



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS
NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN BAJO CONTENIDO DE Pt PARA
APLICACIONES EN CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO PEM.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A:

ANTONIA SANDOVAL GONZÁLEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. SERGIO A. GAMBOA SÁNCHEZ



2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicado a la memoria
de mis hermanos Jesús y
Omar, a mi primo Carlos
y mi amado Hiram.

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me da fortaleza para seguir de pie ante las adversidades.

A mis Papás por darme la vida y a mis Abuelitos por ayudarme a cumplir mis metas.

A mis hermanos por todo el apoyo que me dan y por el tiempo maravilloso que pasamos juntos.

A Guillermo Ramírez por darle un cambio a mi vida.

A la UNAM, al CIE, al Posgrado en Ingeniería, al CIICAp, al CIMAv, al CIQ.

Al Dr. Sergio A. Gamboa Sánchez, por ser mi asesor de tesis compartirme sus conocimientos, por su amistad y por darme su apoyo incondicional para desarrollar este trabajo.

A cada uno de mis sinodales: Dra. Marina E. Rincón González, Dr. Alberto A. Álvarez Gallegos, Dr. Sebastian Joseph Pathiyamattom y al Dr. José A. Chavéz Carvayar, gracias por todo el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por impulsarme a ser una mejor persona.

Al Dr. Jaime Escalante García por permitirme usar su equipo de laboratorio en la CIQ-UAEMor.

A la Dra. Margarita Miranda Hernández por sus clases de electroquímica.

Al Dr. Edgar J. Borja Arco, por compartirme sus conocimientos y por el asesoramiento en el desarrollo experimental de mi trabajo.

A la Dra. Lorena Magallón Cacho por su apoyo y ayuda en el laboratorio.

Al Dr. Erik Ramírez Morales por su amistad y por su asesoramiento en la interpretación de los resultados de la caracterización física.

Al M. en C. José Andrés Alanís Navarro por apoyarme en el laboratorio y hacerme comentarios constructivos para mejorar el trabajo.

A la Ing. Ana Gabriela González Gutiérrez y M.C. Teresa Ruíz por todo el cariño y gran amistad que me han brindado.

A todos mis amigos por estar conmigo cuando más lo he necesitado: Adriana, Francisco, Laura Elena, Laura Karina, Mayra, Sandra, Sandra Jazmín, Juan Manuel, Harumi, Lizbeth, Alejandro, Samuel, Nydia, Rosalinda, Susana, Lucia, Onésimo, Alex, Iris, Alma, Christiam, Fabian, Luis Bianca, Nelly, Jesús, Enrique, Víctor, Gabriel, Alfredo.

A la M. en C. María Luisa Ramón García, al Dr. René Guardián Tapia, a la M en C. Patricia Altuzar Coello y al Dr. Francisco Paraguay Delgado por su ayuda en la caracterización física de los materiales.

A todo el personal que trabaja en el CIE-UNAM por mantener un área de trabajo agradable.

Al CONACyT por la beca que me otorgo, asimismo en la compra de materiales, reactivos y apoyo a congresos a los proyectos 100212, 128545 y al de DGAPA-UNAM, PAPIIT IN103410.

CONTENIDO

RESUMEN	Vi
ABSTRACT	vii
INTRODUCCIÓN	1
1 ANTECEDENTES	5
1.1 Celdas de combustible de metanol directo (CCMD)	6
1.1.1 Componentes de una celda de combustible de metanol directo	7
1.1.1.1 Platos bipolares	7
1.1.1.2 Empaque	8
1.1.1.3 Membrana intercambiadora de protones	8
1.1.1.4 Electrocatalizadores	9
1.1.1.5 Difusores	10
1.1.1.6 Metanol como combustible	12
1.1.1.6.1 El metanol y la Salud	12
1.2 Método de síntesis de los electrocatalizadores	
1.2.1 Tratamiento térmico asistido por microondas	14
1.2.1.1 Ventajas y desventajas de usar microondas	17
1.3 Materiales propuestos para usarse en una CCMD, PtSnO ₂ /C como ánodo y Pt ₁ Sn ₁ /C como cátodo	18
1.3.1 PtSnO ₂ /C para una celda de combustible de metanol directo	19
1.3.2 Electrocatalizador catódico Pt ₁ Sn ₁ /C	22
1.4 Justificación	23
1.5 Objetivo General	24
1.5.1 Objetivos Específicos	24
1.6 Metas	25
1.7 Hipótesis	25
1.8 Referencias	26
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
2.1 Mecanismo de oxidación de metanol sobre Pt	33
2.1.2 Mecanismo bifuncional del PtRu/C	38
2.2 Reacción de reducción de oxígeno	40
2.2.1 Electrodo de disco rotatorio	43
2.3 Termodinámica electroquímica en las CCMD	44
2.3.1 Variables que intervienen en el desempeño de una CCMD	48

2.3.1.1	Sobrepotenciales	49
2.3.1.1.1	Sobrepotencial por activación	53
2.3.1.1.2	Sobrepotencial por cruce del combustible	50
2.3.1.1.3	Sobrepotencial Óhmico	51
2.3.1.1.4	Sobrepotencial por concentración	52
2.4	Referencias	53
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
3.1	Síntesis de los electrocatalizadores	
3.1.1	Síntesis del electrocatalizador anódico $PtSnO_2$, por tratamiento térmico asistido por microondas	58
3.1.2	Síntesis del electrocatalizador catódico Pt_1Sn_1 , por tratamiento térmico asistido por microondas	59
3.2	Caracterización física	60
3.2.1	Análisis químico elemental	60
3.2.2	Difracción de rayos X	60
3.2.3	Microscopía electrónica de transmisión	61
3.3	Caracterización electroquímica	62
3.3.1	Tinta catalítica para las pruebas electroquímicas	62
3.3.2	Técnicas electroquímicas	63
3.3.3	Voltamperometría cíclica	64
3.3.4	Voltamperometría de barrido lineal y electrodo de disco rotatorio	65
3.4	Pruebas en una celda de combustible de metanol directo	65
3.4.1	Activación de la membrana intercambiadora de protones	66
3.4.2	Electrocatalizadores	68
3.4.3	Ensamble membrana-electrocatalizador-difusor	68
3.5	Referencias	70
4	OXIDACIÓN DE METANOL EN $PtSnO_2/C$	71
4.1	Caracterización física del $PtSnO_2/C$	72
4.1.1	Difracción de rayos X	72
4.1.2	Microscopía electrónica de transmisión	73
4.1.3	Análisis químico elemental	75
4.2	Caracterización electroquímica	75
4.2.1	Estabilidad del $PtSnO_2/C$	76
4.2.2	Oxidación de metanol en Pt_1Ru_1/C	78
4.2.3	Oxidación de metanol en $PtSnO_2/C$	83
4.2.4	Actividad cinética de la oxidación de metanol sobre $PtSnO_2/C$	89

4.3	Referencias	95
5	REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXIGENO EN Pt ₁ Sn ₁ /C	99
5.1	Resultados de la caracterización física del Pt ₁ Sn ₁ /C	100
	5.1.1 Difracción de rayos X	100
	5.1.2 Microscopia electrónica de transmisión	101
	5.1.3 Análisis químico elemental	103
5.2	Caracterización electroquímica	103
	5.2.1 Activación de los sitios catalíticos del Pt ₁ Sn ₁ /C	103
	5.2.2 Reacción de reducción de oxígeno	106
	5.2.3 Mecanismo de la RRO	106
	5.2.4 Transferencia electrónica en la reducción de oxígeno en Pt ₁ Sn ₁ /C	110
	5.2.5 Parámetros cinéticos del Pt ₁ Sn ₁ /C en la RRO	116
5.3	Referencias	120
6	PRUEBAS EN CELDA	123
7	CONCLUSIONES	129
7.1	Trabajo futuro	131

Nomenclatura

Å	Angstrom
A	Área geométrica, 0.0701 cm^2
ads	Adsorbido
A_{ea}	Área electroactiva, cm^2
b	Pendiente de Tafel, mV dec^{-1}
$B_{\text{experimental}}$	Pendiente de Koutecky-Levich experimental
$B_{\text{teórica}}$	Pendiente de Koutecky-Levich
CCDM	Celda de combustible de metanol directo
CH_3OH	Metanol
C_{O_2}	Concentración del oxígeno en el electrolito, $1.10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$
$D_{\text{O}_2}^{2/3}$	Coefficiente de difusión, $1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
E	Potencial
E°	potencial estándar termodinámico de la celda
e^-	Electrones
E_a°	Potencial anódico
E_{arranque}	Potencial donde inicia la reacción de metanol sobre el catalizador
E_{ca}	Potencial a circuito abierto
E_{celda}	Potencial de la celda
EDR	Electrodo de disco rotatorio
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
$E_{\text{O}_2}^{2/3}$	Coefficiente de difusión de oxígeno, $1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
E_r°	Potencial estándar reversible
F	Constante de Faraday, 96487 C mol^{-1}
G	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
H_2PtCl_6	Ácido hexacloroplatínico
i_k	Corriente cinética, mA
i_L	Corriente límite difusional, mA
i_0	Densidad de corriente de intercambio, mA cm^{-2}
j	Densidad de corriente, mA cm^{-2}
n	número de electrones
n	Eficiencia de conversión eléctrica, mW o kW
η	Sobrepotencial
η_{act}	Sobrepotencial por activación
η_{ohm}	Sobrepotencial Óhmico
η_{conc}	Sobrepotencial por concentración
O_2	Oxígeno
OH	Hidroxilo
Pt/C	Electrocatalizador de platino
$\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$	Electrocatalizador de platino con estaño
PtSnO_2/C	Electrocatalizador de platino con óxido de estaño
$\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$	Electrocatalizador de platino con rutenio
q_{rev}	Calor reversible
R	Resistencia, $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$
R	Constante de los gases ideales, $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
rpm	Revoluciones por minuto
RRO	Reacción de reducción de oxígeno

Ru	Rutenio
S	Entropía
Sn	Estaño
SnCl ₂	Cloruro estanoso
T	Temperatura
t	Tiempo
V	Volts
$\nu^{-1/6}$	viscosidad cinemática, 0.01 cm ² s ⁻¹
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría de barrido lineal
$(W_{el})_{rev}$	Trabajo eléctrico reversible
0.9	Constante de Scherrer
0.2	Constante utilizada cuando la velocidad de rotación está en revoluciones por minuto
ΔE°	Potencial estándar de equilibrio para el ánodo y cátodo
α	Coefficiente de transferencia de carga

RESUMEN

A través del tratamiento térmico asistido por microondas se sintetizaron electrocatalizadores a base de Platino con Estaño. El electrocatalizador anódico (oxidación de metanol) mostró fases bien definidas para el SnO_2 . Con microscopía electrónica de transmisión se encontraron partículas de 2.2 nm, con una distancia interplanar de 3.27 Å y una composición estequiométrica en peso ($\text{Pt}:\text{SnO}_2$) de 5.7:94.3. Se observó que el PtSnO_2/C tiene alta actividad catalítica para oxidar metanol con una densidad de corriente de intercambio en 1M CH_3OH , ($i_0 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$) un orden de magnitud mayor a la del $\text{Pt}_1\text{Ru}_1/\text{C}$ comercial ($i_0 = 4.3 \times 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$). El electrocatalizador catódico, $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$; presentó estructura cristalina amorfa, con composición estequiométrica en peso de $\text{Pt}:\text{Sn}:\text{O}$ de 48:50:2, con partículas de 3 nm, y una distancia interplanar de 3.21 Å. Asimismo, se encontró que la reducción de oxígeno en el $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ (0.94 V/ENH) inicia a mayor potencial, que en el Pt/C (0.87 V/ENH) comercial. La cinética del $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$ mostró una i_0 ($1.83 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$) 2 órdenes de magnitud mayor a la del Pt/C ($7.22 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$). Los resultados en celda mostraron que los electrocatalizadores sintetizados tienen mayor tolerancia a las especies envenenantes y proporcionan mayor densidad de potencia (1.104 mW cm^{-2}), perdiendo $0.0183 \text{ mW cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$ durante 10 horas; en cambio con los electrocatalizadores comerciales se obtiene una densidad de potencia de 0.940 mW cm^{-2}) y se pierden $0.0636 \text{ mW cm}^{-2} \text{ hr}^{-1}$.

ABSTRACT

PtSnO₂/C and Pt₁Sn₁/C Was synthesized, to oxidize methanol and to reduce oxygen, respectively; by using a microwave assisted chemical reduction. The anode electrocatalysts showed cassiterite crystalline phase well-defined and by Transmission Electron Microscopy were obtained the particle size of 2.2 nm, a lattice parameter of 3.27 Å and a weight composition of, Pt:SnO₂ 5.7:94.3. By electrochemical response was observed that the SnO₂ presence helps to remove the adsorbed species generated by the remaining reactions adsorbed on its surface, the exchange current density value ($i_0 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$) didn't change with the time. In the case of the commercial Pt₁Ru₁/C was observed that the exchange current density changed two magnitude orders during methanol oxidation. Pt₁Sn₁/C is an amorphous material with a particle size of 3 nm and a lattice parameter of 3.21 Å, with a weight chemical composition of Pt:Sn:O 48:50:2. The electrochemical measurements showed that Pt₁Sn₁/C has a near potential (0.94 V/ENH) to thermodynamic potential and its reaction mechanism occurred by 4 electrons process and also was observed that the exchange current density is 2 magnitude orders higher than Pt/C electrocatalyst. The cell result's showed that the synthesized electrocatalysts have greater tolerance to poisoned species and higher power density (1.104 mW cm⁻²), losing 0.0183 mW cm⁻² hr⁻¹ for 10 hours, whereas the commercial electrocatalysts obtain a power density of 0.940 mW cm⁻² and lost 0.0636 mW cm⁻² hr⁻¹.

INTRODUCCIÓN

Actualmente todavía utilizamos como mayores recursos energéticos aquellos que provienen de fuentes de energía no renovable o combustibles fósiles. Al no ser renovables estas fuentes tendrán una tendencia a subir de precio hasta niveles en los que no será económicamente satisfactorio su utilización. Por ello, la humanidad debe dejar de utilizar los combustibles fósiles como su principal fuente de energía y concentrar sus esfuerzos en la explotación de fuentes de energía que sean renovables, seguras, ilimitadas, que no contaminen y que representen una verdadera mejoría para el ambiente. Desde hace años en los países industrializados se registran esfuerzos por desarrollar tecnologías que faciliten el uso de las energías renovables; ya que, son las naciones con mayores necesidades energéticas y también los principales generadores de contaminantes. Así mismo, en las naciones en vías de desarrollo también crece el interés por este tipo de energías, pues ofrecen una forma barata de abastecer electricidad a millones de personas.

Algunas opciones de energía renovable ya están disponibles y otras se encuentran en desarrollo. Cada una genera distintos puntos de vista sobre sus ventajas y desventajas. Hasta el momento se ha intentado usar diversos métodos para obtener energía de la naturaleza; sin embargo, ninguno ha resultado lo suficientemente efectivo como para perfilarse como el sucesor del petróleo. Entre las fuentes de energías renovables se encuentran la energía solar, la biomasa, la hidráulica, la fotovoltaica, la energía del hidrógeno y la eólica, las cuales constituyen una alternativa para garantizar el desarrollo sostenible de nuestro planeta.

Particularmente, el uso del hidrógeno para la generación de energía eléctrica, mediante el uso de celdas de combustible, ha sido identificado como el principal candidato para el suministro energético de forma limpia, silenciosa y eficiente. El hidrógeno desempeña un papel importante debido a que es un combustible limpio; sin embargo, es importante mencionar que no es una fuente de energía, sino un vector energético ya que no existe aislado en la naturaleza, por lo que no se puede extraer de ningún sitio a bajo costo, aunado a la dificultad que se tiene para transportarlo y almacenarlo.

Por otra parte, el metanol es uno de los combustibles potenciales para el futuro ya que es considerado apropiado para su uso en las celdas, se puede almacenar y transportar fácilmente, y tiene mayor densidad energética en comparación con el hidrógeno. Su estructura molecular simple puede ser electrooxidada hasta obtener como producto final CO_2 . Los sistemas que operan con este tipo de combustible se les denomina: Celdas de Combustible de Metanol Directo (CCMD) [1].

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que genera electricidad a partir de las reacciones de reducción y oxidación que ocurren en sus electrocatalizadores. En comparación con otras celdas, la CCMD presenta una mayor eficiencia, pocas emisiones contaminantes, además de emplear un combustible potencialmente renovable. La temperatura de operación es baja (~60) lo que permite manipularla fácil y rápidamente para cualquier cambio o condición de operación [2,3]. Sin embargo, existen dos obstáculos que inhiben la aplicación y comercialización de estos dispositivos: el envenenamiento del catalizador anódico por las especies secundarias generadas durante la electrooxidación de metanol y el cruce del metanol a través de la membrana [4-8].

Referencias

- [1] A.N. Golikand, M. Asgari, M.G. Maragheh, S. Shahrokhian. Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickeldimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis, *J. Electroanal. Chem.* **588**, (2006) 155–160.
- [2] M. Jafarian, R.B. Moghaddam, M.G. Mahjani, F. Gopal. Electro-catalytic oxidation of methanol on a Ni-Cu alloy in alkaline medium, *J. Appl. Electrochem.* **36**, (2006) 913–918.
- [3] L.C. Ordoñez, P. Roquero, P.J. Sebastian, J. Ramírez. Carbon-supported platinum-molybdenum electro-catalysts for methanol oxidation. *Catal. Today*, **107-108**, (2005) 46-52.

- [4] C. Xu, P.K. Shen .Electrochemical oxidation of ethanol on Pt-CeO₂/C catalysts. J. Power Sources. **142**(1-2), (2005) 27-29.
- [5] J.C. Amphlett, B.A. Peppley, E. Halliop, A. Sadiq. The effect of anode flow characteristics and temperature on the performance of a direct methanol fuel cell. J. Power Sources **96**, (2001) 204-213.
- [6] V.M. Barragán, A. Heinzl. Estimation of the membrane methanol diffusion coefficient from open circuit voltage measurements in a direct methanol fuel cell. J. Power Sources **104**, (2002) 66-72.
- [7] X. Ren, T.E. Springer, T.A. Zawodzmski, S. Gottesfeld. Methanol Transport Through Nafion Membranes: Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements. J. Electrochemical Society, **147**, (2000) 466-474.
- [8] K. Scott, W.M. Taama, P. Argyropoulos, K. Sundmacher. The impact of mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell. J. Power Sources, **83**, (1999) 204-216.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

La búsqueda de fuentes de energía que sean amigables con el ambiente y competentes en rentabilidad respecto a las fuentes energéticas convencionales, continúa creciendo, debido al agotamiento de los combustibles fósiles y a las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial.

Ante tales circunstancias, uno de los campos disciplinarios que ha tenido un mayor avance en los últimos años tiene que ver con la generación de energía eléctrica a partir de energía química, utilizando para ello celdas de combustible. El diseño de las celdas de combustible de metanol directo, es atractivo porque puede ser un dispositivo que transmita energía eléctrica para su funcionamiento a dispositivos móviles como a las laptop, los autos, los celulares, y de manera estacionaria se puede usar en casas, hospitales y negocios [1].

1.1 Celdas de combustible de metanol directo

Uno de los principales atractivos de las celdas de combustible tiene que ver con la variedad de combustibles que pueden emplearse para su suministro y de esta manera generar energía eléctrica. El combustible que se utiliza tiene una influencia determinante en la densidad de potencia que se puede obtener de la celda, y por lo tanto, su potencial como unidad de generación de electricidad.

Las celdas de combustible son dispositivos que transforman energía química (de un combustible y un oxidante) de manera directa en energía eléctrica. En la Figura 1 se muestran los componentes de la CCMD.

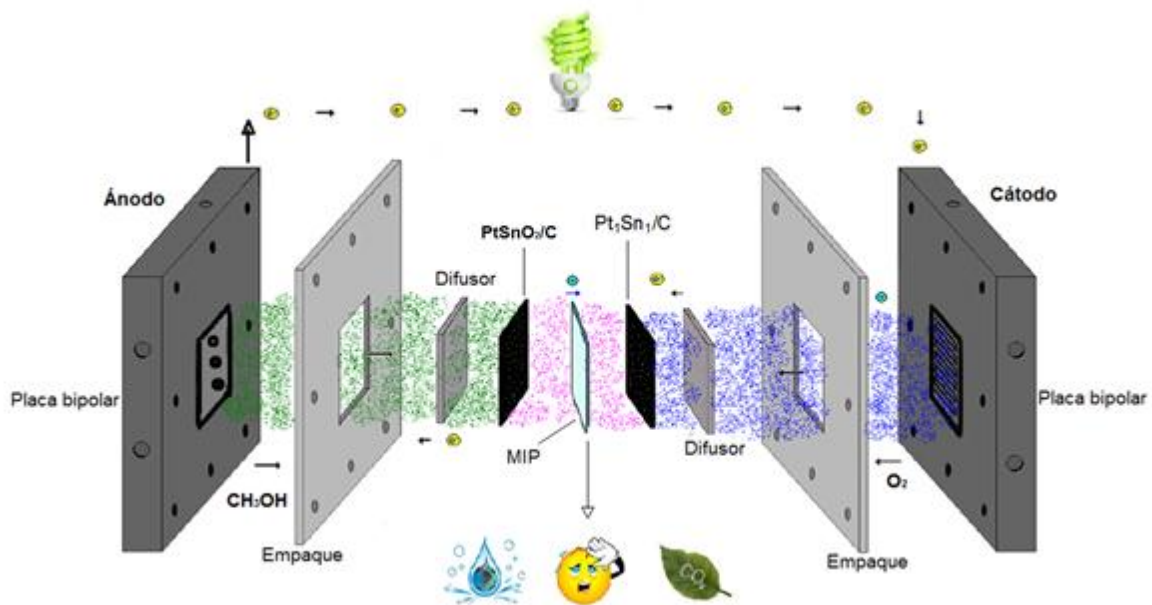


Figura 1. Componentes de la celda de combustible de metanol directo.

1.1.1 Componentes de una celda de combustible de metanol directo

En la Figura 1 aparecen los electrocatalizadores y la membrana, este es el ensamble electrocatalizador-membrana-electrocatalizador, el cual va en medio de los platos distribuidores. Todo el conjunto anterior, va en medio de las dos placas de cobre, las cuales se unen a través de tornillos debidamente aislados eléctricamente que permiten el ajuste de la celda.

1.1.1.1 Platos bipolares

En los platos bipolares o colectores se hace el diseño de canales por donde pasa el flujo del combustible y del oxidante (entrada de reactivos y salida de productos), en ellos se realizan las conexiones del circuito eléctrico exterior, además de que es la unión entre varias celdas, cuando se tiene un stack, ya sea en serie o en paralelo (siendo a la vez, de una cara ánodo y de la otra cátodo). Los canales que se maquinan en su superficie tienen la función de homogeneizar la concentración del combustible y del oxidante en toda la superficie del difusor. En la actualidad los platos bipolares están hechos de grafito [2] pero su maquinado requiere de mucho cuidado ya que es muy frágil, como se muestra en la Figura 2. Por ello, algunos investigadores han puesto gran énfasis en buscar otros materiales alternativos, que cubran estas necesidades; como lo es el costo, el peso y su fácil manipulación [3,4]. El costo de los platos bipolares en las celdas de combustible es de aproximadamente un 45% [5] y ocupa el 80% del peso total de la celda [6].



Figura 2. a) Platos bipolares de grafito con diferente diseño de canales de flujo y b) empaque de silicón para las celdas de combustible.

1.1.1.2 Empaque

Los empaques se usan en las celdas de combustible para impedir el contacto entre los platos bipolares (evita el corto circuito) y ayuda a sellar bien la celda para evitar fugas del combustible y del oxidante. El más usado es de silicón, Figura 2.

1.1.1.3 Membrana intercambiadora de protones

La membrana intercambiadora de protones constituye uno de los campos más importantes en la investigación de las celdas de combustible, ya que limita la temperatura de operación. Actualmente, las membranas que se usan en las celdas de combustible están compuestas de un co-polímero de poli-tetrafluoroetileno (PTFE) y ácido perfluorosulfónico (PSA). Su uso se debe a que presenta altas conductividades protónicas (0.2 S cm^{-1}) [7], pero es limitada por la temperatura de operación de la celda (hasta $85 \text{ }^\circ\text{C}$), ya que para que haya un buen intercambio

protónico la membrana debe estar hidratada, pero con el aumento de temperatura se va deshidratando. Las membrana intercambiadora de protones también presenta otras desventajas como su alto costo y es permeable al metanol (se degrada rápidamente en presencia de cualquier alcohol). Por esto, aún sigue siendo impulsada la búsqueda de membranas con materiales nuevos o injertar otros componentes a lo que ya se tiene, para abaratar su precio y mejorar sus propiedades fisicoquímicas [8].

1.1.1.4 Electrocatalizadores

La parte activa de una CCMD es el ensamble electrodo-membrana-electrodo, esto es una membrana delgada cubierta en ambos lados por una capa de electrocatalizador y prensada entre dos difusores de carbón.

Un electrocatalizador es un catalizador que participa en una reacción electroquímica. Los catalizadores modifican e incrementan la velocidad de las reacciones químicas sin ser consumidos en el proceso. Sin embargo, cuando son usados en el ánodo de las CCMD se envenenan rápidamente disminuyendo su actividad catalítica. Desde hace tiempo, se han estudiado diferentes materiales para usarse como electrocatalizadores en las reacciones *redox* de las CCMD, con la finalidad de obtener un electrocatalizador capaz de llevar a cabo la reacción de oxidación de metanol con alta actividad catalítica, que presente tolerancia a los subproductos formados por las reacciones secundarias generadas mientras se oxida el metanol, así mismo es importante encontrar un electrocatalizador catódico

que acelere la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, los factores que influyen en el desempeño de estos; son el método de síntesis (factor que determina las propiedades físicas y químicas), el contenido de metales presentes en la composición, su morfología, la cristalinidad, el área electroactiva, el material sobre el cual están soportados, el tamaño de partícula, además de la concentración de metanol en el medio electrolítico.

Así mismo, para la aplicación del electrocatalizador en las celdas de combustible es necesario dispersar el metal sobre un soporte, que generalmente es carbón; esto es con la finalidad de aumentar lo máximo posible el área electroactiva del metal. Debido a ello, en los últimos años también se han hecho varios estudios para determinar si el soporte se hace *in* o *ex situ* [9,10]. Considerando esta información, es importante mencionar que hacer un ensamble electrodo-membrana-electrodo tiene su complejidad.

1.1.1.5 Difusores

Los difusores en una celda de combustible son los que ayudan a distribuir de manera uniforme el combustible y el oxidante sobre el electrocatalizador a una velocidad adecuada y sin impedimentos. Además, de que deben permitir la liberación del CO₂ generado en el ánodo, del agua producida en el cátodo y dar el contacto eléctrico entre el electrocatalizador y los platos bipolares. Los más usados en las celdas de combustible son de dos tipos: de tela de carbón y los de papel carbón Toray. Cada uno de estos difusores tiene diferente estructura,

característica que permitirá tener una buena o no distribución del combustible y del oxidante sobre la capa catalítica, ver Figura 3.

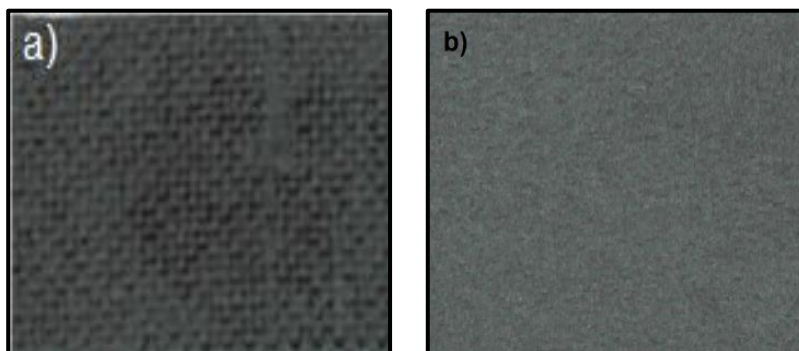


Figura 3. a) Difusor de tela de carbón y b) papel de carbón.

Los difusores son los componentes que presentan mayores efectos en los procesos de transporte de masa dentro de la celda. En el cátodo, el agua se acumula debido a la reducción electroquímica de oxígeno y a la permeabilidad electro-osmótica de la membrana. Si el nivel del agua es bajo en la celda la resistencia óhmica se incrementa pero si hay demasiada agua líquida los difusores se bloquean y la capacidad de difusión de las moléculas de oxígeno hacia los sitios de reacción disminuye. En general, se puede decir que existen tres fenómenos diferentes que limitan el transporte de masa en los difusores: a) la difusión del gas a través del medio poroso, b) la condensación capilar del agua y c) el transporte de agua líquida [11,12].

1.1.1.6 Metanol como combustible

En la actualidad, se tienen mayores avances en celdas que utilizan hidrógeno como combustible. Sin embargo, debido a las limitaciones que presentan es necesario buscar otro combustible con igual o mayor rendimiento. Las celdas de combustible de metanol directo tienen una densidad energética teórica de 6.1 kW h l^{-1} (cuando opera una monocelda sólo alcanza entre 1500 a 3100 W h l^{-1}) [13]. La celda de metanol/oxígeno tiene un potencial termodinámico de 1.21 V , cercano al que presenta la celda de hidrógeno (1.229 V), pero el potencial de operación para una monocelda está en 0.7 V [14]. Para que el metanol se use en los autos requiere de un depósito especial y hacer modificaciones en el motor, pero el uso de éste reduce las emisiones de óxidos de nitrógeno. En la actualidad existen $20,000$ vehículos que usan el 85% de metanol y el 15% de gasolina. El costo de esta mezcla es igual al de la gasolina Premium. [15,16]

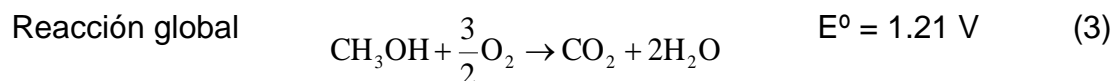
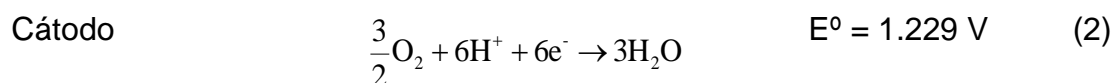
1.1.1.6.1 El metanol y la salud

El metanol (CH_3OH) es un compuesto químico de molécula estable, rico en hidrógeno, que a temperatura ambiente se encuentra en estado líquido, ligero, incoloro, inflamable, tóxico y venenoso. Como precauciones se debe considerar que el uso de metanol en concentraciones elevadas puede causar dolor de cabeza, mareo, náuseas, vómitos y muerte (la ingestión de 20 g a 150 g se trata de una dosis mortal). Una exposición aguda puede causar ceguera o pérdida de la visión, ya que puede dañar seriamente el nervio óptico. Una exposición crónica

puede ser causa de daños al hígado o de cirrosis. La dosis tóxica mínima de metanol para los humanos es de 100 mg kg^{-1} de masa corpórea [17]. Al ser considerado como inflamable, las condiciones de almacenamiento y transporte deben ser extremas.

La celda es alimentada directamente en el ánodo con una mezcla alcohol/agua, la cual es oxidada, ver reacción (1). Mientras que el cátodo es alimentado con oxígeno molecular, el cual es reducido, ver reacción (2). Las fuentes de alimentación de la celda están separadas por una membrana intercambiadora de protones. Los electrones liberados en la oxidación del metanol circulan por medio de un circuito exterior hasta llegar al cátodo y los protones pasan del ánodo al cátodo a través de la membrana intercambiadora de protones. Cuando los electrones, los protones y el oxígeno se juntan en el cátodo, estos reaccionan y dan lugar a la producción de agua, calor y energía eléctrica. La corriente eléctrica fluye del ánodo al cátodo porque existe una diferencia de energía potencial entre los electrodos [18].

Las reacciones correspondientes que se llevan a cabo en una CCMD se presentan a continuación [19].



Como se puede ver en la reacción (1), la oxidación de metanol involucra la liberación de seis electrones, los cuales no se transfieren de manera simultánea. Esta transferencia parcial conlleva a la formación de varios intermediarios como son $(\text{CH}_x\text{OH})_{\text{ads}}$ [20], formilo $(-\text{COH})_{\text{ads}}$, carboxilo $(-\text{COOH})_{\text{ads}}$ o un dímero del ácido fórmico $(\text{HCOOH})_{2\text{ads}}$ [21], y principalmente el monóxido de carbono CO [22]. Estas especies se adsorben fuertemente en la superficie del catalizador (platino), dando como resultado una pobre actividad del platino hacia la electrooxidación de metanol.

1.2 Método de síntesis de los electrocatalizadores

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener materiales electrocatalíticos entre los más empleados se encuentran la reducción de carbonilos [23], sol-gel [24], electrodeposición [25], baño químico [26] y actualmente se están haciendo estudios utilizando microondas [27]. El problema de ello, es que aún no se ha encontrado un método de síntesis con el cual se obtengan electrocatalizadores óptimos para llevar a cabo dichas reacciones

1.2.1 Tratamiento térmico asistido por microondas

Las microondas son una forma de energía electromagnética, definidas en el espectro electromagnético en un intervalo de frecuencias que van desde 0.3 a 300 GHz correspondiendo a longitudes de onda de 1 mm a 1 m. Todos los microondas caseros y de laboratorio operan a frecuencias de 2.45 GHz (con una longitud de onda de 12.25 cm). La energía que emite el fotón de las microondas a esta

frecuencia es de 0.0016 eV [28]. Se trata de una radiación no ionizante que no produce cambios en la estructura molecular de las sustancias, siendo el disolvente el responsable de la transformación en calor de la energía de las microondas.

En la Figura 4 se muestran los mecanismos de interacción de las microondas con la materia, los cuales están constituidos por un campo eléctrico y un campo magnético; aunque solo el campo eléctrico transfiere la energía que conduce al calentamiento de las sustancias.

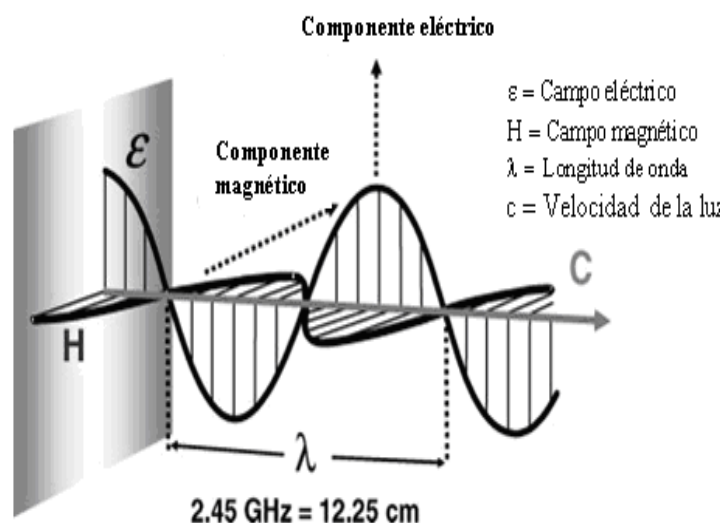


Figura 4. Campo electromagnético de un microondas.

El componente eléctrico de un campo electromagnético causa calentamiento por dos mecanismos: rotación dipolar y conducción iónica. La rotación dipolar es originada cuando el dipolo eléctrico, formado por las moléculas, es sometido a un campo eléctrico exterior creando un momento de giro en cada molécula y obligándola a rotar, esta rotación provoca choques y rozamientos con las moléculas vecinas, aumentando la energía cinética y la temperatura del líquido. Al

mismo tiempo, un campo electromagnético produce un movimiento de iones (conducción iónica), desprendiendo calor debido a la resistencia eléctrica que presente el medio a este flujo de iones, como se muestra en la Figura 5. Cuando las microondas cesan las moléculas de los dipolos eléctricos tienden a desordenarse, produciendo nuevos rozamientos, dando lugar nuevamente a energía térmica.

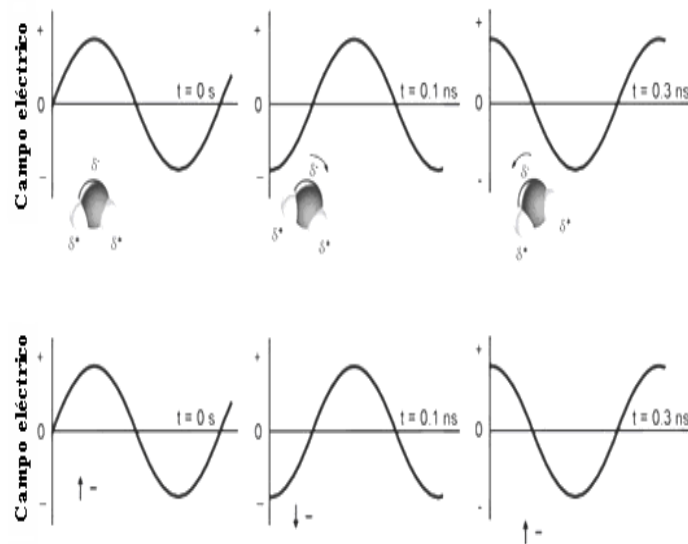


Figura 5. Mecanismo (a) rotación dipolar y (b) conducción iónico.

Los materiales altamente dieléctricos como los disolventes orgánicos polares conducen a una fuerte absorción de microondas y por consiguiente un rápido calentamiento. Los materiales transparentes no polares solo exhiben pequeñas interacciones con penetración de las microondas y pueden ser usados como materiales de construcción para reactores. Si la radiación de las microondas se refleja en la superficie del material no hay energía en el sistema o es muy

pequeña [29]. Considerando estos parámetros y comparando con un sistema que es calentado de manera convencional, la tendencia es que las partes externas se calienten antes que las internas lo cual indica que el calentamiento no es uniforme y hará que la reacción de síntesis sea más lenta, como se muestra en la Figura 6.

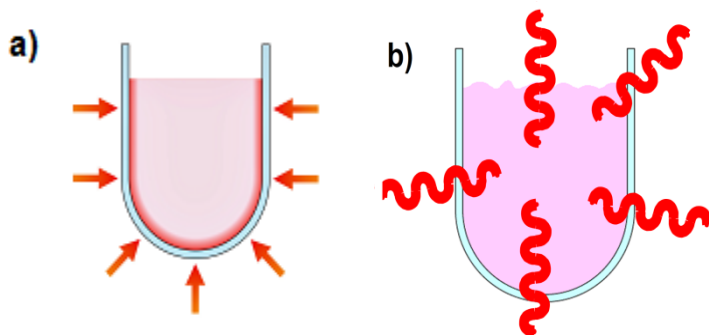


Figura 6. a) Calentamiento convencional comparado con el b) calentamiento asistido por microondas.

Es importante mencionar que se producen 4900 millones de giros por segundo de cada molécula sometida a una radiación de esta frecuencia, dando lugar a un calentamiento muy rápido.

1.2.1.1 Ventajas y desventajas de usar microondas

Los trabajos publicados sobre reacciones químicas asistidas por microondas y el entendimiento básico de su funcionamiento como la alta frecuencia, la radiación electromagnética y la interacción de las microondas con la materia; han concretado que la aceleración en las reacciones se rige por los mismos principios

fundamentales (termodinámica y la cinética) que se tienen en condiciones convencionales [30]. En comparación con el calentamiento convencional para las conversiones químicas, el calentamiento dieléctrico de microondas posee las siguientes ventajas: a) velocidades de calentamiento rápidas, b) no hay diferencia de temperatura entre el reactor y la sustancia química, c) los químicos y los materiales de los reactores donde ocurren las reacciones químicas no interactúan con la misma frecuencia de radiación de microondas, d) se puede calentar a presiones altas y e) se puede trabajar arriba del punto de ebullición (lo que conduce a una aceleración mil veces de la velocidad de reacción).

1.3 Materiales propuestos para usarse en una CCMD, PtSnO₂/C como ánodo y Pt₁Sn₁/C como cátodo

Aunque ya se tienen trabajos publicados sobre PtSnO₂/C [31-33] como electrocatalizador anódico en las celdas de combustible de metanol directo, aún se siguen manejando grandes cantidades de Pt y no se conocen a detalle los parámetros cinéticos que intervienen en la reacción. También se propone que el electrocatalizador de Pt₁Sn₁/C pueda ser usado como cátodo para la CCMD, sin embargo hasta el momento no existe información detallada de su mecanismo de reacción.

1.3.1 PtSnO₂/C para una celda de combustible de metanol directo

En la actualidad el Pt₁Ru₁/C es considerado como el mejor electrocatalizador para la oxidación de metanol en una celda de combustible. Sin embargo, se ha encontrado que a temperatura ambiente se envenena rápidamente por especies intermedias generadas como subproductos durante la oxidación del metanol. Por esta razón, es necesario desarrollar electrocatalizadores que presenten alta actividad catalítica en presencia de metanol pero que al mismo tiempo no adsorba los subproductos de la oxidación. Los materiales a base de platino con óxido de estaño (PtSnO₂) pueden considerarse como una alternativa para solucionar esta problemática [31,33]. Hasta ahora hay pocos trabajos realizados usando este material, ya que el mecanismo de reacción es muy complejo y no es fácil de entender [34].

Katayama [35] menciona en su trabajo, que la actividad catalítica que el PtSnO₂ presenta se debe a la estabilidad del par *redox* del Pt, Pt⁰/Pt²⁺ ó Pt²⁺/Pt⁴⁺. Esta teoría fue apoyada por Aramata et al, [36], ya que ellos hicieron un análisis de diferentes materiales para oxidar metanol, entre ellos el PtSnO₂ y concluyeron que cuando se tiene un acoplamiento del par *redox* Pt⁰/Pt²⁺ ó Pt²⁺/Pt⁴⁺ el electrocatalizador tiene una mejora en su actividad catalítica. Sin embargo, estudios realizados por Cathro [37], señalan que lo que mejora la actividad catalítica del PtSnO₂/C, se debe a la interacción del óxido metálico con los residuos del combustible quimisorbidos en su superficie, haciendo que los óxidos reducidos se vuelvan a reoxidar electrocatalíticamente. En el caso del PtSnO₂/C,

se considera que el par *redox* $\text{Sn(OH)}_2/\text{Sn(OH)}_4$ (aparece en 0.075 V/ENH en medio ácido a 25°C) actúa de esta forma. Los estudios de Cathro son soportados con la investigación que hace Sobkowski *et al*, [38] y Bittins-Cattaneo *et al*, [39]. Ellos reportan que la presencia del Sn (II), interacciona con los hidroxilo quimisorbidos formando el complejo Sn(OH)^+ , que inhibe que los subproductos formados durante la oxidación de metanol se queden atrapados en la superficie del Pt, mejorando sobretodo el potencial inicial de reacción. Este principio está referido a que consideran que el Sn no se adsorbe como un ad-átomo sino como un hidroxilo divalente o en complejos de sulfatos. Los cuales donan los átomos de oxígeno para formar CO_2 y así liberar el CO que se encuentra atrapado en la superficie del electrocatalizador. Hable y Wrighton [40] observaron que a potenciales mayores de 0.5 V/SCE el Pt-SnO_x presenta mayor actividad catalítica para la oxidación de metanol comparado con el Pt/C. Oliveira *et al* [41] estudiaron diferentes catalizadores (Pt-M_yO_x (M=Sn, Mo, Os ó W)) para celdas de combustible y encontraron que la adición del SnO_x al Pt acelera el inicio de la oxidación 0.2 V menos que el Pt, obteniendo una densidad de corriente 10 veces mayor. Consideran que, esto es debido a la buena dispersión del Pt en el SnO₂ y al efecto co-catalítico que presenta el SnO₂. En otros trabajos se ha encontrado que el electrocatalizador de PtSnO₂ presenta alto contenido de Pt para que se pueda llevar a cabo adecuadamente la oxidación del metanol [42,43].

Se ha demostrado que el CO es el principal contaminante de los catalizadores [44] en las celdas de combustible de metanol directo, hay estudios que se han enfocado principalmente a analizar la oxidación del monóxido de carbono sobre

PtSnO₂. El PtSnO_x tiene un significativo aumento en la actividad catalítica para la oxidación de monóxido de carbono a bajas temperaturas, comparado con Pt u SnO_x [45]. También se ha observado que a mayor concentración de Pt, se tiene mayor oxidación de CO [46]. Sus propiedades catalíticas también mejoran dándole un tratamiento térmico adicional [47]. Grass y Lintz [48] muestran que la funcionalidad del Pt-SnO₂ para que tenga afinidad con la oxidación de CO, se debe principalmente a que las moléculas de oxígeno se adsorben sobre la superficie del óxido, donde posteriormente migran hacia las afueras del óxido, quedando cerca del óxido y las partículas de los metales. En su investigación realizaron simulaciones e hicieron el desarrollo experimental, pero su teoría aún no ha sido confirmada. Con todos los antecedentes que se tienen hasta el momento, no hay información sustanciosa de la caracterización electroquímica acerca de la estabilidad que presenta el PtSnO₂ en las reacciones *redox*. Hasta ahora, el contenido óptimo de Sn o SnO₂ en los electrocatalizadores a base de PtSnO₂ no ha sido determinado. Esto es debido a que el funcionamiento de estos tipos de electrocatalizadores depende fuertemente de las características físico-químicas que presenten. Cabe mencionar, que los tratamientos adicionales hacen que el proceso de síntesis del material sea más costoso y en algunos casos se vea afectada su estructura física, como el tamaño de partícula.

1.3.2 Electrocatalizador catódico de Pt₁Sn₁/C

El buen funcionamiento de una CCMD depende de varios factores entre ellos y el más importante, es que cuente con buenos catalizadores, capaces de operar en condiciones adecuadas durante un tiempo prolongado con alta actividad catalítica.

Hasta el momento sólo hay un trabajo reportado de PtSn/C como cátodo para una celda de combustible de metanol directo reportado por Jeyabharathi *et al*, [49]. En este trabajo ellos ocupan al PtSn como electrocatalizador catódico y dan información de como se ve el comportamiento este material cuando el metanol cruza del ánodo al cátodo. Sin embargo, esta información no aporta mucho en nuestra investigación, porque sólo muestran el estudio a una velocidad de rotación y no muestran la actividad catalítica que el PtSn tiene para la reacción de reducción de oxígeno, en ausencia de metanol.

1.4 Justificación

El futuro éxito de las celdas de combustible, está directamente relacionado con el funcionamiento de los electrocatalizadores usados para llevar a cabo las reacciones *redox*. Sin embargo, para que las celdas de combustible de metanol directo se puedan comercializar, existen dos problemas inherentes al proceso *redox* del sistema metanol-oxígeno: (I) La adsorción de las especies intermedias generadas durante el proceso de oxidación del metanol, disminuyen la actividad catalítica del electrocatalizador anódico. (II) La lenta velocidad de reacción del proceso de reducción de oxígeno limita en gran parte la respuesta eléctrica de la celda de combustible. Por otro lado, el electrocatalizador catódico debe ser tolerante a la presencia de metanol, debido a que en las CCMD hay cruce del combustible del ánodo al cátodo a través de la membrana intercambiadora de protones. Para resolver estos problemas, la comunidad científica ha desarrollado un gran número de electrocatalizadores con bajo contenido de Pt, utilizando un segundo y hasta un tercer elemento químico, tratando de obtener una buena funcionalidad. En este proyecto de investigación se desea contribuir sustancialmente a la solución de uno de los problemas mencionados, desarrollando electrocatalizadores nanoestructurados con bajo contenido de Pt, que puedan ser usados en aplicaciones portátiles, automotrices y residenciales. Los electrocatalizadores propuestos son de Pt_xSn_y/C .

1.5 Objetivo general

Desarrollar catalizadores nanoestructurados bimetálicos con bajo contenido de Pt del tipo Pt_xM_y [$M_y=Sn_y$], con funcionalidad catalítica similar a los catalizadores convencionales con alto contenido de Pt, que son utilizados en las celdas de combustible experimentales de metanol directo.

1.5.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar el electrocatalizador nanoestructurado anódico basado en $PtSnO_2/C$ por reducción química asistida mediante microondas.
2. Sintetizar el electrocatalizador nanoestructurado catódico basado en Pt_xSn_y/C por reducción química asistida mediante microondas.
3. Caracterizar fisicoquímicamente los electrocatalizadores sintetizados, utilizando técnicas estructurales, de composición, y electroquímicas para obtener los parámetros catalíticos que definen la funcionalidad del electrocatalizador.
4. Hacer pruebas en una celda de combustible de metanol directo.

1.6 Metas

La obtención de materiales catalíticos optimizados con bajo o nulo contenido de Pt que sean capaces de catalizar adecuadamente las reacciones *redox* que ocurren en las celdas de combustible de metanol directo.

1.7 Hipótesis

Es posible obtener electrocatalizadores de Pt_xSn_y/C por calentamiento térmico asistido por microondas para que lleven a cabo las reacciones *redox* en una celda de combustible de metanol directo.

1.8 Referencias

- [1] M.C. Denis, M. Lefevre, D. Guay, J. P. Dodelet. Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: Influence of the synthesis conditions. *Electrochim. Acta*, **53**, (2008) 5142-5154.
- [2] S.S. Dhrab, K. Sopian, M.A. Alghoul, M.Y. Sulaiman. Review of the membrane and bipolar plates materials for conventional and unitized regenerative fuel cells. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13**, (2009) 1663-1668.
- [3] Y. Wang, D.O. Northwood. An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells. *J. Power Sources*, **165**, (2007) 293-298.
- [4] A. Shanian, O. Savadogo. TOPSIS multiple-criteria decision support analysis for material selection of metallic bipolar plates for polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, **159**, (2006) 1095–1104
- [5] B.K. Kakati, D. Sathiyamoorthy, A. Verma. Electrochemical and mechanical behavior of carbon composite bipolar plate for fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, (2010) 4185–4194.
- [6] C. Choe, H. Choi, W. Hong, J.-J. Lee. Tantalum nitride coated AISI 316L as bipolar plate for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, (2012) 405-411.
- [7] F.J. Calvo Martín, P. (ed.) Ramos Castellanos. *Energías y medio ambiente*. Primera Edición, Universidad Salamanca, España (2005), 443 páginas.

-
- [8] S.J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, (2010) 9349-9384.
- [9] L. Agüí, P. Yáñez-Sedeño, J.M. Pingarrón. Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry: a review. *Anal. Chim. Acta*, **622**, (2008) 11-47.
- [10] A.L. Dicks. The role of carbon in fuel cells. *J. Power Sources*, **156**, (2006) 128-141.
- [11] J. Benziger, J. Nehlsen, D. Blackwell. Water flow in the GDL of PEMFC's. *J. Membrane Science*, **261**, (2005) 98 -106.
- [12] N. Djilalo, D.M. Lu. Influence of heat and mass transfer on gas and water transport in FC's. *Int. J. Thermal Science*, **41**, (2002) 29-40.
- [13] K.M. McGrath, G.K.S. Prakash, G.A. Olah. Direct methanol fuel cells. *J. Ind. Eng. Chem.*, 10 (2004) 1063-1080.
- [14] H. Liu, J. Zhang. *Electrocatalysis of direct metanol fuel cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 978-3-527-32377-7. Chapter 1, A. Salvatore-Aricó, V. Baglio, V. Antonucci. *Direct methanol fuel cells: History, status and perspectives*, (2009) 1-78.
- [15] S. Babcock. Clean Cities Alternative fuel Price report. *Energy Efficiency & Renewable Energy* (April 2012), 1-17
- [16] EPA alternative fuels www.epa.gov/otaq/consumer/fuels/altfuels/altfuels.htm.
- [17] E. Medina. *Manual de manipulación segura del metanol*. Methanol Institute. San Diego California. (2012) 161 páginas.
- [18] A.L. Ocampo. *Desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos y su aplicación en una celda de combustible de metanol directo* (2001).

-
- [19] G. Wang, G. Sung, Q. Wang, S. Wang, J. Guo, Y. Gao, Q. Xin. Improving the DMFC performance with Ketjen Black EC 300J as the additive in the cathode catalyst layer. *J. Power Sources*, **180**, (2008) 176-180.
- [20] N.A. Tapan, W.E. Mustain, B. Gurau, G. Sandi, J. Prakash. Investigation of methanol oxidation electrokinetics on Pt using the asymmetric electrode technique. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **7**, (2004) 281-286.
- [21] Y.C. Liu, X.P. Qiu, Y.P. Huang, W.T. Zhu. Methanol electro-oxidation on mesocarbon microbead supported Pt catalysts. *Carbon*, **40**, (2002) 2375-2380.
- [22] Y. Zhu, H. Uchida, T. Yajima, M. Watanabe. Attenuated total reflection-Fourier transform infrared study of methanol oxidation on sputtered Pt film electrode. *Langmuir*, **17**, (2001) 146-154.
- [23] M. Watanabe, S. Motoo. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **60**, (1975) 275-283.
- [24] U.A. Paulus, U. Endruschat, G.J. Feldmeyer, T.J. Schmidt, H. Bönemann, R.J. Behm. New PtRu Alloy Colloids as Precursors for Fuel Cell Catalysts. *J. Catal.*, **195**, (2000) 383-393.
- [25] C. Paoletti, A. Cemma, L. Giorgi, R. Giorgi, L. Pilloni, E. Serrab, M. Pasquali. Electro-deposition on carbon black and carbon nanotubes of Pt nanostructured catalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources*, **183**, (2008) 84-91.
- [26] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy, H. Fuess. Characterization of Differently Synthesized Pt-Ru Fuel Cell Catalysts by Cyclic Voltammetry, FTIR Spectroscopy, and in Single Cells. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, (2002) E433-E439.

-
- [27] P. Nekooi, M.K. Amini. Effect of support type and synthesis conditions on the oxygen reduction activity of RuxSey catalyst prepared by the microwave polyol method. *Electrochim Acta*, **55**, (2010) 3286-3294.
- [28] A. De La Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno. In *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd edn (ed. A. Loupy), Wiley-VCH, Weinheim, (2006) (Chapter 5) 219–277.
- [29] B. L. Hayes. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*. CEM Publishing (2002).
- [30] C.O. Kappe, D. Dallinger, S.S. Murphree. *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments and Protocols*. Wiley-VCH (2009), Capítulo 2.
- [31] F. Ye, J. Li, T. Wang, Y. Liu, H. Wei, J. Li, X. Wang. Electrocatalytic Properties of Platinum Catalysts Prepared by Pulse Electrodeposition Method Using SnO₂ as an Assisting Reagent. *J. Phys. Chem. C*, **112**, (2008) 12894–12898.
- [32] D.H. Lim, D.H. Choi, W.D. Lee, D.R. Park, H.I. Lee. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalysts for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Appl. Catal., B*, **89**(3-4), (2009) 484-493.
- [33] T. Okanishi, T. Matsui, T. Takeguchi, R. Kikuchi, K. Eguchi. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General* **298** (2006) 181-187.
- [34] E. Antolini, E.R. Gonzalez. Effect of synthesis method and structural characteristics of Pt-Sn fuel cell catalysts on the electro-oxidation of CH₃OH and CH₃CH₂OH in acid medium. *Catal. Today*, **160**, (2011) 28-38.

-
- [35] A. Katayama. Electro-oxidation of methanol on a platinum-tin oxide catalyst. *J. Phys. Chem.*, **84**, (1980) 376-381.
- [36] A. Aramata, I. Toyoshima, M. Enyo. Study of methanol electrooxidation on Rh-Sn oxide, Pt-Sn oxide, and Ir-Sn oxide in comparison with that on the Pt metals. *Electrochim. Acta*, **37**(8), (1992) 1317-1320.
- [37] K. J. Cathro. The Oxidation of Water-soluble Organic Fuels Using Platinum-Tin Catalysts. *J. Electrochem. Soc.*, **116**(11), (1969) 1608-1611.
- [38] J. Sobkowski, K. Franaszczuk, A. Piasecki. Influence of tin on the oxidation of methanol on a platinum electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **196**(1), (1985) 145-156.
- [39] B. Bittins-Cattaneo, T. Iwasita. Electrocatalysis of methanol oxidation by adsorbed tin on platinum. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **238**(1-2), (1987) 151-161.
- [40] C.T. Hable, M.S. Wrighton. Electrocatalytic oxidation of methanol by catalyst particle in a conducting polyaniline matrix. *Langmuir*, **7**, (1991) 1305-1309.
- [41] M.B. de Oliveira, D. Profeti, P. Olivi. Electrooxidation of methanol on PtM_yO_x (M = Sn, Mo, Os or W) electrodes. *Electrochem. Commun.*, **7**, (2005) 703-709.
- [42] X. Cui, F. Cui, Q. He, L. Guo, M. Ruan, J. Shi. Graphitized mesoporous carbon supported Pt-SnO₂ nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation. *Fuel*, **89**, (2010) 372-377.
- [43] M. Carmo, M. Brandalise, A. Oliveira, E.V. Spinacé, A.D. Taylor, M. Linardi. Enhanced activity observed for sulfuric acid and chlorosulfuric acid functionalized carbon black as PtRu and PtSn electrocatalyst support for DMFC and DEFC applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**(19), (2011) 1641-1646.

-
- [44] E. Antolini, E.R. Gonzalez. The electro-oxidation of carbon monoxide, hydrogen/carbon monoxide and methanol in acid medium on Pt-Sn catalysts for low-temperature fuel cells: A comparative review of the effect of Pt-Sn structural characteristics. *Electrochim. Acta*, **56**, (2010) 1-14.
- [45] K.G. Brown, B.D. Sidney, D.R. Schryer, B.T. Upchurch, I.M. Miller, G.M. Wood, R.V. Hess, C. Batten, L.G. Burney, P. A. Paul in, R. Hoyt and J. Schryer. In *Laser Radar Technology and Applications*, proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering **663**, Ed. M.M. Sokoloski , SPIE, Bellingham, WA, (1986) 136.
- [46] A.N. Akin, G. Kilaz, A.Í. Ísli, Z.Í. Önsan. Development and characterization of Pt-SnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts. *Chemical Engineering Science*, **56**, (2001) 881-888.
- [47] Z. Liu, L. Hong, S.W. Tay. Preparation and characterization of carbon-supported Pt, PtSnO₂ and PtRu nanoparticles for direct methanol fuel cells. *Mater. Chem. Phys.*, **105**, (2007) 222-228.
- [48] K. Grass, H.G. Lintz. The kinetics of carbon monoxide oxidation on tin (IV) oxide supported platinum catalysts. *J. Catal.*, **172**, (1997) 446-452.
- [49] C. Jeyabharathi, P. Venkateshkumar, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani. Platinum-tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant oxygenreduction activity. *Electrochim. Acta*, **54**, (2008) 448-454.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se describen los fundamentos teóricos de los mecanismos de reacción (anódica y catódica) que ocurren en una celda de combustible de metanol directo.

2.1 Mecanismo de oxidación de metanol sobre Pt

En una CCMD el metanol se oxida directamente en el ánodo. Los electrones producidos al oxidarse el metanol viajan a través de un circuito eléctrico, mientras que los protones liberados pasan a través de la membrana intercambiadora de protones del ánodo al cátodo. En el cátodo los electrones, los protones y el oxígeno reaccionan para dar agua. Esta es una manera global de describir que sucede dentro de la CCMD, pero debe hacerse un análisis fundamental para entender cuál es el mecanismo de reacción para ambos lados. La determinación del mecanismo de una reacción electrocatalítica no solo requiere información de la actividad del electrodo sino también es necesario conocer la naturaleza de las diferentes especies que se generan durante la reacción, como las especies adsorbidas, intermedias y los productos finales.

Todas las reacciones involucradas en una CCMD pueden ser expresadas en la reacción (3) del capítulo 1. El potencial termodinámico estándar reversible (E_r°) para una CCMD es de $E_r^\circ = 1.21 \text{ V/ENH}$, el cual es muy cercano al potencial de una celda de hidrógeno-oxígeno (1.23 V/ENH). El potencial anódico (E_a°) (reacción 1) en una CCMD, en condiciones estándar de equilibrio puede ser fácilmente calculado usando datos termodinámicos, dando un valor a 25°C de $E_a^\circ = 0.02 \text{ V/ENH}$ [3], lo que indica que el metanol puede ser oxidado a bajos potenciales. Sin embargo, hasta ahora es sabido que el metanol es oxidado a

potenciales mayores de 0.5 V/ENH en medio ácido y usando platino, lo que indica que el potencial obtenido también está en función del catalizador empleado [4].

En la Figura 7, se muestran dos mecanismos paralelos para la oxidación de metanol sobre platino, uno relativamente rápido, conocido como oxidación directa (pasos de 8 a 15) y otro más lento (de 1-7), donde aparece una especie intermedia fuertemente adsorbida en la superficie del catalizador, actuando como un veneno electrocatalítico [5],

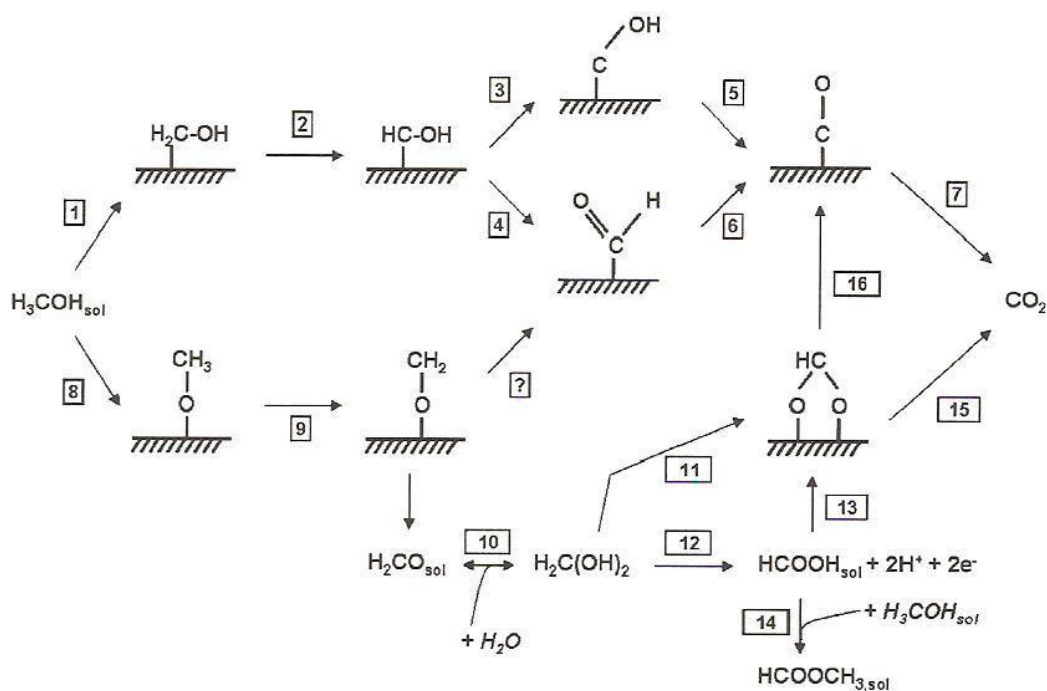


Figura 7. Posibles caminos de reacción de la oxidación del metanol en la superficie del catalizador [3].

En los 80's por espectroscopia infrarroja y por espectroscopia electroquímica diferencial de masas se pudo identificar al CO como la especie causante del envenenamiento [6-8], cuantificando las especies adsorbidas en la superficie del

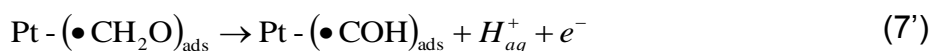
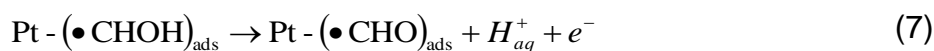
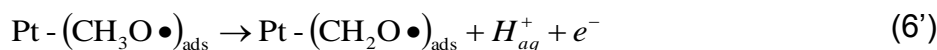
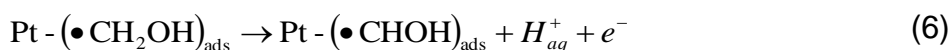
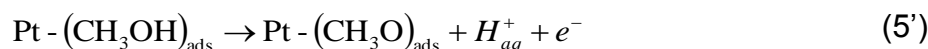
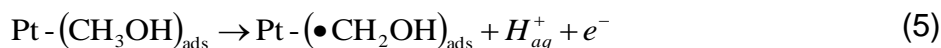
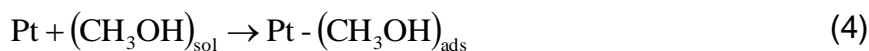
metanol por pérdida de concentración. La actividad catalítica de la oxidación del metanol es muy importante y aunque los compuestos basados en platino son los que muestran mayor actividad catalítica, sufren envenenamiento severo e irreversible. Por la pobre cinética que presenta la oxidación de metanol sobre platino se requieren grandes potenciales, debido a que no es una reacción simple, involucra la transferencia de seis electrones, lo cual la hace una reacción compleja; que debe ser detallada paso a paso para así identificar la velocidad de la especie (o especies) responsable del envenenamiento del electrocatalizador.

Para entender el mecanismo de esta reacción es necesario considerar los siguientes puntos:

- 1) Identificar los productos de las reacciones y determinar la cinética del electrodo con las diferentes reacciones.
- 2) Identificar todas las especies intermedias adsorbidas y su distribución en la superficie del electrodo.
- 3) Identificar la cinética del electrodo de los pasos intermedios en todo el mecanismo y la correlación con la estructura y composición de la superficie del electrodo.

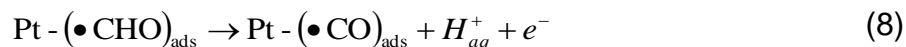
El primer paso en la reacción de la oxidación de metanol es la adsorción de la molécula de metanol inmediatamente seguida de su disociación en varias especies adsorbidas. Estas diferentes especies se transforman ellas mismas en

otras reacciones haciendo especies fuertemente adsorbidas, responsables del envenenamiento. Estas diferentes reacciones pueden ser resumidas así [9]:



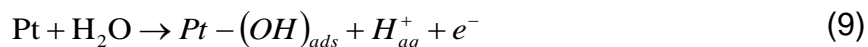
La primera etapa del mecanismo (electroadsorción) es bastante difícil de estudiar y no se cuenta con un modelo completamente satisfactorio. Recientemente Hamnett [9] propuso un mecanismo detallado para la electroadsorción de metanol en Pt, pero aún no está soportada por resultados experimentales claros.

Las diferentes especies adsorbidas formadas durante el paso (5) al (7) o (5') a (7'), han sido detectadas in situ por espectroscopia de infrarrojo [10,11]. Después de la reacción (7) o (7'), la especie formilo ($\bullet\text{CHO}$)_{ads}, (paso crucial en el mecanismo de reacción de la oxidación de metanol) es disociada espontáneamente sobre Pt puro, de acuerdo a la siguiente reacción:

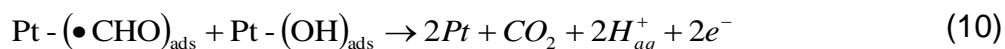


La fuerte adsorción de CO durante este paso, fue identificada como la causa principal, responsable de bloquear los sitios activos del electrocatalizador, causando su rápido envenenamiento cuando se trata de Pt puro [10-12].

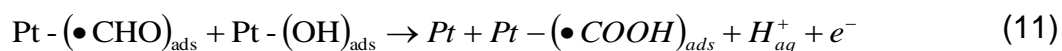
Para que ocurra la oxidación del formilo $(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$, se requiere la presencia de especies (OH) obtenidas de la disociación del agua, reacción (9):



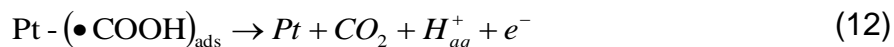
La que conduce a la reacción superficial responsable de la formación de dióxido de carbono.



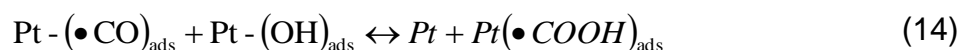
Así mismo, se ha observado otra reacción:



Que también conduce a la formación de dióxido de carbono a través de la reacción (12).



De otra manera, a potenciales más positivos el envenenamiento por especies adsorbidas (CO_{ads}) puede ser oxidado, a través de:



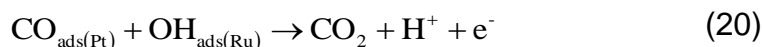
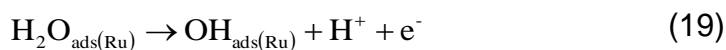
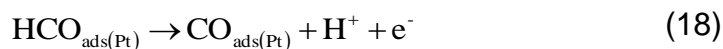
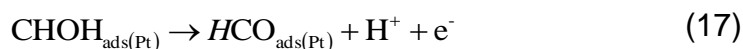
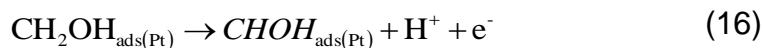
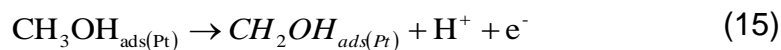
El mecanismo descrito por las reacciones (1) al (14), toma en cuenta la formación de todos los productos detectados: CO_2 de la reacción (10), (12) o (13); la formación de formaldehído en los pasos (6) o (6') y (7) o (7'), y la formación de ácido fórmico después de los pasos (11) y (14) [13].

La estructura del electrocatalizador juega un papel importante en la formación del CO [14], a veces aunque se tenga un mismo material la actividad catalítica que presente será función de la superficie cristalográfica y del tamaño de partícula, principalmente [9,15].

2.1.2 Mecanismo bifuncional del PtRu/C

En la actualidad, se ha encontrado que metales como el rutenio, oro, osmio, estaño, molibdeno, rodio, plomo y paladio tienen un incremento en la actividad catalítica de las CCMD, aunque la funcionalidad que estos puedan tener, depende en gran manera del material (soporte) en el cual se dispersa el metal. Se ha encontrado que el catalizador compuesto de Pt con Ru parece ser la mejor opción como ánodo en las CCMD [16]. También se ha desarrollado una teoría que interpreta la interacción de los dos materiales cuando ocurre la oxidación de metanol, el mecanismo bifuncional. Este mecanismo bifuncional sigue la misma

secuencia de reacciones que cuando solo se usa Pt, el segundo material proporciona el oxígeno necesario para la oxidación final de metanol [17]; quedando de esta manera las reacciones:



El primer paso de la reacción involucra la adsorción del seno de la solución a la superficie del electrodo y su sucesiva deshidrogenación para formar CO adsorbido, ecuación (18). Por lo tanto el Pt y el segundo material disocian agua para formar especies OH adsorbidas, ecuación (19). Finalmente el CO adsorbido reacciona con el OH adsorbido para dar CO₂, ecuación (20).

Se cree que la presencia de Ru aumenta la actividad catalítica de la oxidación de metanol, aunque se ha encontrado que el Ru por sí mismo es inactivo a la oxidación de metanol [18], y por lo tanto se debe buscar optimizar la cantidad de rutenio presente en el electrocatalizador y mucho de ello dependerá de las condiciones de síntesis que se tengan.

En particular, la propuesta del mecanismo bifuncional ha llevado a la búsqueda de materiales que se puedan combinar con el platino de tal manera que puedan proporcionar oxígeno en alguna forma activa para facilitar la oxidación del CO_{ads} a potenciales menores, ésta es la base para los numerosos estudios de la oxidación de metanol en rutenio, estaño, paladio, iridio, osmio, rodio, etc.

El diseño de electrocatalizadores requiere saber la velocidad del paso determinante de la oxidación de metanol. La selección del segundo material que acompañará al Pt afectará o ayudará directamente las velocidades de las reacciones que se producen durante la oxidación. En la actualidad aunque el PtRu/C es el que presenta mayor actividad cinética para la oxidación de metanol es necesario buscar otras alternativas, pues aún hay varios aspectos que se tienen que cubrir para encontrar un catalizador ideal para esta reacción.

2.2 Reacción de reducción de oxígeno

Un aspecto al que en los últimos años se le ha prestado poca atención e importancia, es al mejoramiento de los catalizadores catódicos. La necesidad de encontrar nuevos materiales catódicos tolerantes al metanol, va de la mano con las investigaciones tendientes a obtener membranas de intercambio protónico impermeables a ese combustible. Aun, cuando el platino sigue siendo considerado como el electrocatalizador ideal para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en diversos medios, es necesario buscar otras alternativas que presenten

tolerancia al envenenamiento causado por el cruce de metanol y que tengan alta actividad catalítica para reducir oxígeno.

El proceso de reducción catódica del oxígeno, además de su evidente interés teórico, tiene una serie de aplicaciones prácticas, como las derivadas de su influencia en los fenómenos de corrosión y de su efecto en los procesos de conversión de energía electroquímica. Para su análisis es necesario considerar que: a) la reacción de reducción de oxígeno se produce a potenciales desplazados de su potencial de equilibrio, situados en la zona donde ocurre la disolución anódica de los metales. b) La reacción viene afectada por la naturaleza del metal del electrodo y por el pretratamiento al que ha sido sometido y c) finalmente, el número de electrones intercambiados en el proceso depende del potencial, y frecuentemente se detecta peróxido de hidrógeno como intermedio. La RRO es una reacción lenta en velocidad y complicada en mecanismo [19,20].

La reacción global en una celda de combustible con membrana de intercambio protónico está controlada por la reacción catódica, por ser ésta cercana a cinco órdenes de magnitud más lenta que la reacción anódica [21]. Existe una teoría en la cual se propone un mecanismo con dos caminos opcionales [22], ver Figura 8:

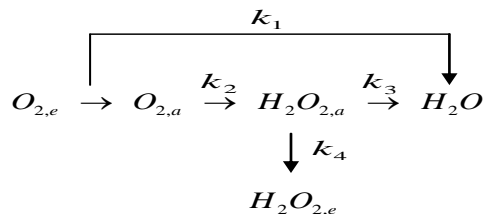


Figura 8. Posibles mecanismos de la reacción de reducción de oxígeno.

En la Figura 8, el subíndice *a* significa adsorbido y *e* en el seno del electrólito. El primer mecanismo de la RRO es la oxidación directa del oxígeno para formar agua, mediante la transferencia de 4 electrones en medio ácido.



El segundo mecanismo consta de dos pasos: en el primero se da una transferencia de 2 electrones para producir peróxido de hidrógeno:



Y en el segundo paso, el peróxido de hidrógeno se reduce con 2 electrones para formar a agua:



Cuando la reducción de oxígeno ocurre con la transferencia de 2 electrones, reduce la eficiencia del sistema y disminuye la actividad catalítica del material, debido a la fuerte oxidación que está asociada a la producción de peróxido de hidrógeno. Los radicales del peróxido de hidrógeno también pueden atacar al carbón que soporta a las nanopartículas y a la membrana intercambiadora de protones, resultando una significativa degradación de la celda o posible pérdida total. Por lo tanto, que la reacción de reducción de oxígeno ocurra vía 4 electrones hace más eficiente el desempeño de la celda. Sin embargo, hasta el momento ha sido difícil encontrar un catalizador que satisfaga esta condición.

El electrocatalizador más utilizado ha sido el platino, pero su alto costo derivado de su poca abundancia y poco tiempo de vida en una celda de combustible de metanol directo ha generado la búsqueda de nuevos catalizadores activos de mayor disponibilidad que presenten alta estabilidad, bajo costo y mejor actividad cinética [23,24].

En investigaciones realizadas para encontrar nuevos electrocatalizadores para la RRO en medio ácido, llama la atención la utilización de los metales de transición y algunos de sus compuestos o aleaciones. Para el análisis de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno se puede utilizar la técnica del electrodo de disco rotatorio.

2.2.1 Electrodo de disco rotatorio

Una de las técnicas en que el transporte al electrodo se produce por difusión convectiva es la del electrodo de disco rotatorio (EDR). Esta técnica consiste en un disco metálico con una cara expuesta a la disolución, que al girar pone en movimiento al líquido y fluye hacia la superficie del electrodo, permitiendo controlar la transferencia de masa en la superficie del electrodo, modificando el espesor de la capa de difusión en función de la velocidad de giro del electrodo. Con esta técnica electroanalítica se alcanza rápidamente el estado estacionario, se obtienen medidas con alta precisión y se evita la influencia del cargado de la doble capa eléctrica.

El EDR es un dispositivo útil en electroquímica que permite controlar las condiciones convectivas en el estudio de reacciones de electrodo. Consta de una zona activa y de una zona inerte, cuyo propósito es mantener la distribución de concentraciones constantes en el sentido radial. El EDR debe estar centrado, su superficie debe estar perfectamente pulida y debe funcionar libre de vibraciones a fin de asegurar un flujo laminar para que sean válidas las ecuaciones hidrodinámicas. En estas condiciones, al rotar se establece un flujo en sentido perpendicular al electrodo. Las condiciones de flujo determinan la formación de una película de difusión uniformemente accesible (espesor constante), y su valor depende de la velocidad de rotación, de la viscosidad cinemática del fluido y del coeficiente de difusión de la especie que reacciona. Principalmente la técnica consiste en observar el comportamiento de las curvas de polarización corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio (electrodo de trabajo) [19,20].

2.3 Termodinámica electroquímica en las CCMD

Para explicar por qué las celdas de combustible han atraído tanto la atención desde el punto de vista de la eficiencia, es necesario considerar algunos aspectos termodinámicos. Antes de conocer de manera experimental el funcionamiento de una CCMD es necesario conocer y considerar algunos aspectos termodinámicos. Por ello, debemos saber que un proceso de electrodo representa el conjunto de cambios que tienen lugar en su superficie durante el paso de la corriente. Las celdas de combustible convierten la energía química directamente a energía

eléctrica por un proceso isotérmico, el cual no está sujeto a las limitaciones del ciclo de Carnot, esto significa que, en principio, se deben obtener altas eficiencias. Pero esa energía química no es totalmente convertible a energía eléctrica, hay una parte que no es utilizable debido a las irreversibilidades del proceso, cumpliendo el segundo principio de la termodinámica [25]. Por lo tanto, la parte de energía química que se puede aprovechar para realizar un trabajo útil, se denomina Energía Libre de Gibbs (G). En una celda, el trabajo útil significa mover electrones alrededor de un circuito externo. O sea que, la energía liberada en una celda se debe al cambio de energía libre de Gibbs (da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química a presión y temperatura constantes) de formación entre los reactivos y los productos:

$$\Delta G = -nF\Delta E^\circ \quad (1)$$

n, es el número de equivalentes electroquímicos (es la masa transportada por 1 culombio de electricidad) y F (96487 C mol⁻¹) la constante de Faraday y ΔE° , es el potencial estándar de equilibrio para el ánodo y el cátodo.

$$\Delta E^\circ = \Delta E^\circ + \left(\frac{RT}{2F}\right) \ln \left(\frac{P_{H_2} * P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

La variación de la energía libre de Gibbs de un sistema en el que tienen lugar reacciones químicas es indicativa del máximo trabajo neto que se puede obtener y de su evolución. Cuando $\Delta G < 0$, el sistema evoluciona de manera espontánea, cuando $\Delta G = 0$ el sistema está en equilibrio y cuando $\Delta G > 0$ el sistema no es

espontáneo. Esta magnitud está relacionada termodinámicamente con la entalpía de reacción (ΔH , calor total de un sistema) y la entropía de reacción (ΔS , función de estado relacionado con el desorden de la reacción), de acuerdo con la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3)$$

Para todos los sistemas de producción de energía, ΔH es negativo. Y considerando que la reacción en la celda es irreversible, ambas reacciones la del cátodo y la del ánodo, se realizan con sobrepotenciales (diferencia del potencial aplicado menos el E_{ca}). La conductividad del electrólito es finita y es la causa de la producción de calor si una corriente eléctrica es generada. La cantidad máxima de energía eléctrica que se puede obtener de una celda de combustible está limitada por el segundo principio de la termodinámica, el cual dice que la variación de la entropía durante un proceso infinitesimal en que se intercambia una cantidad de calor, δq , con el medio u otro sistema a una temperatura T , viene dada por:

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (4)$$

Donde los signos $=$ y $>$, son para procesos reversibles e irreversibles, respectivamente. La reversibilidad de un proceso, dice que la reacción global de la celda se puede invertir. Sin embargo, para que esto suceda debe ser un sistema ideal. A temperatura y presión constantes, la variación de entalpía de la reacción de oxidación de combustible es constante y se puede escribir en función de las variaciones de entropía y de la función de Gibbs de la reacción:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (5)$$

Cuando la celda funciona reversiblemente, es decir, la resistencia tiende a ser infinita y la intensidad a 0 ($R \rightarrow \infty$, $I \rightarrow 0$), la variación de la función de Gibbs y el producto de la temperatura por el cambio de entropía son iguales al trabajo eléctrico cedido y al calor intercambiado por la celda, respectivamente:

$$\Delta G = (W_{el})_{rev} \quad ; \quad T\Delta S = q_{rev} \quad (6)$$

Ahora bien, a medida que la resistencia del circuito externo de la celda disminuye, la celda se aleja progresivamente del comportamiento reversible, y por tanto:

$$\Delta G < (W_{el})_{rev} \quad ; \quad T\Delta S > q_{rev} \quad (30)$$

Esto quiere decir que, cuando la corriente aumenta, el trabajo eléctrico cedido por la celda disminuye y el calor intercambiado por la celda aumenta, de manera que siempre la suma de ambos debe ser igual a la variación de la entalpía de la reacción global de la celda ΔH [20].

El voltaje en circuito abierto de la celda depende de la tendencia que presentan ambos reactivos a reaccionar entre sí. La ecuación de Nernst establece que si la celda funcionara reversiblemente se aprovecharía al máximo la energía libre de Gibbs, es decir, el trabajo de la reacción correspondiente al proceso generador de energía eléctrica [19]:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE \quad (7)$$

E es la fuerza electromotriz ideal. Por último la eficiencia de conversión eléctrica de una celda de combustible, está dada por:

$$n = \frac{\text{energía eléctrica producida}}{\text{energía térmica total producida durante una reacción química}} \quad (8)$$

La eficiencia de conversión eléctrica para una celda de CCMD esta alrededor del 20 al 30% generando una densidad de potencia de pocos mW a 100 kW [26].

2.3.1 Variables que intervienen en el desempeño de una CCMD

En una celda de combustible sólo se tiene trabajo útil cuando una cantidad razonable de corriente eléctrica es inducida pero el potencial al que este operando la celda disminuye desde su potencial de equilibrio, debido a las pérdidas irreversibles: polarización, irreversibilidad y sobrepotencial (η); se originan principalmente por tres causas, ver Figura 9: 1) activación (η_{act}), 2) resistencia Óhmica (η_{ohm}) y 3) concentración (η_{conc}). Estas pérdidas hacen que el voltaje real (V) de la celda sea menor que su potencial de equilibrio, E. Quedando la siguiente ecuación:

$$V = E - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (9)$$

El potencial de la celda, E_{celda} , es la diferencia entre los potenciales de media celda [27, 28].

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} \quad (10)$$

2.3.1.1 Sobrepotenciales

Para que se produzca una reacción electroquímica deben darse una serie de fenómenos, como: a) la transferencia de carga (reacción de transformación), b) la transferencia de masa hacia y desde el electrodo, c) las reacciones químicas anteriores y posteriores a las transferencia de carga y d) los fenómenos de superficie (formación y ruptura de una red cristalina, formación de óxidos, de burbujas en desprendimiento de un gas y especies adsorbidas). La presencia de estos fenómenos durante el funcionamiento de la celda da lugar a un sobrepotencial, originado de la irreversibilidad del proceso considerado. El sobrepotencial total será la suma de todos ellos. Una manera de disminuir estos sobrepotenciales hasta hacerse casi despreciables, es en gran parte, cuidar los parámetros experimentales. Principalmente los sobrepotenciales a considerar son:

2.3.1.1.1 Sobrepotencial por activación

El sobrepotencial por activación provoca una caída de voltaje por la lentitud de la reacción que se lleva a cabo en la superficie del electrodo. Teniendo en cuenta que las pérdidas en esta región están asociadas con la resistencia de activación, la cual es atribuida al tipo de catalizador y al área del catalizador que está en contacto con el electrolito, se debe aumentar la temperatura de operación de la celda, usar catalizadores más eficientes, incrementar el área activa del catalizador y aumentar la presión del flujo de los combustibles para disminuir su valor [30].

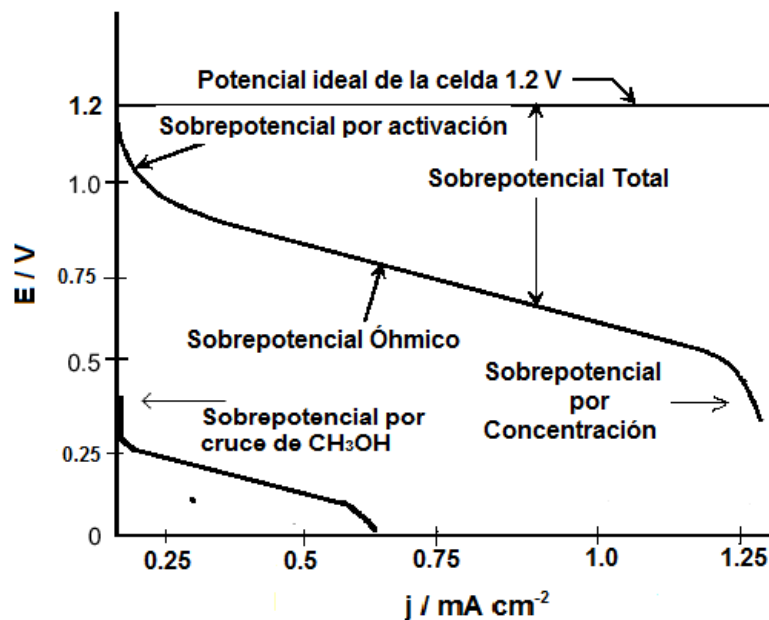


Figura 9. Comportamiento de la j vs. E en una celda de combustible ideal a baja temperatura [29].

2.3.1.1.2 Sobrepotencial por cruce del combustible

Este sobrepotencial por cruce ocurre cuando el combustible pasa del ánodo al cátodo, provocando que haya pérdida de electrones para generar corriente en el ánodo, genera corrientes parásitas en el cátodo y disminución del potencial de celda [31].

2.3.1.1.3 Sobrepotencial Óhmico

El sobrepotencial óhmico es causado por las resistencias electrónicas, iónicas y de contactos de los componentes dentro de la celda, tales como electrodos, membranas y colectores de corriente. Si se logra reducir estas pérdidas se puede obtener una mayor densidad de potencia. Tanto en el electrólito como en los electrodos de la celda, las pérdidas ocurridas están regidas por la ley de Ohm:

$$\eta_{\text{Ohm}} = iR \quad (11)$$

donde i es la densidad de corriente que fluye a través de la celda y R es la resistencia total de la celda, la cual incluye la resistencia iónica, electrónica y de contacto, expresada en $\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$. Principalmente en la mayoría de las celdas de combustible el electrólito es el que presenta la mayor resistencia debido a las interconexiones o a los platos bipolares. Para ello, existen tres maneras de solucionar esta problemática: 1) usar catalizadores con alta conductividad, 2) tener

un buen diseño y un material adecuado para los platos bipolares e interconexiones y 3) trabajar con electrólitos lo más delgado posible [19,32].

2.3.1.1.4 Sobrepotencial por concentración

Las pérdidas por transporte de masa o sobrepotencial por concentración se caracteriza por el cambio de la concentración de los reactantes en la superficie de los electrodos, debido a su consumo. A la máxima densidad de corriente (límite) la concentración de reactantes en la superficie del electrodo es virtualmente cero; los reactantes son consumidos tan pronto como llegan al electrodo. En pocas palabras si disminuye la cantidad de combustible y del oxígeno en el caso del ánodo y del cátodo, respectivamente habrá disminución del potencial [33]. En este punto es poco probable solucionar el problema debido a que conforme pasa el tiempo de reacción hay especies intermedias, adsorbidas o productos en la superficie del catalizador impidiendo que la concentración de los combustibles sea la misma [34,35].

2.4 Referencias

- [1] R. Greef, R. Peat, L.M. Pletcher. Instrumental Methods in Electrochemistry. John Wiley & Sons, (1985).
- [2] A.J. Arvía, S.L. Marchiano. Los fenómenos de transporte en electroquímica. Comisión de investigaciones científicas de la provincia de Buenos Aires, Argentina (2008), 272.
- [3] T.H.M. Housmans, A.H. Wonders, M.T.M. Koper. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: an on-line electrochemical mass spectrometry study. J. Phys. Chem. B, **110**, (2006) 10021-10031.
- [4] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J.-M. Léger. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. Electrochim. Acta, **53**, (2008) 7157-7165.
- [5] L. Ren, Y. Xing. Effect of pH on PtRu electrocatalysts prepared via a polyol process on carbón nanotubes. Electrochim. Acta, **53**, (2008) 5563-5568.
- [6] S. Wasmus, A. Küver. Methanol oxidation and direct metanol oxidation fuel cells: a selective review. J. Electroanal. Chem., **461**, (1999) 14-31.
- [7] J.M. Jin, W.F. Lin, P.A. Christensen. The effects of the specific adsorption of anion on the reactivity of the Ru (0001) surface towards CO adsorption and oxidation: in-situ FTIRS studies. Phys. Chem. Chem. Phys, **10**(25), (2008) 3774-3783.
- [8] T. Iwasita. Electrocatalysis of methanol oxidation. Electrochim. Acta, **47**, (2002) 3663-3674.

- [9] J.-M. Léger. Mechanistic aspects of methanol oxidation on platinum-based electrocatalysts. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, (2001) 767-771.
- [10] A. Hamnett. The electro-oxidation of methanol on Pt-Ru and Pt-Mo particles supported on high-surface-area. *Catal. Today.*, **38**, (1997) 445-457.
- [11] B. Beden, C. Lamy, J.-M Léger, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 22 (Plenum Press, New York, 1992) 97-264.
- [12] T. Iwasita-Vielstich, H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds). *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 1 (VCH, Weinheim) 1990, 127.
- [13] H. Razmi, Es. Habibi, H. Heidari. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles *Electrochim. Acta*, **53**, (2008) 8178–8185.
- [14] Q.-S. Chen, A. Berna, V. Climent, S.-G. Sun, J.M. Feliu. Specific reactivity of step sites towards CO adsorption and oxidation on platinum single crystals vicinal to Pt (111). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 11407–11416.
- [15] X.H. Xia, T. Iwasita, F. GE, W. Vielstich. Structural effects and reactivity in methanol oxidation on polycrystalline and single crystal platinum. *Electrochim. Acta*, **41**(5), (1996) 711-718.
- [16] S.Lj. Gojkovic, T.R. Vidakovic, D.R. Durovic. Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst. *Electrochim. Acta*, **48**, (2003) 3607-3614.
- [17] *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals Technology and Applications*, (2003). **2**, Chapter 30.
- [18] A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Uribe-Godínez, R.H. Castellanos, E. Borja-Arco, J.M. Olivares-Ramírez. Methanol resistant ruthenium

electrocatalysts for oxygen reduction synthesized by pyrolysis of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in different atmospheres. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, (2009) 7983-7994.

[19] J.M. Costa. *Fundamentos de electródica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. Editorial Alambra, primera edición, Capítulo 8, (1981), 235-240.

[20] A.J. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (2001) 340-344.

[21] R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, **153**, (2006) 11-17.

[22] C. Song, J. Zhang. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers Fundamentals and Applications*, Springer, capítulo 2, (2008) XXII, 1137 p. 489 illus., Hardcover ISBN: 978-1-84800-935-6.

[23] M. Lefèvre, J.-P. Dodelet. Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts. *Electrochim. Acta*, **48**, (2003) 2749-2760.

[24] R.G. González-Huerta, M.A. Leyva, O. Solorza-Feria. Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica. *Rev. Soc. Quím. Méx.* **48**, (2004) 1-6.

[25] Y.A. Cengel, M.A. Boles. *Termodinámica*. 6ª Edición, Mc Graw Hill (2011) 976.

[26] H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten. Heat and power management of a direct-methanol-fuel-cell (DMFC) system. *J. Power Sources*, 111, (2002) 268-282.

- [27] N. Alonso-Vante. Electroquímica y electrocatálisis, materiales: aspectos fundamentales y aplicación. Vol. 1b. 2002, primera edición e-libro.net. Buenos Aires.
- [28] J. Larminie, A. Dicks. Fuel Cell Systems Explained. Second edition, (2003) John Wiley & Sons.
- [29] F. Barbir. PEM Fuel Cells: Theory and Practice. Elsevier Academic Press Sustainable World (2005) 452.
- [30] John O'M Bockris, J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy. Electroquímica Moderna, vol. 2 (1980) 884.
- [31] P.A. Christensen, A. Hamnett. Techniques and mechanisms in electrochemistry. Blackie Academic & Professional, imprint of Chapman & Hall, (1993).
- [32] H.A. Laitinen, W.E. Harris. Análisis Químico. Editorial Reverte (1982) 638.
- [33] Fuel Cell Handbook. EG&G Technical Services, Inc. Acience Applications International Corporation. Sexta edición, Virginia, Estados Unidos (2002) 884.
- [34] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy. Modern Electrochemistry, vol. 1, Plenum Publishing Corporation, New York, USA, 1977.
- [35] F. Zinola. Electroquímica Fundamental. Edición DIRAC, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, (1999).

Capítulo 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el procedimiento experimental de la síntesis asistida por microondas para obtener los catalizadores basados en Pt con Sn para ser usados como ánodo y cátodo en una celda de combustible de metanol directo. De igual modo, se describen las técnicas de caracterización que fueron usadas para conocer las propiedades fisicoquímicas que presentan estos materiales. En este trabajo se ocupó el calentamiento asistido por microondas para acelerar la reacción de síntesis.

3.1 Síntesis de los electrocatalizadores

3.1.1 Síntesis del electrocatalizador anódico PtSnO₂, por tratamiento térmico asistido por microondas

Las microondas ayudan en los procesos de síntesis orgánica e inorgánica, de tal manera que reacciones que con métodos tradicionales tardan varios días; con las microondas se pueden hacer en minutos, con eficiencias hasta del 90% [1].

Las nanopartículas de PtSnO₂ fueron sintetizadas mediante la reducción química asistida por microondas [2]. Se utilizó un microondas Synthos 3000 de Anton Paar. para el catalizador anódico se ocuparon 0.039 mmol de ácido cloroplátinico hexahidratado (H₂PtCl₆, sigma-Aldrich TM 99.9%) más 0.352 mmol de cloruro estanoso (SnCl₂, J. T. Baker TM 99%), disueltos en 10 mL de agua desionizada más 10 mL de etilenglicol (C₂H₆O₂, J. T. Baker TM 99.8%) ajustando el pH 3 con 1M de hidróxido de sodio (NaOH, Química Meyer® 98.7%) en etilenglicol. Las condiciones experimentales utilizadas fueron: 180 °C, 10 minutos y la presión estuvo en función de la temperatura. Posteriormente, el producto obtenido fue filtrado y lavado en varias ocasiones con agua desionizada (18.2 MΩ cm⁻¹) y después con acetona (CH₃COCH₃, J. T. Baker TM 99%), con el fin de eliminar los residuos orgánicos y otros iones producidos en la reacción. El polvo fue secado a temperatura ambiente por 24 horas, ver Figura 10.

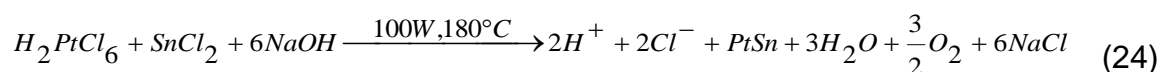


Figura 10. Síntesis de los metales $PtSnO_2$ y Pt_1Sn_1 por reducción química asistida por microondas.

3.1.2 Síntesis del electrocatalizador catódico Pt_1Sn_1 , por tratamiento térmico asistido por microondas

Para el catalizador catódico se prepararon 0.096 mmol de ácido hexacloroplatínico más 0.22 mmol de cloruro estanoso. Se usó el mismo procedimiento de síntesis mencionado para el catalizador anódico. Es necesario comentar que el etilenglicol se utilizó como disolvente debido a su alta constante dieléctrica ($d = 37.4$ a $25^\circ C$), propiedad que lo hace el mejor disolvente para usarse en un microondas.

En la reacción (24) se muestra el posible mecanismo de reacción:



3.2 Caracterización física

Las propiedades físicas de los materiales se obtuvieron a través de la difracción de rayos X, de la microscopía electrónica de transmisión y de la composición química por energía dispersiva de rayos X.

3.2.1 Análisis químico elemental

La composición química de los materiales se determinó por energía de dispersión de rayos X; se realizó en un microscopio de barrido ambiental Leo modelo 1450VPS XL30, con microsonda de análisis químico elemental por rayos X (Pentafet link) modelo 7366.

3.2.2 Difracción de rayos X

La identificación de fase y estructura de los materiales obtenidos a través del calentamiento térmico asistido por microondas se llevó a cabo por la técnica de difracción de rayos X. Se usó un difractómetro Rigaku DMAX/2200 con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ en un intervalo de 10° a 100° en 2θ . Los difractogramas se analizaron con el software Rigaku y los patrones de difracción fueron identificados con la base de datos Jade 6.5. De los datos obtenidos se encuentra el parámetro de red (a) que es útil ya que muestra si en la red ha tenido alguna modificación debido a la formación de la aleación del platino con el estaño. Para determinar su valor se emplea la siguiente fórmula:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (12)$$

d es la distancia interplanar, h, k y l son los índices de Miller. El tamaño de cristal se determinó a partir de la ecuación de Scherrer [3]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta} \cos\theta_{\max}} \quad (13)$$

D es el tamaño promedio del cristal, 0.9 es la constante de Scherrer, λ es la longitud de onda de rayos X (0.15406 nm), θ es el ángulo del pico máximo y $B_{2\theta}$, es el ancho del pico a su altura media.

3.2.3 Microscopía electrónica de transmisión

Para el análisis de microscopía electrónica de transmisión de baja y alta resolución, las nanopartículas de Pt con Sn se dispersaron sobre una rejilla de cobre (300 hoyos) cubierta con carbón de la marca Lacey y se analizaron en un microscopio electrónico de transmisión Philips modelo CM200 operando a 200 kV con un emisor de LaB_6 con resolución de 2 Å.

3.3 Caracterización electroquímica

Para el análisis electroquímico fue necesario preparar una tinta catalítica con un porcentaje determinado de metal y en mayor proporción carbón Vulcan, el cual actuará como conductor electrónico.

3.3.1 Tinta catalítica para las pruebas electroquímicas

La tinta catalítica que se preparó tuvo 30% en peso de Pt_xSn_y disperso en Vulcan, esto es: se mezclaron 0.6 mg de Pt_xSn_y más 1.4 mg de carbón Vulcan (Electrochem 250 $m^2 g^{-1}$). Esta mezcla se tritura varias veces en un mortero de ágata hasta pulverizarse, se pasa a un vial al cual se le agregaron 15 μL de nafión (5 % en peso, DuPont, 1000EW, ElectroChem, el Nafion es un ligante que facilita el transporte de los cationes desde el electrodo hasta la membrana de intercambio) y se puso en agitación en un baño ultrasónico (BransonTM) durante cinco minutos. De la tinta que se obtuvo se tomaron 2 μL y se depositaron en la superficie (punta de carbón vítreo) del electrodo de disco rotatorio, posteriormente se dejó secar unos minutos para su análisis.

Los estudios electroquímicos fueron realizados en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T. Baker 98%) 0.5 M a 25 °C en una celda electroquímica a tres electrodos: un electrodo de referencia (actúa como una referencia en la medición y controla el potencial aplicado al electrodo de trabajo y en ningún momento pasa corriente) de Hg/Hg_2SO_4 (K_2SO_4 saturado, Ref = 0.640 V/ENH) que va dentro de

un capilar de lugging. Un electrodo auxiliar de grafito (pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo) y como electrodo de trabajo (en el que se realizó la reacción) se utilizó un electrodo de disco rotatorio, con punta de carbón vítreo con un área de 0.071 cm^2 ; en donde se depósito la tinta catalítica. La cantidad estimada de catalizador sobre la superficie del carbón vítreo fue de aproximadamente 1 mg cm^{-2} .

Los electrodos fueron conectados a un potenciostato Solartron Analytical (SI 1287), con el cual fue posible realizar estudios electroquímicos, utilizando el software CorrWareTM, del cual se obtuvieron los datos para su posterior análisis, Figura 11. Al H_2SO_4 0.5 M se le agregó metanol (CH_3OH , J. T. Baker 99.90%) para hacer las pruebas de oxidación del combustible por medio de voltamperometría cíclica, durante la medición se mantuvo atmósfera de nitrógeno. Los experimentos para la reducción de oxígeno (con una unidad de control de velocidad CTV101) fueron realizados en un intervalo de velocidades de rotación de 100-1500 rpm a 5 mV s^{-1} . Durante la reducción de oxígeno se mantuvo un flujo constante de oxígeno sobre la superficie del electrodo, para asegurar condiciones de saturación.

3.3.2 Técnicas electroquímicas

Con las técnicas electroquímicas se introduce una señal eléctrica en el sistema que se estudia y se obtiene información del mismo, analizando la respuesta eléctrica que genera a dicha señal.

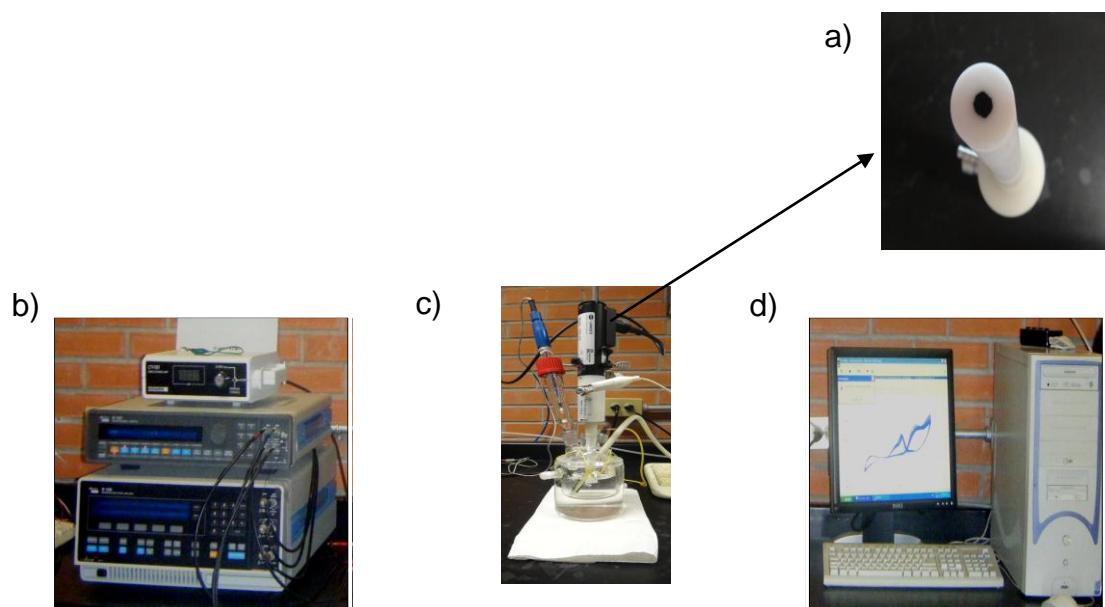


Figura 11. Pruebas electroquímicas de los electrocatalizadores PtSnO_2/C y $\text{Pt}_1\text{Sn}_1/\text{C}$. a) Punta de carbón vítreo del EDR, b) potenciostato Solartron 1287, c) celda electroquímica a 3 electrodos y d) software de análisis Corrware.

3.3.3 Voltamperometría cíclica

En una voltamperometría cíclica se mide la corriente difusional en la doble capa y da información cualitativa de los procesos que ocurren en el material (reversible o no, reproducible, efectos de cambios energéticos, predominación de procesos, acumulación de carga electrónica, etc.). Para hacer una VC es necesario seleccionar una ventana electroquímica donde se lleven a cabo las reacciones de interés, la velocidad a la cual se hará el barrido y dependiendo del caso el número de ciclos [4]. Todo ello, dependerá del material de trabajo.

3.3.4 Voltamperometría de barrido lineal y electrodo de disco rotatorio

La voltamperometría de barrido lineal y técnica de electrodo de disco rotatorio se utilizó para estudiar la reacción de reducción de oxígeno. Con la ayuda del electrodo de disco rotatorio se midió la reacción a diferentes velocidades de rotación para atraer a las especies a la superficie del electrodo de trabajo.

La técnica de electrodo de disco rotatorio es una prueba hidrodinámica que implica el movimiento relativo del electrodo y el electrólito en contacto con él y permite controlar la transferencia de masa en la superficie del electrodo, modificando el espesor de la capa de difusión en función de la velocidad de giro del electrodo. Con esta técnica electroanalítica se alcanza rápidamente el estado estacionario, se obtienen medidas con alta precisión y se evita la influencia del cargado de la doble capa eléctrica. Es importante mencionar que todas las mediciones electroquímicas se iniciaron cuando el potencial a circuito abierto (E_{ca}) estaba en equilibrio.

3.4 Pruebas en una celda de combustible de metanol directo

Después de haber analizado los electrocatalizadores a media celda, se procedió a hacer las pruebas en una celda experimental. Para obtener buenos resultados en las celdas de combustible experimentales, se deben resolver algunos problemas, como el diseño de los canales, el grosor de la membrana, el empaque, la carga

adecuada del electrocatalizador, el tipo de difusor, el tiempo y presión del ensamble, etc.

3.4.1 Activación de la membrana intercambiadora de protones

Antes de hacer las pruebas en celda es necesario activar las propiedades iónicas de la membrana Nafión 117 [5], para lograr que tenga un óptimo desempeño como conductora de iones H^+ . Este tratamiento busca purificar la membrana (removiendo los contaminantes superficiales) y enriquecerla con iones H^+ . La función de la membrana en una celda de combustible de metanol directo es separar la zona anódica de la catódica, teniendo como función dejar pasar los protones generados en la oxidación del metanol al cátodo, pero debe impedir el cruce de metanol del ánodo al cátodo.

1. La membrana se sumergió en una disolución de peróxido de hidrógeno al 5% en peso a punto de ebullición por 1 hora. El peróxido de hidrógeno fue usado para remover contaminantes orgánicos que hayan quedado adheridos en la superficie de la membrana durante el proceso de fabricación. En este paso la membrana cambió de color café oscuro a transparente.
2. La membrana se pasó a un recipiente con agua desionizada a punto de ebullición por 2 horas, para remover los remanentes que haya dejado el peróxido de hidrógeno.

3. Posteriormente se pasó a una disolución de H_2SO_4 0.5 M a punto de ebullición por 1 hora. Este baño se hizo para garantizar que los grupos sulfonados queden completamente protonados (activados) y también para eliminar posibles residuos metálicos.
4. y 5. Nuevamente, la membrana se dejó en agua desionizada a punto de ebullición por 1 hora para enjuagarla e hidratarla.

Los últimos dos pasos se hicieron para eliminar cualquier residuo que haya dejado el ácido sulfúrico. La membrana permaneció hidratada con agua desionizada a temperatura ambiente hasta su uso [6]. La activación de la membrana también tiene como objetivo evitar contaminantes que interfieran en el desempeño del electrocatalizador, ver cambio en la Figura 12.



Figura 12. Limpieza y activación de la membrana intercambiadora de protones.

3.4.2 Electrocatalizadores

Es necesario preparar una tinta catalítica para que el electrocatalizador se pueda deposita sobre la membrana intercambiadora de protones. Para comparar la actividad catalítica que presentan los electrocatalizadores sintetizados en este trabajo, se utilizaron los catalizadores comerciales, como cátodo Pt/C y como ánodo Pt₁Ru₁/C (fabricados por Electrochem). Todos los materiales tienen 30% en peso de metal. La tinta catalítica se preparó mezclando (para cada material) 2.5 mg de electrocatalizador, más 60 µL de Nafión líquido (5 % en peso, Du Pont, 1000EW, Electrochem) y 80 µL de alcohol isopropílico (J.T. Baker TM 99.8 %). Esta cantidad de electrocatalizador fue preparada para cubrir el área de 1 cm². La mezcla fue homogeneizada en un baño ultrasónico durante 60 minutos y después fue aplicada sobre la membrana Nafion, con la técnica de spraying. Para depositarla se utilizó un aerógrafo comercial y nitrógeno como gas de arrastre.

3.4.3 Ensamble membrana-electrocatalizador-difusor

Aquí se describe el procedimiento de como se hace el ensamble membrana-electrocatalizador-difusor.

1. Aplicar el catalizador con un aerógrafo en ambos lados de la membrana (en un área específica) a 80°C (para que el alcohol iso-propílico se evapore rápido).
2. Poner los difusores sobre el electrocatalizador.

3. La membrana (cubierta con electrocatalizador) y los difusores en dos placas de acero inoxidable, se metió a la prensa previamente calentada a 80 °C y se prensó durante 5 minutos a 100 kg cm⁻².
4. Se retira el ensamble y se deja enfriar a temperatura ambiente.

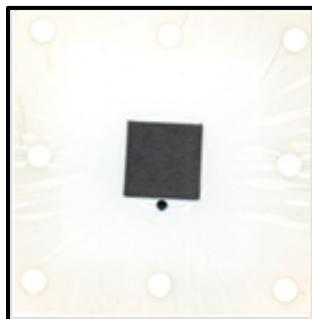


Figura 13. Ensamble membrana-electrocatalizadores-difusores.

El ensamble obtenido queda como se muestra en la Figura 13. Para ver la funcionalidad de los electrocatalizadores sintetizados, se compararon con los electrocatalizadores comerciales Pt/C y Pt₁Ru₁/C, con el mismo porcentaje de metal, como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Combinaciones de electrocatalizadores para su uso en una CCMD.

Ánodo	Cátodo
Pt ₁ Ru ₁ /C	Pt/C
Pt ₁ Ru ₁ /C	Pt ₁ Sn ₁ /C
PtSnO ₂ /C	Pt/C
PtSnO ₂ /C	Pt ₁ Sn ₁ /C

3.5 Referencias

- [1] C.O. Kappe, D. Dallinger, S.S. Murphree. Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments and Protocols. Wiley-VCH (2009), Capítulo 2.
- [2] S. Barlow, S.R. Marder. Single-mode microwave synthesis in organic materials chemistry. *Adv. Funct. Mater.*, **13**, (2003) 517–518.
- [3] L. Smart, E. Moore. Solid state chemistry: An introduction. Chapman and Hall, London, (1995) segunda edition.
- [4] A.J. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (2001).
- [5] J. Mann, N. Yao, A.B. Bocarsly. Characterization and Analysis of New Catalysts for a Direct Ethanol Fuel Cell. *Langmuir*, **22**, (2006), 10432-10436.
- [6] B. Thoben, A. Siebke. Influence of different GDL on the water management of the PEFC cathode. *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **7**, (2004) 13-20.

Capítulo 4

OXIDACIÓN DE METANOL EN PtSnO₂/C

En este capítulo se muestran los resultados físico-químicos obtenidos del electrocatalizador sintetizado PtSnO₂/C, para la reacción de oxidación de metanol. Debido a que las técnicas de caracterización física son muy costosas, los electrocatalizadores comerciales no se analizaron. Se tomó referencia algunas publicaciones [1-4].

4.1 Caracterización física del PtSnO₂/C

La caracterización física que se le hizo al PtSnO₂/C, fue sin soporte (PtSnO₂), debido a que en la síntesis se obtuvo el puro metal y para la caracterización electroquímica se soportó sobre carbón Vulcan.

4.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 14 muestra el patrón de difracción de rayos X para el PtSnO₂ sin soporte. Para esta muestra es importante analizar la co-existencia de dos fases cristalinas, SnO₂ y Pt. La Figura 14 muestra picos y planos bien definidos para la fase cristalina casiterita (SnO₂, tetragonal) en 26.54° (110), 33.88° (101), 37.88° (200), 51.76° (211), 54.739° (220), 57.941° (002), 61.959° (310), 71.183° (202), 78.796° (321), 83.737° (222) y 91.079° (411), corroborados con la tarjeta 41-1445. Se observó la co-existencia de la fase cristalina del Pt, con fase cúbica centrada en las caras en 39.96°, 46.04°, 67.8° y 81.7°, de acuerdo a la tarjeta 04-0802. Los picos mostrados por el Pt no están bien definidos, debido a que su tamaño de cristal es nanométrico. Ambas fases son importantes para llevar a cabo una completa electrooxidación de metanol, de acuerdo al mecanismo bifuncional propuesto por Ye *et al* [5]. También se hizo el cálculo de la distancia interplanar del SnO₂ (picos más representativos) para ver si hay alguna modificación a la red del material, se encontró un valor de a y b igual a 4.7456 Å y para c 3.1833 Å, los cuales son ligeramente diferentes a los mostrados en la tarjeta 41-1445, a y b

4.7382 Å y c igual a 3.1871 Å. Esta diferencia puede ser atribuida a la incorporación del Pt al SnO₂.

El tamaño de cristal se cálculo para el SnO₂ por dar los picos más definidos se obtuvo con el software jade 6.5, dando un valor de 5.6 nm. No se determinó un tamaño de cristal para el Pt debido a que no hay picos bien definidos.

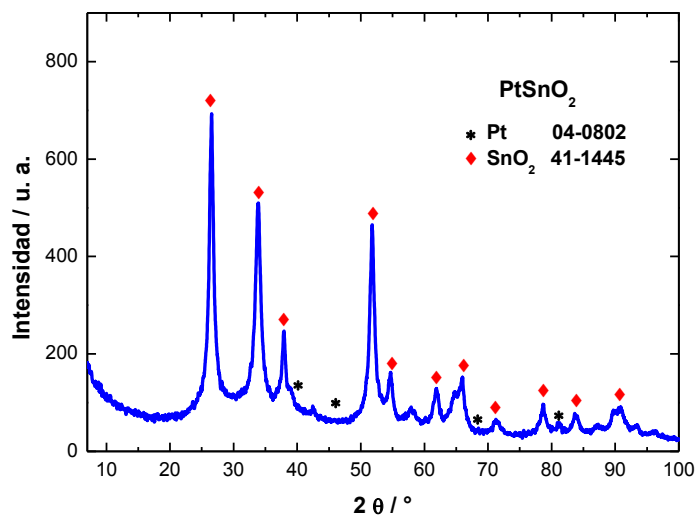


Figura 14. Patrón de difracción de rayos X para el PtSnO₂, obtenido por microondas.

4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 15a se puede apreciar una imagen de microscopía electrónica del PtSnO₂ la cual es a baja resolución. En esta imagen (figura 15a) se observan nanopartículas esféricas bien definidas y dispersas, con un tamaño promedio de 2.2 nm ± 0.2 nm (figura 15c), lo cual salió como resultado de un análisis de una

distribución del tamaño de partículas por cuadrante. Es posible tener un buen control en el crecimiento de las partículas de PtSnO₂, ya que el calentamiento rápido emitido por las microondas ayuda a que no se formen aglomeraciones de las partículas, lo cual nos asegura tener una buena distribución del material y a su vez una mejor área efectiva para que se lleve la oxidación de metanol.

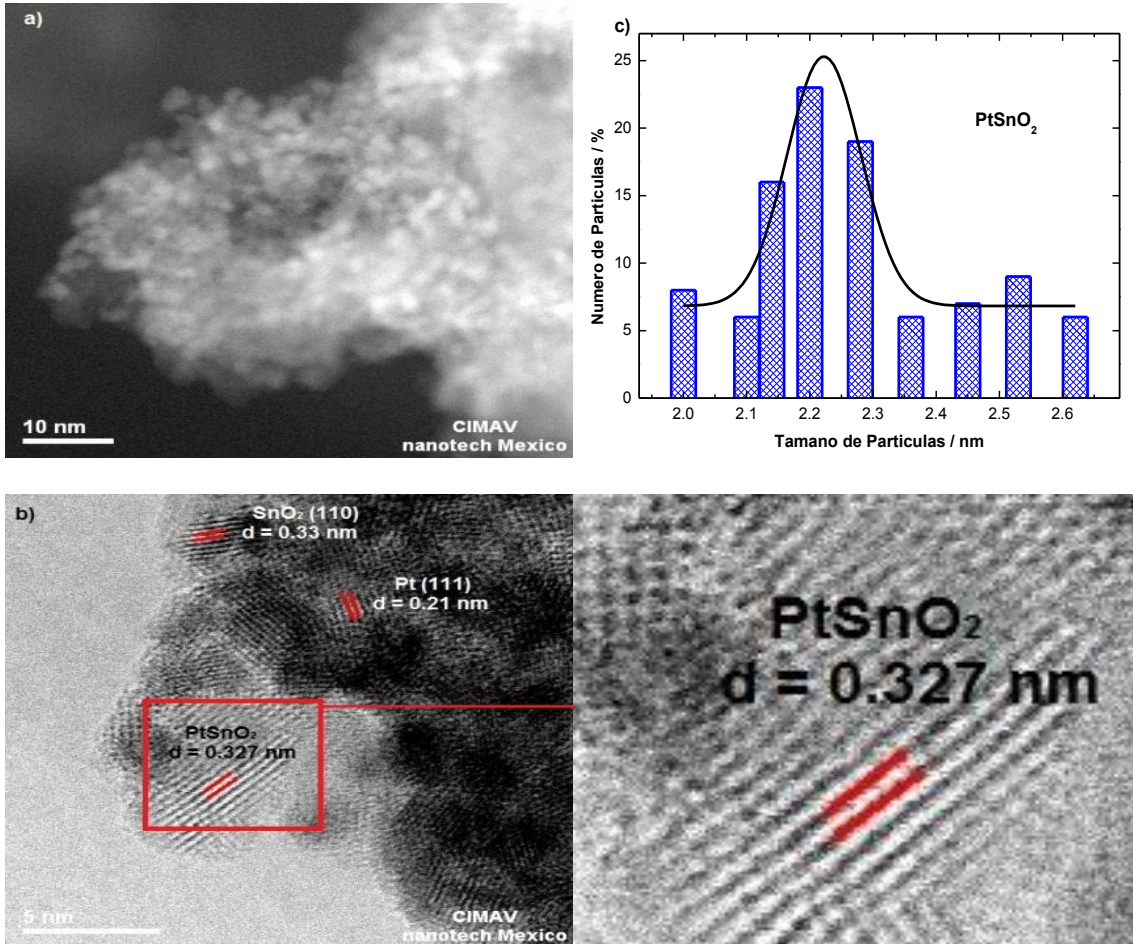


Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de a) baja y b) alta resolución y c) distribución del tamaño de partícula del PtSnO₂, sintetizado por microondas.

La distancia interplanar se calculó con la imagen de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, mostrada en la figura 15b. Se encontró un valor de 3.3 Å para la casiterita, lo cual se corrobora con la tarjeta de rayos X, PDF#41-1445 [3.3470 Å en (110)]. De igual manera se observó una distancia interplanar para el Pt de 2.1 Å [PDF#04-0802, 2.265 (111)]. También se observó una distancia interplanar de 3.27 Å, que no puede ser asignado al Pt o al SnO₂, ya que difiere de estos valores; por lo cual se atribuye a la formación del PtSnO₂. Estos resultados indican que hay una posible incorporación de Pt en la matriz del SnO₂, que puede ser justificada por el hecho de que el radio iónico del Sn, O y Pt son 0.145 nm, 0.140 nm y 0.135 nm, respectivamente [6].

4.1.3 Análisis químico elemental

La composición química del PtSnO₂ fue analizada por energía dispersiva de rayos X, mostró una relación en peso (Pt:SnO₂) de 5.7:94.3.

4.2 Caracterización electroquímica

A continuación se presentan los resultados obtenidos del electrocatalizador PtSnO₂/C comparado con el electrocatalizador comercial Pt₁Ru₁/C. Ambos materiales contienen 30% en peso de metal. Una vez sintetizado el electrocatalizador, se recomienda hacer primero el análisis electroquímico para ver si el material presenta actividad catalítica para la reacción de interés y después de ello hacer la caracterización física.

4.2.1 Estabilidad del PtSnO₂/C

El análisis electroquímico se inicia con la VC, la cual activa los sitios catalíticos donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción. La activación del electrocatalizador se hace principalmente por tres cosas: 1) limpiar la superficie de impurezas generadas durante el proceso de síntesis o de contaminantes adquiridos en la preparación de la tinta catalítica. 2) el segundo objetivo de la activación, es reducir al estado metálico al electrocatalizador, debido a que las nanopartículas se oxidan cuando se exponen a la atmósfera, inclusive cuando están almacenadas o en estudio. Al inicio del análisis, el electrocatalizador podría estar en estado oxidado (PtRuO) y en algunos casos cuando es sumergido en una solución ácida puede unirse a un hidróxido (PtRuOH). Ambas especies pueden ser retiradas a través de la VC. 3) El último propósito de la activación es tener un electrocatalizador estable, ya que si no se tiene estabilidad en la VC, no se puede aplicar otra técnica electroquímica.

En la Figura 16a se muestra el voltamperograma del Pt₁Ru₁/C, en el cual se aprecia una zona de adsorción/desorción de hidrógeno de 0 a 0.3 V/ENH; de 0.3 a 0.8 V/ENH se mira un incremento de la densidad de corriente, atribuida a los procesos de oxido-reducción de los óxidos de rutenio o a la adsorción de la especie que contiene oxígeno (probablemente OH). De 0.9 a 1.1 V/ENH se tiene la zona de adsorción/desorción de oxígeno [7-9].

Para el caso del PtSnO₂/C, la VC se hizo en la región de 0 a 1.1 V/ENH a 20 mV s⁻¹ en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C libre de oxígeno. En la Figura 16b, no se observa bien definida la región de adsorción/desorción de hidrógeno (aprox. de 0-0.3 V/ENH), esto quizá puede ser causado por la modificación estructural del Pt debido a la interacción que tiene con el estaño y sus óxidos; de 0.3-0.9 V/ENH hay un incremento de la densidad de corriente que puede ser atribuida a la adsorción/desorción del oxígeno debida a la disociación del agua con el óxido de estaño [10].

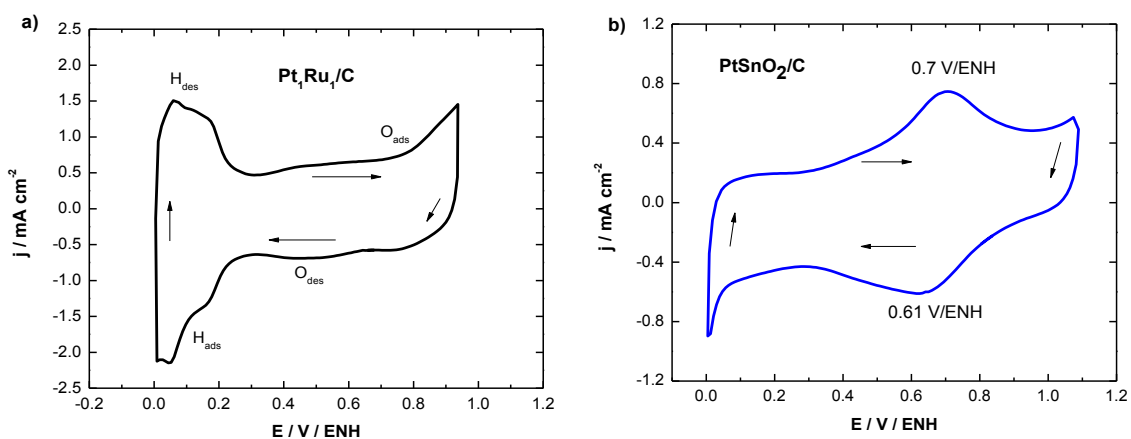


Figura 16. Voltamperograma cíclico de a) Pt₁Ru₁/C comercial y b) PtSnO₂/C en H₂SO₄ 0.5 M a 20 mV s⁻¹ por 35 ciclos y 25 °C.

El voltamperograma del PtSnO₂/C cerca de 0.7 V/ENH muestra la electroadsorción y desorción de los iones OH presentes en la solución.

4.2.2 Oxidación de metanol en Pt₁Ru₁/C

La información que da el gráfico de la oxidación de un alcohol es similar a la respuesta dada en una VC en ausencia de metanol, con la diferencia de que a un potencial determinado la corriente empieza a subir hasta alcanzar un máximo (pico máximo de oxidación, pico 1) y después empieza a declinar hasta un potencial dado (algunas veces cero) y nuevamente en dirección contraria a otro potencial inicia la remoción de los compuestos intermedios formados durante la oxidación de metanol, generando un segundo pico (pico 2) en la zona anódica, declinando el potencial hasta llegar donde dio inicio la VC, ver Figura 17.

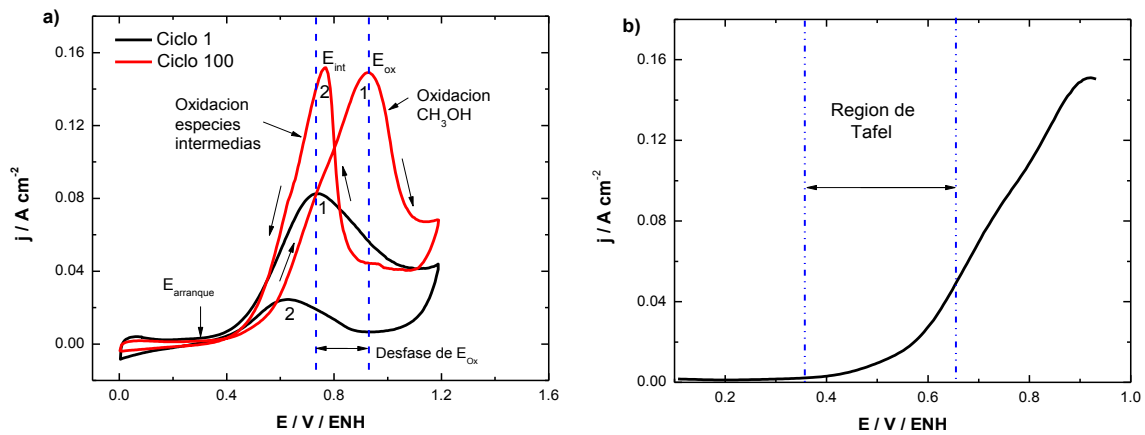


Figura 17. a) Respuesta típica de la oxidación de metanol, b) región de Tafel.

Para entender el significado del gráfico es importante definir que una de las cuestiones a resolver en el desarrollo de electrodos para celdas de combustible es encontrar un material (o materiales) que sea capaz de iniciar la reacción de oxidación a un potencial (E_{arranque}) muy cercano a 0 V/ENH, ya que requerirá

gastará menor energía para hacer reaccionar al metanol. Por otro lado, la densidad de corriente generada por el pico 1, está relacionada a la velocidad de reacción electroquímica, por lo tanto si la corriente es muy grande indica una cinética rápida. En un gráfico de oxidación de metanol se espera que la densidad de corriente generado por el pico 2, de valores menores a los dados por el pico 1 [11].

El problema que presentan los electrocatalizadores anódicos de las CCMD, es que cuando las especies intermedias (ácido fórmico, formaldehído, acetona, monóxido de carbono y bióxido de carbono) generadas durante la oxidación del metanol quedaron adsorbidas en la superficie del electrodo, no se liberan de manera fácil, principalmente el CO, si no que van quedando atrapadas en el material cubriendo el área electroactiva. Este fenómeno se ve reflejado en el gráfico, aumentando la densidad de corriente del pico 2 o desfasando los potenciales de reacción a potenciales más positivos (a la derecha), gastando más energía para llevar a cabo la reacción. Con todo esto, se asume que la reacción de interés está compitiendo con una o varias reacciones secundarias.

La Figura 18 muestra el comportamiento del Pt₁Ru₁/C durante la oxidación de metanol a diferentes concentraciones. En la Figura 18a se puede decir que en CH₃OH 0.1 M es donde presenta mejor actividad catalítica, la densidad de corriente de oxidación es mayor a la densidad de corriente de especies intermedias y aunque su potencial se desfase su velocidad de reacción no cambia (de acuerdo a los datos obtenidos de i_0 , presentados más adelante). En 18b

CH₃OH 0.5 M el Pt₁Ru₁/C presenta alta densidad de corriente, pero a partir del ciclo 50 la contaminación de su área superficial es crítica y no le es fácil liberar a las especies adsorbidas, haciendo que la densidad de corriente de las especies intermedias sea igual a la densidad de corriente de la oxidación de metanol, provocando la disminución de su actividad catalítica.

Para CH₃OH 1M (Figura 18c) sobre Pt₁Ru₁/C el envenenamiento se presenta a partir del ciclo 50. Aparte de que el potencial se desfasa más a la derecha y de que se genera un segundo pico en la zona de oxidación en 0.75 V/ENH, también hay especies adsorbidas a potenciales mayores de 0.9 V/ENH, estas especies se generan cuando el potencial hace el barrido de regreso, antes de liberar las especies adsorbidas.

Es posible que el uso de Ru como electrocatalizador pueda contribuir a la formación de óxidos metálicos durante la electrooxidación de metanol. Por ello, es sabido que a potenciales mayores de 0.8 V/ENH en soluciones ácidas, el rutenio tiene una redisolución formando procesos de oxidación irreversibles [12-14]. En estos procesos de oxidación se considera la formación del par *redox* RuO₄/RuO₄²⁻ en 0.92 y 1 V/ENH, los cuales pueden explicar los cambios observados en la voltamperometría cíclica de la oxidación de metanol en Pt₁Ru₁/C, estos cambios hacen que disminuyan las propiedades electrocatalíticas del Pt₁Ru₁/C comercial en poco tiempo.

a)

b)

c)

d)

Figura 18. Oxidación de metanol (a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 2 M) en Pt₁Ru₁/C comercial en H₂SO₄ 0.5 M, 20 mV s⁻¹ y 25 °C en atmósfera de N₂.

Tateyama *et al* [15] consideran que en H₂SO₄ 0.5 M y a potenciales mayores de 0.8 V/ENH, es posible que el Pt₁Ru₁/C se disuelva en radicales de RuO₄ o RuO₄²⁻, los cuales pueden interactuar con el agua formando especies muy activas como el [RuO₃(OH)₂]²⁻, esta especie es adecuada para promover las reacciones *redox* complejas [4] del Ru, pero si no se forma; el material se sigue degradando.

Con respecto al Pt₁Ru₁/C en presencia de CH₃OH 2 M (Figura 18d) no se hizo un análisis sustancioso porque aparte del pico presentado por el potencial de oxidación (0.74 V/ENH) y el de las especies intermedias (0.69 V/ENH), aparece un tercer pico no bien definido en 0.84 V/ENH, el cual se atribuye a la oxidación de una especie secundaria que podría ser formaldehído, acetona o ácido fórmico. A partir del quinto ciclo el pico en 0.84 se hace más intenso y se desfasa 0.03 V/ENH a la derecha y el pico en 0.74 V/ENH se hace más débil y disminuye su intensidad, pero sigue apareciendo en el mismo potencial. El pico debido a las especies intermedias aparece en 0.72 V/ENH, el cual se recorrió 0.03 V/ENH a la derecha. En el ciclo 100 se ve un ligero hombro en 0.75 V/ENH y un pico más definido en 0.93 V/ENH, pero tal pareciera que no alcanza a hacer bien el proceso de oxidación porque no llega a un estado de reposo si no que inmediatamente inicia la oxidación de las especies adsorbidas. En este ciclo el pico de las especies adsorbidas aparece en 0.79 V/ENH.

Con esta respuesta catalítica se puede decir que el Pt₁Ru₁/C se transformó en otro material o que algún óxido de rutenio se estabilizó. Así mismo, se menciona que la

cinética mostrada en la figura 20d es confusa y que no cumple con el mecanismo de reacción de primer orden (que implica la transferencia de 1e⁻).

La transferencia electrónica en la interfase metal-disolución es un fenómeno complejo, dadas la naturaleza y estructura de las dos fases implicadas y el número de variables que caracterizan las especies que participan en el proceso. Por esta razón es conveniente tratar previamente el proceso de transferencia del electrón entre dos especies en el seno de un disolvente polar. Para simplificar el tratamiento de los datos cabe considerar la transferencia simple de un electrón de un ion a otro, sin que se produzcan rotura o formación de enlaces. La probabilidad de esta transferencia depende de la energía del sistema cuando el electrón está situado en el ion de partida y de la energía del sistema cuando el electrón está situado en el ion de término.

4.2.3 Oxidación de metanol en PtSnO₂/C

En la Figura 19 se muestra la actividad catalítica del PtSnO₂/C durante la oxidación de metanol a diferentes concentraciones (0.1, 0.5, 1 y 2 M). De manera cualitativa se ve que el PtSnO₂/C si puede oxidar al metanol, debido a que el pico 1 mostrado en todas las concentraciones de metanol es mayor al pico 2 dado por la oxidación de las especies intermedias que quedaron adsorbidas en la superficie del material durante la oxidación de metanol.

Otra característica importante de estos voltamperogramas es que no se observó un desfase de los potenciales de reacción (E_{ca} , E_{ox} y E_{int}) conforme aumenta el número de ciclos de oxidación. La densidad de corriente generada por la oxidación de las especies intermedias (pico 2) no es mayor a la densidad de corriente de oxidación de metanol, esto es debido a que aunque hay especies adsorbidas en el electrocatalizador, aún hay espacios disponibles para realizar la reacción o a que las especies intermedias no permanecen mucho tiempo en la superficie del electrocatalizador.

La corriente capacitiva que muestra los voltamperogramas de la Figura 19 es debida a que el carbón Vulcan no tuvo un tratamiento previo a su utilización. Comparando el PtSnO₂/C con el Pt₁Ru₁/C comercial, se ve que el PtSnO₂/C da menor densidad de corriente que el Pt₁Ru₁/C, lo cual es debido a que el Pt₁Ru₁/C tiene mayor porcentaje de Pt presente en su composición.

En las Figuras 18 y 19 no es tan fácil observar el $E_{arranque}$, el E_{ox} , el E_{int} , la j_{ox} y la j_{int} , por lo cual se analizó cada uno de los ciclos de oxidación para conocer sus valores. En la Tabla 1 se observa que el $E_{arranque}$ en PtSnO₂/C para todas las concentraciones es muy cercano a 0 V/ENH, [0.16 V/ENH (0.1 M), 0.2 V/ENH (0.5, 1 y 2 M)], esto muestra que requiere menor energía para iniciar la reacción, comparado con los potenciales que presenta el Pt₁Ru₁/C los cuales son mayores a 0.2 V/ENH.

a)

b)

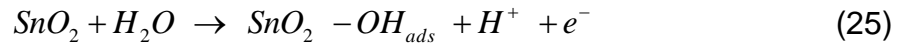
c)

d)

Figura 19. Oxidación de metanol sobre PtSnO₂/C en H₂SO₄ 0.5 M más CH₃OH a) 0.1, b) 0.5, c) 1 y d) 2 M, a 20 mV s⁻¹ y 25 °C en atmósfera de N₂.

En el PtSnO₂/C, el E_{arranque} no cambia cuando aumenta el número de ciclos, proceso que si ocurre con el Pt₁Ru₁/C. Los cambios en el E_{arranque} también afectan (desfasando) al E_{ox} y al E_{int} durante el ciclado, en cada concentración aumentan aproximadamente 0.1 V/ENH. Este aumento de potencial hace que el material no sea estable ni confiable para la oxidación de metanol. Con esta respuesta catalítica se asume que al Pt₁Ru₁/C no le es fácil liberar las especies que quedaron atrapadas en su superficie y que conforme aumenta el número de ciclos de oxidación de metanol se adsorben más especies intermedias, las cuales también se oxidan cuando se oxida el metanol.

La respuesta cinética que presenta el Pt₁Ru₁/C en H₂SO₄ 0.5 M más CH₃OH 0.5 M, puede estar asociada a la formación de sulfuro de rutenio o a la transformación del Pt₁Ru₁/C en otro material. En el caso del PtSnO₂/C puede considerarse que la presencia del SnO₂ mejora la oxidación de metanol, debido a la existencia de una mayor coordinación atómica con el Pt, siguiendo el mecanismo propuesto por Ye *et al* [5], reacciones (25) y (26):



Los potenciales de reacción de j_{ox} y j_{int} demostraron que la separación entre ellos es de aproximadamente 0.16 y de 0.1 a 0.18 para el PtSnO₂/C y Pt₁Ru₁/C, respectivamente. La reducción del potencial entre los procesos de oxidación

describe mejor las características catalíticas de los electrocatalizadores, ya que entre más pequeña sea la diferencia de los potenciales mostrara mayor reversibilidad.

Otra manera de evaluar la funcionalidad de los electrocatalizadores es analizando la relación que existe de las densidades de corriente (R_i) ocurridas en la oxidación de metanol, con la cual se describe la tolerancia al envenenamiento (valores mostrados en la tabla 1), ver relación (1):

$$R_i = \frac{i_{p1}}{i_{p2}} \quad (1)$$

donde i_{p1} es la densidad de corriente del pico 1 e i_{p2} es la densidad de corriente del pico 2. Mientras más grande sea el valor que da R_i , el electrocatalizador tendrá mejor y mayor actividad catalítica. Un valor bajo de R_i dice que hay una electrooxidación de metanol a CO₂ pobre y una excesiva acumulación de especies intermedias, especialmente CO [11].

De acuerdo a la relación de densidades de corriente (1), los valores de R_i mostrados por los electrocatalizadores indican que ambos tienen una actividad catalítica favorable para oxidar metanol hasta CO₂. Sin embargo, esta relación no contempla la densidad de corriente de las reacciones parásitas. Por lo tanto, a nuestro criterio la (R_i), no es un valor confiable para definir si se tiene un buen electrocatalizador o no.

Tabla 2. Concentración de metanol, potenciales y relación de las densidades de corriente de la oxidación de metanol sobre Pt₁Ru₁/C y PtSnO₂/C en H₂SO₄ 0.5 M a 20 mV s⁻¹ y 25 °C en atmósfera de N₂.

Electrocatalizador	[M]	Ciclo	E _{arranque} V/ENH	E _{ox} V/ENH	E _{int} V/ENH	ΔE	R _i A cm ⁻²
Pt ₁ Ru ₁ /C	0.1	1	0.26	0.74	0.64	0.1	2.57
		100	0.3	0.78	0.67	0.11	1.35
	0.5	1	0.26	0.71	0.63	0.08	2.4
		100	0.42	0.86	0.71	0.15	1
	1	1	0.28	0.75	0.62	0.13	3.4
		100	0.34	0.94	0.76	0.18	0.93
	2	1	0.3	0.75-0.84	0.68	-	-
		100	0.4	0.75-0.94	0.8	-	-
PtSnO ₂ /C	0.1	1	0.16	0.77	0.62	0.15	3.17
		100	0.16	0.77	0.62		4.17
	0.5	1	0.2	0.8	0.64	0.16	7
		100	0.2	0.8	0.64		1.42
	1	1	0.2	0.8	0.64	0.16	2.6
		100	0.2	0.8	0.64		1.2
	2	1	0.2	0.8	0.64	0.16	6.8
		100	0.2	0.8	0.64		1.75

En la Tabla 2 (donde [M] es la concentración del metanol) se observó que el Pt₁Ru₁/C da mayor densidad de corriente, debido a que en su composición tiene más Pt que el PtSnO₂/C. Aunque el PtSnO₂/C tiene menor cantidad de Pt, la adición de SnO₂ al Pt activa la molécula de agua para formar especies OH⁻ a bajos

potenciales. Las especies OH⁻ oxidan a las especies adsorbidas procedentes de la oxidación orgánica y reducen el envenenamiento de los sitios activos del Pt y por lo tanto la corriente de oxidación inicia a potenciales más bajos [16].

La información obtenida hasta el momento no es suficiente para determinar la funcionalidad de los electrocatalizadores, es necesario hacer un análisis más detallado para determinar la estabilidad o tiempo de vida útil que presentan en presencia de metanol.

4.2.4 Actividad cinética de la oxidación de metanol sobre PtSnO₂/C

El comportamiento de la oxidación de metanol en ambos electrocatalizadores se visualizó durante los 100 ciclos de oxidación, pero para conocer como fue afectado su desempeño, se analizaron los parámetros cinéticos considerando el ciclo 1 donde el metanol empieza a reaccionar en el electrocatalizador y el ciclo 100 donde el electrocatalizador ya tiene un tiempo prolongado de estar en presencia del metanol (aproximadamente 4 horas). La zona donde se hizo la medición para encontrar los parámetros cinéticos de la reacción de oxidación de metanol en cada material fue en la línea curva que sigue después del E_{arranque}[17,18], como se muestra en la figura 19b.

En la Figura 20 se muestra el gráfico de Tafel (Log i vs. E). En el caso del PtSnO₂/C la región de Tafel se encuentra alrededor de 0.1 a 0.55 V/ENH y para el Pt₁Ru₁/C de 0.24 a 0.62 V/ENH. Dado que la cinética de la reacción de oxidación

de metanol es muy lenta a potenciales menores de 0.55 V/ENH y de 0.62 V/ENH (a partir de estos potenciales la densidad de corriente empieza a subir hasta alcanzar una densidad de corriente máxima,) para el PtSnO₂/C y el Pt₁Ru₁/C, respectivamente; el paso que determina la velocidad de reacción es la ruptura de los enlaces que hay del carbono con los hidrógenos (C-H), produciendo iones H⁺ y e⁻. A potenciales mayores no se observa una región de Tafel debido a la inestabilidad que presenta la densidad de corriente [19].

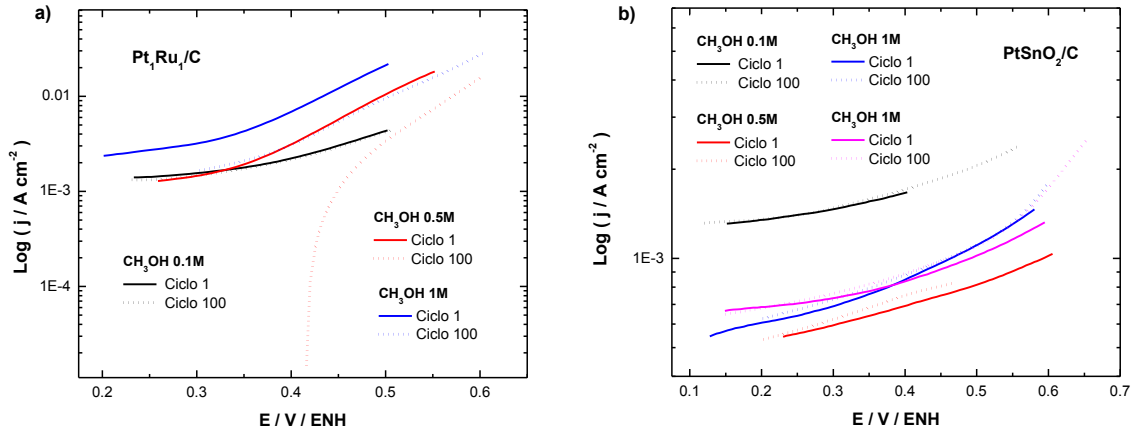


Figura 20. Gráfico de Tafel (Log *i*-E) para el a) Pt₁Ru₁/C comercial y b) PtSnO₂/C en H₂SO₄ 0.5 M más CH₃OH, a 20 mV s⁻¹, 25 °C en atmósfera de N₂.

De la región de Tafel y con la ecuación de Butler-Volmer [20], ecuación (14); se obtienen los parámetros cinéticos que intervienen en la oxidación de metanol, como lo son la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia de carga y la densidad de corriente de intercambio.

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \cdot \eta \right)} \right] \tag{14}$$

i es la corriente del electrodo, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones que intervienen en la reacción, F es la constante de Faraday, R es la constante universal de los gases, α el coeficiente de transferencia de carga y η el sobrepotencial. La ecuación de Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica. De acuerdo con la ecuación, resulta que la velocidad de la transferencia de carga, esto es, el paso de corriente a través de la interfase, esta gobernada por la sobrepotenciales. Para sobrepotenciales superiores a 100 mV, $|\eta| \gg RT/\alpha nF$ o $|\eta| \gg RT/(1-\alpha)nF$, es posible despreciar una de las corrientes parciales frente a la otra.

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) \quad \text{y} \quad i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \quad (15)$$

Para las reacciones catódica y anódica, respectivamente. Esto equivale a suponer que a sobrepotenciales catódicos altos, muy negativos, la reacción anódica afecta poco a la corriente, mientras que a sobrepotenciales anódicos altos, muy positivos, es la reacción catódica la que tiene poco efecto. Cuando favorece la oxidación desaparece el segundo término. Tomando logaritmos y operando, la ecuación (15) se transforma en:

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0 + \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log i \quad (16)$$

En general la ecuación (16) se puede escribir:

$$\eta = a + b \log |i| \quad (17)$$

Cuya expresión constituye la pendiente de Tafel. Las constantes a y b de la ecuación (17) vienen dadas por:

$$a = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0 \quad b = \frac{2.303RT}{(1-\alpha)nF} \quad (18)$$

a es la ordenada al origen y b es la pendiente de Tafel. La ecuación de Tafel pone de manifiesto que a sobrepotenciales altos existe una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente.

El hecho más importante que se deduce del gráfico de Tafel, es que de esta manera es posible encontrar experimentalmente el valor de la densidad de corriente de intercambio del proceso. La ecuación de Tafel permite el cálculo gráfico del coeficiente de transferencia y de la densidad de corriente de intercambio por la representación del sobrepotencial en función del logaritmo de la densidad de corriente. El coeficiente de transferencia de carga contribuye a aclarar la etapa determinante de la velocidad, si bien hay que tener presente que mecanismos distintos pueden conducir a un mismo valor de este coeficiente. El estudio de la variación de la densidad de corriente de intercambio con las

concentraciones de las especies que intervienen en la reacción constituye también una buena ayuda para dilucidar el mecanismo del proceso.

Del gráfico de Tafel (Figura 20) se obtiene una pendiente (m), la cual es inversamente proporcional a b por la correlación que tiene con α .

$$b = \frac{1}{m} \quad (19)$$

Usando el valor de (m), se obtiene el coeficiente de transferencia de carga:

$$\alpha = \left[1 - \left(m * \frac{2.303RT}{F} \right) \right] \quad (20)$$

La corriente de intercambio se calcula con la siguiente ecuación:

$$i = a * e^{(m * E_T)} \quad (21)$$

a es la ordenada al origen del gráfico de Tafel, m es la pendiente obtenida del gráfico y E_T es el potencial termodinámico para la oxidación de metanol. Una vez obtenida la corriente de intercambio, se divide entre el área geométrica y se calcula el valor de i_0 . En la Tabla 3, se muestran los valores de los parámetros cinéticos obtenidos para el Pt₁Ru₁/C comercial y el PtSnO₂/C.

Tabla 3: Parámetros cinéticos de la oxidación de metanol sobre PtSnO₂/C y Pt₁Ru₁/C en H₂SO₄ 0.5 M, 25 °C, en atmósfera de N₂.

Electrocatalizador	T K	[M]	Ciclo	b mV dec ⁻¹	α	i ₀ mA cm ⁻²
Pt ₁ Ru ₁ /C		0.1	1	504	0.88	9.3x10 ⁻⁴
			100	206	0.71	3.2x10 ⁻⁴
		0.5	1	236	0.75	4.3x10 ⁻⁴
			100	68.7	0.14	2.6x10 ⁻⁹
		1	1	285	0.79	1.2x10 ⁻³
			100	206	0.71	4.3x10 ⁻⁵
PtSnO ₂ /C		0.1	1	619	0.90	9.2x10 ⁻⁴
			100	619	0.90	9.2x10 ⁻⁴
		0.5	1	600	0.902	4.1x10 ⁻⁴
			100	580	0.89	4.1x10 ⁻⁴
		1	1	481	0.88	4.2x10 ⁻⁴
			100	482	0.88	4.2x10 ⁻⁴
		2	1	665	0.91	5.1x10 ⁻⁴
			100	628	0.90	5.2x10 ⁻⁴
Pt/C y PtMe/C [16]		1		120		
Pt-Ru [21]				110		
Pt:Mo [22]				30-35 230- 250		
Pt/C [23]	303	1		75		6.3x10 ⁻³
	313		93		3.3x10 ⁻²	
	323		119		1.6x10 ⁻²	
	333		160		5.7x10 ⁻¹	
	343		178		2.5x10 ⁻²	
Pt/C [24] Pt-Pd/C		1		80		
				116		

De acuerdo a la información de los datos de la pendiente de Tafel mostrados en la Tabla 3, muestran que los electrocatalizadores sintetizados si pueden oxidar metanol pero que el mecanismo de reacción que sigue el Pt₁Ru₁/C es diferente al del PtSnO₂/C. Así mismo se observa que el PtSnO₂/C requiere menor energía para llevar a cabo la oxidación de metanol, es decir, rompe primero la barrera energética que se tiene en la interfase metal-electrólito; de acuerdo a la información mostrada por el coeficiente de transferencia de carga. La velocidad a la que se lleva a cabo la transferencia electrónica de una especie a otra en la reacción de oxidación de metanol sobre PtSnO₂/C es la misma en el ciclo 1 que en el ciclo 100, para cada una de las concentraciones de metanol. En cambio para el Pt₁Ru₁/C se observa que conforme aumenta la concentración de metanol la densidad de corriente de intercambio cambia el orden de magnitud de cuando se inicia la oxidación (ciclo 1) hasta cuando termina (ciclo 2), en CH₃OH 0.5 M cambia 4 órdenes de magnitud y en CH₃OH 1 M 2 órdenes de magnitud.

4.3 Referencias

- [1] W. Vogel. Size contraction in Pt/C and PtRu/C commercial ETEK electrocatalysts: an in Situ x-ray diffraction study. *J. Phys. Chem. C*, **112**(13), (2008) 475-482.
- [2] J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta*, **51**, (2005) 754-763.

- [3] F. Colmati, W.H. Lizcano-Valbuena, G.A. Camara, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. Carbon monoxide oxidation on Pt-Ru electrocatalysts supported on high surface area carbon. *J. Braz. Chem. Soc.*, **13**, (2002) 474-482.
- [4] A. Sandoval-González, E. Borja-Arco, Jaime Escalante, O. Jiménez-Sandoval, S.A. Gamboa. Methanol oxidation reaction on PtSnO₂ obtained by microwave-assisted chemical reduction. *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, (2012) 1752-1759.
- [5] F. Ye, J. Li, T. Wang, Y. Liu, H. Wei, J. Li, X. Wang. Electrocatalytic properties of platinum catalysts prepared by pulse electrodeposition method using SnO₂ as an assisting reagent. *J. Phys. Chem. C*, **112**, (2008) 12894-12898.
- [6] J.C. Slater. Atomic radii in crystals. *J. Chem. Phys.*, **41**(10), (1964) 3199-205.
- [7] M.-C. Tsai, T.-K. Yeh, C.-H. Tsai. Electrodeposition of platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloths for methanol oxidation. *Mater. Chem. Phys.*, **109**, (2008) 422-428.
- [8] E. Santos, W. Schmickler. *Catalysis in electrochemistry: from fundamentals and strategies for fuel cell development*. Wiley series in electrocatalysis and electrochemistry. Jhon Wiley & Sons, Inc (2011).
- [9] H. Liu, J. Zhang. *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells: from fundamentals to applications*. Wiley-VCH VerlagGmbH & Co. KGaA. Weinheim (2009).
- [10] D.H. Lim, D.H. Choi, W.D. Lee, D.R. Park, H.I. Lee. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalysts for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability. *Appl. Catal., B*, **89**(3-4), (2009) 484-493.

-
- [11] W. Ma, J. Wu, C. Shen, H. Tang, M. Pan. Nickel phthalocyanine-tetrasulfonic acid as a promoter of methanol electro-oxidation on Pt/C catalyst. *J. Appl. Electrochem.*, **38**, (2008) 875-879.
- [12] P.J. Ferreira, R. Makharia, S. Kocha, H. Gasteiger, D. Morgan, O'GJ La. Instability of Pt/C Electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells: a mechanistic investigation. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, (2005) A2256-A2271.
- [13] P. Yu, M. Pemberton, P. Plasse. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *J. Power Sources*, **144**, (2005) 11-20.
- [14] W.L. Holstein, H.D. Rosenfeld. In-situ X-ray absorption spectroscopy study of Pt and Ru chemistry during methanol electrooxidation. *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005) 2176-2186.
- [15] Y. Tateyama, J. Blumberger, T. Ohno, M. Sprik. Free energy calculation of water addition coupled to reduction of aqueous RuO₄⁻. *J. Chem. Phys.*, **126**, (2007) 204506-204516.
- [16] Y. Liu, S. Mitsushima, K.-i. Ota, N. Kamiya. Electro-oxidation of dimethyl ether on Pt/C and PtMe/C catalysts in sulfuric acid. *Electrochim. Acta*, **51**, (2006) 6503-6509.
- [17] D. Pan, J. Chen, W. Tao, L. Nie, S. Yao. Polyoxometalate-Modified Carbon nanotubes: New catalyst support for methanol electro-oxidation. *Langmuir*, **22**, (2006) 5872-5876.
- [18] S.Lj. Gojković. Electrochemical oxidation of methanol on Pt₃Co bulk alloy. *J. Serb. Chem. Soc.*, **68(11)**, (2003) 859-870.

-
- [19] N.A. Tapan, W.E. Mustain, B. Gurau, G. Sandi, J. Prakash. Investigation of methanol oxidation electrokinetics on Pt using the asymmetric electrode technique. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **7**, (2004) 281-286.
- [20] A.J. Bard, L. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (2001) 340-344.
- [21] C. Roth, N. Martz, F. Hahn, J.-M. Léger, C. Lamy, H. Fuess. Characterization of differently synthesized Pt-Ru fuel cell catalysts by cyclic voltammetry, FTIR spectroscopy, and in single cells. *J. Electrochem. Soc.*, **149**(11), (2002) E433-E439.
- [22] A. Oliveira Neto, J. Perez, W.T. Napporn, E.A. Ticianelli, E.R. Gonzalez. Electrocatalytic oxidation of methanol: study with Pt:Mo dispersed catalysts. *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, (2000) 39-43.
- [23] J. Wu, F. Hu, X. Hu, Z. Wei, P.K. Shen. Improved kinetics of methanol oxidation on Pt/hollow carbonosphere catalysts. *Electrochim. Acta*, **53**, (2008) 8341-8345.
- [24] F. Kadirgan, S. Beyhan, T. Atilan. Preparation and characterization of nano-sized Pt-Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, (2009) 4312-4320.

Capítulo 5

REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXIGENO EN Pt₁Sn₁/C

A través de técnicas electroquímicas se conoció la actividad catalítica que presentó el electrocatalizador Pt₁Sn₁/C para la reacción de reducción de oxígeno y por medio de la caracterización física se determinaron las propiedades características que lo constituyen, como es el tamaño de partícula y las fases presentes.

5.1 Resultados de la caracterización física del Pt₁Sn₁

5.1.1 Difracción de rayos X

La identificación del material sintetizado se llevó a cabo mediante difracción de rayos X. Se usó un difractómetro Rigaku DMAX/2200 con radiación de CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm) a una velocidad de barrido de 2°/min en un rango de 10° a 100° en 2θ . Los difractogramas fueron analizados con el software Rigaku, y los patrones de difracción fueron identificados con la base de datos Jade 6.5.

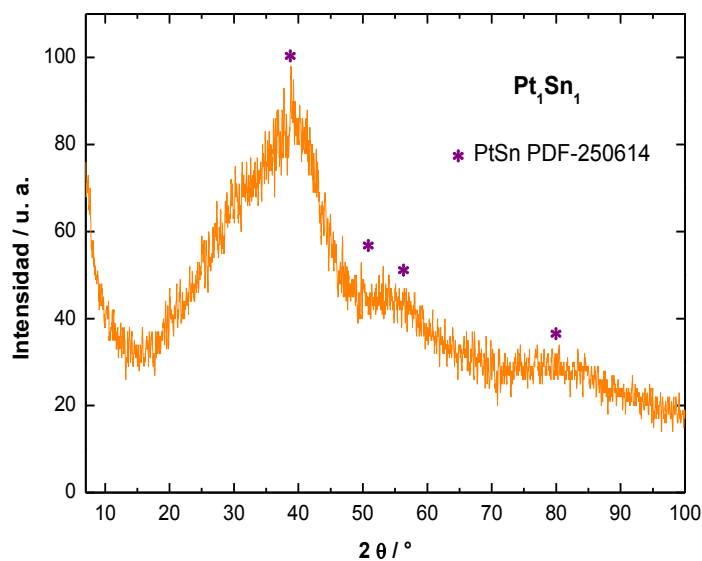


Figura 21. Patrón de difracción de rayos X para Pt₁Sn₁, obtenido por síntesis asistida por microondas.

En la Figura 21 no se observan picos cristalinos definidos para el Pt₁Sn₁, lo que indica que el material es amorfo o con tamaño de cristal muy pequeño que no puede ser cuantificado con el equipo de difracción de rayos x.

Haciendo el análisis para ver si había afinidad de alguna fase presente, se encontró posibles fases de PtSn. Es necesario hacer otros análisis para corroborar la información obtenida por difracción de rayos X. Esas características particulares son las que hacen que tenga funcionalidad para la reacción de reducción de oxígeno. Haciendo un análisis del pico más grande mostrado en la Figura 21 en aproximadamente 39° en 2θ se encontró un tamaño promedio de partícula de 3 nm.

5.1.2 Microscopía electrónica de transmisión

En la Figura 22 se muestra la imagen obtenida mediante microscopía de transmisión de alta resolución del electrocatalizador Pt₁Sn₁, sintetizado mediante reducción química asistida por microondas. El metal fue soportado sobre una rejilla de cobre convencional (Lacey). Se observa que la distribución de las partículas es homogénea y de forma esférica. El electrocatalizador se encuentra formado por agregados de nanopartículas debidamente identificadas.

La micrografía de microscopía electrónica de transmisión de baja resolución se muestra en la Figura 22a, en la cual se observan partículas esféricas bien definidas y dispersas con un tamaño promedio de 3 ± 0.5 nm (Figura 22c), lo cual queda corroborado con el análisis de rayos X (3 nm).

La distancia interplanar calculada para esta muestra en la Figura 22b es de aproximadamente 3.21 Å. El resultado de la distancia interplanar, se asocia a la tarjeta de rayos X para el $PtSn$ (100), PDF#25-0614 que da un valor igual a 3.5500 Å, evidencia de que se formó el electrocatalizador nanoestructurado $PtSn$.

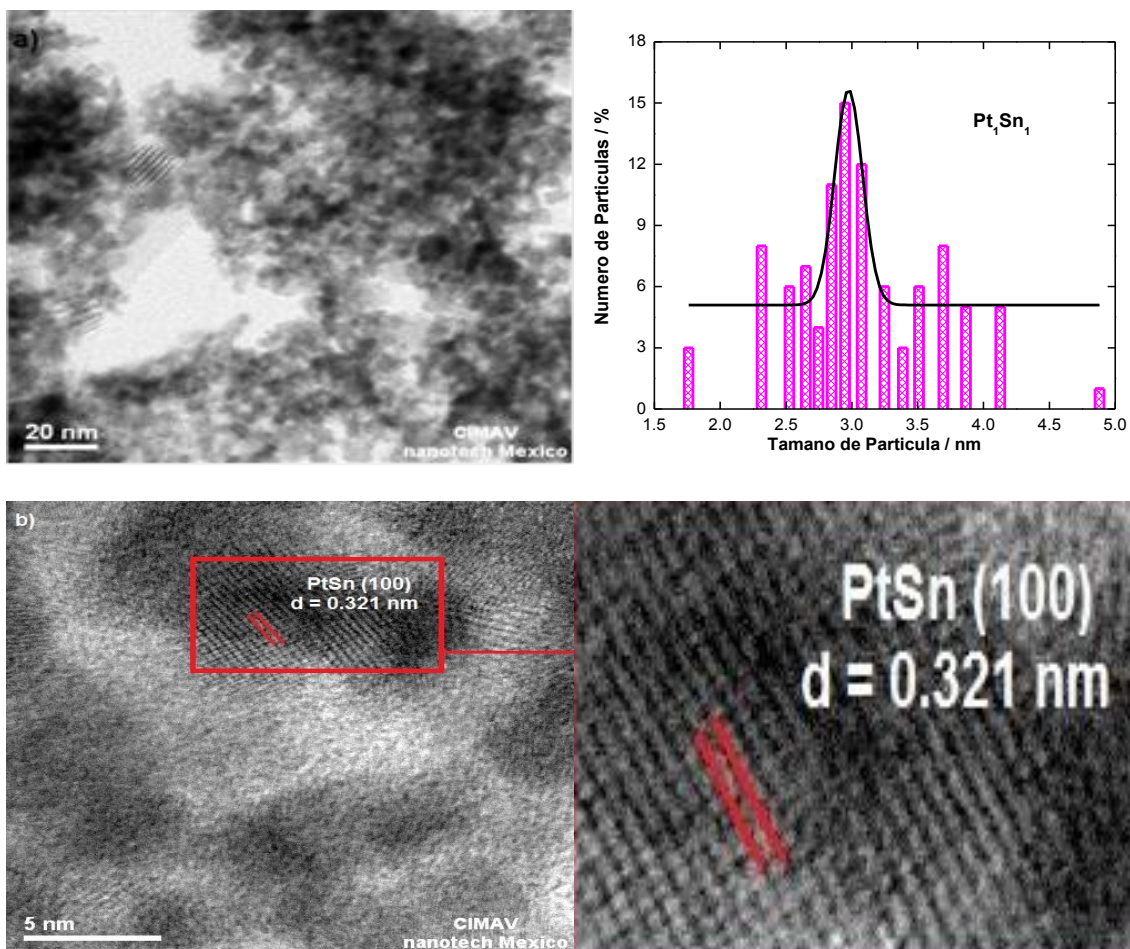


Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de a) alta con distribución de tamaño de partícula del Pt_1Sn_1 sintetizado por microondas y b) baja resolución.

5.1.3 Análisis químico elemental

La composición química del Pt₁Sn₁, mostró una relación estequiométrica en peso Pt:Sn:O₂ de 48:50:2. Debido a que la cantidad de O₂ es muy pequeña comparada con la del Pt y el Sn, no se considera en la composición del material. Además de que en las mediciones hechas se observó que el O₂ estaba alrededor del PtSn, por lo cual se dice que el O₂ no forma parte del electrocatalizador si no que es oxígeno del ambiente adsorbido durante el secado del material, ya que no se hace en atmosfera inerte. En la información obtenida por rayos X, no se observan picos definidos que muestren la presencia de óxidos de estaño.

5.2 Caracterización electroquímica

5.2.1 Activación de los sitios catalíticos del Pt₁Sn₁/C

Como ya se había mencionado, la voltamperometría cíclica se utiliza para activar los sitios catalíticos donde se llevan a cabo las reacciones de óxido-reducción que ocurren en el electrocatalizador.

En la Figura 23 se presenta la voltamperometría cíclica de los electrocatalizadores 23a Pt/C comercial, 23b Sn/C y 23c Pt₁Sn₁/C, en H₂SO₄ 0.5 M a 50 mVs⁻¹ para Pt/C y 20 mV s⁻¹ (para Sn/C y Pt₁Sn₁/C) a 25 °C y presión atmosférica en un intervalo de potencial de 0 a 1.54 V/ENH para el Pt/C y de 0 a 1.1 V/ENH para el Sn/C y Pt₁Sn₁/C. El barrido se inicio a 0 V/ENH en dirección catódica. En el

voltamperograma correspondiente al electrodo de a) Pt/C comercial, se muestran claramente las diferentes zonas: de 0 a 0.3 V/ENH se ve la adsorción/desorción de átomos de hidrógeno, seguidos por la región de la doble capa y finalmente la región en la cual se da la formación de una monocapa de óxidos entre 0.6 V y 1.4 V/ENH mientras su reducción comienza en 1.4 V/ENH aproximadamente. En la zona de formación de óxidos se ha propuesto que se producen inicialmente las especies Pt(O) y Pt(OH) [1] y para potenciales más altos también se han detectado Pt(OH)₂ y Pt(OH)₄ [2]. Para el b) Sn/C no se tiene definida la zona de adsorción/desorción de H₂ y O₂, pero si se observa un par *redox* del SnO₂ en 0.55 V/ENH para la zona anódica y en 0.52 V/ENH para la zona catódica.

En el caso del c) Pt₁Sn₁/C (Figura 23c) los óxidos no forman parte del material si no que los ligeros picos que se muestran en el voltamperograma en 0.74 y 0.43 V/ENH pueden ser a causa del oxígeno atmosférico adsorbido por el material durante su secado o también puede atribuirse a la interacción de los grupos hidroxilo del agua con el electrocatalizador. La adsorción de vapor de agua siempre produce un gran aumento de la conductividad electrónica del SnO₂ debido a que los grupos hidroxilo (OH⁻) quimisorbidos están enlazados a átomos de estaño y los iones hidrógeno restantes reducen a los átomos de oxígeno, creando así donadores en el óxido de estaño [3-5]. Cabe mencionar que a mayor número de ciclos estas curvaturas van disminuyendo, haciendo un material estable [6].

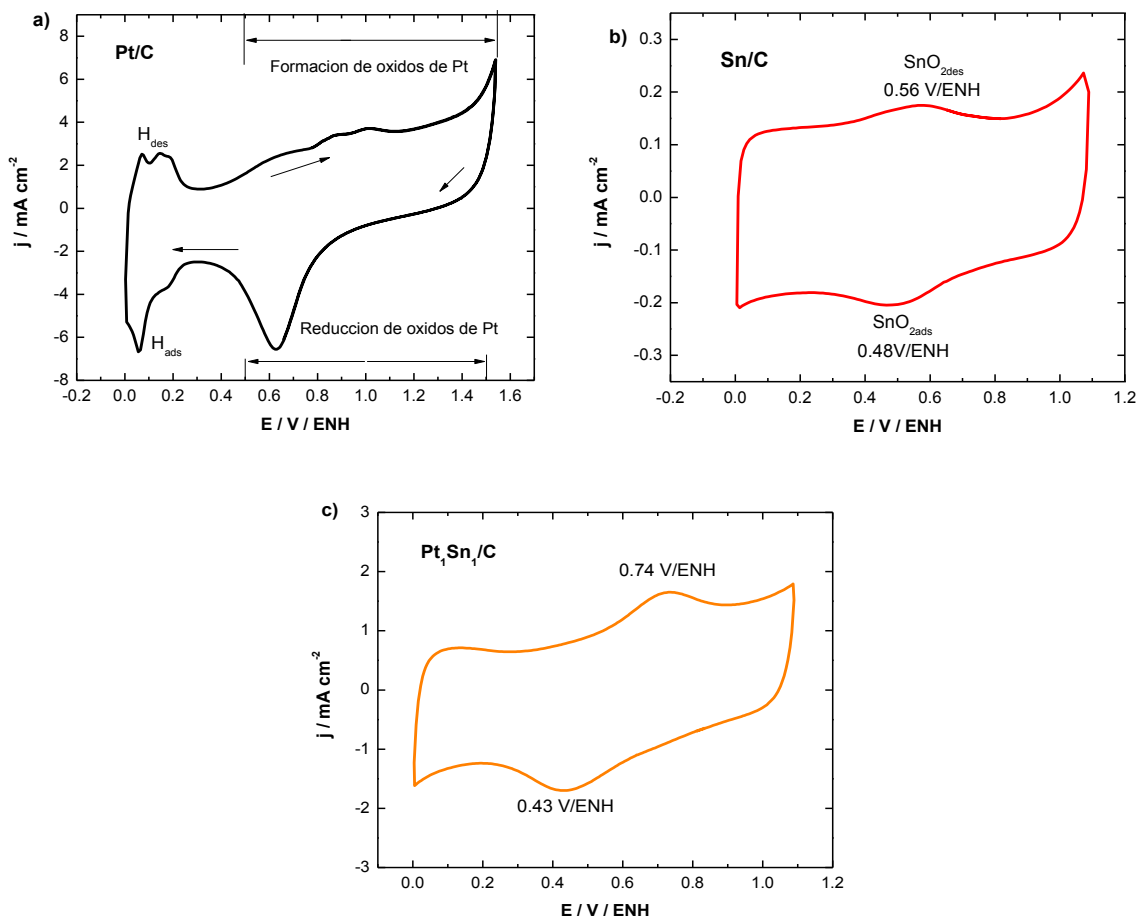


Figura 23. Voltamperogramas de los electrocatalizadores a) Pt/C comercial (50 mV s⁻¹), b) Sn/C y c) Pt₁Sn₁/C, en 0.5 M H₂SO₄ a 20 mV s⁻¹ por 35 ciclos y 25°C.

Después de la VC, se oxigenó el electrolito (H₂SO₄ 0.5 M) mientras se medía el potencial a circuito abierto (E_{ca}). Cuanto más cercano esté el valor de E_{ca} al valor del potencial estándar termodinámico (E°) de la reacción de reducción de oxígeno a agua ($E^\circ=1.23$ V/ENH), el catalizador presentará propiedades catalíticas favorables para dicha reacción. Los materiales en estudio tienen 30% en peso de metal y el resto es carbón Vulcan. Las mediciones de RRO fueron comparadas con la respuesta catalítica del catalizador comercial Pt/C de Electrochem.

5.2.2 Reacción de reducción de oxígeno

El oxígeno es un elemento químicamente reactivo que se puede combinar rápidamente con otros elementos. Las reacciones electroquímicas que involucran al oxígeno presentan una baja cinética. El oxígeno también puede servir como un reactivo para la producción de agua, la cual es obtenida electroquímicamente por la reducción catódica del oxígeno. La reducción catódica del oxígeno es una de las reacciones electroquímicas estudiadas ampliamente y a pesar de toda la atención su mecanismo aún está en controversia [7,8].

5.2.3 Mecanismo de la RRO

Para estudiar la actividad electrocatalítica de la reacción de reducción de oxígeno del Pt/C, Sn/C y Pt₁Sn₁/C, los experimentos se hicieron con la técnica del electrodo de disco rotatorio y se aplicaron los métodos de voltamperometría cíclica y de barrido lineal para conocer la cinética que presenta dicha reacción en H₂SO₄ 0.5 M, 25 °C, presión atmosférica con saturación de oxígeno a diferentes velocidades de rotación en la región del potencial de reducción de oxígeno.

La Figura 24 muestra curvas bien definidas de densidad de corriente-potencial para la reacción de reducción de oxígeno en electrocatalizadores que contienen partículas de platino y platino-estaño, dispersas en carbón Vulcan, soportadas en una red polimérica de Nafion, en presencia y ausencia de metanol. En la Figura 24a se muestra como se dividen las curvas de polarización de los

electrocatalizadores para el análisis de su actividad catalítica. La zona I es dominada por la cinética, en la zona II se tiene contribución de la cinética y difusional, por lo cual se dice que se tiene un control mixto y la zona III muestra como se difunde el oxígeno del seno de la solución a la superficie del electrodo. Así mismo, se muestran las velocidades de rotación utilizadas para la medición (100, 200, 400, 600, 900 y 1500 rpm). Las curvas estacionarias i-E de la Figura 20 para el b) Pt/C comercial, c) Sn/C y d) Pt₁Sn₁/C, muestran un aumento de la corriente límite difusional con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo.

Uno de los factores importantes para determinar si el material en estudio es apto para llevar a cabo la reacción de interés es conocer el potencial a circuito abierto al cual inicia la reacción, en este caso se observa que en el Pt/C comercial la reacción inicia en 0.87 V/ENH, en Sn/C a 0.7 V/ENH y en Pt₁Sn₁/C en 0.95 V/ENH, lo cual indica que el Pt₁Sn₁/C está más cercano al potencial termodinámico (1.23 V/ENH) para la reacción de reducción de oxígeno en una celda de combustible, ya que requiere menor energía para iniciar la reacción. El comportamiento de los electrocatalizadores en presencia de CH₃OH 1 M muestra que tanto el Pt/C comercial como el Pt₁Sn₁/C no son tolerables al metanol ya que las curvas de i-E no parten del mismo E_{ca}, lo que sugiere que hay presencia de reacciones secundarias (oxidación de metanol, adsorción de CO, entre otras) en la superficie del electrodo compitiendo con la RRO en el mismo intervalo de potencial aplicado impidiendo que este tenga estabilidad [9]. Tal fenómeno es la causa principal de la reducción en la eficiencia catódica, que aparece en las CCMD como

consecuencia del cruce del combustible. Otra característica importante que tienen las curvas de polarización para la RRO en presencia de CH₃OH 1 M, es el desplazamiento del potencial a circuito abierto el cual disminuye desde 0.87 a 0.58 V/ENH y de 0.95 a 0.48 V/ENH para el Pt/C y para el Pt₁Sn₁/C, respectivamente.

En el electrocatalizador de Sn/C no se observan bien definidas las regiones cinética, mixta y difusional, por lo que no es posible realizar un ajuste por transporte de masa, ni calcular los parámetros cinéticos que determinan si el Sn/C es un buen material electrocatalítico. Se observa que hay ausencia de mesetas horizontales a altos sobrepotenciales, lo que indica que aunque el proceso está controlado por el transporte de oxígeno a la superficie del electrocatalizador, la transferencia electrónica contribuye en la corriente, por lo que para el Sn/C, la reacción de reducción de oxígeno procede mediante un proceso de control mixto de transferencia de carga y transporte de masa. En otras palabras, el Sn/C no presenta actividad catalítica para reducir oxígeno en presencia y en ausencia de metanol, su potencial a circuito abierto no se ve afectado, pero no es buen material porque no hay variación considerable de la corriente cuando aumenta la rotación del electrodo [10].

Las curvas de polarización que presentan los electrocatalizadores mostrados en la Figura 24 se dividen en tres regiones. En el caso del Pt₁Sn₁/C una a bajos sobrepotenciales entre 0.95 y 0.8 V/ENH donde la transferencia de electrones es lenta en relación al transporte de masa y esta etapa lenta es la determinante del proceso global. Aquí la densidad de corriente es totalmente controlada por la

cinética de la transferencia electrónica y la velocidad de transporte de masa no tendrá ningún efecto en la corriente, es decir que la corriente es independiente de la velocidad de rotación.

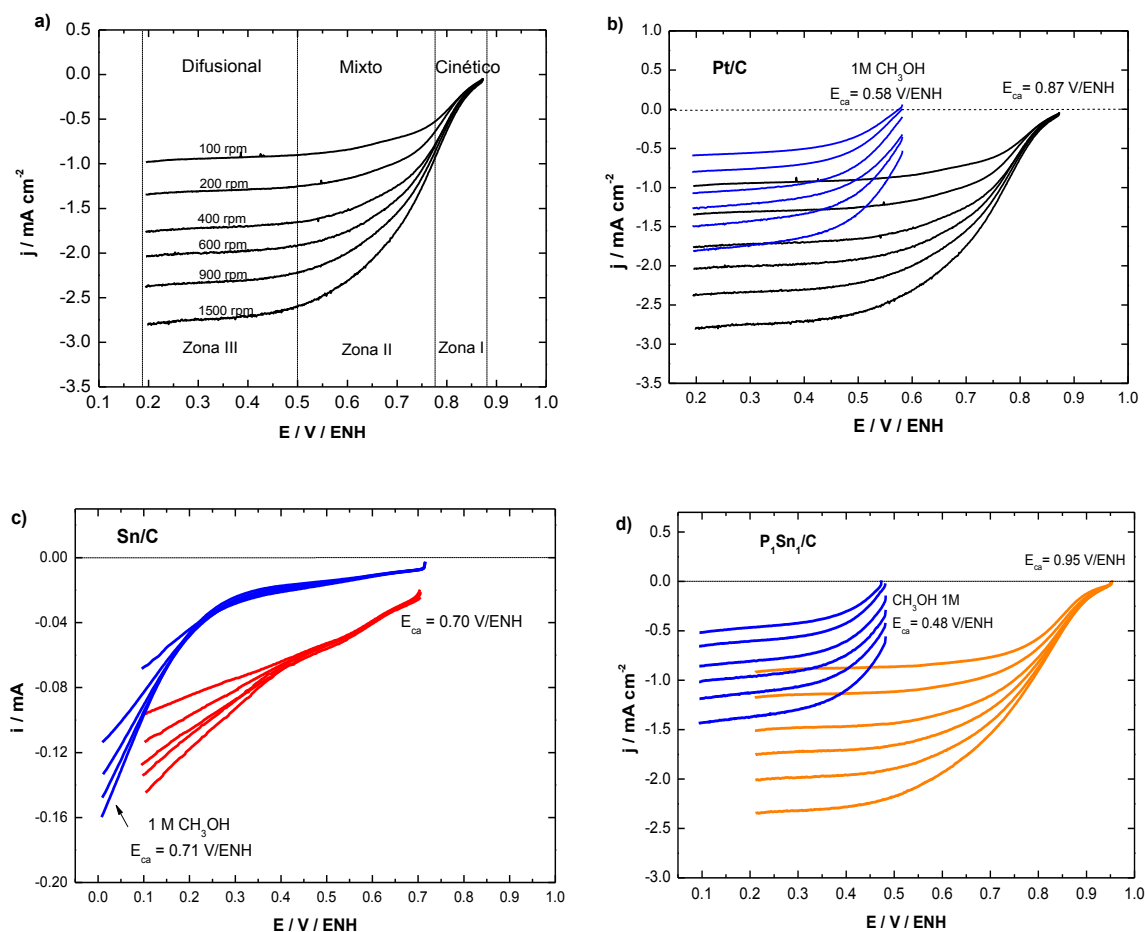


Figura 24. Curvas de corriente-potencial a diferentes velocidades de rotación, para la RRO, en a) zonas catalíticas en que se divide la RRO, b) Pt/C, c) Sn/C y d) Pt₁Sn₁/C, en H₂SO₄ 0.5 M saturado de oxígeno a 5 mV s⁻¹ y 25 °C.

En el Pt₁Sn₁/C se encuentra una segunda zona de 0.8 a 0.5 V/ENH, donde hay un proceso por control mixto, es decir la densidad de corriente se debe al control cinético y al transporte de masa, de tal manera que la corriente varía en una forma

no lineal con la velocidad de rotación. Y para terminar de analizar la curva i-E en la zona III del Pt₁Sn₁/C, entre 0.5 y 0.2 V/ENH, se observa una meseta que corresponde a la corriente límite difusional, donde la densidad de corriente total sólo depende de la velocidad de transporte de masa y será proporcional a la velocidad de rotación.

En las curvas de polarización del Sn/C, no se observan bien definidas las regiones cinética, mixta y difusional, por lo que no es posible realizar un ajuste por transporte de masa, ni calcular los parámetros cinéticos que conducen a determinar si el sistema es buen material electrocatalítico.

En el Pt/C comercial la activación es de 0.87 a 0.8 V/ENH, la zona de control mixto se encuentra de 0.8 a 0.4 V/ENH y la transferencia por transporte de masa se da entre 0.4 y 0.2 V/ENH. Estos tres tipos de corriente que se encuentran en la gráfica de polarización se consideran como la densidad de corriente total expresada por una relación cinética de primer orden [4].

5.2.4 Transferencia electrónica de la reducción de oxígeno en Pt₁Sn₁/C

La reacción de reducción de oxígeno puede ocurrir de dos formas diferentes: 1) cuando la RRO se lleva a cabo involucrando 4 electrones, el oxígeno es reducido hasta formar directamente agua y 2) la otra vía es un proceso de 2 electrones donde antes de dar agua como producto final da peróxido de hidrógeno, ocasionando un mayor potencial de reacción y más gasto de energía. Un sistema

a 4 electrones hace la reacción más eficiente, debido a que se gasta menos energía para reducir al oxígeno. Para conocer qué proceso electrónico se está llevando a cabo en Pt/C comercial, Sn/C y Pt₁Sn₁/C es necesario hacer un análisis de la cinética electroquímica que presentan.

Cuando un EDR gira, la disolución próxima al mismo adquiere su movimiento de rotación, bajo esta acción el líquido es desplazado desde el centro del disco hacia su superficie para remplazar el líquido expulsado (esta operación mantiene un flujo constante de sustancia al electrodo, resultando de esto una capa de difusión constante). Este proceso es controlado por la ecuación de Levich [11], ecuación (22).

$$B_{K-L} = 0.2nAF C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (22)$$

donde B es la pendiente de Koutecky-Levich, 0.2 es una constante utilizada cuando la velocidad de rotación está en revoluciones por minuto, n es el número de electrones involucrados, A es el área geométrica del EDR, F es la constante de Faraday, donde $C_{O_2} = 1.10 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ es la concentración del oxígeno en el electrólito, $D_{O_2}^{2/3} = 1.40 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ es el coeficiente de difusión de oxígeno y $\nu^{-1/6} = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ es la viscosidad cinemática [12].

Esta ecuación (22) expresa la existencia de una corriente límite o meseta, para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa. Si existieran varios procesos consecutivos, se presentarían varias mesetas correspondientes a las reacciones llevadas a cabo en el electrodo. Para determinar si la reducción de

oxígeno, está controlada por difusión se realizó una curva de calibración de $1/i-\omega^{-1/2}$ a varios potenciales aplicados, donde se generan líneas rectas paralelas cuya pendiente es útil para evaluar, el número de electrones intercambiados en el proceso global. Para un proceso que intercambia 2 ó 4 electrones se pueden obtener valores de $B_{teórica} = 132_{n=4e^-}$ y $265_{n=2e^-}$, donde $B_{teórica}$ es el gradiente de Levich.

Como se puede observar, en la Figura 25 las líneas trazadas para varios potenciales son aproximadamente paralelas, lo que nos permite considerar que la reacción es de primer orden respecto al oxígeno presente en el electrolito.

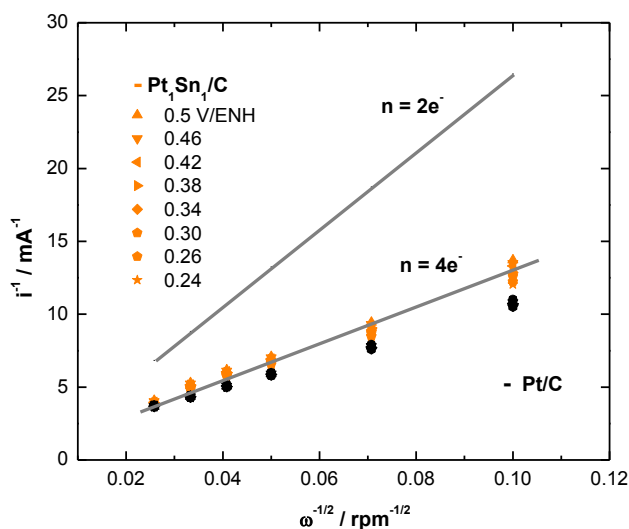


Figura 25. Comparación de los datos teóricos con los valores experimentales en el comportamiento de $i^{-1}-\omega^{-1/2}$ a través de la pendiente de Koutecky-Levich, para saber si la RRO es un mecanismo de 2 o 4 e⁻, para el Pt/C comercial y el Pt₁Sn₁/C.

Para determinar si la reducción de oxígeno sigue la cinética de 2 ó 4 e⁻ se comparan las curvas de Koutecky-Levich (estrictamente se debe cumplir con una ecuación de primer orden) experimentales con las curvas teóricas para n igual a 2 ó 4 e⁻, ver ecuación (23) [13]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{B}{\omega^{1/2}} \quad (23)$$

donde i es la corriente total del sistema, i_k es la densidad de corriente cinética (corriente en ausencia de cualquier efecto debido al transporte de materia) y B se vincula con la densidad de corriente difusional i_L del oxígeno disuelto en el electrólito [14,15]. En la Figura anterior, se ve que de acuerdo a la concordancia entre los valores de $B_{\text{teórico}}$ y B_{K-L} , permite considerar que existe una reducción de oxígeno vía cuatro electrones para producir agua en Pt₁Sn₁/C y en Pt/C comercial. Conociendo la B_{K-L} de la ecuación 1, y con $n = 4$ e⁻ (la RRO se asemeja más a este mecanismo) se puede encontrar el área electroactiva A_{ea} del catalizador:

$$A_{ea} = \frac{1}{200nFB_{K-L}C_{O_2}D_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}} \quad (24)$$

El área electroactiva muestra los sitios activos del electrocatalizador que participan en la reacción de interés. Fue importante conocer el valor de A_{ea} para encontrar la densidad de corriente de intercambio que presenta el electrocatalizador en

estudio. Continuando con el análisis de la cinética, se tiene que el transporte de masa y la transferencia de carga son dos procesos consecutivos y alguno de los dos se comporta como etapa determinante del proceso, dependiendo de su lentitud relativa. Cuando el potencial aplicado es pequeño, la transferencia de carga es lenta y es la etapa determinante del proceso global.

Por otra parte, a altos sobrepotenciales la transferencia de carga es más rápida y ahora el proceso es limitado por el transporte de masa, el resultado neto es que la corriente obtenida es ahora independiente del potencial y es denominada densidad de corriente límite. Esta corriente es calculada para cada velocidad de rotación, como lo muestra la ecuación (25):

$$i_L = \frac{B_{K-L}}{\omega^{1/2}} \quad (25)$$

donde B es la pendiente de Koutecky-Levich y ω es la frecuencia angular de rotación (esta en revoluciones por minuto). Para conocer el valor de la densidad de corriente controlada por transferencia de carga. Conociendo i_L se calculó la densidad de corriente controlada por la transferencia de carga i_k , ecuación (26):

$$i_k = \frac{i^* i_L}{i_L - i} \quad (26)$$

donde i_k es la corriente cinética, i es la corriente experimental e i_L es la corriente límite difusional. Debido a las condiciones experimentales, los resultados

obtenidos no son muy precisos por lo cual se debe hacer una corrección por transporte de masa a los datos considerando la corriente límite difusional, alcanzada por los regímenes de rotación constante. Los valores de la corriente cinética obtenidos de la interpolación de la gráfica de Koutecky-Levich, son usados para generar la curva de Tafel ($\log i_k$ vs. E).

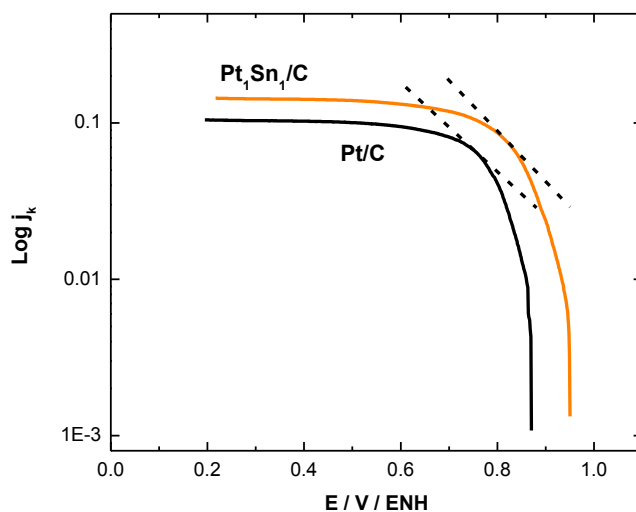


Figura 26. Diagramas de Tafel de las curvas de polarización de la Figura 20 con densidades de corriente cinéticas corregidas por transporte de masa para el Pt/C comercial y Pt_1Sn_1/C a 5 mV s^{-1} en H_2SO_4 0.5 M a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ saturado de O_2 .

La corriente cinética cuando se grafica con el potencial de una escala semilogarítmica, da como resultado la grafica de Tafel conocida como gráfica de transferencia de masa corregida. La Figura 26 muestra los gráficos comparativos de Tafel para la RRO sobre electrodos de Pt_1Sn_1/C y Pt/C comercial. Con este gráfico se obtienen los parámetros cinéticos de los electrocatalizadores para la RRO, pero antes de obtenerlos es necesario hacer un análisis teórico de las

ecuaciones electroquímicas que participan en el entendimiento y cálculos de este proceso.

5.2.5 Parámetros cinéticos del Pt₁Sn₁/C en la RRO

Con la ecuación de Butler-Volmer (ver ecuación (45), capítulo IV), se encontró la pendiente de Tafel (b), el coeficiente de transferencia de carga (α) y la densidad de corriente de intercambio (i_0). Esta ecuación refleja la variación de la corriente a medida que se modifica el potencial del electrodo (E) desde una posición de equilibrio (E°), donde la corriente neta es cero. En este caso las concentraciones de las especies son iguales en la superficie del electrodo y en el seno del electrólito y aunque la corriente neta es cero, sigue circulando corriente por el sistema, a esta corriente se le llama corriente de intercambio.

En este caso se ocupó el primer término de la ecuación (14), debido a que se está analizando la reacción de reduciendo oxígeno. Definido esto, la ecuación de Butler-Volmer queda de la siguiente manera:

$$\eta = \frac{2.303RT}{cnF} \log j_0 - \frac{2.303RT}{cnF} \log j \quad (27)$$

La relación de la ecuación (27) es conocida como la ecuación de Tafel, la cual puede ser expresada así:

$$\eta = a + b \log i \quad (28)$$

Tomando los términos constantes, tenemos que;

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha nF} \log i_0 \quad b = \frac{-2.303RT}{\alpha nF} \quad (29)$$

donde a es la ordenada al origen y b es la pendiente de Tafel. El valor de la pendiente de Tafel se obtiene de la región a bajos potenciales linealizándola matemáticamente por medio de una ecuación $y = a \cdot e^{-mx}$, donde m proporciona la pendiente de Tafel al dividirla entre 2.303 que es la relación de las bases logaritmo base 10 y neperiana. Los valores con pendiente de Tafel cercanos a 120 mV/dec sugieren que la etapa de velocidad determinante es la reacción de transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo:



Esto establece la formación del superóxido, es decir el oxígeno se adsorbe primero en el electrocatalizador. Siendo está la etapa determinante de la velocidad de reacción. Conociendo b se puede encontrar α , con la ecuación (31). El coeficiente de transferencia de carga es adimensional y es uno de los parámetros que permite evaluar el mecanismo de las reacciones electródicas. Su valor es experimental y la suma del coeficiente de transferencia catódico y anódico no necesariamente tiene que ser igual a 1.

$$\alpha = m \cdot \left(\frac{RT}{F} \right) \quad (31)$$

donde m es la pendiente obtenida del gráfico de Tafel, pero no es b . Conociendo m , la ordenada al origen (a) y el área electroactiva del electrocatalizador, se calculó i_0 , usando la ecuación (32):

$$i_0 = ae^{-m \cdot E_{O_2}} = ae^{-m \cdot 1.23V} \quad (32)$$

En la ecuación (32) se utiliza 1.23 V/ENH, debido a que ese es el potencial termodinámico al cual se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno. La densidad de corriente de intercambio representa la velocidad de reacción, por ello es el parámetro cinético más importante en el análisis de la actividad catalítica de los materiales. En la Figura 26, se muestra la zona de donde se calcularon los parámetros cinéticos, que va de 0.82-0.92 V/ENH para el Pt₁Sn₁/C y de 0.77-0.87 V/ENH para el Pt/C comercial. En la Tabla 4 se muestran los valores obtenidos del potencial a circuito abierto, la pendiente de Koutecky-Levich teórica y experimental, el área electroactiva y los parámetros cinéticos de estos electrocatalizadores.

Los resultados de esta tabla muestran que el E_{ca} presentado por el Pt₁Sn₁/C (0.95 V/ENH), está más cercano al potencial termodinámico (1.23 V/ENH) que se necesita para reducir el oxígeno a agua, lo que sugiere un menor consumo de energía para iniciar la reacción, comparado con el catalizador comercial.

Tabla 4. E_{ca} , B_{K-L} , A_{ea} , b , α e i_0 , obtenidos de los diagramas de Tafel de las curvas de polarización corregidas por transporte de masa para el Pt/C comercial y Pt₁Sn₁/C en H₂SO₄ 0.5 M a 25 °C.

Electrocatalizador	E_{ca} V/ENH	B_{K-L}		n e^-	A_{ea} cm^2	b $mV dec^{-1}$	α	i_0 $mA cm^{-2}$
		Teo	Exp					
Pt/C	0.87	132	95	4	0.099	-115	-0.51	7.22×10^{-6}
Pt ₁ Sn ₁ /C	0.95	132	118	4	0.149	-117	-0.51	1.83×10^{-4}

La pendiente de Koutecky-Levich teórica comparada con la experimental, muestran que ambos materiales siguen una cinética para la transferencia de 4 e^- . El Pt₁Sn₁/C muestra mayor área electroactiva, lo cual indica que se tienen más sitios activos disponibles para reaccionar.

Una pendiente de Tafel cercana a los $-120 mV dec^{-1}$ [16,17] corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula quimisorbida de oxígeno sobre la superficie del electrodo y de acuerdo a los datos obtenidos se observa que tanto el catalizador comercial como el sintetizado muestran un valor de Tafel cercano a $-120 mV dec^{-1}$, lo que nos dice que ambos presentan una cinética de primer orden.

El coeficiente de transferencia de carga muestra que los dos electrocatalizadores de la misma cantidad de energía para iniciar la reacción. Por último en esta tabla también se muestra el resultado que dio la densidad de corriente de intercambio y

de acuerdo a los valores obtenidos el Pt₁Sn₁/C (1.8×10^{-4} mA cm⁻²) acelera la reacción de reducción de oxígeno dos órdenes de magnitud mayor a la que presenta el electrocatalizador comercial (7.22×10^{-6} mA cm⁻²).

Con estos resultados se puede concluir que el Sn/C por sí sólo no es capaz de reducir oxígeno hasta producir agua y que el contacto con metanol no modifica su estructura, no afecta su cinética y tampoco lo oxida. El Pt₁Sn₁/C presenta mejor actividad cinética que el Pt/C comercial; por lo tanto se puede asumir que el Pt₁Sn₁/C tiene propiedades electrocatalíticas promisorias para reducir oxígeno hasta obtener agua en una celda de combustible.

5.3 Referencias

- [1] J. H. Kim, S.M. Choi, S.H. Nam, M.H. Seo, S.H. Choi, W.B. Kim. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity. *App. Catal. B: Environmental*, 82 (2008) 89-102.
- [2] B. Hoyos, C. Sánchez, J. González. Caracterización de catalizadores de Pt-Ru/C por electro-desorción de H₂. *Dyna*, Año 71, Nro. 141, pp. 29-34. Medellín, (2004). ISSN 0012-7353.
- [3] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. *Standard Potentials in Aqueous Solution* (prepared under the auspices of the International Union of Pure and Applied Chemistry), Marcel Dekker, New York, 1985; G.

- [4] V.G. Charlot, A. Collumeau, M.J.C. Marchon. Oxidation-reduction potentials of inorganic substances in aqueous solution. IUPAC-Selected Constants. Butterworths, London, (1971) primera edición.
- [5] P.A. Christensen, A. Hamnett. Techniques and Mechanisms in Electrochemistry. Blackie Academic & Professional, Imprint of Chapman & Hall, (1993).
- [6] C.F. Zinola. Electroquímica Fundamental, Edición DIRAC, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, (1999).
- [7] K. Kinoshita. Electrochemical oxygen technology. The electrochemical society series. Pennington, New Jersey. Wiley-Interscience. Jhon Wiley & Sons, Inc. 1992. Capítulo 1 y 2.
- [8] J. Newman, K.E. Thomas-Alyea. Electrochemical Systems, third edition. The electrochemical society series, Wiley-Interscience. Jhon Wiley & Sons, Inc publication. (2004), Capítulo 1.
- [9] R.G. González-Huerta, M.A. Leyva, O. Solorza-Feria. Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica. Rev. Soc. Quím. Méx., **48**, (2004), 1-6.
- [10] C. Jeyabharathi, P. Venkateshkumar, J. Mathiyarasu, K.L.N. Phani. Platinum-tin bimetallic nanoparticles for methanol tolerant. Electrochim. Acta, **54**, (2008) 448-454.
- [11] V.G. Levich. Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, (1962).
- [12] E. Borja-Arco, R.H. Castellanos, J. Uribe-Godínez, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval. Osmium–ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant

electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, **188**, (2009) 387-396.

[13] S. Treimer, A. Tang, D.C. Johnson. A consideration of the application of Koutecky-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes. *Electroanalysis*, 14(3), (2002) 165-171.

[14] R.G. González-Huerta, A. Chávez-Carvayar, O. Solorza-Feria. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, **153**, (2006) 11-17.

[15] K. Hsueh, E. Gonzalez, S. Srinivasan. Electrolyte effects on oxygen reduction at platinum: A rotating ring-disc electrode analysis. *Electrochim. Acta*, **28**(5), (1983) 691-697.

[16] A. Ezeta, E.M. Arce, O. Solorza, R.G. González, H. Dorantes. Effect of the leaching of Ru-Se-Fe and Ru-Mo-Fe obtained by mechanical alloying on electrocatalytical behavior for the oxygen reduction reaction. *J. Alloys Compd.*, **483**, (2009) 429-431.

[17] C.F. Zinola, A.M. Castro, W.E. Triaca, A.J. Arvia. Kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of molecular oxygen on platinum in KOH: influence of preferred crystallographic orientation. *J. Applied. Electrochem.*, **24**, (1994) 531-541.

Capítulo 6

PRUEBAS EN CELDA

Las pruebas en celda se hacen con metanol 1M más 50 scc m⁻¹ de oxígeno.

Cabe mencionar, que el oxígeno puede entrar humidificado a la celda para aumentar la conductividad de la membrana y obtener una mayor densidad de potencia. Con la humidificación aumentan los costos y la complejidad de la celda. También existe la posibilidad de que, si la hidratación está en exceso se corre el riesgo de inundar la celda impidiendo que el gas tenga contacto con el electrocatalizador. La Figura 26 muestra el módulo donde se hacen las mediciones en el laboratorio de hidrógeno del CIE.

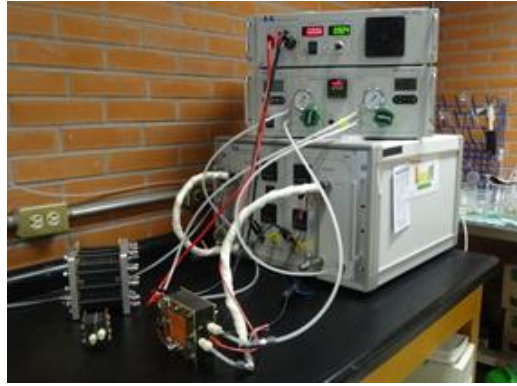


Figura 26. Modulo donde se hacen las pruebas en celda en el Laboratorio de Hidrógeno del CIE-UNAM.

La respuesta eléctrica de la celda de combustible se representa frecuentemente a través de la curva característica de voltaje-corriente denominada “curva de polarización”. En la Figura 27 puede verse una curva de polarización (voltaje en función de la densidad de corriente) y una curva de densidad de potencia en función de la densidad de corriente y de su posible degradación con el tiempo de utilización. A partir de estas curvas características se estudian las posibles zonas de trabajo que tendrá una celda de combustible y la conveniencia de trabajar en un punto de operación determinado por su eficiencia o por la potencia que pueda entregar la celda. Las mediciones se hicieron a presión atmosférica a temperatura ambiente (25 °C).

La respuesta que se obtuvo de las pruebas en celda, es el E_{ca} , j y la densidad de potencia generada por la celda, como se muestra en la Figura 27. Es importante mencionar que las mediciones se hicieron a presión atmosférica y temperatura ambiente (25 °C).

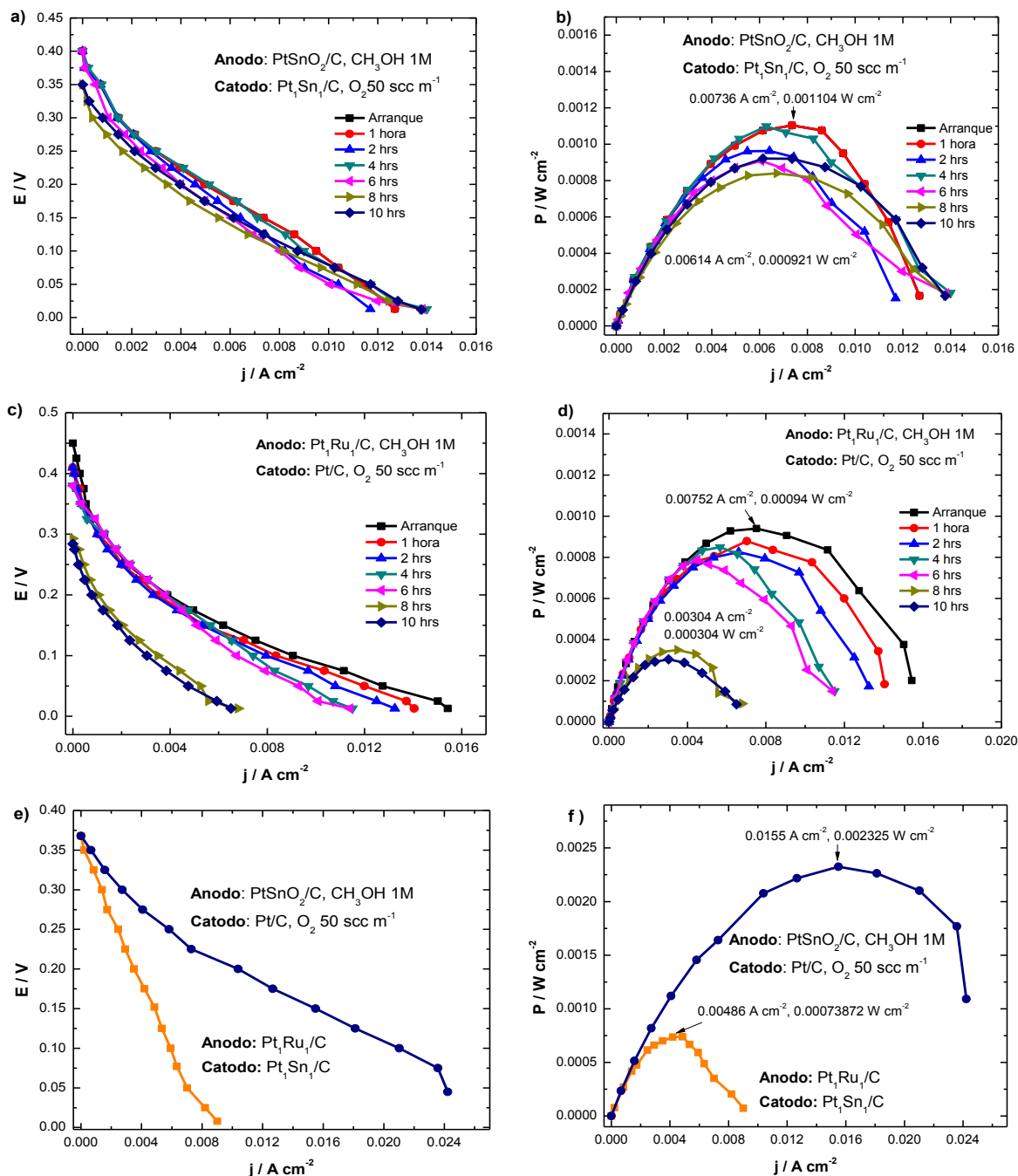


Figura 27. Respuesta de la densidad de corriente y densidad de potencia en la CCMD experimental.

En la Figura 27a se muestra la curva i - E de las pruebas en celda, usando como ánodo al $PtSnO_2/C$ y como cátodo Pt_1Sn_1/C . Para su estudio las curvas i - E se

divide en 3 regiones: una zona que va de 0.4-0.3V, donde se tiene la polarización por activación y está relacionada directamente con las reacciones electroquímicas.

La segunda región se presenta de 0.35-0.075 V, debida a la resistencia electrónica, iónica y de contacto de los componentes dentro de la celda, tales como los electrocatalizadores, membranas y platos bipolares. Si se logra reducir esta pendiente se podrá obtener una mayor densidad de potencia y así mismo una mayor eficiencia de la celda.

Las pérdidas de la tercera región son conocidas como pérdidas por resistencia al transporte de masa, que es mostrada en el intervalo de 0.075-0 V. El proceso que contribuye a este sobrepotencial es la limitada difusión de los reactivos en los difusores y en el electrodo poroso.

La Figura 27a muestra que el cambio del E_{ca} (0.4-0.35 V) en los electrocatalizadores a base de Pt con Sn no decaen de manera acelerada con respecto al tiempo de funcionamiento de la CCMD, asimismo la pérdida de corriente debida al envenenamiento por las especies intermedias adsorbidas en la superficie del electrocatalizador es mínima, lo que significa que la combinación de $PtSnO_2/C-Pt_1Sn_1/C$ muestran una alta actividad catalítica para las reacciones redox de la CCMD, con gran tolerancia a las especies envenenantes.

En la Figura 27b se presenta la densidad de corriente vs. la densidad de potencia generada por la CCMD, al iniciar la reacción se tiene una densidad de potencia de

1.104 mW cm⁻² y después de 10 horas de operación disminuye a 0.921 mW cm⁻², lo que indica una pérdida de densidad de potencia de 0.0183 mW cm⁻² hr⁻¹, lo cual puede ser debido al cruce de metanol o al envenenamiento del área electroactiva de los electrocatalizadores.

El funcionamiento de los electrocatalizadores comerciales Pt₁Ru₁/C-Pt/C en una CCMD son mostrados en la Figura 27c. En esta figura se observa que el E_{ca} de la reacción empieza en 0.45 V y alcanza una densidad de corriente máxima de 15.6 mA cm⁻², pero cuando aumenta el tiempo de operación de la celda, su funcionamiento se ve afectado debido al mecanismo de reacción que siguen los electrocatalizadores comerciales, provocando que el E_{ca} disminuya hasta 0.28 mV dando una j de 6.8 mA cm⁻².

De la figura 20d se puede observar una disminución drástica de la densidad de potencia desde la hora 0 (0.940 mW cm⁻²) hasta las 10 horas (0.304 mW cm⁻²) teniendo una pérdida de 0.0636 mW cm⁻² hr⁻¹. Los resultados obtenidos en esta celda indican que los electrocatalizadores comerciales se envenenan rápidamente disminuyendo su actividad catalítica.

Los electrocatalizadores comerciales fueron analizados haciendo una combinación con los electrocatalizadores sintetizados, como se ve en la Figura 27e y 27f. Cuando se tiene un ánodo de Pt₁Ru₁/C y un cátodo de Pt₁Sn₁/C, la respuesta catalítica da un E_{ca} de 0.368 V y una j máxima de 8.7 mA cm⁻², baja, tanto en corriente como en potencial. Este resultado puede ser atribuido al rápido

envenenamiento del electrocatalizador comercial, a que el Sn no es un buen material para reducir oxígeno o también a que el Sn no es tolerante a la presencia de metanol en dado caso que haya cruce de este del ánodo al cátodo.

La Figura 27e para el PtSnO₂/C-Pt/C ($E_{ca}=0.373$ mV y $j = 24.23$ mA cm⁻²) muestra que para tener una buena respuesta en celda no sólo se debe considerar la contribución del cátodo si no que se debe tener un buen funcionamiento del ánodo, en este caso la presencia del PtSnO₂/C ayuda a tener un buen desempeño de la CCMD. En la Figura 27f se presenta la densidad de potencia mostrada por estas combinaciones (Pt₁Ru₁/C-Pt₁Sn₁/C y PtSnO₂/C-Pt/C), indicando que la combinación de PtSnO₂/C con el catalizador ideal para reducir oxígeno (Pt/C) da la mejor respuesta catalítica en celda con una $P = 2.325$ mW cm⁻².

Con estos resultados se puede resumir que aunque la combinación de PtSnO₂/C-Pt₁Sn₁/C dé menor E_{ca} y menor densidad de corriente comparada con los electrocatalizadores comerciales, se obtiene una mayor densidad de potencia y un tiempo de funcionamiento más prolongado. Esta respuesta catalítica hace que los electrocatalizadores nanoestructurados sintetizados con bajo contenido de Pt (PtSnO₂/C y Pt₁Sn₁/C), tengan características promisorias para usarse en las CCMD para la operación en equipos electrónicos de baja potencia.

Capítulo 7

CONCLUSIONES

A través de la síntesis asistida por microondas se obtuvieron dos electrocatalizadores a base de Pt con Sn para su aplicación en una celda de combustible de metanol directo.

Fue factible obtener el electrocatalizador anódico nanoestructurado de PtSnO_2/C , con bajo contenido de platino (aprox. 5.7% en peso). Se observaron fases bien definidas para la casiterita (SnO_2) con un tamaño promedio de cristal de 5.6 nm. Por microscopía electrónica de transmisión se encontró un tamaño de partícula promedio de 2.2 ± 0.5 nm, con una distancia interplanar de 3.27 \AA .

El PtSnO₂/C presentó alta actividad catalítica en presencia de metanol, no se observó un cambio significativo en su cinética de reacción, la i_0 se mantuvo en el mismo orden de magnitud ($i_0 = 4.1 \times 10^{-4}$).

También, fue posible obtener un material catódico Pt₁Sn₁/C, de 3 ± 0.5 nm de tamaño de partícula con una distancia interplanar de 3.21 Å y una relación estequiométrica de Pt:Sn:O de 48:50:2. En las cuestiones electroquímicas, se observó que la presencia del Sn ayudó al Pt₁Sn₁/C a mejorar el E_{ca} . La i_0 del Pt₁Sn₁/C (1.8×10^{-4} mA cm⁻²) fue de 2 órdenes de magnitud mayor a la del Pt comercial (7.22×10^{-6} mA cm⁻²). Estas propiedades electrocatalíticas, hacen que el Pt₁Sn₁/C sea un candidato promisorio para ser usado como cátodo en una celda de combustible.

De manera general se puede concluir diciendo que los dos electrocatalizadores mostraron alta actividad catalítica para desarrollar las reacciones *redox* en una celda de combustible de metanol directo ya que la densidad de potencia generada usando PtSnO₂/C-Pt₁Sn₁/C (1.104 mW cm⁻²) es mayor a la mostrada cuando se usa Pt₁Ru₁/C-Pt/C (0.940 mW cm⁻²). Así mismo, la tolerancia que presentan los electrocatalizadores comerciales a las especies intermedias es menor a la mostrada por los electrocatalizadores sintetizados.

7.1 Trabajo futuro

Como trabajo futuro se planea hacer un estudio complementario al ya obtenido en este trabajo. Las actividades complementarias son:

1. Hacer pruebas en celda con alcohol comercial (que se pueda encontrar en cualquier lugar) que no sea para laboratorio,
2. Hacer pruebas en celda con bio-metanol y usando aire natural.