

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ



Proyecto de Residencia Profesional:
“Desarrollo de nuevos materiales para celdas
de combustible de electrolito polimérico”

Asesores del Proyecto:

Dr. Omar Jiménez Sandoval
M.C. Jorge Ciro Jiménez Ocaña
M.C. Irma Lucía Vera Estrada

Residente que presenta:

Antonio Salomón Morales Torres

Licenciatura:

Ingeniería Química

Periodo de residencia profesional:

11 de Enero-11 Junio 2016

AGRADECIMIENTOS

Más que nada, el agradecimiento a mi DIOS, por la misericordia y sus bendiciones que me ha dado a lo largo de esta etapa final como profesionista.

A mi familia por el apoyo y esfuerzo; la dedicación en mi estudio a mis padres; Antonio y Marlene, y mis hermanas Anahi, Samantha y Reyna. A mis tíos; José Luis y Lucy, a mis primos Samuel, David y Manuel, y mi abuelita que desde el cielo nos brinda su apoyo.

A una de las grandes personas, que conocí como profesionista, y me dio la oportunidad de trabajar en su grupo de trabajo, a mi asesor el Dr. Omar Jiménez Sandoval. Al igual que mi asesor, que me inculco conocimiento, apoyo y permitirme que fuera mi asesor de este gran proyecto, el M.C. Jorge Ciro Jiménez Ocaña.

A mis amigos, compañeros, que sin duda alguna formaron parte de mi etapa como profesionistas y grandes personas en este camino que recorrí , y su apoyo incondicional de Mónica, Sandy, Sergio, Paniagua, Rusbel, Atzirit, Alexis, Estefanía, Migue, Adrian, Fercho, Flor, Liz, y Isaí y no podría faltar mis amigos Joaquín, Manuel y Fernando.

A mis maestros y mentores durante mi formación académica, sin duda alguna al Ing. Marco Antonio Mazariegos, y el M.E.Q. Juan José Solís Zabala; que son grandes personas, que dieron formarme en conocimiento para mi formación como profesionista. Al igual que mi co-asesora la M.C. Lucy, sin duda el apoyo y conocimiento que aprendí durante mi estancia en CINVESTAV, QRO.

Al Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro (CINVESTAV, QRO), sin duda alguna me abrió las puertas y brindarme esa oportunidad de haber logrado esta meta.

Y gracias a DIOS, que sin duda alguna “¡Clama a él; y él responderá y me mostrara grandes cosas y bendiciones en su camino[...]; porque él ha prometido; que ha escrito en las palmas de sus manos mi nombre”, mi vida y mi prosperidad-, los caminos de DIOS son perfectos, y son de riquezas para el que lo busca.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	6
RESUMEN.....	8
ABSTRACT.....	9
INTRODUCCIÓN.....	10
GENERALIDADES DEL PROYECTO	12
-MISIÓN.....	12
-VISIÓN	12
-ORGANIZACIÓN E INFRAESTRUCTURA.....	13
-LABORATORIOS	13
-LABORATORIOS NACIONALES.....	17
-MISIÓN.....	17
-VISIÓN	17
-DESCRIPCIÓN DEL AREA EN DONDE SE LLEVO A CABO EL PROYECTO	17
PROBLEMAS A RESOLVER	18
OBJETIVOS	19
OBJETIVOS PARTICULARES	20
JUSTIFICACIÓN	21
MARCO TEORICO	23
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	24
1.1. Cambio climático y calentamiento global	24
1.1. Tipos de energías alternas.....	26
1.2. Combustibles fósiles y biocombustibles	27
1.3. Tecnología del hidrógeno.....	27
1.3.1. Producción e importancia en el campo industrial	28
1.4. Celdas de combustible.....	28
1.4.1. Antecedentes.....	28
1.4.2. Tipos de Celdas de combustible	29
1.4.3. Celdas de combustible tipo PEM.....	31
1.4.3.1. Funcionamiento	31

1.4.3.2. Reacciones básicas	33
1.4.3.3. Componentes principales.....	33
1.4.3.3.1. Membranas.....	34
1.4.3.3.1.1. Nafion®.....	34
1.4.3.3.2. Electrodo.....	36
1.4.3.3.3. Capas difusoras de gas (GDL).....	36
1.4.3.3.4. Placas bipolares.....	37
1.5. Electrocatalizadores.....	37
1.6. Cúmulos carbonílicos de metales de transición.....	39
1.6.1. Estructura y enlace	39
1.7.1. Técnica de espectroscopia IR para carbonilos metálicos	41
1.8. Celda electrolítica y su estudio electroquímico.....	42
1.8.1. Funcionamiento de una celda electrolítica	42
1.8.2. Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría de Barrido Lineal	46
1.8.3. Doble capa electroquímica.....	48
1.8.3.1. Estructura de la doble capa electroquímica.....	48
1.8.3.1.1. Modelo de Helmholtz-Perrin ó Doble capa rígida	49
1.8.3.1.2. Modelo de Gouy-Chapman ó Doble capa difusa	49
1.8.3.1.3. Modelo de Stern.....	50
1.8.4. Reacciones en una celda de combustible.	50
1.9. Aplicaciones industriales y avances tecnológicos	52
1.9.1. Aspectos termodinámicos: Eficiencia en una celda de combustible	53
1.9.2. Ventajas de las celda de combustible	56
DESARROLLO.....	57
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	58
2.1. Metodología	59
2.2. Caracterización estructural	60
2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	60
2.3. Caracterización Electroquímica.....	60
2.3.1. Celda Electroquímica	60
2.3.1.1. Reacción de Reducción de Oxígeno	61
2.3.1.1.1. Voltamperometría cíclica.....	62
2.3.1.1.2. Voltamperometría de Barrido Lineal	62

RESULTADOS	63
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DICUSIÓN	64
3.1. Materiales sintetizados.....	64
3.2. Caracterización	65
3.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	65
3.3. Caracterización electroquímica	66
3.3.1. Voltamperometría Cíclica	66
3.3.2. Voltamperometría de Barrido Lineal.....	67
3.3.3. Análisis electrocinético.....	70
3.3.3.1. Mecanismo de reacción	70
3.3.3.2. Curvas de Tafel.....	73
3.3.4. Parámetros cinéticos.....	74
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
REFERENCIAS	80
ANEXOS	88

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	25
Figura 1.1. Concentración de CO ₂ (expresada como porcentaje de aire seco) y anomalía de la temperatura con respecto a la temperatura moderna inferida por isótopos de deuterio. Datos procedentes de estudios realizados en burbujas de aire atrapadas en el núcleo de hielo procedente de Vorstok, Antártica) [4]......	25
Figura 1.4.1. Cuatro celdas grandes, con H ₂ y O ₂ para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno.	29
Figura 1.4.2. Cronograma de desarrollo de las celdas de combustible	29
Figura 1.4.3.1. Esquema de una celda de combustible tipo PEM	32
Figura 1.4.3.1.2. Diagrama de un electrodo en una celda de combustible tipo PEM.....	34
Figura 1.4.3. Componentes de una celda tipo PEM	35
Figura 1.4.3.2.1.1. Estructura química del Nafion®.....	35
Figura 1.4.3.2.1. Representación de los grupos –CF ₂ -CF ₂ - y el grupo -SO ₃ ⁻	37
Figura 1.5.2. Diseño de placas para celdas de combustible tipo PEM	39
Figura 1.6.1.1. Carbonilo terminal y carbonilo puente	40
Figura 1.6.1.2. Ejemplo de estructuras de distintos cúmulos carbonílicos.....	41
Figura 1.6.1.3. Habilidad σ-donadora del CO.....	42
Figura 1.7.2. Representación de un espectro IR.....	45
Figura 1.8.1.2. Electrodo normal de hidrógeno operando a condiciones estándar	46
Figura 1.8.2.1. Esquema representativo de un voltamperograma cíclico	47
Figura 1.8.2.2. Voltamperograma cíclico, sin CH ₃ OH y con presencia de CH ₃ OH 1M y 2M de materiales con cúmulos carbonílicos a) Ru _x Rh _y (CO) _n b) Ru _x Ir _y (CO) _n [31].	47
Figura 1.8.2.3. Representación de las curvas de polarización, a diferentes velocidades de rotación (rpm).	47
Figura 1.8.3. Representación esquemática de la doble capa electrolítica.	48
Figura 1.8.3.1.1. Esquema del modelo Helmholtz-Perrin	49
Figura 1.8.3.1.2. Esquema del modelo Gouy-Chapman.....	49
Figura 1.8.3.1.3. Esquema del modelo Stern	50
Figura 1.8.4.1. Esquema del mecanismo de reducción del O ₂ en un medio ácido	52
Tabla 1.4.2. Tipos de celdas de combustible	30
Tabla 1.7. Frecuencias IR de grupos	42
Tabla 1.8.1.3. Tipos de electrodos de referencia [29]......	45

CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	59
Figura 2.1. Esquema del montaje un equipo de tratamiento térmico	60
Figura 2.3.1. Esquema del ensamble de la celda electrolítica para caracterización electroquímica ..	61
Tabla 2.1. Sales de metales de transición utilizadas en la síntesis de materiales heteronucleares electrocatalíticos	60
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
Figura 3.2.1. Espectros de FTIR de los materiales sintetizados a 5 horas y 1.5 horas.....	64
Figura 3.3.1. Voltamperogramas de los materiales sintetizados durante 5 horas a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio con Mn, Ni o Cu, en comparación del Pt.....	65
Figura 3.3.2.1. Curvas de polarización Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 rpm) en H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹ , en atmósfera de oxígeno a 25° C. Velocidad de barrido 5 mVs ⁻¹ [34].....	67
Figura 3.3.2.2. Curvas de polarización de los materiales: a) Ir _x Cu _y (CO) _n , b) Ir _x Mn _y (CO) _n y c) Ir _x Ni _y (CO) _n en ausencia de metanol , a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900, rpm) en H ₂ SO ₄ 0.5 molL ⁻¹	68
Figura 3.3.3.1.1. Gráficos de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados: a) Ir _x Ni _y (CO) _n , b) Ir _x Cu _y (CO) _n y c) Ir _x Mn _y (CO) _n	72
Figura 3.3.3. Curvas de Tafel: a) Ir _x Ni _y (CO) _n , b) Ir _x Cu _y (CO) _n y c) Ir _x Mn _y (CO) _n	74
Tabla 3.1. Materiales recuperados de las síntesis, a partir del precursor de iridio con diferentes sales de metales de transición no nobles, en medio de reacción o-diclorobenceno, con tiempo de reacción de 5 horas y 1.5 horas con temperatura de reacción de 180 °C.	64
Tabla 3.3.2.2. Valores a potencial a circuito abierto para los materiales sintetizado de 5 horas de reacción y del Pt.	70
Tabla 3.3.3.1.2. Valores de la pendiente Koutecky-Levich (mk – L), y el área efectiva (A _{ef}) para los materiales sintetizado de 5 horas de reacción.	72
Tabla 3.3.3.2. Valores de las regiones características de los gráficos de Tafel, para los materiales sintetizados.	74
Tabla 3.3.4. Parámetros cinéticos para la RRO de los materiales bimetálicos sintetizados en o-diclorobenceno.	75

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización, estructural y electroquímica del desarrollo nuevos materiales bimetalicos catalíticos a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio con sales hidratadas de metales no nobles (manganeso níquel y cobre) para ser empleados como cátodos en celdas de combustible de membrana electrolítica polimérica (PEM, por sus siglas en inglés)

Las síntesis de estos materiales heteronucleares, se realizaron por medio de la técnica de termólisis a partir del precursor del dodecacarbonilo de tetrairidio ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) y sales de metales de transición, usando como medio de reacción 1,2-diclorobenceno y variando el tiempo de reacción.

Los materiales obtenidos, se analizaron por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, el análisis muestra que se obtuvieron cúmulos carbonílicos bimetalicos, con grupos carbonilos terminales y se determinó que el tiempo de reacción, influye la descarbonilación de los materiales sintetizados.

Se evaluó la actividad catalítica de los materiales bimetalicos sintetizados, para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO), tanto en ausencia como en presencia de metanol (1 y 2 M). Para esta caracterización, se emplearon técnicas electroquímicas, como voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal, en ácido sulfúrico (0.5 M).

Los resultados obtenidos de los análisis electroquímicos; permitieron obtener los parámetros cinéticos: densidad de corriente de intercambio (j_0), coeficiente de transferencia de carga (α), la pendiente de Tafel (b); además se determino el potencial a circuito abierto (E_{ca}), que es otro parámetro importante para la evaluación de un catalizador; estos parámetros se compararon con los parámetros del platino, por el ser el catalizador más usado en las celdas de combustible actualmente.

Los parámetros cinéticos de los materiales sintetizados, muestran buenos resultados y se presentan como candidatos potenciales para probarse como cátodos en celdas de combustibles tipo PEM.

ABSTRACT

In this work one presents the synthesis, structural characterization and electrochemistry, of the development new bimetallic catalytic materials from the carbonyl clusters of iridium with salts hydrated of metals not noble; manganese nickel and copper, to be used as cathodes in cells of fuel of electrolytic membrane polymeric (type PEM).

The synthesis of these heteronuclear materials, they were realized by means of the technique of thermolysis from the predecessor of the dodecacarbonyl of tetrairidio ($\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$) with of metals of transition, using as way of reaction 1,2-dichlorobenzene and changing the time of reaction.

The new obtained materials, they removed to characterization of infrared spectroscopy Fourier transform, the analysis shows that were obtained bimetallic carbonyl clusters, with terminal carbonyl groups and deciding that the time of reaction, influences the carbonylation of the synthesized materials.

The catalytic activity of the bimetallic synthesized materials was evaluated, to carry out the reaction of reduction of oxygen (RRO), both in absence and in presence of methanol. For the characterization electrochemistry were used technique of voltammetry cyclic and voltammetry of linear sweep.

The results of electrochemical analysis ; kinetic parameters such as current density exchange (j_0), charge transfer coefficient (α), the Tafel slope (b) and open circuit potential ($E_{C.a}$) were compared with the kinetic parameters of the platinum, having it as a parameter as catalyst based fuel cells.

The synthesized materials, on the basis of the results, will be evaluated if they are potential candidates to there be proved as cathodes in cells of fuels type PEM.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están desarrollando estudios e innovaciones hacia tecnologías energéticas basadas fundamentalmente en el uso de energías renovables, entre las que cabe destacar el uso de los derivados de los combustibles. Actualmente la humanidad utiliza en gran medida los combustibles fósiles (petróleo, carbón, gas natural, etc.) como fuentes de energía a través de la generación de calor. Este calor se utiliza principalmente para producir vapor (sistemas de producciones industriales y complejos petroquímicos), con el cual se genera energía mecánica, la cual es de gran eficiencia para hacer funcionar turbinas y generar electricidad. El hecho de usar combustibles como fuentes de calor para conversiones energéticas, traen como consecuencia; contaminación, emisiones de gases de efecto invernadero y disminuciones de las reservas de combustibles fósiles.

Actualmente, se diseñan formas más eficientes de usar combustibles con alto contenido de hidrógeno (como combustible primordial), para la alimentación de celdas electroquímicas para producir energía eléctrica con altas eficiencias, sin etapas intermedias y sin la necesidad de combustión directa con el oxígeno. Estos procesos se llevan a cabo en los dispositivos denominados celdas de combustible, que se están estudiando, para tener una alternativa a futuro de generación energía.

Para el desarrollo de las celdas de combustible se realizan estudios sobre: electrocatalizadores, electrolitos, estructura y composición de electrodos, teorías de difusión de los combustibles a utilizar (gas o líquido) e ingeniería de las celdas de combustible. Debe advertirse que las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), son los dispositivos que se consideran potencialmente más factibles para desarrollarse a gran escala.

El catalizador más utilizado para llevar a cabo la reacción de oxígeno, es el platino y sus aleaciones. Sin embargo, el uso de este tipo de catalizador presenta algunos problemas fundamentales, dados en función del tipo de combustible que se suministre. En el caso de la PEMFC, el hidrógeno puro es el combustible ideal, ya que si se emplea hidrógeno proveniente de procesos de reformado de combustibles fósiles y otros compuestos orgánicos, como, gas natural, alcoholes o hidrocarburos, la actividad catalítica del platino se ve afectada por la presencia de pequeñas cantidades de monóxido de carbono (CO). Por otro lado, emplear alcoholes (metanol) como alternativa de combustible no favorece a la celda.

Entonces una alternativa de solución para este problema es la preparación de mezclas y aleaciones a base de platino con otros metales o el desarrollo de otros materiales metálicos que puedan ser empleados como catalizadores tolerantes a la contaminación de estas especies.

Por lo que en este trabajo de investigación, se presenta el desarrollo de materiales electrocatalíticos, con el fin de ser evaluados como idóneos para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno en las celdas de combustible.

GENERALIDADES

La Unidad Querétaro del Cinvestav fue creada en junio del año 2000, después de 5 años de actividades como Laboratorio de Investigación en Materiales, con la misión de formar especialistas de alto nivel y realizar investigación básica y aplicada en el área de Ciencia e Ingeniería de Materiales. A partir del 2006 es además una de las sedes del Departamento de Matemáticas del Cinvestav-Zacatenco, dando la opción a estudiantes atender el posgrado desde esta Unidad. El Cinvestav-Querétaro ofrece actualmente programas de Maestría y Doctorado en Ciencias, con especialidad en Materiales, ambos registrados en el Padrón Nacional de Posgrado del CONACYT. Los programas de Maestría y Doctorado en Matemáticas se imparten desde marzo del 2007; estos posgrados están calificados con Nivel Internacional en el Padrón Nacional de Posgrados del CONACYT. La Unidad Querétaro del Cinvestav opera con recursos de tipo fiscal, así como con financiamiento de organismos descentralizados, el sector industrial, agencias internacionales, etc. Cuenta con una planta académica de 25 investigadores de tiempo completo, todos miembros del Sistema Nacional de Investigadores (II y III). En lo que respecta a su producción científica, en el año 2005 se publicaron 58 artículos en revistas internacionales indexadas, sin considerar otras publicaciones en revistas especializadas; se manejaron 25 proyectos de investigación financiados por agencias nacionales e internacionales de apoyo a la ciencia, además de 18 proyectos y servicios vinculados con el sector productivo; asimismo, se graduaron en dicho año 13 Maestros y 9 Doctores en Ciencias, con especialidad en Materiales. El Cinvestav-Querétaro se ha hecho acreedor a varios reconocimientos y distinciones a nivel nacional e internacional y, asimismo, a nivel local, sus trabajos de investigación se han hecho acreedores a 15 premios, otorgados por el Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro, desde el año 2000.

MISIÓN

Desarrollar investigación y tecnología multidisciplinaria y de vanguardia en el área de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, que nos garanticen la formación de recursos humanos de alta calidad y que con vocación clara de vinculación con los sectores productivos y sociales, contribuya de manera destacada al desarrollo del país.

VISIÓN

Ser el grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales líder en la generación de conocimiento científico y tecnológico de frontera en el área de materiales y en la formación de Investigadores y tecnólogos independientes de alto nivel, que contribuyan a la solución de problemas tecnológicos con impacto económico y social.

ORGANIZACIÓN E INFRAESTRUCTURA

En el Cinvestav se llevan a cabo muchas investigaciones, originales en diversas áreas científicas y tecnológicas que permiten elevar el nivel de vida e impulsar el desarrollo del país.

En la Unidad Querétaro, se manejan principalmente las siguientes líneas de investigación:

- Desarrollo de procesos y equipos
- Películas delgadas de semiconductores
- Óxidos y dieléctricos
- Materiales bio-orgánicos
- Procesamiento de materiales
- Materiales compuestos
- Recubrimientos cerámicos y metálicos
- Materiales metálicos
- Técnicas de caracterización de materiales
- Materiales opto electrónicos
- Ciencia de materiales computacional
- Materiales poliméricos

El cual se divide en 5 áreas que cuentan con grupos de investigadores:

Materiales multifuncionales

Nanomateriales

Materiales para aplicaciones en energía y medio ambiente

Materiales bio-orgánicos

Matemáticas

El Cinvestav Unidad Querétaro, se estructura con el siguiente cuerpo administrativo:

Dr. José Mauricio López Romero-Dirección Cinvestav Unidad Querétaro

Lic. Patricia Areceli Pacheco González-Subdirectora Administrativa

Dr. Rafael Ramírez Bon-Coordinador Académico

Dr. Alejandro Mazano Ramírez-Coordinador Técnico

Dr. Alberto Herrera Gómez-Coordinador de Cómputo y Comunicaciones

Dr. José Martín Yáñez Limón-Coordinador de Biblioteca

LABORATORIOS

Lo largo de su desarrollo, Cinvestav-Querétaro ha logrado integrar una infraestructura experimental muy completa para el procesamiento y caracterización de los materiales que se estudian dentro de las diferentes líneas de investigación de la institución. Dentro de las cuales se encuentra el procesamiento de películas y recubrimientos, materiales funcionales, materiales para energías alternativas, materiales Bioorgánicos, así como materiales compuestos entre otros. Los alumnos de los posgrados de Maestría y Doctorado en Ciencias Especialidad en Materiales de Cinvestav-Qro., realizan su trabajo de tesis con el soporte de esta infraestructura experimental, la cual a su vez se encuentra disponible para servicios requeridos por empresas e instituciones de educación superior y centros de investigación.

Esta infraestructura se encuentra distribuida en veinticinco laboratorios ubicados en dos edificios de investigación (edificio A y edificio B). Varios de estos laboratorios cuentan con equipos muy especializados con características únicas en el país para la realización de investigación experimental de frontera. Así, podemos mencionar el equipo de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos-X (XPS) que ha sido modificado para tener capacidad de resolver composición química en función de la profundidad a partir de la superficie de la muestra. En el laboratorio de propiedades de transporte térmico se cuenta con una variedad de montajes experimentales para la determinación de la difusividad térmica en diversos tipos de materiales (sólidos metálicos y aislantes, así como muestras líquidas). Estos equipos se combinan con el sistema comercial Láser Flash para la determinación de difusividad térmica de materiales en función de la temperatura (de temperatura ambiente a 1100°C).

Para el estudio de materiales a nanoescala se tiene el laboratorio de propiedades multifuncionales nanométricas donde se cuenta con dos nanoindentadores y un microscopio de fuerza atómica. En este laboratorio se han desarrollado metodologías para la caracterización mecánica de materiales a nanoescala, incluyendo la prueba de nanoindentación y técnicas de microscopía de barrido de sondas como la microscopía acústica de fuerza atómica, microscopía en modo de piezorespuesta que incluye la medición de dominios ferroeléctricos en materiales cerámicos, curvas de hysteresis, fatiga ferroeléctrica, mapas de potencial de superficie en semiconductores, polímeros y metales, pruebas nanotribológicas de recubrimientos duros, etc. Actualmente Cinvestav-Qro., ha obtenido a través de las convocatorias de CONACYT, dos proyectos de laboratorios nacionales uno ya instalado (Laboratorio de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Recubrimientos Avanzados LIDTRA) y uno por constituirse (Laboratorio Nacional de Proyección térmica). Dentro de los equipos de LIDTRA, destaca un equipo muy especializado con características únicas en el país, que es una microsonda electrónica de barrido de emisión de campo para análisis químico cuantitativo mediante WDS (FE-EPMA).



Laboratorio A1-Propiedades eléctricas

Laboratorio A2-Difracción de rayos X

Laboratorio A3-Espectroscopia micro raman y efecto Hall

Laboratorio A4-Materiales y dispositivos para el medio ambiente

Laboratorio A5-Química de materiales II

Laboratorio A6-Crecimiento de películas delgadas semiconductoras

Laboratorio A7-Energías alternativas

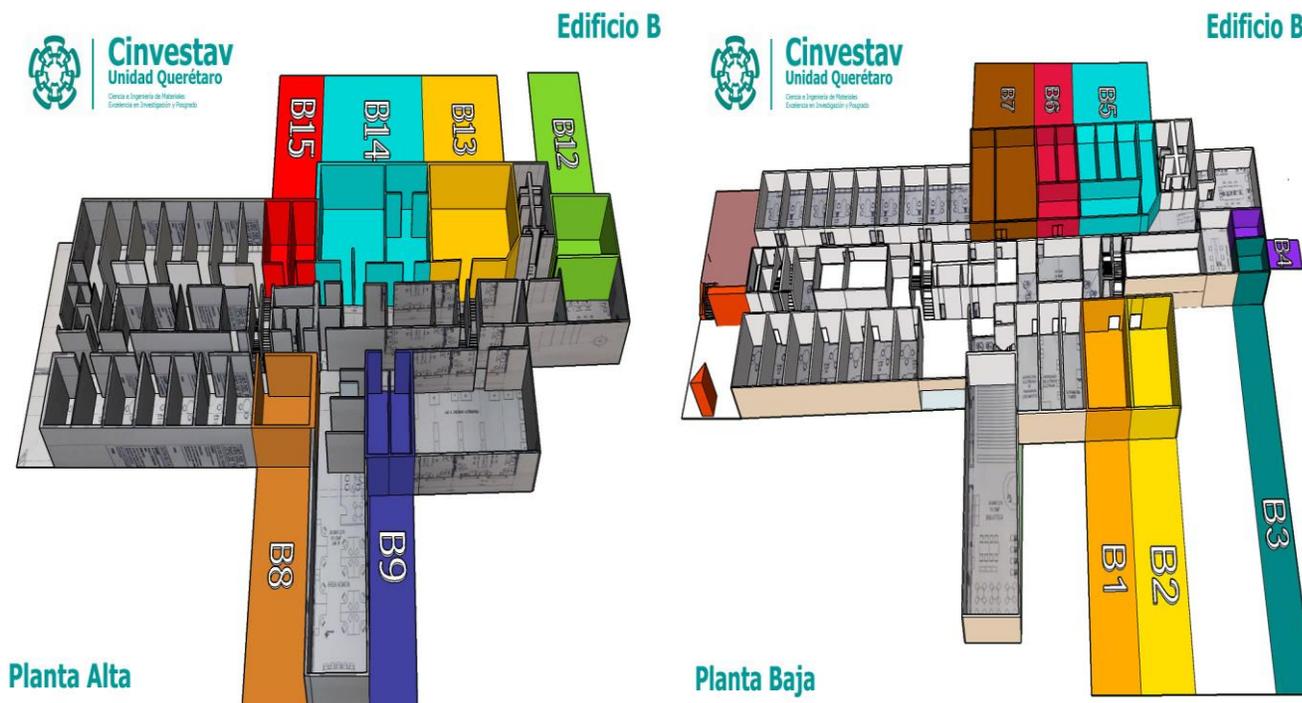
Laboratorio A8-Procesamiento orgánico

Laboratorio A9-Propiedades ópticas de películas delgadas

Laboratorio A10-Materiales nanoestructurado y caracterización electroquímica

Laboratorio A11-Materiales compuesto

Laboratorio A12-Polímeros y Biomateriales



- Laboratorio B1-Prosesamiento químico de películas
- Laboratorio B2-Simulación y análisis de procesos
- Laboratorio B3-Polvos metálicos
- Laboratorio B4-Cerámicos multifuncionales
- Laboratorio B5-LIDTRA (Microscopia)
- Laboratorio B6-Propiedades multifuncionales nanométricas
- Laboratorio B7-Propiedades de transporte térmico
- Laboratorio B8-Energías alternativas I
- Laboratorio B9-Películas delgadas y recubrimiento
- Laboratorio B12-Reología
- Laboratorio B13-Propiedades Físicoquímicas
- Laboratorio B14-Análisis térmico por DSC y TGA y elementales por ICP-OES
- Laboratorio B15-Procesamiento y caracterización de nanopelículas (LPCN)

LABORATORIOS NACIONALES

El Cinvestav Unidad Querétaro, cuenta con la infraestructura de los laboratorios; LIDTRA y CENAPROT.



LIDTRA
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN RECUBRIMIENTOS AVANZADOS



CENAPROT
Centro Nacional de Proyección Térmica

-MISIÓN

Desarrollo de investigación y tecnología multidisciplinaria y de vanguardia a través de prácticas tecnológicas optimizadas que presenten una positiva relación costo-efectividad y promuevan avances relacionados con la ciencia e ingeniería de la proyección térmica y desarrollo de recubrimientos avanzados, garantizando la formación de recursos humanos de alta calidad, y que con vocación clara de vinculación con los sectores productivo y social, contribuyan de manera destacada al desarrollo del país.

-VISIÓN

Ser los Laboratorios Nacionales de desarrollo tecnológico en Proyección Térmica y Desarrollo de Recubrimientos Avanzados referentes en México en la generación de conocimiento científico y tecnológico de frontera en estos campos, así como en la formación de investigadores y tecnólogos independientes de alto nivel, que contribuyan a la solución de problemas con impacto económico y social.

DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DONDE SE LLEVO A CABO EL PROYECTO

El desarrollo del proyecto, titulado **“Desarrollo de nuevos materiales para celdas de combustible de electrolito polimérico”**, en específico, el desarrollar nuevos materiales electrocatalíticos heteronucleares, el cual fue desarrollado en las instalaciones del **Laboratorio 7A de Energías Alternas**, que están bajo las responsabilidad del Dr. Omar Jiménez Sandoval (Asesor Externo) y el Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, que constituyen al grupo de investigadores de CINVESTAV-QRO y que corresponde específicamente en el área de **Materiales para aplicaciones en energía y medio ambiente**. Como se menciono antes, la infraestructura de los laboratorios, permitieron un estudio mas específico, como la caracterización de estos nuevos materiales.

PROBLEMAS A RESOLVER

El desarrollo de estos materiales, tiene como finalidad, solucionar los siguientes problemas que representan el crear nuevos electrocatalizadores, para las celdas de combustibles de membrana de electrolito polimérico (como sus siglas en inglés PEMFC).

Es generar materiales heteronucleares a base de aleaciones de metales de transición noble como es el iridio y metales no nobles como manganeso, cobre, y níquel, sustituyendo al platino, que es catalizador primordial para las PEMFC

Que los nuevos materiales se sometan a las pruebas electroquímicas de las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO), en presencia de monóxido de carbono y de metanol, con la finalidad, que presenten un alto grado de resistencia a los agentes contaminantes mencionados.

Reducciones de costos y alternativa que pueda sustituir al platino.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Síntesis y caracterización estructural y electroquímica de nuevos materiales heteronucleares para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno, para su aplicación en celdas de combustible de membrana polimérica.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar nuevos materiales electrocatalíticos a partir del cúmulo carbonílico de iridio $(Ir_4CO)_{12}$ y sales de metales de transición MCl_2 (M = manganeso, cobre y níquel), mediante el proceso de termólisis, empleando como solvente 1,2-diclorobenceno.
2. Sintetizar nuevos materiales, modificando el tiempo de reacción para su síntesis.
3. Caracterizar los nuevos materiales, empleando la técnica de espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
4. Evaluar la actividad electrocatalítica de los nuevos materiales sintetizados, para llevar a cabo la reacción de reducción del oxígeno, mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal.

JUSTIFICACIÓN

Las celdas de combustible, hoy en día, han originado el desarrollo de investigación en varios campos, como son: electrocatalizadores, electrolitos, estructura y composición de electrodos, teorías de difusión de los combustibles a utilizar (gas o líquido) e ingeniería de celdas de combustible. De estos dispositivos, las que se consideran potencialmente más factibles para desarrollarse a gran escala son las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), así como las celdas de combustible de metanol directo (DMFC).

Hasta ahora, el electrocatalizador más utilizado para llevar a cabo dichas reacciones, es el platino y sus aleaciones, depositados sobre sistemas altamente dispersos, sin embargo, el uso de este tipo de catalizadores presenta algunos problemas fundamentales, dados en función del tipo de combustible que se suministre. En el caso de la PEMFC, el hidrógeno puro es el combustible ideal, sin embargo, la infraestructura para su producción, almacenamiento y purificación son hasta ahora problemas que no han sido resueltos.

Una alternativa para solucionar este problema es la preparación de mezclas y aleaciones a base de platino con otros metales u óxidos metálicos, para así formar compuestos binarios o ternarios y emplearlos como catalizadores tolerantes a la contaminación por parte del monóxido de carbono; sin embargo, los materiales obtenidos no han resultado ser muy eficientes.

A partir de estudios basados en el desarrollo de nuevos electrocatalizadores de metales de transición, como son: rutenio, osmio, rodio e iridio, y de datos obtenidos a partir de pruebas electroquímicas de las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO), en presencia de monóxido de carbono y de metanol, respectivamente, se ha propuesto que ciertas combinaciones de estos metales, en forma de cúmulos carbonílicos, pueden conducir a la obtención de nuevos electrocatalizadores para estas reacciones, que presenten un alto grado de resistencia a los agentes contaminantes mencionados.

El proyecto tiene como finalidad el desarrollar materiales electrocatalíticos heteronucleares a base de aleaciones de metales de transición noble como es el iridio y metales no nobles como manganeso, cobre, y níquel, para llevar las reacciones de oxidación de hidrógeno (ROH) y de reducción de oxígeno (RRO), en presencia de monóxido de carbono y de metanol.

Además, de tener reducciones de costos y alternativas que pueda sustituir al platino.

MARCO TEORICO

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Cambio climático y calentamiento global

Quizás una de las preguntas que surgen cuando se analiza el fenómeno del calentamiento global, es saber si algo parecido a lo que ahora observamos ha ocurrido antes en la historia de nuestro planeta, y de ser así, qué fue exactamente lo que pasó (cuáles fueron sus causas, consecuencias, su duración, etc.), para tener información, sobre qué se puede esperar en el caso del calentamiento global actual.

El calentamiento global es un fenómeno que ocurre cuando hay demasiados gases de efecto invernadero en la atmósfera. El efecto invernadero es un proceso natural que atrapa algunos de los rayos del sol en la atmósfera. Pero cuando hay demasiados gases de efecto invernadero, mayor radiación queda atrapada en la atmósfera, y por eso, la Tierra se calienta y la temperatura sube. A esto se le denomina “fenómeno del calentamiento global”. Sin embargo, conocer el clima del pasado, sus causas y efectos no es tan sencillo; hasta ahora lo más relevante ha sido perforar los hielos de los casquetes polares para recuperar las burbujas de aire que quedan allí atrapadas, y que son una muestra de la atmósfera de hace cientos y miles de años [1]. De igual forma, perforar el fondo del océano y separar las conchas de algunos organismos que en su composición química guardan la señal de cuando el clima de la tierra fue más cálido o más frío durante los últimos miles de años [1, 2].

La capa de ozono que nos protege de los rayos ultravioletas del sol, ha disminuido de forma considerable, claramente la conexión entre la pérdida de ozono y el cambio climático, es algo que constantemente es un gran tema de interés. La capa de ozono es un cinturón de gas ozono natural que se sitúa entre 15 y 30 kilómetros sobre la Tierra, como si fuera un escudo contra la dañina radiación ultravioleta B emitida por el sol; está constantemente en formación y se rompe en la atmósfera superior, entre 10 - 50 kilómetros sobre la Tierra, en la zona llamada estratosfera. La capa de ozono sobre la Antártida ha sufrido un impacto negativo considerable desde mediados de los años 80.

Durante los últimos 400,000 años el clima ha oscilado entre etapas marcadamente frías, conocidas como glaciares, durante las cuales la temperatura del planeta fue unos 8°C más fría que la temperatura media actual, y etapas similares a la actual, conocidas como interglaciares, en la cual la temperatura del planeta fue hasta unos 2-3°C por arriba de la moderna (Figura 1.1). Este ciclo entre glacial e interglacial tiene una duración de aproximadamente 100,000 años, pasando cerca del 80 a 85% de este tiempo en condiciones glaciares y solo un 20% en interglaciares [1, 3, 4].

Cuando se habla de cambio climático, se tiende a creer que el clima fue en otra época estable, comparado con el clima del presente. También se tiende a asociar el fenómeno del cambio climático exclusivamente con el aumento de la temperatura promedio del planeta, estas fluctuaciones cíclicas han sido relacionadas con los llamados ciclos de Milankovitch, pequeñas variaciones en la orientación de la Tierra con respecto al Sol que afectan la manera en que se calienta el planeta. Se ha demostrado que estos ciclos también están ligados con cambios en el contenido de CO_2 en la atmósfera (Figura 1.1), de manera que las variaciones entre glaciales e interglaciares están ligadas con cambios en la intensidad del efecto invernadero, con menos CO_2 atmosférico durante las fases más frías de los glaciares (0.018 – 0.019%) y más durante las fases más cálidas de los interglaciares (0.028 a 0.030%).

Actualmente, los valores de temperatura y contenido de CO_2 atmosférico, están alcanzando o rebasando los límites máximos observados durante los últimos 400,000 años (por ejemplo, el nivel de CO_2 alcanza actualmente 0.038%, ver Figura 1.1). Es necesario tomar medidas para controlar las emisiones de CO_2 que estamos llevando hacia la atmósfera, ya que si este gas sigue aumentando no sabemos qué respuesta va a tener el sistema climático del planeta. Desde una perspectiva de las ciencias de la Tierra podemos suponer que el patrón de glaciaciones de los últimos 400,000 años continuará, pero si el cambio es muy intenso, entonces podemos forzar al planeta hacia un nuevo estado de equilibrio, con consecuencias que son difíciles de pronosticar [4]. Buscar alternativas para dar solución a la contribución del medio ambiente es algo que se debe concientizar.

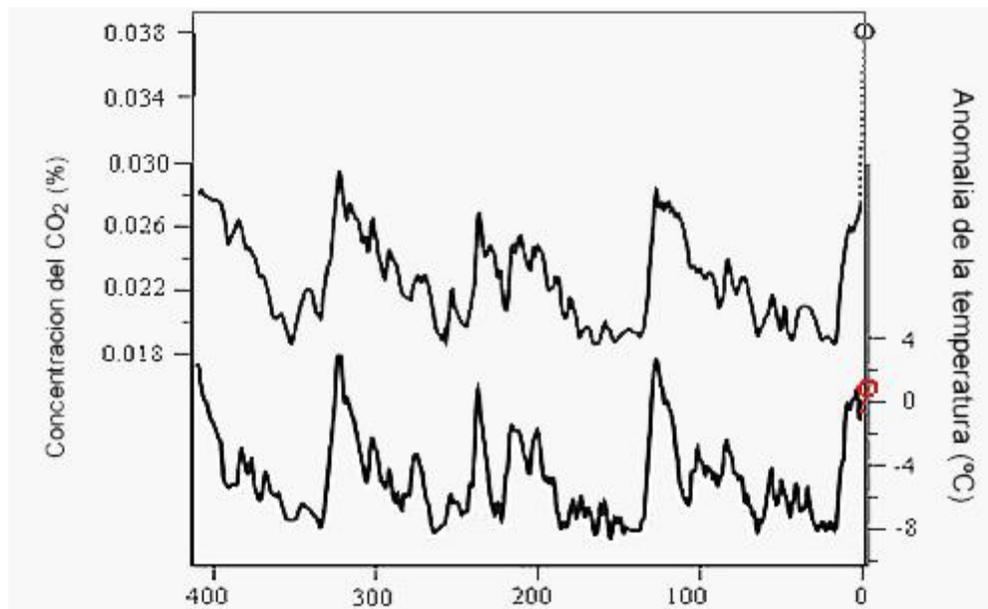


Figura 1.1. Concentración de CO_2 (expresada como porcentaje de aire seco) y anomalía de la temperatura con respecto a la temperatura moderna inferida por isótopos de deuterio. Datos procedentes de estudios realizados en burbujas de aire atrapadas en el núcleo de hielo procedente de Vostok, Antártica) [4].

1.1. Tipos de energías alternas

Se denomina energía renovable, a la energía que se obtiene de fuentes naturales inagotables. Un concepto similar, pero no idéntico es el de las energías alternativas: una energía alternativa, o más precisamente una fuente de energía alternativa, es aquella que puede suplir a las energías o fuentes energéticas actuales, ya sea por su menor efecto contaminante, o fundamentalmente por su posibilidad de renovación [5]. Actualmente existen diferentes líneas de investigación enfocadas a los distintos tipos de energía alternas, teniendo en consideración la creación de tecnologías eficientes no contaminantes y económicamente viables para su comercialización, dentro de las diferentes fuentes de energías tenemos la energía eólica, hidráulica, geotérmica y biomasa.

Energía eólica: Es generada por las corrientes de aire terrestre por medio de aerogeneradores. Las grandes turbinas o aerogeneradores, se colocan en áreas abiertas donde se puede obtener una buena cantidad de viento, y a través del movimiento capturado por un generador, se puede generar electricidad. En la actualidad, sólo el 1% de la energía generada en el mundo proviene de este tipo de fuente de energía eólica [5,7].

Energía hidráulica: Es producida por la utilización del agua, la energía oceánica o mareomotriz, se pone en uso, cuando el agua de la marea alta se embalsa.

Energía geotérmica: Se entiende por energía geotérmica, al aprovechamiento del calor que se extrae de la corteza terrestre, se transforma en energía eléctrica o en calor para uso humano o procesos industriales o agrícolas [6].

Biomasa: Se define como, “la fracción biodegradable de productos, desechos y residuos de la agricultura (incluyendo sustancias vegetales y animales), silvicultura e industrias relacionadas, así como la fracción biodegradable de los residuos municipales e industriales” [7].

Existen muchas fuentes de energía clasificables bajo el concepto de biomasa, así como diversas técnicas para su conversión en energía limpia. Evidentemente, son estas formas modernas de aprovechamiento las que pueden ser utilizadas para la obtención de energía limpia, con diversas ventajas sobre las formas tradicionales (leña, excrementos, etc.), las cuales en la mayoría de los casos son insostenibles, pero que todavía se emplean ampliamente, ya que constituyen más del 10% del consumo mundial de energía primaria; con base en esto se puede decir que, la biomasa podría proporcionar energías sustitutivas, gracias a biocarburantes tanto líquidos como sólidos, como el biodiesel o el bioetanol.

1.2. Combustibles fósiles y biocombustibles

Los combustibles fósiles son aquellos que proceden de la biomasa producida hace millones de años que pasó por grandes procesos de transformación, hasta la formación de sustancias de gran contenido energético como el carbón, el petróleo, o el gas natural. En contraste, los biocombustibles son considerados como una fuente de energía renovable, ya que son producidos de igual forma de la biomasa, pero estos se derivan de aquellos componentes orgánicos como los cereales y vegetales, los más usados y desarrollados son el bioetanol y el biodiesel, los cuales son destinados al uso en motores de combustión interna (MCI), estos son un sustituto directo e inmediato para los combustibles fósiles líquidos ligeros utilizados en el transporte (gasolina, diésel). La forma más común de utilización, es introduciendo un porcentaje de biocombustible mezclado con el combustible fósil [8].

Esto permite que puedan ser fácilmente integrados en los sistemas logísticos actualmente en operación. Por tanto, puede ser considerada como una medida parcial a corto plazo, que disminuye las emisiones netas procedentes de los combustibles fósiles dando lugar a un periodo de transición hacia el desarrollo de otras tecnologías capaces de sustituir a los derivados del petróleo como fuente energética en el transporte.

1.3. Tecnología del hidrógeno

Es un hecho, que uno de los candidatos para obtener energía es el hidrógeno. Este elemento químico se compone solamente de un protón y un electrón, y es el más abundante: cerca del 90% de todos los átomos que existen en el universo son de hidrógeno, en el mundo se producen cada año alrededor de 50 millones de toneladas de hidrógeno.

Sin embargo, sólo una mínima parte de ese hidrógeno se utiliza para producir energía, principalmente en aplicaciones espaciales. Casi la mitad se emplea para elaborar fertilizantes basados en amoníaco. También se utiliza hidrógeno en la fabricación de metanol y el agua oxigenada, así como para "hidrogenar" los aceites orgánicos comestibles (derivados de la soya, los cacahuets, los cereales y el pescado), además para refrigerar motores y generadores [9,10]. El hidrógeno como combustible ha recibido una gran atención en los últimos años, debido a sus características favorables en términos del carácter sustentable que significa su uso y obtención a partir de energías renovables y de una gran cantidad de materias primas renovables. Ya que no existe libre en la naturaleza, su obtención al igual que el petróleo y los productos refinados de éste (gasolinas, GLP, etc.), requiere inversión de recursos.

1.3.1. Producción e importancia en el campo industrial

Su alto contenido energético por unidad de masa (10,6 kWh/Kg, el más alto de los combustibles conocidos) lo hacen muy atractivo. Adicionalmente, su uso para generación de electricidad en dispositivos de conversión de energía como las celdas de combustible, permiten un mejor aprovechamiento del contenido energético, debido a la alta eficiencia de conversión (40%–75% según el tipo de celda) [11].

Otra ventaja es que el hidrógeno al ser empleado como combustible para generar electricidad (la forma más práctica de utilizar la energía), tiene como emisiones exclusivamente vapor de agua y calor, un subproducto que es susceptible de aprovecharse para incrementar aún más la eficiencia del uso del hidrógeno como combustible. El hidrógeno, así como su alta compatibilidad con energías e insumos renovables, hoy en día es un candidato muy atractivo para sistemas energéticos eficientes, limpios y sustentables del futuro.

1.4. Celdas de combustible

1.4.1. Antecedentes

El descubrimiento del principio de operación de las celdas de combustible es atribuido por Sir William Grove en 1839, aunque se reportó que el científico Suizo Christian F. Shoenbein descubrió independientemente el mismo efecto al mismo tiempo, o incluso un poco antes, cuando Grove conectó por equivocación dos electrodos de platino que estaban inmersos en ácidos (H_2SO_4) y colocados en tubos que contenía hidrógeno y oxígeno, observando un flujo de corriente y el consumo de estos gases: a este dispositivo lo llamo “Batería de gas”(Figura 1.4.1.). Para 1842, Grove conectó un número de baterías en serie para producir electricidad y utilizarla para romper la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno.

En 1855, el científico francés Antonio Becquerel desarrolló un tipo de batería mezclando nitrato de potasio y platino en un recipiente e insertó una barra de carbón, después, procedió a medir la corriente eléctrica que circulaba cuando los cables hacían contacto con el recipiente y la barrera de carbón. En 1896, el Doctor William W. Jacques, empresario de Boston, experimentó usando carbón como electrodos en su celda de combustible, estas nuevas celdas llegaron a ser una novedosa tecnología [12,14].

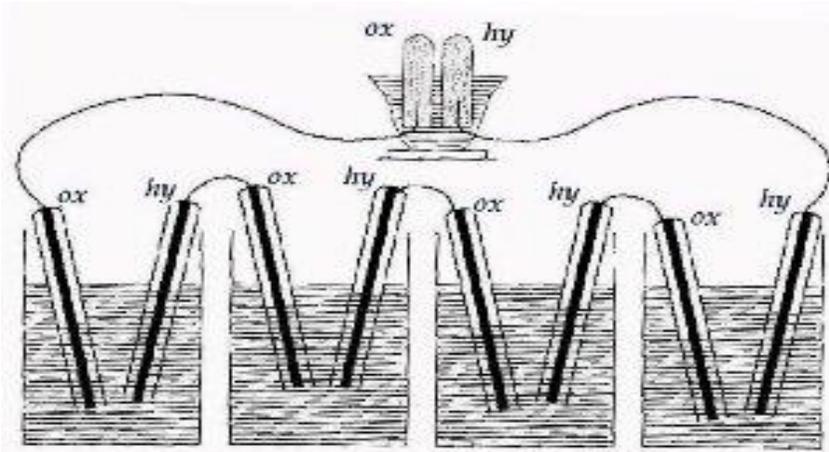


Figura 1.4.1. Cuatro celdas grandes, con H_2 y O_2 para producir energía eléctrica que a su vez se podía usar para generar hidrógeno y oxígeno.

La celda desarrollada por Jacques se componía de una barrera central de carbón que actuaba como ánodo, el cual estaba contenido en un electrolito de hidróxido de potasio fundido entre 400- 500°C; para poder retener el electrolito fundido se usaron contenedores circulares de hierro, las paredes de dichos contenedores también cumplían funciones como catalizadores en el cátodo, el resultado obtenido fue un desempeño excelente de la celda.

1.4.2. Tipos de Celdas de combustible

Las celdas de combustible, convierten la energía química directamente en energía eléctrica, con una alta eficiencia y baja emisión de contaminantes. Las celdas de combustible poseen una serie de ventajas que las convierte en un dispositivo energético de gran interés para ser utilizado en muchas aplicaciones. En la Figura 1.4.2. se muestra un cronograma de cómo se ha desarrollado la celda de combustible a través de los años, y el impacto tecnológico que ha tenido.

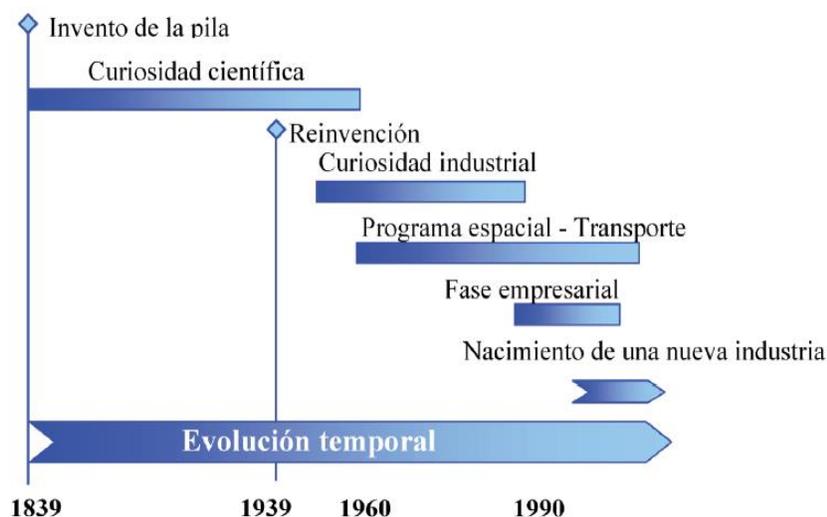


Figura 1.4.2. Cronograma de desarrollo de las celdas de combustible

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas en función del electrolito empleado, ya que dependen de este material la temperatura de operación, el catalizador, y la aplicación del tipo de celda. En la Tabla 1.4.2. se muestra la clasificación de las principales celdas de combustible [12, 14,15].

Tabla 1.4.2. Tipos de celdas de combustible

Tipos	Electrolito	Ion de transporte	Temperatura de operación
Membrana polimérica (PEM)	Polímero sólido	H ⁺	60-100
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de (KOH)	OH ⁻	60-80
Ácido fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₄ líquido	H ⁺	175-200
Carbonatos fundidos (MFCF)	Solución líquida de Li-K (CO ₃)	CO ₃ ²⁻	600-1000
Óxidos sólidos (SOFC)	ZrO ₂	O ₂ ⁻	600-1000

Membranas poliméricas (PEM): Son celdas con alta densidad de potencia, trabajan con un electrolito de polímero sólido en forma de membrana permeable y utilizan hidrógeno de alta pureza como combustible. Trabajan a bajas temperaturas y son especialmente aptas para aplicaciones donde se requiere de una importante demanda inicial de energía, tal como el caso de los automóviles. Temperaturas de trabajo: 60-100°C.

Alcalina (AFC): Inicialmente utilizadas por la NASA, este tipo de celdas pueden alcanzar eficiencias de generación eléctrica de hasta un 70%. Las celdas alcalinas funcionan con hidrógeno comprimido y oxígeno, utilizando una solución de hidróxido de potasio y agua como electrolito. Temperaturas de trabajo: 60-80°C.

Ácido fosfórico (PAFC): Este tipo, es tal vez la más desarrollada a nivel comercial y actualmente se encuentra en uso en diversas aplicaciones estacionarias. Utilizan ácido fosfórico como electrolito y poseen eficiencias eléctricas mayores al 40% y cercanas al 85% en cogeneración. Estas celdas pueden incluso ser usadas en vehículos de grandes potencias como autobuses y locomotoras. Toleran una concentración de monóxido de carbono aproximadamente del 1.5%, lo cual incrementa la diversidad de combustible que pueden utilizar. Temperatura de trabajo 175-200°C.

Carbonatos fundidos (MFCE): Estas celdas son muy prometedoras en cuanto a eficiencia combustible-energía y su posibilidad para consumir combustibles a base de carbón. Utilizan compuestos de sales como litio o potasio entre otras, las cuales son expuestas a altas temperaturas con carbonatos (CO_3) que funcionan como electrolito. Temperatura de trabajo 600-1000°C.

Óxidos sólidos (SOFC): Una tecnología prometedora que podría ser utilizada en aplicaciones de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica a gran escala. Las celdas de óxido sólido usan un compuesto hecho a base de cerámica de metal (Ca y Zr) y óxidos como electrolito, lo cual permite altas temperaturas de funcionamiento.

Por otra parte, si lo que se está buscando es una alternativa de gasolina, el hidrógeno no es el único candidato, otra opción es el uso de un biocombustible llamado metanol que es rico en hidrógeno, producido a partir de la fermentación de granos, residuos agrícolas y otras materias orgánicas [10]. La celda de combustible de metanol directo es clasificada como otro tipo de celda, de acuerdo a la clasificación anterior (basada en el tipo de electrolito) es esencialmente una PEMFC que utiliza metanol como combustible, en lugar de hidrógeno. Este tipo de celdas tienen un menor costo, ya que trabajan con un líquido (metanol o etanol).

El metanol puede obtenerse por medio del reformado de hidrocarburos, el cual consiste en dos etapas, la primera, el gas natural es transformado a H_2 y CO . Este proceso consiste en exponer al gas natural, de alto contenido de hidrocarburo (el más común el metano), con vapor de agua a alta temperatura y moderada presión.

1.4.3. Celdas de combustible tipo PEM

1.4.3.1. Funcionamiento

Una celda de combustible tipo PEM es una celda electroquímica que se alimenta de hidrógeno, que se oxida en el ánodo, y el oxígeno es reducido en el cátodo [15,16]. El corazón de la celda de combustible tipo PEM es el ensamble membrana-electrodo (MEA). La Figura 1.4.3.1. representa el esquema de una celda de combustible tipo PEM.

Las MEA se intercalan típicamente por dos placas de campo de flujo que a menudo se reflejan para hacer una placa bipolar. La MEA consiste de una membrana de intercambio de protones, electrodos, y la capa de difusión de gases (GDL).

Típicamente, estos componentes son fabricados individualmente. Los electrodos se consideran como los componentes que abarcan desde la superficie de la membrana al canal de gas y colector de corriente. Un diagrama esquemático de un electrodo se ilustra en la Figura 1.4.3.1.2.

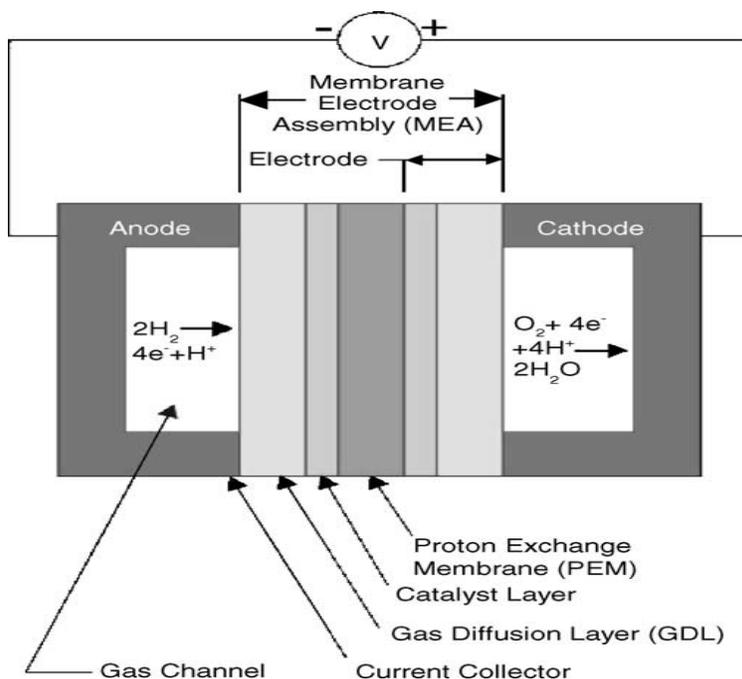


Figura 1.4.3.1. Esquema de una celda de combustible tipo PEM

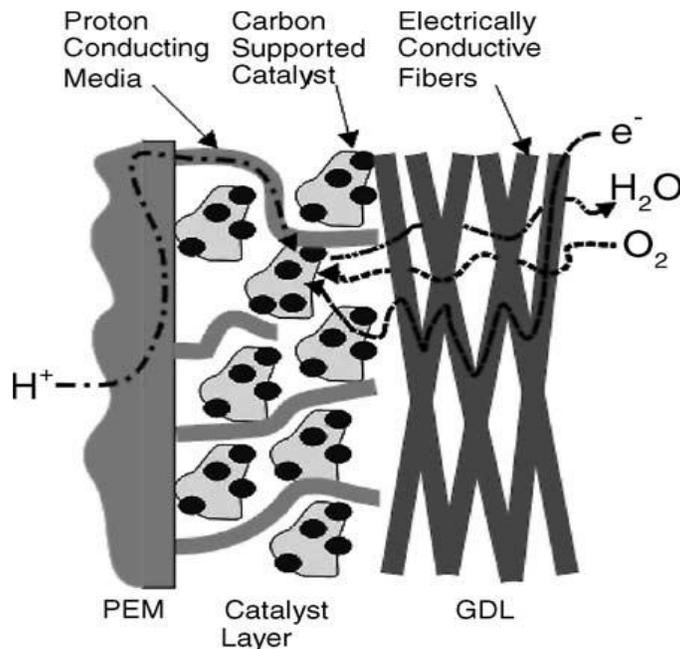


Figura 1.4.3.1.2. Diagrama de un electrodo en una celda de combustible tipo PEM

1.4.3.2. Reacciones básicas

En la superficie de los dos electrodos se llevan a cabo dos reacciones electroquímicas de gran importancia dentro de las celdas de combustible. En el ánodo se suministra hidrógeno, y se lleva a cabo la reacción de oxidación; en el cátodo, se suministra el oxígeno, y se lleva la reacción de reducción. La membrana permite el paso de los protones de hidrógeno, mientras que los electrones tienden a circular por el circuito externo de la celda de combustible [16].

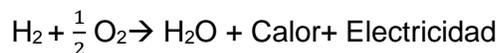
Reacción del ánodo



Reacción del cátodo



Al momento de producirse cada reacción mencionada en el interior de la MEA, se obtendrá igualmente calor que será constante mientras se le suministra combustible a la celda, esta energía se tendrá que evacuar para optimizar el rendimiento del equipo, para esto hay diversos métodos de refrigeración. Dando como resultado la siguiente reacción global.



1.4.3.3. Componentes principales

La construcción de una celda de combustible, en sí misma resulta simple, pues consta de muy pocas partes. Lo más importante son los electrodos y el electrolito. Además, se necesitan placas con canales de flujo para distribuir los reactantes homogéneamente por toda el área de la celda. La Figura 1.4.3.muestra los componentes de una celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC).

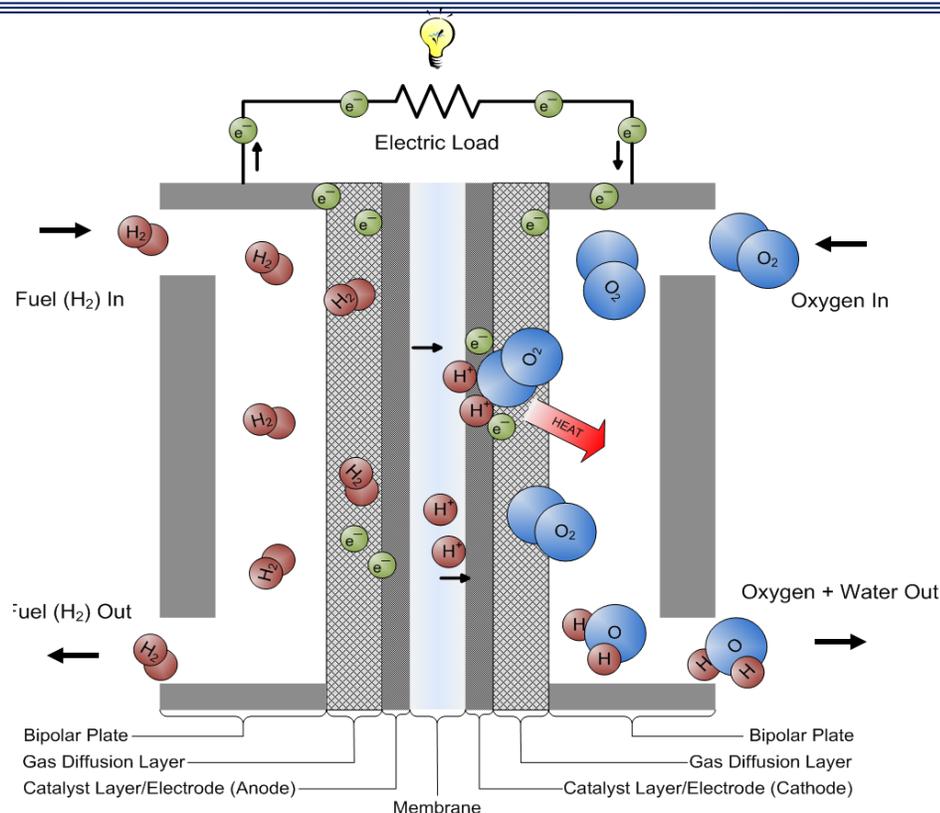


Figura 1.4.3. Componentes de una celda tipo PEM

1.4.3.3.1. Membranas

El electrolito tiene tres funciones principales: conductor iónico, aislante electrónico y separador de los reactantes anódicos y catódicos. Los iones deben pasar a través de la membrana para mantener el equilibrio de cargas entre el ánodo y el cátodo. La función de la membrana electrolítica o membrana de intercambio protónico, es la de transportar los iones H^+ y separar el combustible del compartimiento donde se alimenta el gas oxidante.

1.4.3.3.1.1. Nafion®

El electrolito más usado para el desarrollo las celdas de combustible de membrana polimérica es el Nafion®. La estructura química del Nafion® combina moléculas hidrófobas (Figura 1.4.3.2.1.1), con una estructura principal parecida al teflón, con grupos laterales hidrófilos iónicos.

El Nafion® es un polímero permeable a los protones generados durante las reacciones electroquímicas, por lo que ha sido extensamente estudiado para su aplicación en celdas de combustible. Sin embargo las membranas de Nafion® presentan problemas de deshidratación y de permeabilidad de metanol, que afectan directamente la vida útil y eficiencia de la celda [24].

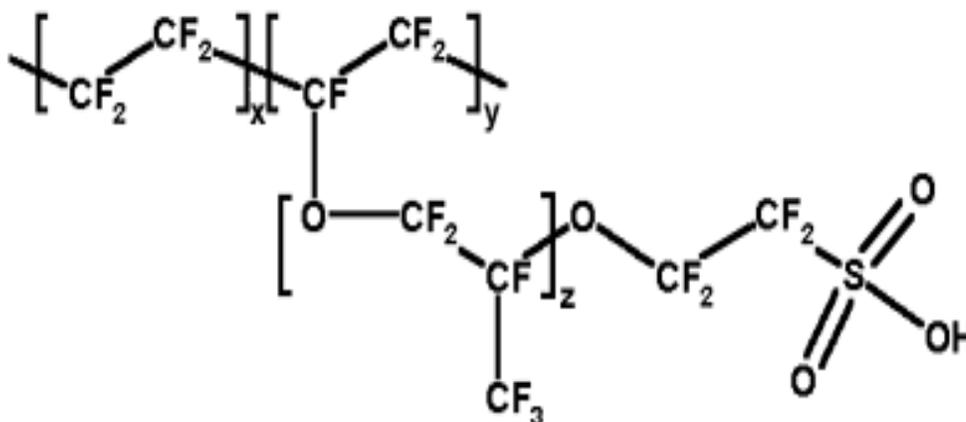


Figura 1.4.3.2.1.1. Estructura química del Nafion®

Dentro de las propiedades de las membranas que más influyen en el adecuado funcionamiento de las celdas de combustible, está la conductividad de protones, que se encuentra determinada por el nivel de hidratación de los grupos sulfónicos. En presencia de agua, los grupos sulfónicos de las membrana pueden disociarse y los protones adquieren movilidad gracias a su esfera de hidratación a través de la estructura hidrofóbica, proporcionando a la membrana la capacidad de transferir los protones [19].

Generalmente se presenta en las membranas intercambiadoras de protones más utilizadas, es un fenómeno denominado “Efecto crossover”, el cual consiste en el cruce de moléculas de combustible del ánodo hacia el cátodo, debido a la permeabilidad de este compuesto en las membranas perfluorsulfonadas que se utilizan comercialmente, como es el caso del Nafion®, Flemion®, Aciplex® y Dow® [18,19].

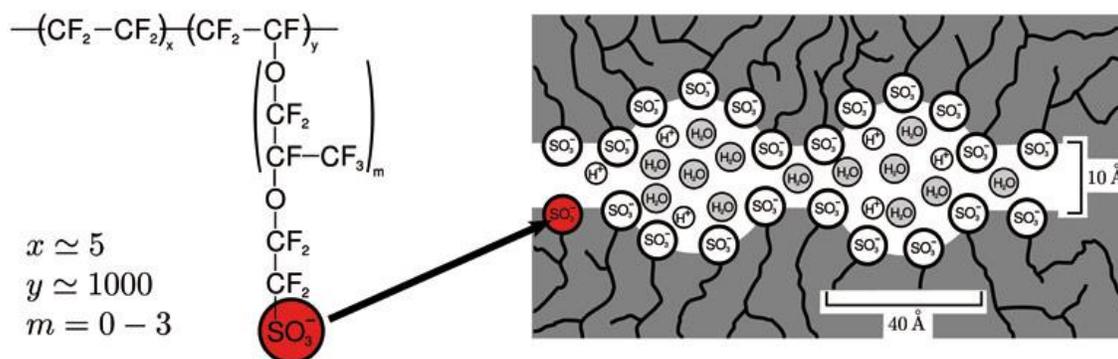


Figura 1.4.3.2.1. Representación de los grupos $-CF_2-CF_2-$ y el grupo $-SO_3^-$

Las nuevas membranas deben ser selectivas a la conducción de protones en presencia de mezclas (protón-agua-metanol), se sugiere que la impermeabilidad al metanol sea proporcionada por un balance apropiado de estructuras conformacionales con propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas; este balance requerido se puede lograr con la combinación de dos tipos diferentes de polímeros, cada uno conteniendo una cadena hidrofóbica soporte y cadenas laterales hidrofílicas en diferentes reacciones [24].

1.4.3.3.2. Electrodos

El ánodo es definido como el electrodo en el cual los electrones salen de la celda y ocurre la oxidación, y el cátodo es definido como el electrodo en el cual los electrones entran a la celda y ocurre la reducción. El electrodo de la celda es la delgada capa de catalizador que se encuentra entre la membrana ionomérica y la capa de difusión de gases; en la superficie del catalizador es donde las reacciones electroquímicas se llevan a cabo; además estos deben ser porosos, para asegurar el suministro adecuado de los gases reactivos hacia la superficie del catalizador [14, 22, 23, 27, 28].

Desde la perspectiva del rendimiento del electrodo, el problema del costo se puede abordar de dos maneras: la reducción de la carga de catalizador y mejora de la utilización del catalizador y el rendimiento.

1.4.3.3.3. Capas difusoras de gas (GDL)

Son materiales de estructura porosa, tienen como función difundir los gases. Son los responsables de la distribución de los reactivos (oxígeno e hidrógeno) hacia la superficie del electrodo y de eliminar los productos de la reacción. Una cuestión importante es la eliminación del agua del cátodo, por ejemplo, en una PEMFC.

La más empleada es la tela de carbón. Entre las propiedades que se tienen que considerar, para que un material pueda ser utilizado como difusor están: ser lo suficientemente poroso, para que este pueda permitir un flujo adecuado para ambos reactivos y además debe contar con propiedades eléctricamente y térmicamente conductoras [22].

1.4.3.3.4. Placas bipolares

Las placas con canales de flujo aseguran la distribución del combustible y del oxidante por toda el área de la celda. Diferentes tipos de canales en formas de serpentin, paralelas e interdigitales se mecanizan en las placas por donde los gases fluirán. Según el tipo de celda son de un material u otro. Por ejemplo, el grafito, acero inoxidable y plástico se utilizan para las celdas que trabajan a baja temperatura, mientras que los cerámicos se utilizan para las de alta temperatura.

Actualmente es uno de los componentes más costosos, ya que habitualmente se construye de grafito o metales mecanizados, tales como el acero inoxidable, titanio y níquel. Su diseño debe permitir la adecuada distribución de los gases, por tal motivo se han diseñado platos con diferentes geometrías, ofreciendo cada una de ellas distintas propiedades [23].

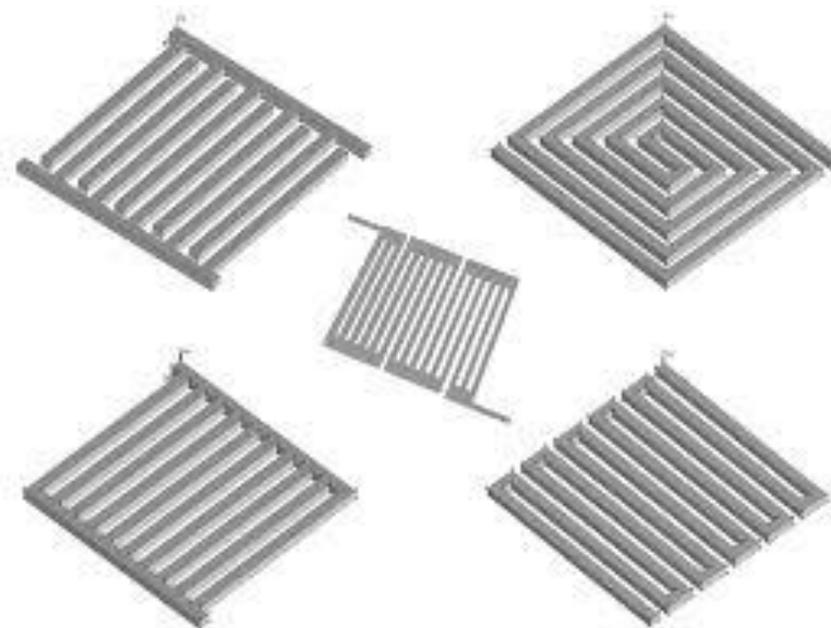


Figura 1.5.2. Diseño de placas para celdas de combustible tipo PEM

1.5. Electrocatalizadores

Los electrocatalizadores son una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo o puede ser la propia superficie del electrodo, mejoran la velocidad de transferencia de electrones entre las especies químicas; estos pueden ser homogéneo, es decir que están presente en la misma fase que las moléculas que reaccionan, o heterogéneos, que están en diferentes fases.

La electrocatálisis se define como la aceleración de una reacción en el electrodo por una sustancia que no se consume en la reacción global. Se puede clasificar como catálisis heterogénea, que se describe cuando el catalizador está en una fase diferente (es decir sólido), a los reactivos [29].

Los aditivos electrolíticos son especies orgánicas o inorgánicas que aceleran la dilución anódica de metales, incrementan la velocidad de la transferencia iónica en pequeñas cantidades.

Los electrocatalizadores para las celdas de combustible de tipo PEM deben cumplir una serie de requerimientos. En primer lugar, deben poseer una elevada actividad específica para la oxidación electroquímica del hidrógeno en el ánodo, así como para la reducción del oxígeno en el cátodo. La elevada actividad del material catódico debe favorecer y mejorar la cinética de reducción del oxígeno, disminuyendo la barrera de sobre potencial del paso lento de cuatro electrones:



Actualmente, el platino es el metal líder como electrocatalizador para la reacción de reducción de oxígeno (RRO), pero debido a su elevado costo, se ha realizado grandes esfuerzos para desarrollar nuevos materiales, que puedan ser una alternativa, los cuales se han probado con resultados relativamente alentadores, entre los que más se destacan son los bimetálicos. El cobalto y el níquel tienen propiedades catalíticas interesantes debido a sus vacancias en el orbital 5d y se han utilizado varios de sus compuestos en aplicaciones electroquímicas para la RRO en medios ácidos o medios alcalinos.

La cantidad de métodos de preparación de los electrocatalizadores para la RRO es considerable y diversa. Se han ensayado procesos tales como impregnación, precipitación, tratamiento térmicos entre otros.

Los compuestos organometálicos también han desempeñado un importante papel como precursores para importantes reacciones catalizadas con metales de transición, tales como hidrogenación e hidroformilación, que son utilizados para la síntesis de productos de la química fina (numerosas industrias especializadas como medicamentos, fertilizantes, plaguicidas, colorantes, etc.).

1.6. Cúmulos carbonílicos de metales de transición

Los cúmulos metálicos carbonílicos, son complejos de metales de transición con ligantes de monóxido de carbono. El ligante monóxido de carbono puede estar unido terminalmente a un solo átomo de metal (del tipo homonuclear) o en puente con dos o más átomos de metal (heteronuclear). Los metales de transición se utilizan ampliamente en el área de catálisis, debido a los enlaces pi que se pueden formar con las moléculas orgánicas. Los orbitales del metal pueden hibridarse, originando un intervalo amplio de geometría y números de coordinación, por lo que al interactuar con los orbitales de moléculas orgánicas, donando o aceptando densidad electrónica, facilitan cambios en los patrones de reactividad y transformaciones inaccesibles con métodos convencionales [28].

Se le llama cúmulo a la unión de tres o más átomos metálicos, formando un compuesto polinuclear, con propiedades y características diferentes a los mononucleares. Este término fue introducido por Cotton en 1964 para nombrar a “*aquellos compuestos con un grupo infinito de átomos metálicos, que se encuentran unidos entre ellos, por enlaces directos metal-metal, aunque algunos pueden ser átomos no metálicos que están íntimamente asociados con los cúmulos*” [16].

1.6.1. Estructura y enlace

El CO es un ligante que no solo puede unirse como ligante terminal en un átomo metálico, sino que es capaz de formar puentes entre dos o más metales. Debido a que el enlace de retrodonación depende crucialmente de la densidad electrónica sobre el metal, no solo fortalece el enlace M-CO (M= metal de transición) sino que proporciona una prueba muy sensible de las características electrónicas del metal. En la Figura 1.6.1.1. se muestra ejemplos de carbonilos puentes y terminales [16, 40].

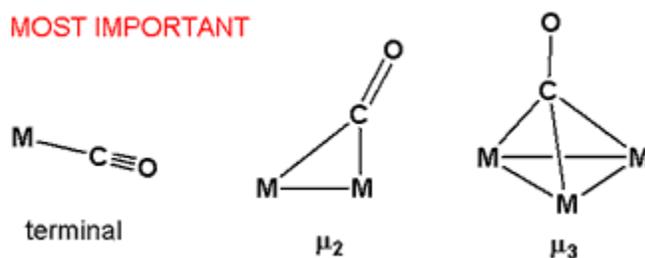


Figura 1.6.1.1. Carbonilo terminal y carbonilo puente

Los carbonilos de metal son útiles en la síntesis orgánica y como catalizadores o precursores catalíticos en la catálisis homogénea, tal como ser hidroformilación (proceso para la producción de aldehídos a partir de alquenos). En el proceso Mond (ó proceso de carbonilo, para purificar el níquel), se utiliza el carbonilo de níquel para purificar el níquel. En la química organometálica los carbonilos de metal sirven como precursores para la preparación de otros complejos organometálicos [16, 31, 40].

Algunas sales de carbonilos metálicos son solubles en agua o alcoholes de bajo peso molecular, la incorporación de estos materiales son ejemplo de sales hidratadas, como: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$.

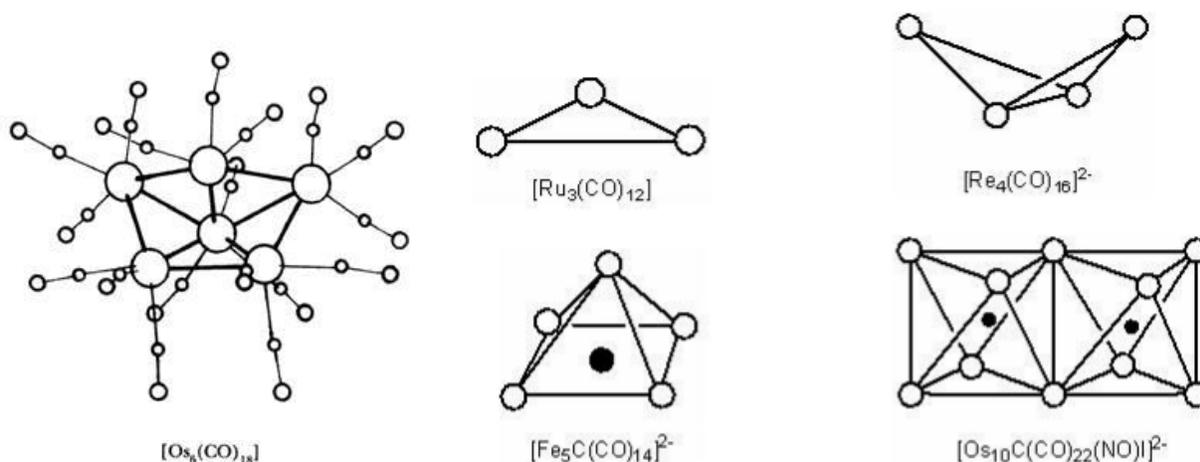


Figura 1.6.1.2. Ejemplo de estructuras de distintos cúmulos carbonílicos

La ventaja de los cúmulos carbonílicos metálicos sobre complejos organometálicos mononucleares es que proveen de un número de sitios de coordinación mayor para grupos orgánicos ó inorgánicos. En cúmulos en cuatro ó más átomos metálicos, las propiedades estéricas y electrónicas pueden diferenciarse entre los centros metálicos no equivalentes en el compuesto, así como en su conectividad metal-metal y en las interacciones metal-ligante; de estas manera los cúmulos proveen de modelos útiles para estudiar las interacciones en metal-ligante en las reacciones catalíticas [34, 40, 44].

La alta reactividad de los cúmulos metálicos carbonílicos pueden activar una variedad de pequeñas moléculas orgánicas, particularmente especies insaturadas como alquenos y alquinos. De esta forma los cúmulos metálicos han tenido una potencial aplicación en la catálisis homogénea, la química bioinorgánica, en síntesis de nanopartículas o para obtener nuevos materiales, por consiguiente la química de cúmulos metálicos es un tema de gran interés, para la innovación tecnológica y científica.

Dewar, Chatt y Duncanson han descrito un esquema de enlace para la interacción M-CO que explica exitosamente la formación y propiedades de los carbonilos metálicos. Los metales de transición en estado de oxidación bajos poseen capas *d* llenas o parcialmente llenas, cuando el CO actúa como ligante el orbital σ funciona como un donador muy débil hacia un orbital ρ vacío o un orbital híbrido y forma un enlace σ con éste (Figura 1.6.1.3.) [34, 44]

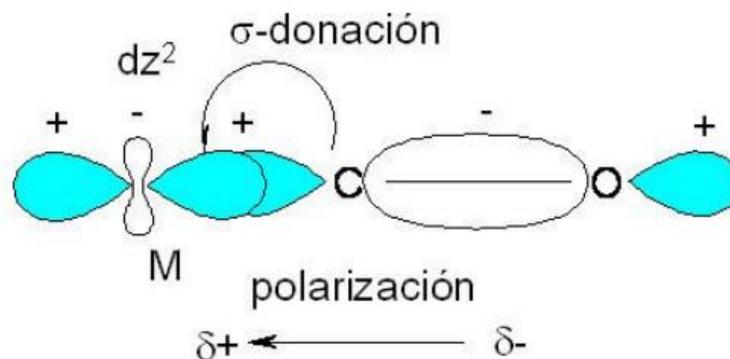


Figura 1.6.1.3. Habilidad σ -donadora del CO

Los tipos de enlace M-CO, pueden ser caracterizados mediante la técnica de espectroscopia infrarroja es una técnica sensible para la detección de ligantes puente carbonilo, que incluso puede llegar a diferenciar entre diferentes tipos de carbonilos. El cambio en la frecuencia de vibración C-O, es característico y se ha observado que el C-O libre aparece a frecuencias mayores que cualquier ligante CO coordinado como debería esperarse.

1.7.1. Técnica de espectroscopia IR para carbonilos metálicos

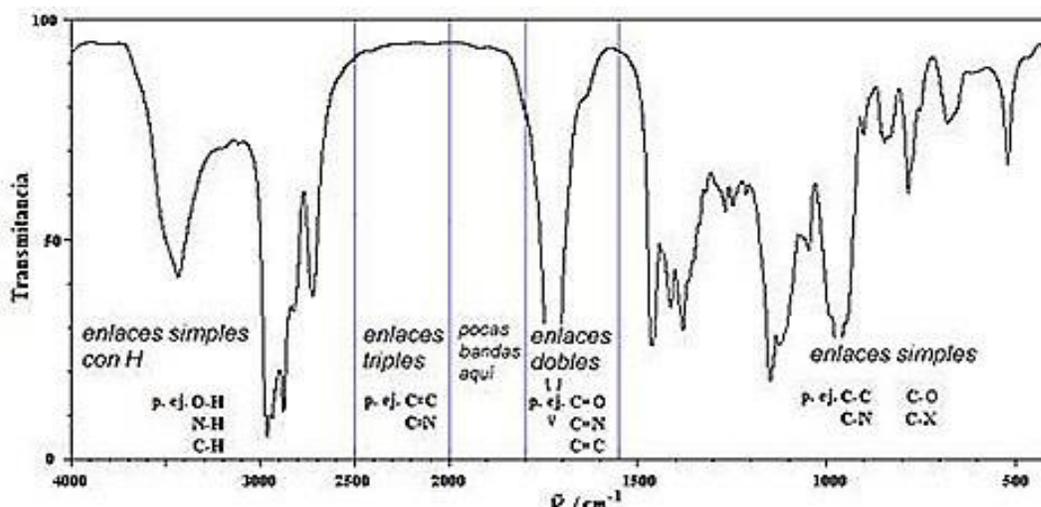
La espectroscopia, comprende el uso de la absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética para estudiar la materia o procesos fisicoquímicos. Las técnicas espectroscópicas pueden ser destructivas, como la espectroscopia de masas, o no destructivas, como las espectroscopias de tipo vibracional (que en ésta, se centra más el estudio a los grupos carbonilos).

El procedimiento para identificar un compuesto mediante esta técnica, se basa en el hecho constatado de que determinados grupos de átomos vecinos dentro de una molécula, experimentan vibraciones que resultan casi independientes de los demás átomos. Además, las vibraciones de cada grupo dan lugar normalmente a bandas cuyo número de ondas es aproximadamente constante (dentro de un cierto intervalo), independientemente de la naturaleza de la molécula en la que se encuentre el grupo. La Tabla 1.7. recoge frecuencias y absorciones de algunos grupos [27].

Tabla 1.7. Frecuencias IR de grupos

Grupo	$\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Intensidad y anchura
C=O	1715	Fuerte
O-H	3600	fuerte y ancha
N-H	3500	Media
C-O	1100	Fuerte
C=C	1650	Fuerte
C \equiv C	2150	débil y aguda
C-H	3000	Fuerte
C \equiv N	2250	media y aguda

Como el movimiento vibratorio global de una molécula de n átomos es una combinación de $3n-6$ modos normales de vibración, cada uno de los cuales da, teóricamente, una banda fundamental en el espectro, podría pensarse que las moléculas grandes serán “intratables” mediante esta técnica. Sin embargo, en la práctica todo es más sencillo. Por un lado, no todas las vibraciones son activas en infrarrojo; es decir, no todos los modos dan lugar a una banda. De las que son activas, si suponen un cambio de momento dipolar muy pequeño, la banda será tan poco intensa que normalmente quedará cubierta por otras más intensas y anchas.

**Figura 1.7.2.** Representación de un espectro IR

Se ilustra en la Figura 1.7.2., un espectro de IR típico (en transmitancia) en el que se muestran las bandas características de algunos grupos funcionales típicos y en qué regiones aparecen. Hay zonas del espectro especialmente útiles como el intervalo entre 1200 y 600 cm^{-1} , llamado las huellas dactilares porque cada compuesto da un patrón espectral muy concreto en esa región (algunos autores extienden este intervalo hasta 1500 cm^{-1}) [27].

1.8. Celda electrolítica y su estudio electroquímico

Hay dos tipos de celdas, las electrolíticas y las galvánicas. La celda electrolítica, es aquella en la que la corriente o el potencial aplicado hace que se produzcan reacciones no espontáneas $\Delta G > 0$, es decir, se convierte energía eléctrica en energía química. La celda puede ser un recipiente de vidrio cerrado con 4 o 5 bocas y doble pared para permitir un buen control de temperatura en el sistema.

Las técnicas electroquímicas, miden la corriente o el voltaje generado por la actividad de las reacciones (RRO y ROH) que involucran a las especies electroactivas (O_2 y H_2). Las variables que involucran las técnicas electroquímicas son: E (potencial), I (corriente) y C (concentración de la especie electroactiva en la disolución).

Las principales técnicas electroquímicas son la potenciometría, la amperometría, la coulombimetría, la conductimetría y la voltametría/polarografía; esta última en específico, nos da un estudio más específico de la actividad catalítica. Las técnicas electroquímicas tienen aplicaciones importantes, como la medida de electrolitos y la determinación del pH [29, 33].

1.8.1. Funcionamiento de una celda electrolítica

Las medidas se realizan en ausencia de oxígeno (específico para los análisis de voltamperometría cíclica). Para ello se hace pasar un flujo de gas inerte (nitrógeno), que sature la disolución y desplace el oxígeno durante un tiempo previo a la medida, que dependerá del volumen de disolución utilizado. [39]

Una vez desoxigenada la disolución, el paso de nitrógeno tendrá lugar por encima de la disolución (y no a través) para evitar la agitación y trabajar en reposo. En una boca se puede colocar un termómetro para comprobar que la temperatura de la disolución es la requerida. En las bocas restantes introducimos el electrodo de referencia (RE), el electrodo de trabajo (WE) y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE).

En el WE, que es el que hace contacto con el analito (muestra del material electrocatalítico), se debe aplicar el potencial deseado de una manera controlada que permitirá la transferencia de electrones, desde y hacia el analito. Entre los tipos de electrodos de trabajo más comunes están: el de disco rotatorio y anillo-disco rotatorio.

El electrodo de referencia (RE) es una semicelda con un potencial de reducción conocido. Su función es actuar como referencia en la medición; ya que así se mide la diferencia del potencial entre éste y el WE.

Estos electrodos: el de trabajo, el de referencia, y el auxiliar constituyen un moderno sistema de tres electrodos, donde el electrolito también juega un papel importante en el estudio electroquímico y en él la corriente es transportada por los iones que lo conforman [29].

En el sistema descrito anteriormente se puede resaltar que se puede hacer uso de diferentes electrodos de referencias; y entre la variedad de los distintos tipos de electrodos de referencia es importante analizar cuál debe ser utilizado (Tabla 1.8.1.2.); los más comunes, son los calomelanos [18, 19, 29]; sin embargo en este caso para una celda de tipo PEM, el electrólito es el Nafión®, que en su estructura lleva grupos sulfónicos (-SO₃-), por eso se emplea como electrolito H₂SO₄, y como RE uno de mercurio/sulfato mercurioso (Hg/HgSO₄).

Otro tipo de RE, es el electrodo de hidrógeno, que puede funcionar como ánodo y cátodo, y se utiliza principalmente como electrodo de referencia, para determinar la capacidad oxidante o reductora de otras semirreacciones cuando se enfrentan a él. Así, el electrodo de hidrógeno permite ordenar la capacidad oxidante de distintos compuestos y hallar un valor numérico que nos permita ordenarlos de mayor a menor poder oxidante.

El electrodo normal de hidrógeno (ENH) forma la base de la tabla estándar de potenciales de electrodos. Por eso las mediciones se hacen en referencia a este electrodo (Tabla 1.8.1.3.).

Consta de una pieza de platino sumergida en una disolución de concentración unidad de iones hidronio; además, se burbujea hidrógeno gas a través de la superficie de platino en una corriente ininterrumpida, de modo que la presión de hidrógeno se mantiene constante a 1 atmósfera. Es decir, se trata de un electrodo de gas: (Pt) H₂ (1 atm) / H⁺ (1M), como se ilustra en la Figura 1.8.1.2.

Según que actúe como polo negativo o positivo en una celda, la reacción que tiene lugar en el electrodo de hidrógeno es:



$$E^{\circ}_{\text{oxi.}} = 0.00 \text{ voltios}$$



$$E^{\circ}_{\text{red.}} = 0.00 \text{ voltios}$$

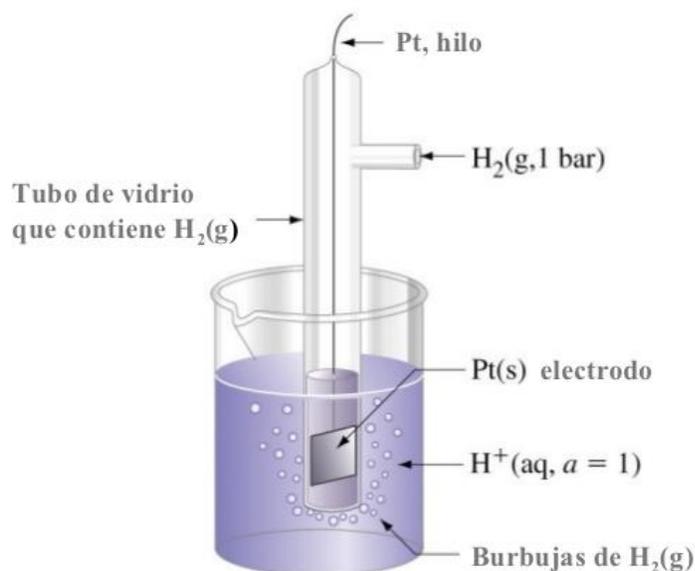


Figura 1.8.1.2. Electrodo normal de hidrógeno operando a condiciones estándar

Este electrodo tiene como inconveniente su difícil manejo. Por esta razón, se usan otros electrodos más cómodos y que tienen un potencial fijo frente al hidrógeno. El más usado es el electrodo de calomelanos, constituido por mercurio líquido y una disolución saturada de Hg_2Cl_2 y KCl 1M, cuyo potencial a 25 °C es 0,28 voltios frente al electrodo de hidrógeno.

Tabla 1.8.1.3. Tipos de electrodos de referencia [29].

Media celda	Condición	Proceso	Potencial/V
Ag-AgCl-Cl ⁻ Plata/Cloruro de Plata	Cl ⁻ =1 Saturado KCl kCl(c=1M) kCl(c=0.1M)	AgCl + e ⁻ → Ag + Cl ⁻	0.224 0.197 0.236 0.289
Hg-Hg ₂ Cl ₂ -Cl ⁻ calomelanos	Cl ⁻ =1 Saturado KCl kCl(c=1M) kCl(c=0.1M)	HgCl ₂ + e ⁻ → 2Hg + 2Cl ⁻	0.268 0.241 -0.280 0.333
Pb-PbSO ₄ -SO ₄ ²⁻ Plomo/Sulfato de Plomo	SO ₄ ²⁻ =1	PbSO ₄ + 2e ⁻ → Pb + SO ₄ ²⁻	-0.276
Hg-HgSO ₄ -SO ₄ ²⁻ Mercurio/Sulfato mercurioso	SO ₄ ²⁻ =1 H ₂ SO ₄ (c=0.5M) Saturado K ₂ SO ₄	HgSO ₄ + 2e ⁻ → 2Hg + SO ₄ ²⁻	0.615 0.680 0.650
Hg-HgO-OH Oxido de mercurio	OH ⁻ =1 NaOH (c=1M) NaOH (c=0.1M)	HgO + H ₂ O + e ⁻ → 2Hg + OH ⁻	0.097 0.140 0.165

Los potenciales de desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno son función del pH, de la temperatura y del metal utilizado como electrodo, lo cual debe tomarse en cuenta para las mediciones electroquímicas.

1.8.2. Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría de Barrido Lineal

La Voltamperometría, comprende un amplio grupo de técnicas electroquímicas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica.

La voltamperometría cíclica (VC) consiste en aplicar un barrido de potencial que varía con el tiempo, al electrodo de trabajo, y se mide la intensidad de corriente representándose frente al potencial impuesto. El gráfico resultante se llama voltamperograma cíclico (Figura 1.8.2.1).

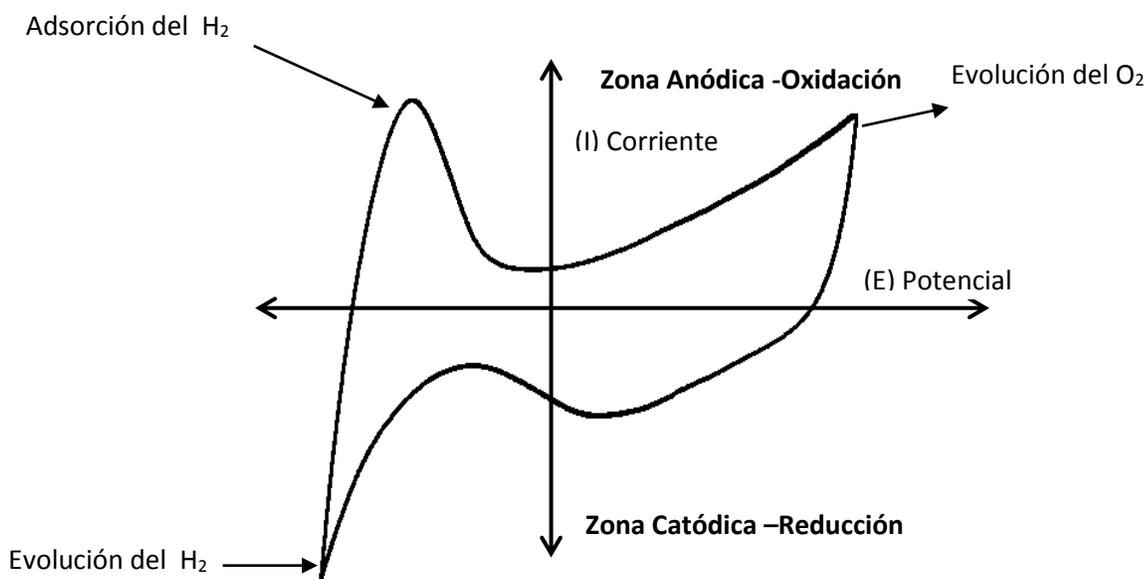


Figura 1.8.2.1. Esquema representativo de un voltamperograma cíclico

La Voltamperometría, ha permitido un estudio amplio de los materiales electrocatalíticos, para identificar aquellos que puedan ser eficientes en celdas de combustible. En el estudio de materiales electrocatalíticos (bimetálicos) para llevar a cabo las reacciones de reducción del oxígeno y la oxidación del hidrógeno, se destacan trabajos sobre los cúmulos carbonílicos (Figura 1.8.2.2.) en específico: sobre materiales heteronucleares [30, 31], que permiten estudiar el comportamiento, que tienen con la especie electroactiva (hidrógeno u oxígeno), en ausencia y presencia de metanol (1M y 2M) en el caso de la RRO, y en ausencia y presencia de CO para el caso de la ROH [31].

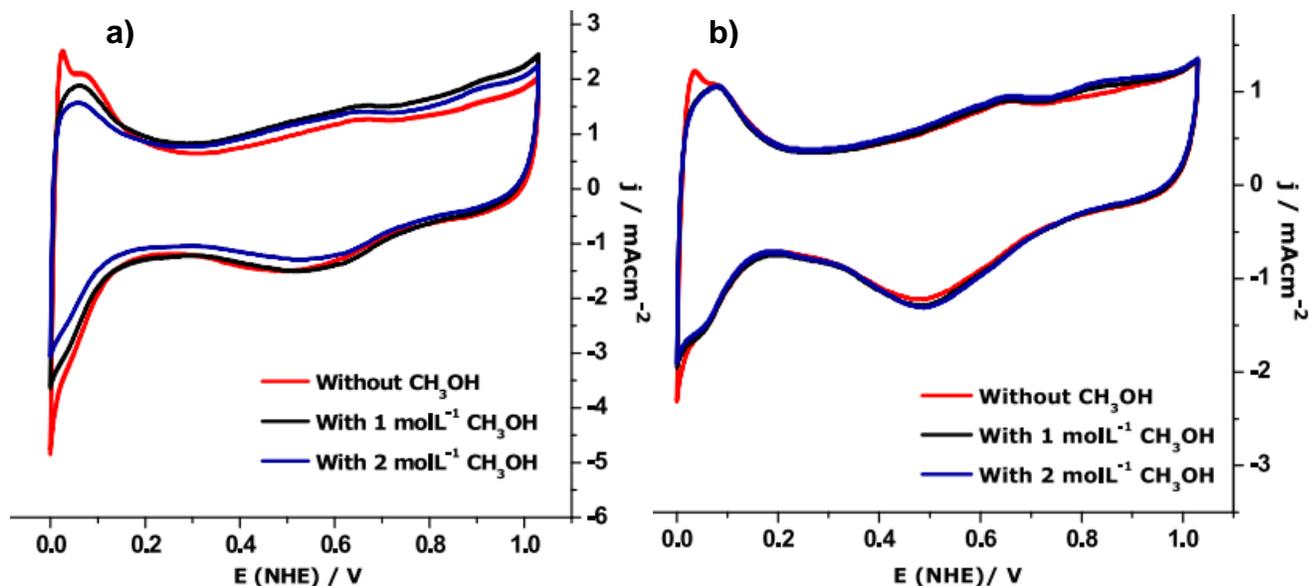


Figura 1.8.2.2. Voltamperograma cíclico, sin CH₃OH y con presencia de CH₃OH 1M y 2M de materiales con cúmulos carbonílicos **a)** Ru_xRh_y(CO)_n **b)** Ru_xIr_y(CO)_n [31].

La voltamperometría de barrido lineal se utiliza en específico para el estudio de las reacciones catalíticas, que involucran las especies electroactivas. El proceso involucra la reacción de una o más especies electroactivas (para la Voltamperometría de barrido lineal), tales como el O₂ y H₂, el cual comprende: transferencia de carga y transferencia de masa que puede ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). El grafico resultante, se le denomina curvas de polarización (Figura 1.8.2.3.) [29, 34, 43, 44].

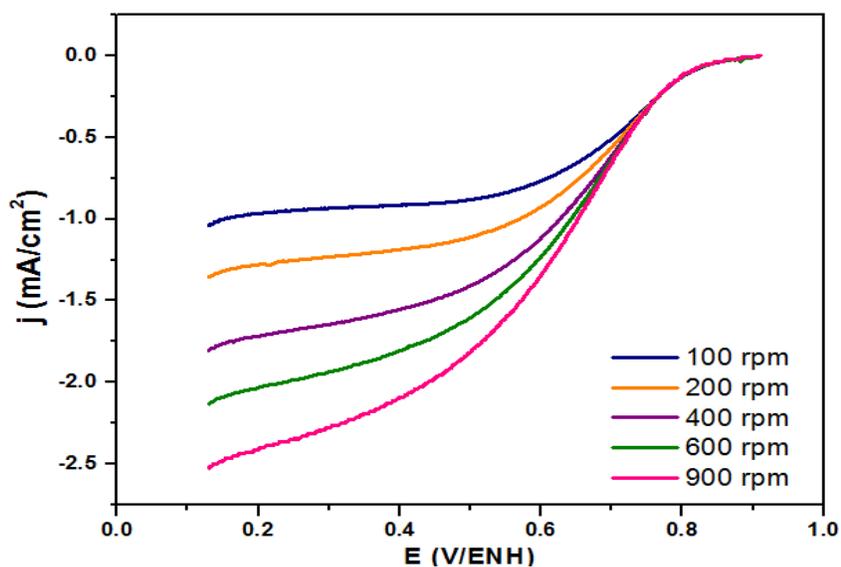


Figura 1.8.2.3. Representación de las curvas de polarización, a diferentes velocidades de rotación (rpm).

1.8.3. Doble capa electroquímica

Dado que la electrocatálisis depende de la estructura de la doble capa electroquímica, es conveniente describir en qué consiste el modelo: interfase electrodo/electrolito: los metales y semiconductores pueden ser el material del electrodo, y varias clases de conductores iónicos, sólidos y líquidos, pueden ser utilizados como electrolitos [32,42].

La superficie del electrodo, la cual tiene contacto con el electrolito, se le denomina interfase regional, dando como resultado la interacción del material electrocatalítico (superficie del electrodo) con el electrolito, donde se lleva a cabo la interacción de la especie activa (O_2), y por tanto la transferencia de electrones. Es precisamente, que se debe tener un estudio muy específico de dicho proceso electroquímico. Si a través de una interfase tenemos una separación de cargas, habrá también una caída de potencial eléctrico y entonces las propiedades de la interfase dependerán de ese potencial. [33].

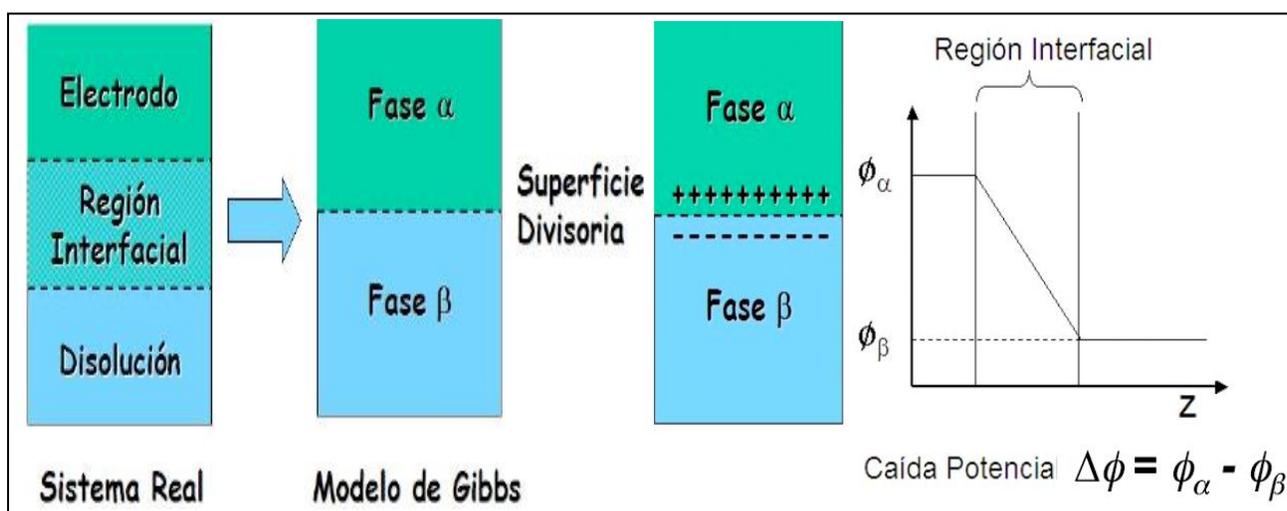


Figura 1.8.3. Representación esquemática de la doble capa electroquímica.

1.8.3.1. Estructura de la doble capa electroquímica

La descripción de la interfase entre un electrodo y una disolución puede ser muy complicada. Además de la complejidad propia de la superficie del electrodo, hemos de añadir la presencia en la disolución de al menos tres especies distintas: el disolvente, los cationes y los aniones. Las moléculas de agua pueden estar libres o formando una esfera de solvatación alrededor de los iones o del electrodo. La orientación de estas moléculas de agua dependerá a su vez de la carga del ion o del electrodo: si es positiva, las moléculas de agua se orientarán con el oxígeno hacia la carga, si es negativa con el hidrógeno [33].

1.8.3.1.1. Modelo de Helmholtz-Perrin ó Doble capa rígida

La doble capa en una interfase metal-disolución, consiste, de acuerdo con este modelo, en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia, que depende del radio iónico. Al lugar geométrico ocupado por los centros de los iones se le conoce como plano de Helmholtz (Figura 1.8.3.1.1.) Este modelo presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas.

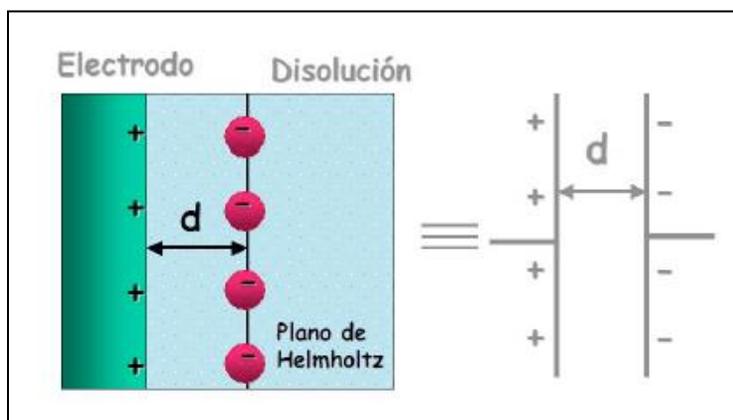


Figura 1.8.3.1.1. Esquema del modelo Helmholtz-Perrin

Al no existir cargas entre el electrodo y el plano de Helmholtz, el potencial debe variar linealmente entre la superficie del electrodo y el plano de Helmholtz.

1.8.3.1.2. Modelo de Gouy-Chapman ó Doble capa difusa

En el modelo de doble capa rígida sólo se consideran las fuerzas atractivas entre los iones de la disolución y las cargas del electrodo, originando una disposición rígida de las cargas. En el modelo de Gouy-Chapman (Figura 1.8.3.1.2.), se consideran también las fuerzas entre los iones de la disolución y la agitación térmica, que tienden a romper el orden creado por la interacción con el electrodo.

La disposición rígida de los iones en la disolución a una cierta distancia del electrodo, se convierte ahora en una estructura difusa, de tal forma que el exceso de carga iónica de la disolución no se encuentra localizada en la inmediata vecindad de la superficie del electrodo sino que se distribuye gradualmente desde dicha superficie hasta el seno de la disolución.

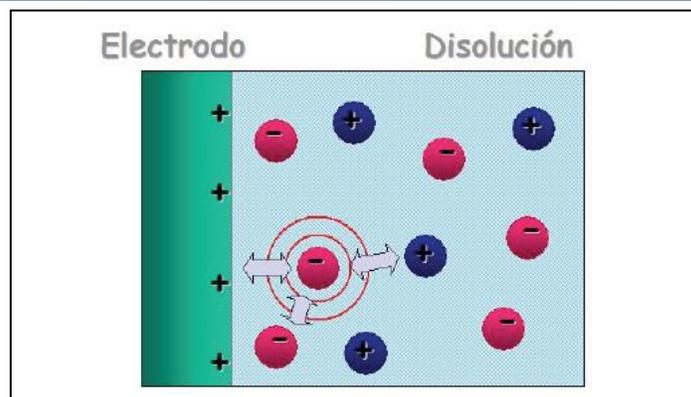


Figura 1.8.3.1.2. Esquema del modelo Gouy-Chapman

1.8.3.1.3. Modelo de Stern

El modelo Stern, conlleva en combinar los modelos de Gouy-Chapman y Helmholtz-Perrin, es decir se combina una doble capa rígida con una doble capa difusa, tal y como se indica esquemáticamente en la Figura 1.8.3.1.3. Una posibilidad de mejora es considerar que los iones sólo pueden acercarse hasta una distancia del electrodo, distancia que dependerá del tamaño iónico y las interacciones de los electrones del electrodo/solución.

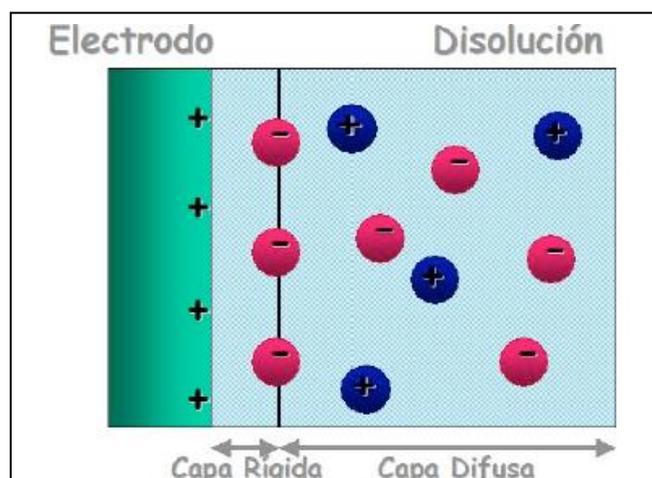


Figura 1.8.3.1.3. Esquema del modelo Stern

1.8.4. Reacciones en una celda de combustible.

La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) y reacción de reducción de oxígeno (RRO), son las que se llevan a cabo, para la generación de la energía eléctrica dentro de las celdas de combustible, por ello es conveniente analizar las características primordiales de cada una de éstas, ya que se necesita de un catalizador para que se lleven a cabo. Por ahora, el material catalítico más utilizado para llevar a cabo estas reacciones es el platino [34].

Debido a las ventajas que presentan las celdas de combustible tipo PEM en los recientes años el estudio de ambas reacciones ha adquirido importancia; sin embargo gran parte de los trabajos se han focalizado en el estudio de la reacción catódica de reducción de oxígeno, debido a que su cinética es lenta en comparación de la RRO, y por lo tanto afecta la eficiencia de la celda [34].

1.8.4.1. Reacción de Reducción de Oxígeno

Como se mencionó, esta reacción es extremadamente lenta en comparación con otras reacciones electrónicas, además el mecanismo de reacción es muy complejo [34].

La reacción de reducción de oxígeno en medios ácidos, es una reacción de primer orden, multielectrónica es decir, que puede involucrar muchas etapas elementales con diferentes intermediarios (Figura 1.8.4.1.) [35, 36].

El mecanismo de la RRO, tiene una primera etapa con la disolución y adsorción del O_2 sobre la superficie electródica:



Posteriormente existen dos mecanismos, que describen la ruta por la que es reducido el O_2 . La reacción directa que involucra cuatro electrones (en medio ácido, con una constante de velocidad k_1), está representada por la siguiente Ecuación 1.8.4.1.1. [36].



Y la reducción indirecta del O_2 , utilizando dos electrones (k_2), produce la formación de peróxido de hidrógeno (Ecuación 1.8.4.1.2.):



El peróxido generado puede sufrir posterior reducción para obtener agua, al reaccionar con dos electrones (k_3), en la Ecuación 1.8.4.1.3.



El peróxido, puede tomar una ruta (k_4), el cual el hidrógeno adsorbido puede descomponerse químicamente en la superficie del electrodo de la siguiente forma (Ecuación 1.8.4.1.4.)



La estabilidad del enlace oxígeno-oxígeno es considerable, ya que la energía de disociación es 496 kJ/mol. Esta estabilidad es la causa principal de que la reducción directa de 4 electrones sólo tenga lugar sobre unos pocos metales.

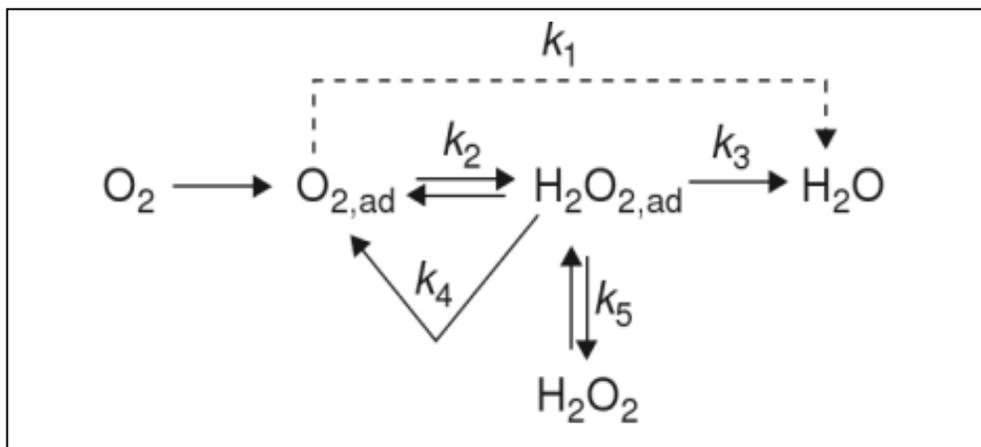


Figura 1.8.4.1. Esquema del mecanismo de reducción del O_2 en un medio ácido

1.9. Aplicaciones industriales y avances tecnológicos

Actualmente hay varias aplicaciones electroquímicas importantes de la industria, como la generación de energía química que es un proceso electroquímico que se implementado, para el avance tecnológico e innovado, la producción de metales, procesos de galvanizaciones con metales, aplicaciones de procesos como la galvanoplastia para proteger a los materiales metálicos de la corrosión. Hasta en el mecanismo de los alcoholímetros también aparece la electroquímica, donde un metal se oxida mediante electrodeposición y se detecta el nivel de alcohol [34, 42, 44].

Pero el desarrollo de las celdas de combustible; representa un desarrollo potencialmente revolucionario, ya que en lugar de utilizar combustión para generar electricidad se utiliza la reacción electroquímica entre el hidrógeno del combustible y el oxígeno del aire para producir electricidad, agua y calor. Para el avance y aplicaciones, las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de catalizadores, que puedan generar una eficiencia prometedora. Y el desarrollo amplio de materiales electrocatalítico, se han centrado en los cúmulos carbonílicos.

Debido a las características de estos cúmulos carbonílicos de metales de transición, se ha encontrado que su aplicación como catalizadores para celdas de combustible es factible, tanto para llevar a cabo la RRO como la ROH. Dentro de los principales cúmulos carbonílicos utilizados se encuentran los que contienen metales de transición como Ru, Rh, Os, Fe, Ir, W, Mo, Co [34, 36, 42, 44].

1.9.1. Aspectos termodinámicos: Eficiencia en una celda de combustible

La entalpía de la reacción de combustión o poder calorífico del hidrógeno, representa la cantidad de calor que puede ser generada en la combustión completa de un mol de hidrógeno. Este calor se utiliza como una medida de la energía que entra en la celda, que a su vez, es la máxima cantidad de energía posible que se puede obtener a partir de este gas. La energía eléctrica máxima disponible para realizar trabajo está dada por el cambio de la energía libre de Gibbs, en la reacción (Ecuación 1.9.1.1.) [34, 43, 44].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.1.}$$

Donde ΔG (cambio en la energía libre de Gibbs), ΔH (cambio en la entalpía de la reacción), ΔS (cambio en la entropía de la reacción) y T (temperatura de la reacción).

Además, la energía libre de Gibbs varía con la presión y la temperatura mediante la ecuación 1.9.1.2.

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.2.}$$

Donde ΔG_0 es el cambio en la energía libre de Gibbs en estado estándar, P (presión parcial de los gases) y R la constante universal de los gases. Por otro lado, el voltaje de la celda se puede relacionar directamente con el cambio de la energía libre de Gibbs mediante la Ecuación 1.9.1.3., es decir, el trabajo eléctrico que desarrolla este dispositivo.

$$\Delta G = -nFE \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.3.}$$

Siendo F la constante de Faraday (96,485 coulombs), E , el voltaje de la celda o potencial reversible de la celda y n , el número de electrones por molécula de hidrógeno ($n=2$). Despejando el voltaje de celda de la ecuación 1.9.1.4. se encuentra que su valor a condiciones estándares de operación es:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{237,200 \frac{J}{mol}}{2 \times 96,485 \frac{As}{mol}} = 1.23 V \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.4.}$$

Por otra parte sabemos que la variación de energía libre nos da el trabajo útil que puede realizar el sistema, en este caso trabajo eléctrico ($w = -nFE$). El trabajo eléctrico es igual a la carga transportada por la diferencia de potencial (η). Si en la reacción se intercambian n electrones, cuando reaccione un mol la carga será $-n \cdot F$. La diferencia de potencial en una celda en reposo se denomina fuerza electromotriz ($E = E_f$), el cual está dado por la ecuación de Nernst, la cual depende de las diferentes presiones parciales de oxígeno a uno y otro lado de la celda, el cual de la ecuación 1.9.1.2. y 1.9.1.3. **[34, 44]**.

$$\Delta G = \Delta G_0 - RT \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.2.}$$

$$\Delta G = -nFE \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.3.}$$

Rescribiendo ambas ecuaciones, y despejando E_f :

$$-nFE_f = \Delta G_0 - RT \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.5.}$$

$$E_f = \Delta G_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots\dots\dots \text{Ecuación 1.9.1.6.}$$

Donde: E_f , es la fuerza electromotriz teórica debida a la ley de Nernst; $P(O_2)$, es la presión parcial de oxígeno en el cátodo; $P(H_2)$, es la presión parcial de hidrógeno en el ánodo; R es la constante universal de los gases; n es el número de electrones implicados en la reacción; T , es la temperatura absoluta; y F , es la constante de Faraday; ΔG_0 , es el potencial de la celda cuando se tienen los reactivos y productos en condiciones estándar **[34, 39, 40, 44]**.

Las membranas, dan origen a la aparición de una diferencia de potencial conocida como potencial de membrana. Una membrana que separa dos medios con diferente concentración y que ésta es permeable sólo a los iones. Estos iones migrarán hacia la zona de menor concentración, es decir los iones del ánodo, van a migrar hacia el cátodo ó al revés, cátodo hacia el ánodo.

La variación de energía libre asociada al transporte de un mol de iones será la suma de un término debido al cambio de potencial químico y otro debido al trabajo eléctrico (w). En el equilibrio esta variación será nula. El potencial estándar es nulo al tratarse del mismo ion dentro y fuera.

$$Ef = \cancel{\Delta G_0} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.9.1.6.}$$

Para determinar, la fuerza electromotriz teórica de una celda, está dada por la siguiente ecuación:

$$Ef = \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P(H_2)P(O_2)}{P(H_2O)} \right] \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.9.1.7.}$$

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como el cociente entre la energía útil producida y la energía alimentada. En el caso de las celdas de combustible, la energía útil de salida es la energía eléctrica producida, mientras que la de entrada es la entalpía del hidrógeno, es decir, el poder calorífico de este gas. Asumiendo que toda la energía libre de Gibbs pueda ser convertida en energía eléctrica, la eficiencia máxima posible (teórica o ideal) de una celda de combustible a 25°C se describe mediante la siguiente Ecuación 1.9.1.8. [34, 44].

$$\eta = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0} = \frac{237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.9.1.8.}$$

Si ΔG_0 y ΔH_0 se dividen por nF , la eficiencia de la celda de combustible puede expresarse como una relación de dos potenciales, tal como se muestra en la ecuación 1.9.1.9.

$$\eta = \frac{\frac{\Delta G_0}{nF}}{\frac{\Delta H_0}{nF}} = \frac{1.23 \text{ V}}{1.46 \text{ V}} = 0.83 = 83\% \text{ (1atm, 25°C)} \dots \dots \dots \text{Ecuación 1.9.1.9}$$

Donde 1.23 V es el potencial teórico de la celda y 1.48 V es el potencial termoneutral o potencial correspondiente a el calor más alto del hidrógeno (HHV, $\Delta H=286 \text{ kJ/mol}$), lo cual significa la combustión completa de 1 mol de hidrógeno con $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno y enfriado a 25°C [34, 43].

1.9.2. Ventajas de las celdas de combustible

“Las celdas de combustible y las baterías se asemejan por ser ambos dispositivos electroquímicos, pero a diferencia de éstas últimas, las celdas de combustible no almacenan energía eléctrica, sino que la generan mediante un proceso electroquímico a partir de hidrógeno o combustibles ricos en este elemento y oxígeno, mientras que en las pilas reaccionan los materiales almacenados en los electrodos” [12, 34].

Las celdas de combustible son una innovación tecnológica de utilizar como las pilas o baterías, por generar una conversión silenciosa y limpia de energía química a energía eléctrica. Sin embargo, su verdadera ventaja reside en la asombrosa capacidad que tienen de liberar energía eléctrica del átomo de hidrógeno [34, 44].

Las ventajas más importantes de las celdas de combustible son [44]:

Alta eficiencia: se consigue, una conversión directa en electricidad que oscilan entre 40%-60%, y que en el caso de cogeneración puede llegar hasta el 85%. Esto debido a que las pérdidas típicas de los métodos tradicionales en la conversión del combustible a calor no existen en estos casos.

Eficiencia al medio ambiente: Además de utilizar hidrógeno, algunos tipos de celdas son capaces de utilizar los combustibles aquellos derivados de los hidrocarburos.

Versatilidad de combustible: Como se ha mencionado anteriormente, cualquier compuesto susceptible de ser oxidado, en las condiciones de trabajo de la celda, puede ser utilizado como combustible.

Facilidad de emplazamiento: Las celdas de combustible son silenciosas, ya que carecen de partes móviles, lo que hace que sean óptimas para ser colocadas en diferentes lugares con mínimas restricciones. La ausencia de contaminación acústica permite su instalación cerca de o en áreas urbanas residenciales.

DESARROLLO

Todos los materiales que se utilizaron para el desarrollo de estos nuevos materiales electrocatalíticos, fueron proporcionados y desarrollado en laboratorio 7A de energías alternas. (Figura 2. materiales de laboratorio 7a del Cinvestav-Querétaro). Al igual que los reactivos de la forma que fue entregado por los proveedores.

Los materiales que se emplearon fueron los siguientes: 1 Matraz de bola de 100 ml., 1 refrigerante, 1 probeta de 50 ml., 2 vasos de precipitado de 100 ml., 2 vasos de precipitado de 50 ml., 1 baño maría en aceite, 2 agitadores magnético, 1 termómetro de 0-200°C., 1 termómetro de 0-100°C, 2 Parrillas eléctricas con agitación, 1 soporte universal., 2 pinzas de tres dedos., 2 vidrios de reloj, 2 micro espátula, 1 mortero de ágata, 1 recirculador.



Figura 2. Materiales de laboratorio 7A del Cinvestav-Querétaro

A continuación se muestra un cronograma de las actividades específicas, para el desarrollo de los nuevos materiales electrocatalíticos heteronucleares.

Actividades	Semanas												
	Enero	Febrero	Marzo	Abril	mayo	Junio							
Síntesis del $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -5h	X	X				X							
Síntesis del $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$ -5h		X	X			X							
Síntesis del $\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$ -5h		X	X			X							
Síntesis del $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -1.5h		X	X			X							
Caracterización estructural													
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -5h					X	X							
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$ -5h					X	X							
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$ -5h					X	X							
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -1.5h					X	X							
Caracterización electroquímico													
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ -5h									X	X			
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$ -5h										X	X		
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$ -5h											X	X	
Análisis electrocinéticos- resultados y propuestas										X	X	X	X

Tabla 2. Cronograma de actividades

CAPITULO 2. SÌNTESIS Y CARCATERIZACÒN

2.1. Metodología

Los nuevos materiales heteronucleares sintetizados, se obtuvieron a partir de la técnica de termólisis (Figura 2.1.), empleando como precursor el dodecacarbonilo de tetrairidio $[(Ir_4(CO)_{12})]$ Sigma-Aldrich 99%] y una sal de un metal de transición (Tabla 2.1.); como medio de reacción se utilizó 1,2-diclorobenceno.

Tabla 2.1. Sales de metales de transición utilizadas en la síntesis de materiales heteronucleares electrocatalíticos

Nombre	Fórmula Química	Peso molecular (g/mol)	Pureza (%)	Marca
Cloruro de Manganeso (II) Tetrahidratado	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197.91	98	Sigma Aldrich
Cloruro de Níquel (II) Hexahidratado	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	237.71	98	J.T.Baker
Cloruro de cobre (II) Dihidratado	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	170.58	99	J.T.Baker

La síntesis de estos materiales, se divide en las siguientes etapas: La primera etapa, consistió en triturar 30 mg del precursor de iridio $(Ir_4(CO)_{12})$ y lo correspondiente en una relación equimolar de la sal del metal de transición, hasta obtener un material homogéneo; Éste se colocó en un matraz de bola de 100 ml y se añadieron 50 ml del solvente (1,2- diclorobenceno), la mezcla se mantuvo en agitación y se llevó hasta el punto de ebullición del solvente (180°C); se mantuvo en condiciones de reflujo por 5 horas. Al finalizar el tiempo, se dejó enfriar la solución oscura. La segunda etapa, consistió, en recuperar el producto adherido en las paredes del matraz, y junto con la solución obtenida centrifugar a 5000 rpm por 10 minutos para recuperar el producto, el cual resultó un polvo oscuro. Éste fue lavado con éter anhidro (J.T.Baker, 99.99%) de 3 a 4 veces, y posteriormente, se secó a temperatura ambiente para la etapa de caracterización.

Se repitió todo el proceso, pero con un tiempo de reflujo de 1 hora y 30 minutos, únicamente para el material de iridio y de manganeso. El proceso de recuperación de producto fue mediante evaporación a 70 °C, y posteriormente se realizó el lavado del producto de forma similar a los materiales sintetizados durante 5 horas.

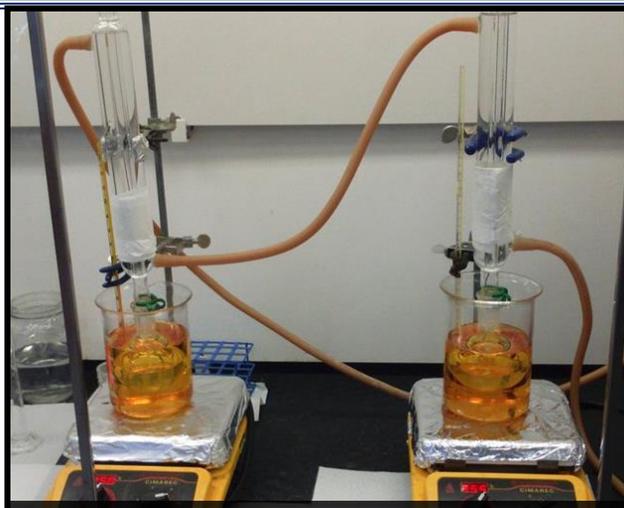


Figura 2.1. Esquema del montaje un equipo de tratamiento térmico en serie

2.2. Caracterización estructural

Estos materiales electrocatalíticos, fueron analizados por la técnica de espectroscopia infrarroja. Técnica que permite analizar todas las longitudes de onda del espectro infrarrojo simultáneamente, un método rápido y confiable para el análisis de muestras.

2.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En esta técnica se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer modelo spectrum GX, como soporte para el análisis de la muestra una copa simple de acero inoxidable de 4.6 mm de diámetro y 1.6 mm de espesor, marca pike Technologies. Se usó KBr grado FTIR (Aldrich) como matriz soporte.

2.3. Caracterización Electroquímica

Se realizaron pruebas electroquímicas a los materiales sintetizados a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio, mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal; con la finalidad de ser evaluados para la reacción de reducción del oxígeno (RRO) en un medio ácido (H_2SO_4), utilizando un electrodo de trabajo de disco rotatorio (EDR).

2.3.1. Celda Electroquímica

La medición de la caracterización electroquímica, se realizó en un medio ácido; utilizando una solución de H_2SO_4 al 0.5 M (Sigma Aldrich 98%) como electrolito en una celda de tres electrodos.

El electrodo de trabajo, fue del tipo disco rotatorio, con una superficie de carbón vítreo donde fue depositada una tinta con el material electrocatalítico. La elaboración de la tinta catalítica, para todos los materiales sintetizados; consistió en mezclar y triturar 1 mg del material electrocatalítico y 1 mg de carbón nanoparticulado (Vulcan® XC7R7), a la mezcla se le adicionaron 30 μL de Nafion® líquido (Sigma Aldrich) y ésta se colocó en baño ultrasónico por aproximadamente 17 minutos. Como electrodo de referencia, se utilizó uno de mercurio/sulfato mercuroso ($\text{Hg|HgSO}_4|\text{ISO}_4$); $E=0.68 \text{ V/ENH}$ y como contraelectrodo una barra de carbón.

El montaje de este sistema, fue conectado como se ilustra en la Figura 2.3.1., a un controlador de velocidad de rotación, a un potenciostato-galvanostato Princeton Applied Research modelo 263 A y a un multímetro Steren MUL-268, y se utilizó el software Echem 2.0 para procesar las respuestas.

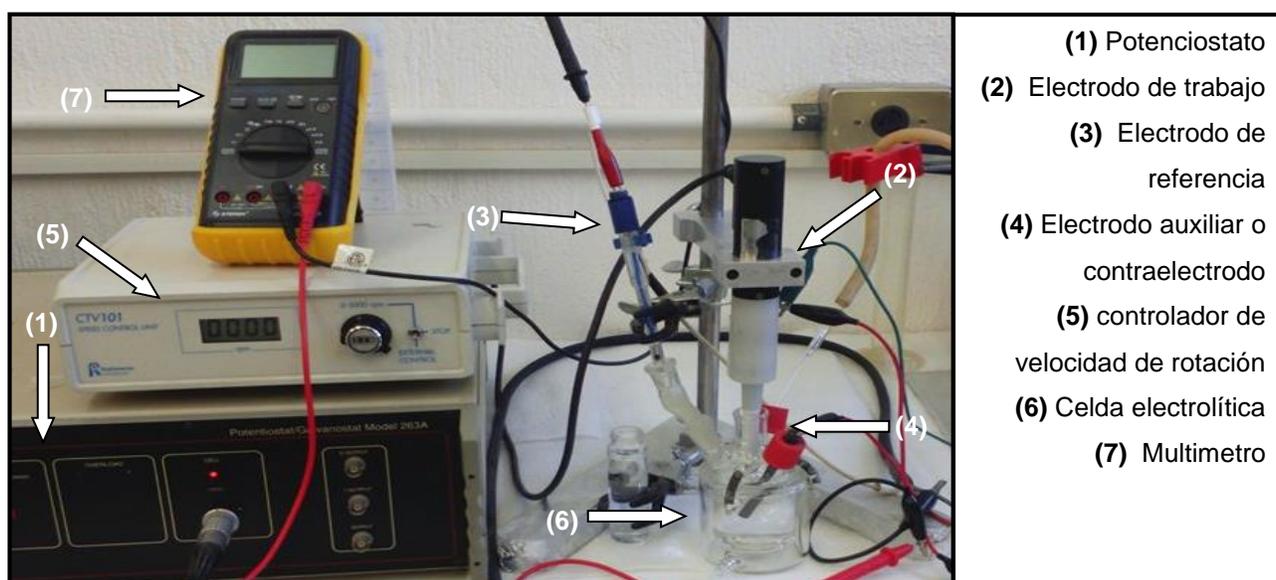


Figura 2.3.1. Esquema del ensamble de la celda electrolítica para caracterización electroquímica

2.3.1.1. Reacción de Reducción de Oxígeno

Fue necesario activar el material obtenido (esto se realizó para todos los materiales de estudio). Estos materiales electrocatalíticos se caracterizaron, para analizar la reacción de reducción de oxígeno, en ausencia y presencia de metanol en concentraciones de 1M y 2M; para estos análisis electroquímicos, se utilizaron las técnicas de voltamperometría cíclica y voltamperometría de barrido lineal.

2.3.1.1.1. Voltamperometría cíclica

Después de depositar el catalizador en el electrodo de disco rotatorio, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. El procedimiento consistió en burbujear el sistema, con un gas inerte; en este caso nitrógeno de ultra pureza (Infra, 99.999%) durante 15 minutos, con la finalidad de no tener presente la especie activa presente en el medio ácido (H_2SO_4).

Las condiciones en la que se llevó a cabo, fueron las siguientes:

- Tiempo de purga y equilibrio = 15 s
- Velocidad de barrido = 20 mVs^{-1}
- Intervalo de Potencial = $350 \text{ --- } -680 \text{ mV Hg/Hg}_2\text{SO}_4$

Se realizaron 26 ciclos en total divididos; en 3, 20 y 3, sin contaminar en el medio ácido; para los caso con metanol 1M y 2M, se realizaron 3 ciclos para cada concentración.

2.3.1.1.2. Voltamperometría de Barrido Lineal

Para este análisis, se retiró el flujo de nitrógeno y se inyectó oxígeno ultra alta pureza (Infra 99.999%) por un lapso de 15 minutos; tiempo que se estableció para el potencial a circuito abierto (E_{ca}). El potencial medido se usó como el potencial inicial para obtener las curvas de polarización. A primera instancia se trazó un voltamperograma lineal sin rotación.

Las condiciones en la que se llevó a cabo, fueron las siguientes:

- Tiempo de purga y equilibrio = 5 s
- Velocidad de barrido = 5 mVs^{-1}
- Potencial inicial = Valor medido por el multímetro vs $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$
- Potencial final = $-680 \text{ mV vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$

Los barridos se llevaron a cabo a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600 y 900 rpm) a partir del potencial a circuito abierto alcanzado, estos barridos se realizaron en ausencia de metanol. (Es importante mencionar que en presencia de metanol se observó que no se pudo determinar un valor específico de potencial a circuito abierto por lo que no fue posible obtener las curvas de polarización correspondientes, y esto se analiza posteriormente en el capítulo de resultados).

RESULTADOS

CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tienen antecedentes del uso de cúmulos carbonílicos de metales de transición como materiales catalíticos para llevar a cabo las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno, encontrándose que estos materiales como compuestos monometálicos presentan buena actividad catalítica para llevar a cabo estas reacciones [30, 31], por lo que en este trabajo de investigación se consideró la formación de nuevos materiales bimetálicos a partir de cúmulos carbonílicos de iridio, con una sal de un metal no noble.

3.1. Materiales sintetizados

Los materiales sintetizados fueron obtenidos por el proceso de la termólisis, el cual fue llevado a cabo en *o*-diclorobenceno; que se escogió por su alto punto de ebullición, que permite llevar a cabo los procesos de descarbonilación; además por su carácter electrónico que le da la posibilidad de coordinarse con el producto y mejorar las propiedades catalíticas del material sintetizado.

Tabla 3.1. Materiales recuperados de las síntesis, a partir del precursor de iridio con diferentes sales de metales de transición no nobles, en medio de reacción *o*-diclorobenceno, con tiempo de reacción de 5 horas y 1.5 horas con temperatura de reacción de 180 °C.

Tiempo(h)	Precursor	Sales	Producto obtenido
1.5	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$
5	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$
5	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$
5	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$

Los materiales sintetizados presentaron características físicas similares: polvos de color negro. En general, la síntesis en este medio de reacción (*o*-diclorobenceno) generó buenos resultados, debido a que todos los materiales sintetizados presentaron buena actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno (RRO), lo cual se mostrará más adelante.

3.2. Caracterización

3.2.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los nuevos materiales sintetizados a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio, se analizaron mediante esta técnica. En la Figura 3.2.1. se muestran los espectros de los materiales sintetizados. Se observa en la banda ubicada entre los $2000-2100\text{ cm}^{-1}$, el estiramiento de los grupos carbonilos terminales, los materiales de 5 horas presentan una banda con intensidad menor que la del $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ sintetizado durante 1.5 horas; esto se debe a que este último presenta una mayor cantidad de grupos carbonilos. En la región entre $1420-1480\text{ cm}^{-1}$, se observa una banda en los materiales de 5 horas (no muy intensa), la cual corresponde a las vibraciones características del grupo aromático, presente en el *o*-diclorobenceno, indicando una posible coordinación del disolvente con los materiales obtenidos. En las regiones de 1625 cm^{-1} y $3000-3300\text{ cm}^{-1}$ se muestra la presencia de OH, debida a la presencia de agua, que puede provenir de las sales de los metales de transición.

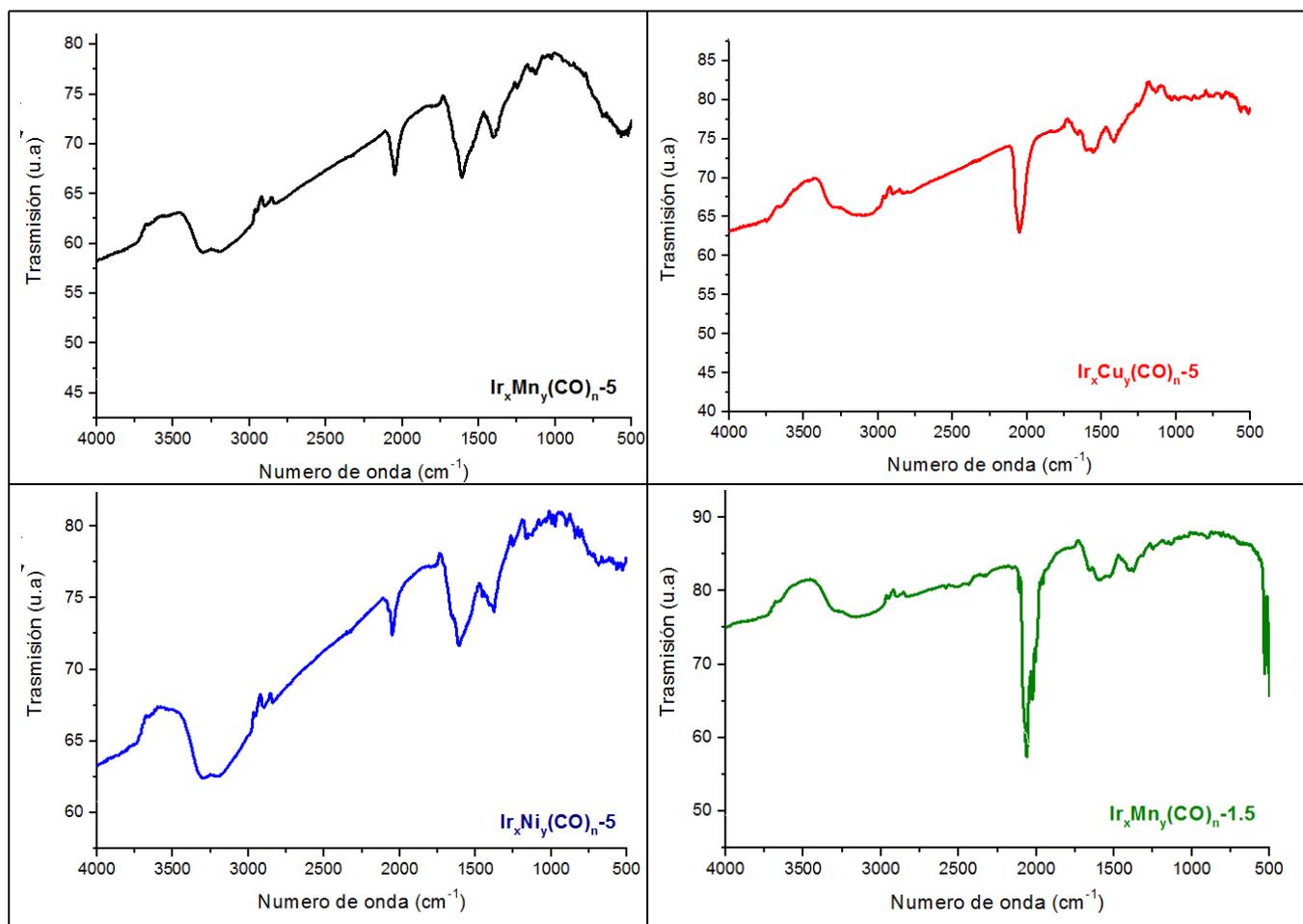


Figura 3.2.1. Espectros de FTIR de los materiales sintetizados a 5 horas y 1.5 horas

3.3. Caracterización electroquímica

Los materiales sintetizados se caracterizaron y analizaron mediante el uso de la técnica analítica de electrodo de disco rotatorio (EDR), empleando para ello métodos analíticos como voltamperometría cíclica (VC) y voltamperometría de barrido lineal (VBL).

La técnica de voltamperometría cíclica nos permite caracterizar de manera general los materiales escogidos como electrodos, ya que permite observar mediante la imposición de un barrido de potencial, si los materiales se descomponen o presentan actividad catalítica para llevar a cabo ciertas reacciones electroquímicas, tales como: oxidación de hidrógeno, reducción de oxígeno y la oxidación de metanol.

La voltamperometría de barrido lineal (VBL) permite el estudio específico de una reacción, y con ello la evaluación de la actividad catalítica del material.

3.3.1. Voltamperometría Cíclica

Los materiales sintetizados a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio, fueron caracterizados por la VC, en ausencia y presencia de metanol (1M y 2M).

En la Figura 3.3.1. se muestran los voltamperogramas cíclicos en presencia y ausencia de metanol de los materiales bimetalicos sintetizados. En presencia de metanol los materiales sintetizados de iridio-níquel ($\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$), iridio-manganeso ($\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$) e iridio-cobre ($\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$), presentan una ligera disminución en la corriente en la zona de adsorción de hidrógeno, (0 a 0.15 V/ENH), así como en la de evolución de hidrógeno; esto es debido a que ocurre la oxidación del metanol; además, se puede notar que la presencia de este alcohol afecta significativamente la forma de los voltamperogramas cíclicos de todos los materiales y por lo tanto, da un indicio de que estos materiales no son selectivos para el oxígeno y que si se usarán en celdas de metanol y se presentará el efecto cruzamiento de este combustible por la membrana, la RRO se vería afectada y por lo tanto se vería disminuida la eficiencia de la celda.

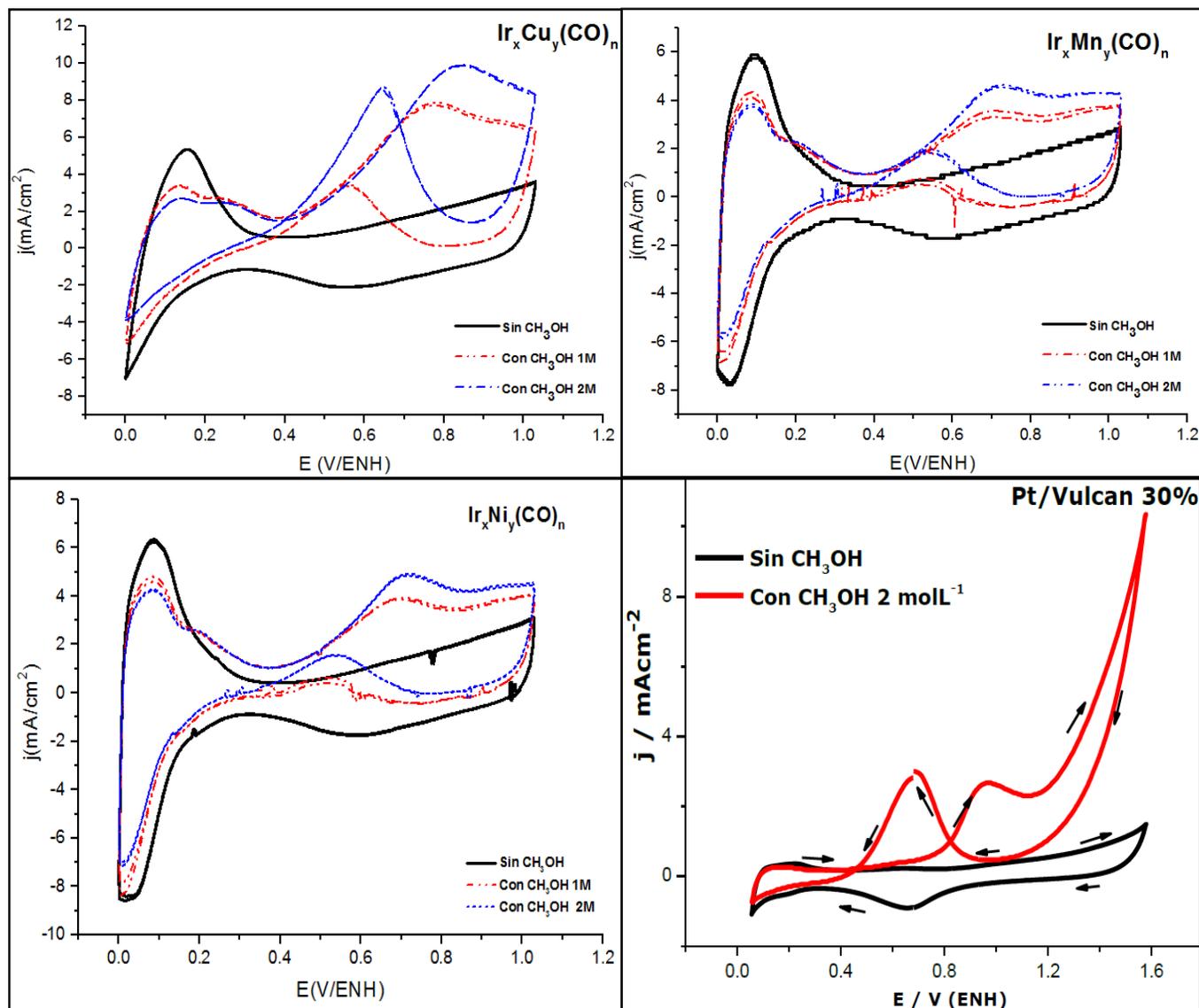


Figura 3.3.1. Voltamperogramas de los materiales sintetizados durante 5 horas a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio con Mn, Ni o Cu, en comparación del Pt.

La VC, permitió por tanto caracterizar estos nuevos materiales sintetizados a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio; además de que se pudo observar que estos materiales no son resistentes al metanol en concentraciones de 1M y 2M.

3.3.2. Voltamperometría de Barrido Lineal

Estos materiales se evaluaron para llevar a acabo la RRO y se compararon con el Pt, ya que es hasta ahora el catalizador mas utilizado en celdas tipo PEM.

En la Figura 3.3.2.1, se muestran las curvas de polarización de la RRO para el Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600 y 900 rpm respectivamente) en ausencia y presencia de metanol [34]. En ausencia de metanol, se pueden observar las tres zonas características de este tipo de procesos electroquímicos:

- I. Zona de activación; independiente de la velocidad de rotación (0.95-1V/ENH) y caracterizada por la transferencia de carga.
- II. Zona de control mixto: transporte de carga y transporte de masa (0.78-0.95 V/ENH).
- III. Zona de transporte de masa o control difusional (0.1-0.78 V/ENH), depende de la velocidad de rotación (mecanismos de transporte de masa).

Se puede apreciar en la Figura 3.3.2.1., utilizando Pt 30%/Vulcan® que en ausencia de metanol se obtiene un potencial a circuito abierto (E_{ca}) de aproximadamente 1 V/ENH, sin embargo, conforme se incrementa la concentración del alcohol (1 y 2 M), dicho potencial se desplaza hacia potenciales menores, es decir, disminuye aproximadamente un 50%, alcanzando un valor de 0.5 V/ENH y al mismo tiempo la densidad de corriente desciende. Se observa asimismo, que la forma de las curvas de polarización, con las tres zonas características de la RRO, se pierde totalmente en presencia de metanol, aún a su más baja concentración (1 M) indicando que en presencia de metanol el Pt no lleva a cabo la RRO [34].

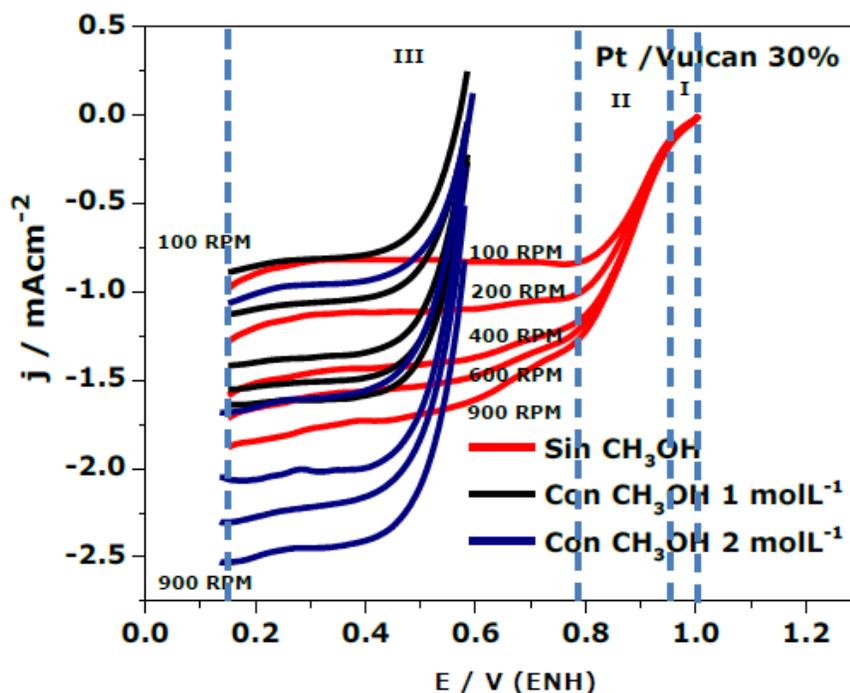


Figura 3.3.2.1. Curvas de polarización Pt 30%/Vulcan®, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900 rpm) en H_2SO_4 0.5 molL^{-1} , en atmósfera de oxígeno a 25°C . Velocidad de barrido 5 mVs^{-1} [34].

En la Figura 3.3.2.2. se muestran las curvas de polarización de los materiales bimetálicos sintetizados (5 horas de reacción), en ausencia de metanol.

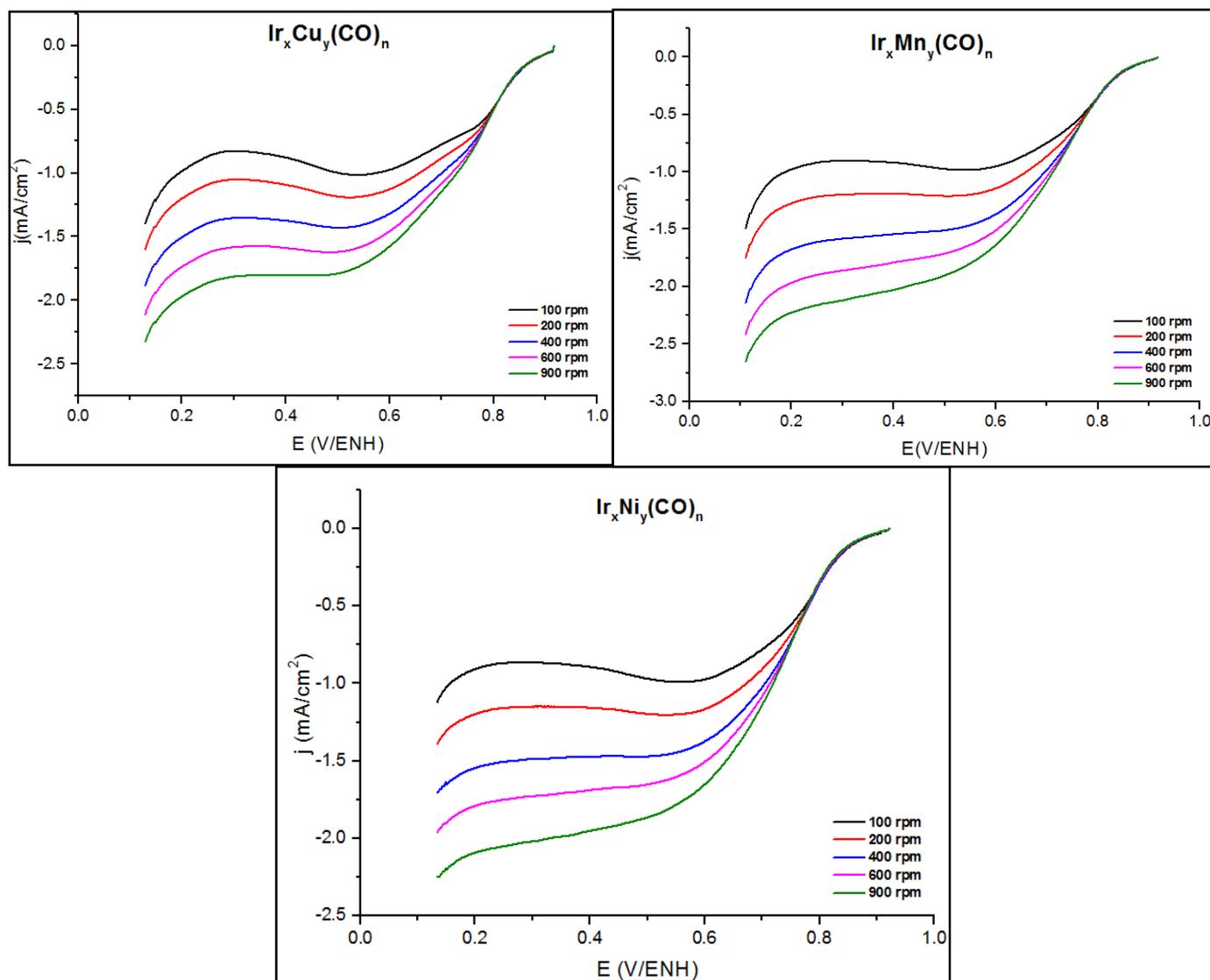


Figura 3.3.2.2. Curvas de polarización de los materiales: a) $\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$, b) $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ y c) $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$ en ausencia de metanol, a diferentes velocidades de rotación (100, 200, 400, 600, 900, rpm) en H_2SO_4 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Todas las curvas obtenidas presentan las tres zonas características del proceso de la RRO (Zona de activación, control mixto y difusional). Los resultados de los valores a potencial a circuito abierto (Tabla 3.3.2.2.) muestran valores cercanos presentes al del Pt (0.97 V/ENH), y a su vez valores cercanos al potencial termodinámico de la RRO (1.23 V/ENH) [34, 43].

Tabla 3.3.2.2. Valores a potencial a circuito abierto para los materiales sintetizado de 5 horas de reacción y del Pt.

MATERIAL	Potencial a circuito abierto (E_{ca}) V/ENH
$Ir_xMn_y(CO)_n$	0.917
$Ir_xCu_y(CO)_n$	0.918
$Ir_xNi_y(CO)_n$	0.922
Pt 30%/Vulcan®	0.974

3.3.3. Análisis electrocinético

El análisis electrocinético se realizó con base en las curvas de polarización presentadas en la sección anterior. La corriente se ve afectada por procesos de transferencia de carga y procesos de transporte de masa; esto se muestra en las diferentes zonas, de las curvas de polarización.

3.3.3.1. Mecanismo de reacción

Para estimar el mecanismo de la RRO, es importante determinar, la corriente limitante o difusional (que se relaciona con la velocidad de rotación a la que se somete la prueba); para ello se utiliza la ecuación de Levich (Ecuación 3.3.3.1.1.) [29, 34, 39, 42], donde se involucra; la corriente limitante (i_L), número de electrones (n), la constante de Faraday (F), viscosidad cinemática (ν), área efectiva (A), coeficiente de difusión (D), concentración de la especie activa (C), velocidad de rotación (ω).

$$i_L = 200nAFCD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} \dots\dots\dots\text{Ecuación 3.3.3.1.1.}$$

Donde el término $200nAFCD^{2/3}\nu^{-1/6}$ es conocido como pendiente de Koutecky-Levich (B); reacomodando la ecuación 3.3.3.1.1. tenemos:

$$i_L = B\omega^{1/2} \dots\dots\dots\text{Ecuación 3.3.3.1.2.}$$

Koutecky y Levich desarrollaron una ecuación (Ecu. 3.3.3.1.3.) que permite calcular la corriente total, debida a la contribución de la corriente cinética (i_k) y la corriente difusional (i_l):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \dots\dots\dots\text{Ecuación 3.3.3.1.3.}$$

El valor de la corriente límite (i_l), depende de la velocidad de rotación del electrodo y se puede determinar con la ecuación de Levich.

Si se grafica i^{-1} vs $\omega^{-1/2}$ se obtiene el gráfico de Koutecky-Levich, el cual permite estimar si se lleva a cabo vía 2 o 4 electrones en el proceso electroquímico; este gráfico debe tener la forma de una línea recta y la pendiente de la recta se conoce como pendiente de Koutecky-Levich (m_{k-L}) (Ecuación. 3.3.3.1.4), que es igual al inverso de la pendiente de Levich (B^{-1}) [30, 31, 34, 39, 44]:

$$m_{k-L} = \frac{1}{200nAFCD^{2/3}V^{-1/6}} = \frac{1}{B} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.3.3.1.4.}$$

La ecuación de Levich también nos permite determinar el valor del área efectiva (Ecuación 3.3.3.1.6) del electrodo a partir de la pendiente de Koutecky-Levich, además del número de electrones (Ecuación 3.3.3.1.5.). Sustituyendo en la ecuación los valores correspondientes de C ($1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$), D ($1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) y V ($0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para el O_2 en 0.5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , y despejando "n", nos queda:

$$n = \frac{37.6364}{m_{k-L}A} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.3.3.1.5.}$$

Y para el área efectiva (A):

$$A = \frac{1}{(200nFCD^{2/3}V^{-1/6})m_{k-L}} = \frac{37.6364}{m_{k-L}n} \dots\dots\dots \text{Ecuación 3.3.3.1.6.}$$

En la Figura 3.3.3.1.1. se muestran los gráficos de Koutecky-Levich para diferentes potenciales en el régimen de control de transferencia de masa, para un proceso vía 2 y 4 electrones (cálculos teóricos) y de los datos experimentales obtenidos para cada uno de los materiales bimetálicos sintetizados. Como se puede observar, la pendiente calculada de los datos experimentales tiene similitud con el proceso vía 4 electrones, es decir, es probable que los materiales bimetálicos sintetizados lleven a cabo la RRO con la ruta de formación directa de H_2O .

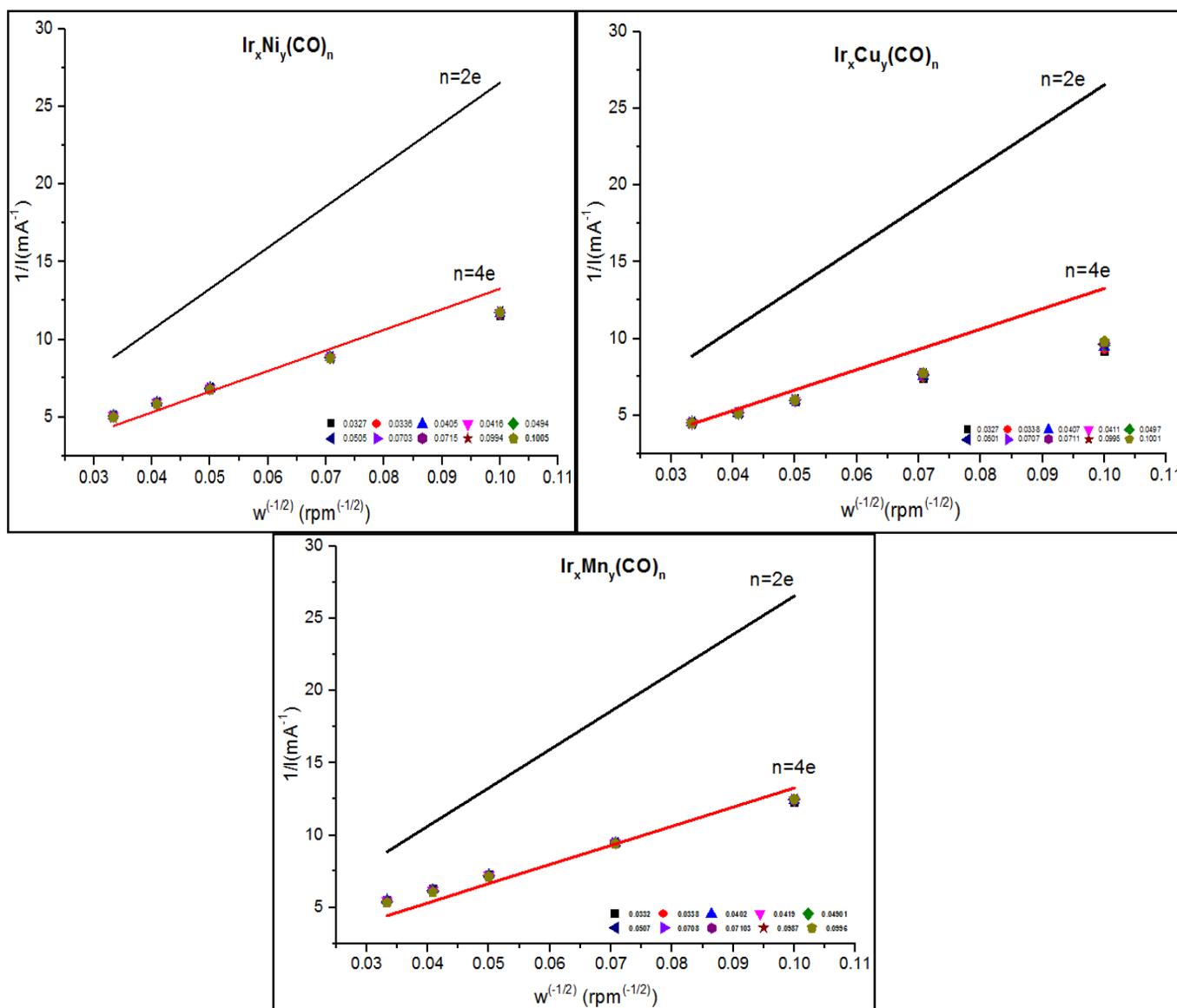


Figura 3.3.3.1.1. Gráficos de Koutecky-Levich para los materiales sintetizados: a) $Ir_xNi_y(CO)_n$, b) $Ir_xCu_y(CO)_n$ y c) $Ir_xMn_y(CO)_n$

En la Tabla 3.3.3.1.2., se muestra el área efectiva de cada material y la pendiente de Koutecky-Levich (m_{k-L}), estos materiales presentan un área mayor que la del electrodo, que es de 0.072 cm², lo que da un indicio de que los materiales presentan porosidad y por lo tanto mayor cantidad de sitios activos.

Tabla 3.3.3.1.2. Valores de la pendiente Koutecky-Levich (m_{k-L}), y el área efectiva (A_{ef}) para los materiales sintetizado de 5 horas de reacción.

MATERIAL	m_{k-L}	A_{ef} (cm ²)
$Ir_xMn_y(CO)_n-5$	105.61798	0.08868
$Ir_xCu_y(CO)_n-5$	76.04118	0.12317
$Ir_xNi_y(CO)_n-5$	98.96124	0.09847

3.3.3.2. Curvas de Tafel

Para la obtención de los parámetros cinéticos: pendiente de Tafel (**b**), coeficiente de transferencia de carga (**α**) y densidad de corriente de intercambio (**j_0**) para los materiales bimetálicos sintetizados, es necesario calcular la corriente cinética con el correspondiente ajuste por transferencia de masa [34, 39, 43]

$$\frac{1}{i_l} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} = \frac{m_{k-L}}{\omega^{1/2}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.3.3.2.1.}$$

Despejando **i_L** de la Ecuación 3.3.3.2.1., es posible calcular la corriente límite a partir de la pendiente experimental de Koutecky-Levich para cada velocidad de rotación empleada, usando la siguiente Ecuación 3.3.3.2.2.

$$i_l = \frac{\omega^{1/2}}{m_{k-L}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.3.3.2.2.}$$

Y para la determinación **i_k** , se utilizara la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_l} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.3.3.1.3.}$$

Si se despeja la corriente cinética (**i_k**), se obtiene una expresión (Ecuación. 3.3.3.2.4), que considera la corrección del valor de la corriente por el transporte de masa (mediante la sustitución de corrientes **i_L**) y así determinar una corriente cinética (**i_k**) promedio para construir los correspondientes gráficos de Tafel y obtener los parámetros cinéticos.

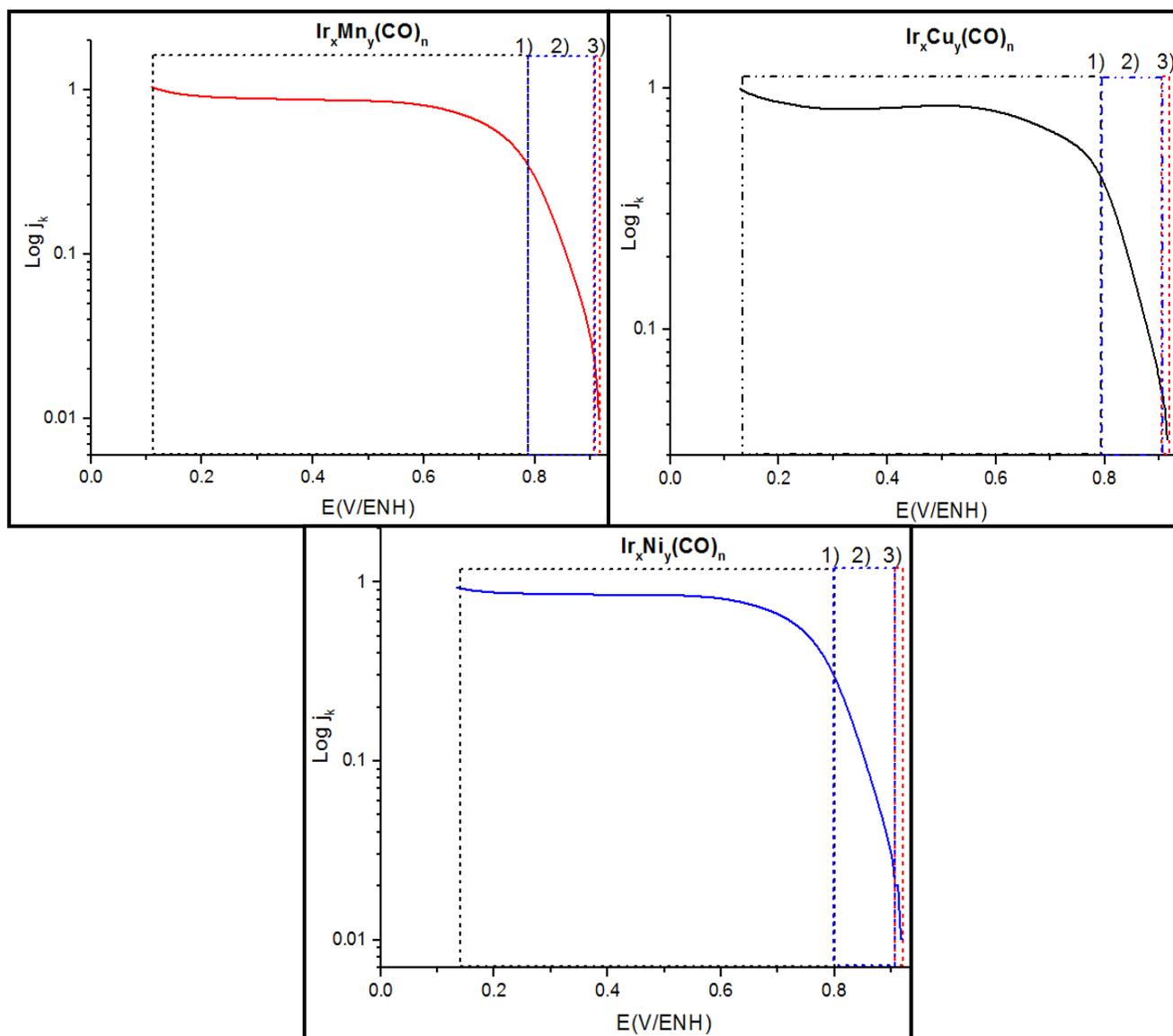
$$i_k = \frac{i \cdot i_L}{i_L - i} \dots \dots \dots \text{Ecuación 3.3.3.2.4.}$$

En la Figura 3.3.3. se muestran las curvas de Tafel (**$\text{Log}(j_k)$** vs **E**) para los materiales bimetálicos sintetizados. Los gráficos de Tafel obtenidos para el proceso de reducción de oxígeno presentan tres regiones características, que se observan también en la Figura 3.3.3. y en la Tabla 3.3.3.2. se muestran los valores de las regiones características de las curvas de Tafel.

Tabla 3.3.3.2. Valores de las regiones características de los gráficos de Tafel, para los materiales sintetizados.

MATERIAL	Proceso de control difusional (V/ENH)	Valores menores al potencial del circuito abierto (V/ENH)	Valores cercanos al potencial de circuito abierto (V/ENH)
$\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$	<0.82.	0.83-0.87	0.88-0.918
$\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$	<0.82.	0.83-0.89	0.90-0.917
$\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$	<0.83.	0.84-0.88	0.89-0.922

Las zonas de valores cercanos al potencial de circuito abierto (1) y proceso de control difusional (3) de la forma de las curvas de Tafel (Figura 3.3.3), varían para cada material estudiado. Para la obtención de los parámetros cinéticos se utilizó la zona de mayores sobrepotenciales (el sobrepotencial es la diferencia entre el potencial termodinámico de la reacción y el potencial a circuito abierto que alcanzó el material analizado) (2).

**Figura 3.3.3.** Curvas de Tafel: a) $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$, b) $\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$ y c) $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$

3.3.4. Parámetros cinéticos

En la Tabla 3.3.4., se muestran los valores de los parámetros cinéticos y el potencial a circuito abierto para los materiales bimetálicos sintetizados, también se incluyen los valores del Pt 30%/Vulcan®, a manera de comparación. Los parámetros cinéticos se obtuvieron a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer y de Tafel [29, 34, 39, 43, 44].

Tabla 3.3.4. Parámetros cinéticos para la RRO de los materiales bimetálicos sintetizados en *o*-diclorobenceno.

MATERIAL	j_0 (mA cm ⁻²)	α	b (mV Dec ⁻¹)	E_{ca} (V/ENH)
Ir _x Mn _y (CO) _n	2.78X10 ⁻⁰⁵	0.5661	105.9825	0.918
Ir _x Cu _y (CO) _n	1.03X10 ⁻⁰⁴	0.5106	117.5000	0.917
Ir _x Ni _y (CO) _n	1.89X10 ⁻⁰⁵	0.5953	100.7877	0.922
Pt30%/Vulcan®	1.64X10 ⁻⁰⁶	0.5000	118.0000	0.974

Una característica que se requiere de los catalizadores que lleven a cabo la RRO, es que su potencial a circuito abierto sea lo más cercano a 1.23 V/ENH, que es el potencial termodinámico. Como se observa en la Tabla 3.3.4., el valor del potencial a circuito abierto de los materiales sintetizados supera los 0.9 V/ENH, el cual es menor comparado con el valor mostrado del platino (0.974 V/ENH); sin embargo en un valor relativamente bueno para que los materiales puedan usarse en celdas de combustible.

El parámetro “b” que corresponde a la pendiente de Tafel, está relacionada con el mecanismo de reacción para la RRO; para el platino este tiene valor de 118 mV Dec⁻¹. Para el caso de los materiales sintetizados, se tienen pendientes de Tafel muy cercanas al valor del platino, lo que pudiera indicar que la RRO se lleva a cabo bajo un mecanismo similar.

El coeficiente de transferencia de carga (α) está relacionado con la energía libre de activación para el proceso de reducción, cuanto más grande sea su valor, mayor será la disminución en la energía libre de activación [34]. Para los materiales bimetálicos se tienen valores de: 0.51, 0.56 y 0.59, en comparación al valor del platino (0.5).

La densidad de corriente de intercambio (j_0) es uno de los parámetros más importantes, éste se encuentra relacionado directamente con la velocidad de la reacción, entre mayor sea su valor, el proceso de transferencia de carga será más rápido. Se obtuvieron valores de j_0 del orden de 10^{-5} mAcm⁻² ($\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_n$ y $\text{Ir}_x\text{Ni}_y(\text{CO})_n$) para el $\text{Ir}_x\text{Cu}_y(\text{CO})_n$ fue de 1.04×10^{-04} mAcm⁻², lo que es 1 y 2 ordenes, respectivamente, superiores al obtenido por el Pt.

Con los resultados obtenidos del estudio cinético de estos nuevos materiales bimetalicos, se demuestra que tienen una buena actividad catalítica para la RRO, presentando valores de densidad de corriente de intercambio superiores al platino. Estos resultados, demuestran que estos materiales son buenos candidatos a ser evaluados como cátodos en celdas de combustible tipo PEM.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se desarrollaron nuevos materiales electrocatalíticos a partir de los cúmulos carbonílicos de iridio con sales hidratadas de metales no noble; manganeso, níquel y cobre, para llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno, la cual, es de interés en celdas de combustible. La obtención de estos materiales, fue mediante un tratamiento térmico, cuya técnica se denomina termólisis, utilizando como medio de reacción o-diclorobenceno.

Las condiciones de síntesis pueden favorecer la actividad catalítica de estos materiales heteronucleares; con base en esto se empleó como medio de reacción o-diclorobenceno, ya que su carácter electrónico puede favorecer la coordinación con el producto final y como se mencionó anteriormente afectar las propiedades catalíticas de los electrocatalizadores sintetizados. Además, el punto de ebullición del solvente permite que la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción permita que se lleven a cabo procesos de descarbonilación, lo que resulta obtener características estructurales y electroquímicas específicas, e igualmente permite emplear bajos tiempo de reacción: 5 horas y 1.5 horas.

Los estudios de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permitieron un análisis de estos nuevos materiales heteronucleares, mostrando que se obtuvieron cúmulos carbonílicos bimetalicos, todos ellos con grupos carbonilos terminales, y más específico determinando que el tiempo de reacción al que fueron sometidos, afecta la descarbonilación de los materiales sintetizados.

La caracterización electroquímica demostró que todos los materiales sintetizados son capaces de llevar a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M); alcanzando valores de potencial a circuito abierto entre 0.917 y 0.922 V (ENH) y valores de densidad de corriente de intercambio superiores o del mismo orden del valor al del platino, que es el catalizador más usado en las celdas de combustible. Las pruebas con metanol, a concentraciones 1M y 2M, dan como resultado que estos materiales no son tolerantes a este alcohol; es decir, en estas condiciones no son selectivos para el oxígeno, por lo que pueden ser usados únicamente en celdas tipo PEM de hidrógeno.

Los datos experimentales, muestran que estos nuevos materiales presentan una similitud en las curvas de Koutecky-Levich con el proceso vía 4 electrones, es decir, es probable que los materiales bimetalicos sintetizados lleven a cabo la RRO con la ruta de formación directa de H_2O .

Es importante destacar que estos materiales, se sintetizan a partir de metales no nobles además del carbonilo precursor de Ir (metal noble), lo que implica reducción de costos, en comparación con emplear por metales nobles puros.

Finalmente se concluye que aunque todos los materiales sintetizados, muestran resultados que permiten asumir que son candidatos potenciales para probarse como cátodos en celdas de combustibles tipo PEM. Al analizar particularmente cada uno de ellos, se destaca el material con Mn sintetizado durante 5 h. ($\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-5}$); ya que aunque los parámetros cinéticos tienen valores similares entre cada uno de los catalizadores obtenidos, es también importante analizar el comportamiento de las curvas de polarización, las curvas de Koutecky-Levich y de Tafel; y con base en este análisis completo, como ya se mencionó, el material etiquetado como $\text{Ir}_x\text{Mn}_y(\text{CO})_{n-5}$ presenta mejores resultados en general, comparando con los que contienen níquel o cobre.

Por lo que el desarrollo de estos materiales, que dieron resultados aceptables, se propone, cambiar las condiciones de tiempo de reacción, a 1 hora, 1.5 horas y 3 horas, de tiempo de reacción, cambiando la relación equimolar 3 a 1 del precursor de iridio con las sales de metales no noble, para la preparación de síntesis de estos materiales. Empleando las mismas condiciones para las caracterizaciones electroquímicas. Con la finalidad de obtener y comparar los resultados, en base éstos materiales que se obtuvieron.

REFERENCIAS

- [1] Calentamiento global. Recuperado en enero 2016, de <http://www.revista.unam.mx/vol.8/num10/art78/int78.htm#top>
- [2] Brohan, P. Kennedy, J. J. Harris, I. Tett, S. F. B. & Jones, P. D. (2005) Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new dataset from 1850.
- [3] Field, C. B. & Raupach, M. R. (2009). The Human perturbation of the carbon cycle. Washington. The Global Carbon Cycle II 10, 2-5.
- [4] Petit, J. R. Jouzel, J. Raynaud, D. Barkov, N. Barnola, J. M. Basile, I. Bender, M. Chappellaz, J. Davis, M. Delaygue, G. Delmotte, M. Kotlyakov, V. M. Legrand, M. Lipenkov, V.Y. Lorius, C. Pepin, L. Ritz, C. Saltzman, E. & Stievenard, M. (1999). Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. Nature 399,429-436.
- [5] Tyler Miller, G. Jr. (2009). Ciencia ambiental: desarrollo sostenible. Un enfoque integral México: Cengage Learning.
- [6] Tipos de energía: geotermia. Recuperado en enero 2016, de https://www.energia.gov.ar/contenidos/archivos/publicaciones/libro_energia_geotermica.pdf
- [7] Biomasa como combustible. Recuperado en enero 2016, de http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://www.revistasice.com/CachePDF/CICE_83_117140__78E2E154C2BB213409D09C083013930C.pdf&gws_rd=cr&ei=POy8VrOUMMHAmwX-poKwDw
- [8] García Camús, J. M. & García Laborda, J. Á. (2006). Biocarburantes líquidos: biodiesel y bioetanol. Confederación Empresarial de Madrid 1, 32-91.
- [9] Energías Renovables para todos. Recuperado en enero 2016, de <http://www.fenercom.com/pdf/publicaciones/cuadernos-energias-renovables-para-todos-hidrogeno-y-pila-de-combustible.pdf>
- [10] El hidrógeno y la industria nuclear. Recuperado en enero 2016, de <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/201/Articulos/elhidrogenoylaindustrianuclear/elhidrogylaindnucl03a.htm>
- [11] El Hidroenergetico del futuro. Recuperado en febrero del 2016 <http://www.comoves.unam.mx/assets/revista/93/el-hidrogeno-energetico-del-futuro.pdf>

- [12] Eom, K. Joshi, T. Bordes, A. Do, I. Fuller, T. F. (2014). The design of a Li-ion full cell battery using a nano silicon and nano multi-layer graphene composite anode. *Journal of Power Sources* 249, 118-124.
- [13] Kannan, A. Kabza, A. & Scholta, J. (2015). Long term testing of start stop cycles on high temperature PEM fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 277, 312-316.
- [14] Steele, B. & Heinzl, A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414, 345-352.
- [15] Litster, S. & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources* 130, 61-76.
- [16] Cotton, F. A. (1966). Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms. *Quarterly Reviews of the Chemical Society* 20, 389-401.
- [17] Onda, K. Ichihara, K. Nagahama, M. Minamoto, Y. & Araki, T. (2007). Separation and compression characteristics of hydrogen by use of proton exchange membrane. *Journal of Power Sources* 164, 1-8.
- [18] Wu, H. & Wang, S. (2002). A methanol barrier polymer electrolyte membrane in direct methanol fuel cells. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 5, 251-254.
- [19] Gojkovic, S. L. KZecevic, S. & Sanivell, R.F. (1988). O₂ reduction on an ink-type rotating disk electrode using Pt supported on high-area carbons. *Journal of the Electrochemical Society* 145, 3713-3720.
- [20] Alonso, N. (2011). *Interfacial phenomena in electrocatalysis*: New York, Springer
- [21] Paganin, V. A. Ticanelli, E. A. & Gonzalez, E.R. (1996). Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry* 26, 297-304.
- [22] Lee, S. J. Mukerjee, S. J. McBreen, Rho, Y. W. Kho, T. & Lee, T. H. (1998) Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta* 43, 3693–3701.
- [23] Soberanes, V. Pathiyamattom, J. S. Alonso Nuñez, G. Gamboa Sanchez, S. Gutierrez Macedo, M. Alday Chavez, A. Romano Acevedo, C. Pitoll Garcia, A. & Zavaleta Olea, E. R. (2009). Fabricación de una Celda de Combustible Tipo PEM por Control Numérico, para el Sector Automotriz 1, 155-159.

- [24] Tawfik, H. Hugo, H. & Mahajan, D. (2007). Metal bipolar plates for PEM fuel cell. *Journal Power of Sources* 163, 755-767
- [25] Rozaina, C. Mayousse, E. Guillet, M. & Millet, P. (2001). Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part I—Pure IrO₂-based anodes. *Journal of Power Sources* 182, 153-160.
- [26] Srinivasan, R. & Davis, B. H. (1992). The Structure of Platinum-Tin Reforming Catalysts. *Platinum Metals Review* 36, 151-163.
- [27] Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra* : Wiley-Interscience.
- [28] Butler, I. S. & Harrod, F. (1992). *Química Inorgánica. Principios y Aplicaciones*: Addison-Wesley Iberoamericana.
- [29] Hamann, C. Hamnett, A. & Vielstich, W. (2007). *Electrochemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [30] Uribe Godínez, J. & Jiménez Sandoval, O. (2012). Study of the electrocatalytic properties of Ir₄(CO)₁₂ for the oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions, in the absence and presence of fuel cell contaminants. *Journal of Power Sources* 37, 9477-9487.
- [31] Hernández Hernández, H. M. Olivares Ramírez, J. M. & Jiménez Sandoval, O. (2013). Performance of novel bimetallic carbonyl clusters as PEM fuel cell anodes, a comparative study. *Journal of Power Sources* 38, 7674-7679.
- [32] Ezeta Mejía, A. (2001). Estudio de la cinética de la reacción de reducción de oxígeno sobre electrodos bi- y trimetalicos sintetizados por aleado mecánico. Maestría . Escuela superior de ingeniería química e industria extractivas, Instituto Politécnico Nacional.
- [33] Interfase electrizada. Recuperado en abril del 2016, de http://www.uv.es/tunon/pdf_doc/Interfase_Elec.pdf
- [34] Hernández Hernández, H. (2014). Desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos para celdas de intercambio protónico. Doctorado. Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, unidad Querétaro.

[35] Hydrogen and Fuel Cells. Recuperado en abril del 2016, de https://books.google.com.mx/books?id=MtQ1xl_1ebgC&pg=PA373&lpg=PA373&dq=R.+R.+Adzic,+R.E.+White,+J.O.M.+Bockris,+B.E.+Conway,+Modern+aspects+of+electrochemistry,+Plenum+Press,+New+York,+1990.&source=bl&ots=U0yF_631Z&sig=EeGDg5ssffMGjY8g6dPIMnhYVS4&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwjXmZPImq3MAhVS1WMKHbRbAv0Q6AEIGjAA#v=onepage&q&f=false

[36] Yeager, E. (1984). Electrocatalysts for O₂ reduction. *Electrochimica Acta* 29,1527-1537.

[37] Li, H. Tsay, K. Wang, H. Wu, S. Zhang, J. Jia, N. Wessel, S. Abouatallah, R. Joos, N. & Schrooten, J. (2010). Effect of Co²⁺ on oxygen reduction reaction catalyzed by Pt catalyst, and its implications for fuel cell contamination. *Electrochimica Acta* 55, 2622-2628.

[38] Electroquímica y electrocatálisis. Recuperado en mayo del 2016, de <http://prof.usb.ve/benjamin/EQyECv1a.pdf>

[39] Wang, J. (2006). *Analytical Electrochemistry*: Wiley-VCH.

[40] Dyson, P. J. & Scott McIndoe, J. (2000). *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry: Advanced Chemistry Texts*, Gordon and Breach Science Publishers.

[41] Hernández Sandoval, M. (2006). Síntesis y caracterización de cúmulos homo y heteronucleares de rutenio y oro con acetilenos terminales. Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado Hidalgo.

[42] Uribe Godínez, J. García Montalvo, V. & Jiménez Sandoval, O. (2013). Development of Ir-based and Rh-based catalyst electrodes for PEM fuel cell applications. *Journal of Power Sources* 38, 7680-7683.

[43] Zhang, J. (2008). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Fundamentals and applications*: Springer-Vancouver.

[44] Uribe Godínez, J. (2011). Desarrollo de un electrocatalizador nanoestructural para celdas de combustible PEM. Doctorado. Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

[45] Vera Estrada, I. L. (2015). Desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos para celdas de combustible de electrolito polimérico. Maestría. Centro de investigación y de estudios avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

(MCI)	Motores de Combustión Interna
(PEM)	Membrana de Electrolito Polimérico
(PEMFC)	Celda de Combustible de Intercambio Protónico
(AFC)	Celdas de Combustible Alcalinas
(PAFC)	Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico
(MFCF)	Celdas de Combustibles de Carbonatos Fundidos
(SOFC)	Celdas de Combustibles de Óxidos Sólidos
(MEA)	Ensamblé Electrodo Membrana
(RRO)	Reacción de Reducción del Oxígeno
(ROH)	Reacción de Reducción del Hidrógeno
(GDL)	Capa Difusora de Gas
(IR-FT)	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
(E)	Potencial
(I)	Corriente
(C)	Concentración
(E)	Potencial
(RE)	Electrodo de Referencia
(WE)	El electrodo de trabajo
(CE)	Contraelectrodo o Electrodo Auxiliar
(ENH)	Electrodo Normal de Hidrógeno
(VC)	Voltamperometría Cíclica
(VBL)	Voltamperometría de Barrido Lineal
(M)	Molar
(ΔG)	Diferencia Energía libre de Gibbs
(ΔH)	Diferencia de Entalpía
(n)	Numero de electrones
(F)	Constante de Faraday
(R)	Constante de los gases ideales
(T)	Temperatura
(nFE)	Numero de electrones
(P)	Presión
(Ef)	Fuerza electromotriz
($\eta\eta$)	Eficiencia
(j_0)	Densidad de Corriente
(E_{Ca})	Potencial a circuito abierto

(α)	Coeficiente global de transferencia de carga
(M_{K-L})	Pendiente de Koutecky-Levich
(B)	Pendiente de Tafel
(μL)	Microlitros

ANEXOS

El grupo de trabajo de investigadores que encabeza el **Dr. Omar Jiménez Sandoval** del Cinvestav-Qro., se destacan por el desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos a partir de los cúmulos carbonílicos, y materiales electrolíticos para las celdas de combustible de electrolito polimérico o por sus siglas en inglés, PEMF. El cual se ha reconocido a nivel nacional e internacional.

-TABLA A1-

Tabla A1. Parámetros cinéticos para la RRO de materiales Bi- y Trimetálicos, a partir de cúmulos carbonílicos, a 1,1.5, 5 y 20 horas de reacción; siendo comparado con el Pt. [34, 44, 45]

MATERIAL	j_0 (mA cm ⁻²)	α	b (mV Dec ⁻¹)	E_{ca} (V/ENH)
Ir _x Mn _y (CO) _n -5	1.04x10 ⁻⁰⁵	0.5531	108.5318	0.912
Ir _x Ni _y (CO) _n -5	8.02x10 ⁻⁰⁶	0.6379	94.0703	0.924
Ir _x Fe _y (CO) _n -5	1.17x10 ⁻⁰³	0.3370	178.6690	0.924
Ir _x Cu _y (CO) _n -5	3.42x10 ⁻⁰⁵	0.5231	114.7596	0.917
Ir _x Co _y (CO) _n -5	1.47x10 ⁻⁰³	0.3357	178.8106	0.919
Ir _x Mn _y (CO) _n -3	9.05x10 ⁻⁰⁶	0.6290	95.4175	0.911
Ir _x Mn _y (CO) _n -1	1.66x10 ⁻⁰⁵	0.5595	107.5205	0.900
Ir _x Mn _y (CO) _n -1.5	9.081x10 ⁻⁰⁶	0.5693	105.4007	0.910
Ir _x Ni _y (CO) _n -1.5	7.21x10 ⁻⁰⁶	0.6133	97.8590	0.918
Ir _x Fe _y (CO) _n -1.5	4.96x10 ⁻⁰⁶	0.6815	88.0965	0.918
Ru _x Ir _y (CO) _n -20	3.44x10 ⁻⁰⁵	0.5000	120.3900	0.859
Ru _x Rh _y (CO) _n -20	2.36x10 ⁻⁰⁵	0.5100	117.6800	0.863
Rh _x Ir _y (CO) _n -20	2.81x10 ⁻⁰⁶	0.5000	119.6400	0.868
Pt30%/Vulcan®	1.64x10 ⁻⁰⁶	0.5000	118.0000	0.974

-PUBLICACIONES REPRESENTATIVA-

-Hexadecacarbonylhexarhodium as a novel electrocatalyst for oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of fuel cell contaminants. J. Uribe-Godínez, R. Hernández-Castellanos, O. Jiménez-Sandoval, J. Power Sources 195 (2010) 7243-7245.

-Development of Ir-based and Rh-based catalyst electrodes for PEM-fuel cell applications. J. Uribe-Godínez, V. García-Montalvo, O. Jiménez-Sandoval, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 7680-7683.

-Performance of novel bimetallic carbonyl clusters as PEM fuel cell anodes, a comparative study. H. M. Hernández-Hernández, J. M. Olivares-Ramírez, O. Jiménez-Sandoval, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 7674-7679.

-A novel Rh-Ir electrocatalyst for the oxygen reduction reaction and the hydrogen and methanol oxidation reactions. J. Uribe-Godínez, V. García-Montalvo, O. Jiménez-Sandoval, Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 9121-9127.

-Osmium-ruthenium carbonyl clusters as methanol tolerant electrocatalysts for oxygen reduction. E. Borja-Arco, R. H. Castellanos, J. Uribe-Godínez, A. Altamirano-Gutiérrez, O. Jiménez-Sandoval, J. Power Sources 188 (2009) 387-396.

-PATENTE-

Clasificación. C01B3/32 (2006-01) referente a *Electrocatalizadores Bimetálicos Resistentes A Monóxido De Carbono Y Metanol Para Su Aplicación En Celdas De Combustible De Electrolito Polimérico.* **Autores.** OMAR JIMENEZ SANDOVAL, EDGAR JESUS BORJA ARCO, ROBERTO HERNANDEZ CASTELLANOS, JORGE URIBE GODINEZ, Josafat F. Márquez, Numero 9, Col. Fracc. Constituyentes, 76147, Querétaro, MEXICO. **Solicitantes.** **CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL I.P.N.;** Av. Instituto Politécnico Nacional, No. 2508, Col. San Pedro Zacatenco, 07360, Distrito Federal, MEXICO

-RECONOCIMIENTO REPRESENTATIVOS-

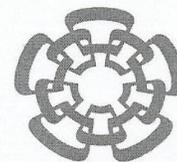
-Tercer Lugar en el Área “Avance Tecnológico de la Industria”, Simposio “La Investigación y el Desarrollo Tecnológico en Querétaro”. Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro. Años: 2001, 2003 y 2005.

-Primer Lugar al Mejor Stand para Cinvestav-Querétaro, EXPO-ENERGÍA, XVII Congreso Nacional de Ahorro de Energía, 2006.

-Premio Arturo Rosenblueth 2010 a la Mejor Tesis Doctoral del Cinvestav, Área de Tecnología y Ciencias de la Ingeniería.

-Premio de Ingeniería de la Ciudad de México 2011, Primer Lugar en el Área de Ingeniería Ambiental.

-Primer Lugar, Premio de Investigación en Química Sustentable, BASF/Universidad de las Américas/Sociedad Química de México, 2012.



Cinvestav-Querétaro

Santiago de Querétaro, Qro., 22 de junio de 2016.

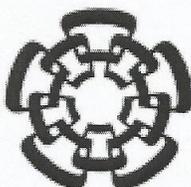
Lic. Higinio García Mendoza
Jefe del Departamento de Gestión Tecnológica y Vinculación
Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez
PRESENTE

Por este conducto, me permito manifestar que el Sr. Antonio Salomón Morales Torres, alumno del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, cumplió de manera satisfactoria con la Residencia Profesional que realizó en nuestros laboratorios, del 11 de enero al 11 de junio del año en curso. El título del proyecto que desarrolló el Sr. Morales fue "Desarrollo de nuevos materiales para celdas de combustible de electrolito polimérico", habiéndose obtenido interesantes resultados, a los que se dará continuidad dentro de nuestro grupo de investigación.

Agradeciendo su atención, quedo a sus órdenes para cualquier información adicional al respecto. Con saludos cordiales.

ATENTAMENTE

Dr. Omar Jiménez Sandoval
Investigador Cinvestav



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
IPN UNIDAD QUERETARO

Santiago de Querétaro, Qro.

24 de junio de 2016

ASUNTO: Carta Aceptación

M. en I. René Cuesta Díaz

Jefe del Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica

Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez

Presente:

Por este conducto hago de su conocimiento que Antonio Salomón Morales Torres, estudiante del décimo semestre en la carrera de Ingeniería Química, del Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, ha sido aceptado para que realice una Estancia de Investigación, trabajando en el proyecto de investigación titulado "Propiedades fotocatalíticas de películas semiconductoras", bajo la asesoría de un servidor. El proyecto se desarrollará en los laboratorios de procesamiento químico de películas delgadas y de celdas solares de este Centro de Investigación.

Sin otro particular reciba mis saludos cordiales.

Atentamente

Dr. Rafael Ramírez Bon
Investigador Titular

Libramiento Norponiente No. 2000
Fracc. Real de Juriquilla,
76230, Querétaro, Qro., México.

Tel. 2119900, 2119906
Fax: 2119939, 2119936