriente de corto circuito (9.134 A/cm²). Aunque el voltaje no es muy alto, el valor obtenido de densidad de corriente se puede considerar como muy alto, y puede ser comparado con los valores reportados para el platino [Kumar 1995; Steck 1995; Escribano 1995; Besse 1995; Barbir 1996; Fournier (1) 1997].

En la figura 4.20 se presenta el comportamiento de la celda con la misma presión de O₂, pero ahora con una presión de H₂ de 0.296 atm. El valor del potencial de la celda a circuito abierto (0.649 V) no varía mucho del observado en la figura 4.19, aunque la densidad de corriente de corto circuito disminuye (7.814 A/cm²). Aun así, esta densidad de corriente puede considerarse alta.

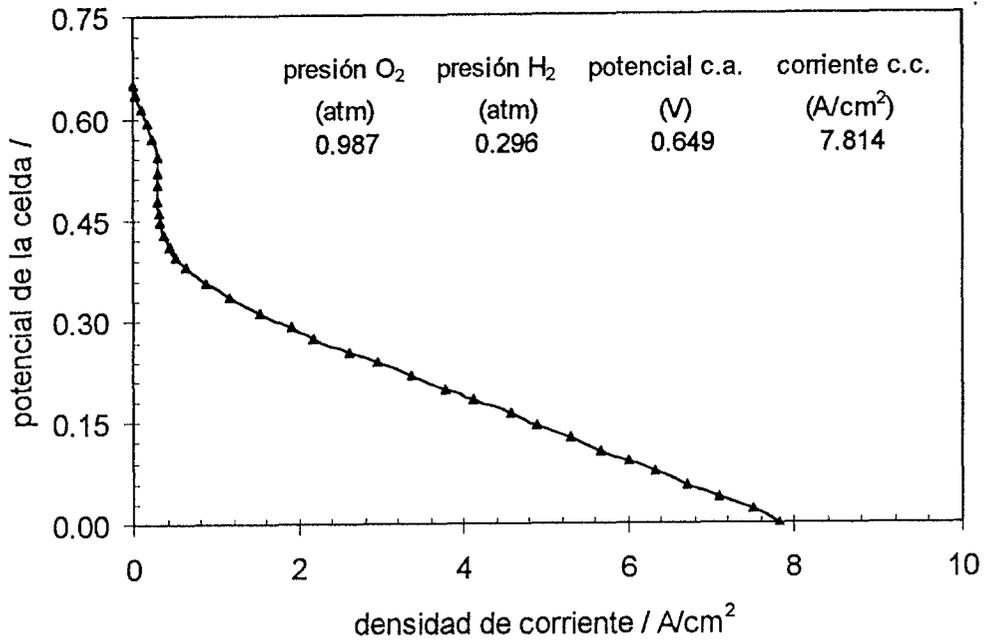


Fig. 4.20 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H₂ de 0.296 atm.

Se presenta en la figura 4.21 el comportamiento de la celda con una presión de H₂ de 1.382 atm. De nueva cuenta, el potencial de circuito abierto (0.646) no varía en gran forma en relación con los observados en las figuras anteriores, y la densidad de corriente aún puede considerarse como importante.

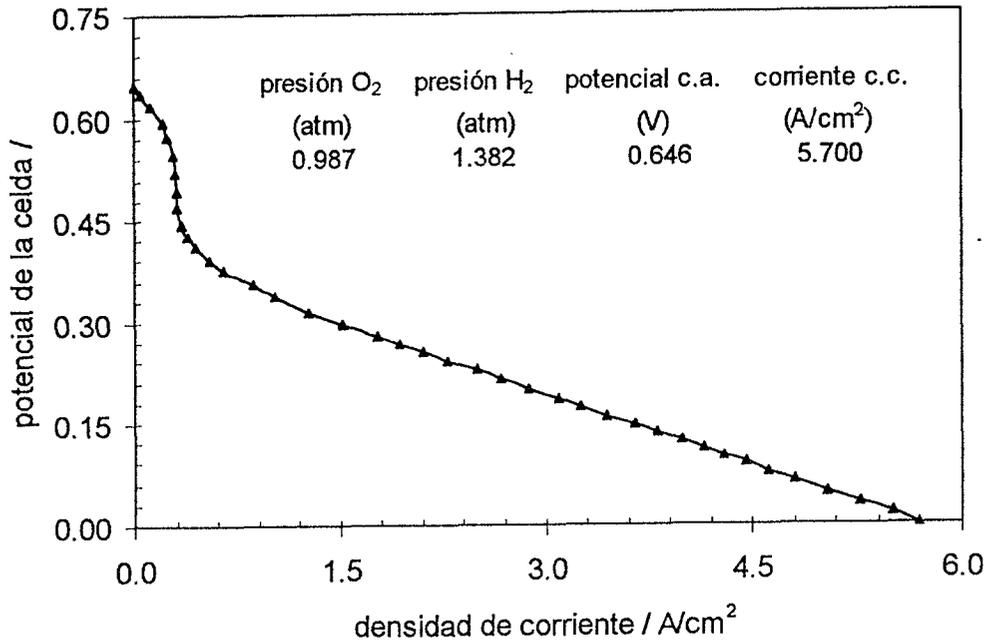


Fig. 4.21 Comportamiento de la celda de combustible PEM con una presión de H₂ de 1.382 atm.

De acuerdo a lo observado en las figuras presentadas, la presión de H₂ influye en el desempeño de la celda, con una presión de O₂ constante. Cuando se trabajó con una presión de hidrógeno mayor que la de oxígeno (fig. 4.21), se tuvo una menor densidad de corriente.

Esto indica que para tener un mejor desempeño de la celda de combustible, la presión de O₂ debe ser mayor que la de H₂, tal como se observa en las figuras 4.19 y 4.20.

4.4.1 EFICIENCIA DE LA CELDA PEMFC

De acuerdo con la ecuación (1.5.8), la eficiencia de la celda de combustible, considerando el voltaje a circuito abierto mostrado en la figura 4.19 es

$$\varepsilon = \frac{0.651}{1.482} = 0.439$$

o 43.9 % de eficiencia alcanzada en la celda PEM. Como es lógico, conforme va disminuyendo el potencial de la celda, la eficiencia disminuye también.

CONCLUSIONES

- Se prepararon electrodos basados en calcogenuros de metales de transición; para esto, fueron usados compuestos ternarios y binarios.
- El compuesto ternario ($\text{Mo}_x\text{Ru}_y\text{Se}_z(\text{CO})_n$) resultó un mejor electrocatalizador para la reducción de oxígeno en un medio ácido que los compuestos binarios ($\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ y $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$).
- Los materiales utilizados resultan más económicos que el platino, generalmente usado como electrocatalizador.
- Se prepararon electrodos por dos métodos: síntesis química y serigrafía.
- De los métodos de preparación, el de serigrafía resulta ser el más sencillo de implementar.
- Se realizaron estudios de microscopía electrónica (TEM) a los polvos con los que se prepararon los electrodos; a partir de éstos, se puede decir que los polvos forman nanopartículas.
- En los estudios de microscopía de barrido (SEM) es posible observar como se depositan los elementos en la tela de carbón.
- El análisis de composición de los polvos (EDS) muestra que a la temperatura de preparación (140 C), los materiales usados siguen presentes.
- Se realizaron experimentos para conocer las propiedades catalíticas de los electrodos basados en calcogenuros de metales de transición. De tales experimentos, se confirmó que electrodos preparados por síntesis química (un método anteriormente empleado) presentan buena actividad electrocatalítica para la reducción de oxígeno. Así mismo, se descubrió que electrodos preparados por serigrafía también presentan buenas propiedades para la reducción de oxígeno en un medio ácido.
- Los electrodos preparados por serigrafía fueron probados en una celda de combustible tipo PEM. Se mostró que poseen buenas propiedades electrocatalíticas para ser usados en celdas de combustible de este tipo..

REFERENCIAS

- N. Alonso-Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Höhle y K. Yvon, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 109, pp. 3251-3257, (1987).
- N. Alonso-Vante, M. Giersig y H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, No. 2, p. 639, (1991).
- N. Alonso-Vante, H. Tributsch y O. Solorza-Feria, *Electrochimica Acta*, Vol. 40, No. 5, pp. 567-576, (1995).
- R. Anahara en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).
- A. J. Appleby en *New Materials For Fuel cell Systems-1*, pp. 2-29, Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge y T. N. Veziroglu, École Polytechnique, Montreal, Canadá, (1995).
- E. M. Arce y O. Solorza-Feria, *Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología*, Vol. VI, Num. 21-24, pp. 95-100, (1989).
- E. M. Arce y O. Solorza-Feria, *Acta Mexicana de Ciencia y Tecnología*, Vol. VII, Num. 25-28, pp. 103-113, (1990).
- F. Barbir y T. Gómez, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 10, p. 891, (1996).
- A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Ed. John Wiley & Sons, (1980).
- E. Barendrecht en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).
- L. Barra, *Energy Storage and Hydrogen*,
- S. Besse, N. Tassin, Y. Naimi y A. Tounsi en *New Materials For Fuel Cell Systems 1*, Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge y T. N. Veziroglu, Ediciones de L'École Polytechnique de Montréal, p. 144 (1995).
- J. S. Blakemore, *Solid State Physics*, Cambridge University Press, Second Edition, (1985).
- B. B. Damaskín y O. A. Petri, *Fundamentos de la Electroquímica Moderna*, Ed. MIR, Moscú, (1981).
- A. Damjanovic, M. A. Genshaw y J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 114, p. 1108, (1967).

S. Escribano, S. Miachon y P. Aldebert en *New Materials For Fuel Cell Systems 1*, Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge y T. N. Veziroglu, Ediciones L'École Polytechnique de Montréal, p. 135, (1995).

A. Essalik, O. Savadogo y F. Ajersch, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 5, p. 1368, (1995).

J. Fournier, G. Faubert, J. Y. Tilquin, R. Côté, D. Guay y J. P. Dodelet, (1), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 1, p. 145, (1997).

J. Fournier, G. Lalande, R. Côté, D. Guay y J. P. Dodelet, (2), *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 1, p. 218, (1997).

S. Galli y M. Stefanoni, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 5, pp. 453-458, (1997).

S. Gamboa, "Estructuras Fotovoltaicas Basadas en CdTe y CuInSe₂ por Electrodeposición", Tesis de Maestría, UACPyP-UNAM, (1998).

P.J. Goodhew y F.J. Humphreys, *Electron Microscopy and Analysis*, Ed. Taylor and Francis, Second Edition (1988).

J. A. A Ketelaar en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).

K. T. Kim, Y. G. Kim y J. S. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 5, p. 1531, (1995).

Y. Kiros, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 7, p. 2152, (1996).

D. I. Kochubey, S. G. Nikitenko, V. N. Parmon, Yu. A. Gruzdkov, H. Tributsch y N. Alonso-Vante, *Physica B*, 208 & 209, pp. 694-696, (1995).

G. S. Kumar, M. Raja y S. Parthasarathy, *Electrochimica Acta*, Vol. 40, No. 3, pp. 285-290, (1995).

P. A. Lehman y Ch. E. Chamberlin, *Solar Energy Technology*, SED-Vol. 13, (1992).

P. A. Lehman, Ch. E. Chamberlin, G. Pauletto y M. A. Rocheleau, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 5, pp. 465-470, (1997).

M N. Mugerwa y L. J. M. J. Blomen en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).

K. A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan y A. J. Appleby en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).

- G. Nicoletti, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 10, pp. 759-765, (1995).
- A. Parthasarathy, S. Srinivasan y A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139, No. 10, p. 2856, (1992).
- J. A. Poirier y G. E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 4, p. 1127, (1995).
- J. Quakernaat, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 6, pp. 485-492, (1995).
- S. D. Ramírez, "Síntesis y caracterización del $W_xRu_ySe_z$ para la reducción electroquímica de O_2 y su posible aplicación como electrodos en Celdas de Combustible", Tesis de Licenciatura, ININ, (1995).
- P. H. Rieger, *Electrochemistry*, segunda edición, Ed. Chapman & Hall, (1994).
- F. J. Rodríguez, P. J. Sebastian y O. Solorza, *Memorias de la XXI Semana Nacional de Energía Solar*, Chihuahua, Chih., pp. 328-333, (1997).
- T. Romero, "Diseño y construcción de una celda de combustible Hidrógeno-Oxígeno", Tesis de Licenciatura, CINVESTAV-IPN, (1996).
- J. Rothstein, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 21, No. 2, p. 137, (1996).
- H. Van den Broeck en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).
- O. Savadogo y A. Essalik, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 6, p. 1814, (1996).
- J. R. Selman en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).
- O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig y N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta*, Vol. 39, No. 11/12, pp. 1647-1653, (1994).
- S. Srinivasan en *Fuel Cell Systems*, Eds. L. J. M. J. Blomen y M N. Mugerwa, Editorial Plenum Press, (1993).
- A. E. Steck en *New Materials For Fuel Cell Systems 1*, Eds. O. Savadogo, P. R. Roberge y T. N. Veziroglu, Ediciones de L'École Polytechnique de Montréal, p. 74 (1995).
- J. P. Vanhanen, P. S. Kauranen, P. D. Lund y L. M. Manninen, *Solar Energy*, Vol. 53, No. 3, pp. 267-278, (1994).
- J. P. Vanhanen, P. S. Kauranen y P. D. Lund, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 7, pp. 707-713, (1997).