

**Desempeño de una celda de combustible con catalizador  $\text{PtWO}_x/\text{C}$**

E.R. Oseguera Amezcua<sup>1</sup>, J. Franco Cruz<sup>2</sup>, M. L. Hernández Pichardo<sup>2</sup>, R. G. González Huerta<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>ESIQIE-IPN, Laboratorio de Foto-electrocatalisis, UPALM, México, DF, CP 07738

<sup>2</sup>ESIQIE-IPN, Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica y Materiales, UPALM, México, DF, CP 07738

\*Tel: 57296000, ext 54246, mail: rosgonzalez\_h@yahoo.com.mx

**RESUMEN**

Los catalizadores base platino, soportados en carbón de alta superficie son ampliamente utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura (CC), sin embargo, la corrosión de los materiales soporte de carbón para los catalizadores, ha sido reconocida como una de las causas de la disminución del desempeño de una CC, particularmente bajo ciclos repetidos de inicio-paro o condiciones de alto potencial. Para mejorar la estabilidad del soporte, materiales con mayor estabilidad como los materiales cerámicos  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_x$ , han sido investigados como complemento al carbón. El creciente interés en el uso materiales basados en W como parte del soporte de catalizadores también se debe a la posibilidad de un efecto sinérgico entre el metal y el soporte cerámico. Así, los óxidos y carburos de tungsteno han sido probados como soportes alternos y complementarios al carbón para CC. En este trabajo se presenta el estudio electroquímico y el desempeño en una celda de combustible de catalizadores Pt/C (20% Pt) y  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 6%  $\text{WO}_x$  - 16%  $\text{WO}_x$ ). Se utilizó la técnica de voltametría cíclica para determinar la estabilidad de los materiales y el electrodo de disco rotatorio para determinar los parámetros cinéticos. El desempeño de los ensambles membrana electrodos se obtuvo en una mono-celda utilizando un módulo de prueba con un flujo de gases de  $50 \text{ cc min}^{-1}$ , en un intervalo de temperatura desde  $25^\circ\text{C}$  hasta  $80^\circ\text{C}$ , a una presión de 30 psi en el ánodo y 34 psi en el cátodo. El catalizador  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 6%  $\text{WO}_x$ ) fue el que presentó una mejor actividad catalítica con una pendiente de Tafel de  $78 \text{ mV dec}^{-1}$  y en el módulo de prueba se obtuvo una potencia de  $118 \text{ mW cm}^{-2}$ .

## **1. Introducción**

Por largo tiempo se creyó que el suministro de petróleo sería seguro y casi ilimitado, pero las crisis petroleras transformaron ese suministro seguro de petróleo barato en un suministro inseguro y caro. A la vista de las reservas disponibles y a las proyecciones tan pesimistas, parece evidente que en el futuro cercano harán falta fuentes de energía alternativa, si se tienen en cuenta las enormes necesidades energéticas del mundo industrializado. Se necesita un nuevo régimen de energía, que debe cumplir con las siguientes características: limpio, disponible y eficiente. Recientemente se ha prestado gran atención a las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos que están destinados a ser una de las fuentes de energía preferidas en un futuro mediano. El interés en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP), estriba en su limpieza, versatilidad y altas eficiencias obtenidas de la transformación de energía química a energía eléctrica, sobre todo para aplicaciones portátiles, como celulares, laptops y automóviles, debido a su baja temperatura de operación. La reacción de reducción del oxígeno juega un papel determinante en el funcionamiento de las CCMIP, esta reacción es la más lenta en esos dispositivos y representa la etapa limitante en el funcionamiento global del sistema.

Los catalizadores base platino, soportados en carbón de alta superficie son ampliamente utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura, sin embargo, la corrosión de los materiales soporte base carbón para los catalizadores como lo es el carbón vulcan, ha sido reconocido como una de las causas de la degradación del desempeño de las CCMIP, particularmente bajo ciclos repetidos de inicio-paro o en condiciones de altos potenciales. Para mejorar la estabilidad del soporte de carbono, materiales con mayor carácter grafitico como los nanotubos o nanofibras de carbono han sido puestos a prueba en condiciones de operación de la CCMIP. Estos carbones nanoestructurados muestran velocidad más baja de corrosión, sin embargo, no evita la oxidación del carbono, simplemente reducen su velocidad. Debido a su alta estabilidad en el ambiente de CCMIP, los materiales cerámicos como  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WC}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_x$  han sido investigados como sustitutos al carbón en soportes de catalizadores para las CCMIP. El creciente interés en el uso de materiales basados en W como soporte de catalizadores también se debe a la posibilidad de un efecto sinérgico entre el catalizador metálico soportado y el soporte cerámico. Así, los óxidos y carburos de tungsteno han sido probados como soportes alternos o complementarios al carbón para CCMIP [5-7].

Existen estudios que han mostrado que los óxidos de tungsteno,  $\text{WO}_3$ , exhiben una buena transferencia de protones debido a la formación de hidratos trioxidados de tungsteno, lo que es una propiedad atractiva para soportes de catalizadores para CC. El  $\text{WO}_3$  también ha mostrado ser térmicamente más estable, bajo condiciones de oxidación electroquímica, que el carbón Vulcan XC-72R. Recientemente, algunos documentos han dirigido el uso de microesferas y óxidos nanoestructurados de tungsteno como alternativa a soportes. Estos materiales poseen propiedades interesantes como mayor estabilidad y mayor superficie que el  $\text{WO}_3$  convencional. [9]. Recientemente, el uso de carburos de tungsteno, WC y  $\text{W}_2\text{C}$ , como alternativas de soportes al carbón para catalizadores de CC ha

recibido atención. Como electrocatalizadores son altamente resistentes al envenenamiento por CO y estables en soluciones ácidas y básicas, aunque su actividad electrocatalítica para oxidación de metanol es baja. Sin embargo, su actividad puede ser mejorada añadiendo una pequeña cantidad de platino a los carburos de tungsteno. Análogamente, la presencia del carburo de tungsteno promueve la actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno sobre platino [5-7]. Con bajas cargas de Pt, la distancia promedio entre las partículas metálicas es mayor, por lo tanto, la conducción de electrones que involucran la filtración o mecanismo de saltos de electrones es improbable [7]. Se ha reportado que el  $\text{WO}_3$  incrementa la conductividad en tres órdenes de magnitud cuando los bronceos ( $\text{H}_x\text{WO}_3$ ) son formados a potenciales menores a 0.2 V. así, el bronce permite la conducción de electrones al Pt que están inactivos en la matriz oxidada. Los materiales basados en Tungsteno pueden jugar diferentes roles en los sistemas de CC. Son unos de los únicos compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores, co-catalizadores, soporte de catalizadores y electrolitos en diferentes tipos de CC. En particular, los materiales a base de tungsteno cumplen los requerimientos para su uso como soportes de catalizador térmicamente estables alternativamente y en combinación con el carbono en la temperatura de operación intermedia de las CC.

El presente trabajo describe la actividad electrocatalítica que presentan catalizadores de Pt/C (20% Pt) y  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 6%  $\text{WO}_x$  - 16%  $\text{WO}_x$ ) y su desempeño en una celda de combustible. Se analizaron las muestras por las técnicas de microscopia electrónica de transmisión y difracción de rayos X para determinar tamaño de partícula y distribución en el soporte. Se describe la metodología a seguir para determinar los parámetros cinéticos y el desempeño de una celda de combustible.

## **2. Sección Experimental**

### **2.1 Síntesis de catalizadores**

La muestra de Pt/C (20%) se preparó por el método de impregnación. En un vaso de precipitados se agregó el carbón Vulcan XC-72, 100 ml de alcohol etílico y la solución acuosa de ácido hexacloroplatínico en cantidades adecuadas para obtener 20% wt de platino. Se agitó esta solución a 30 °C hasta la evaporación total del alcohol y se secó a 60 °C por 2 h. Finalmente el catalizador se redujo en flujo de hidrógeno (60 ml/min) a 300 °C durante 3 h. Para las muestras con tungsteno, se pesó el catalizador monometálico 20%Pt/C (M2) y se añadió la cantidad adecuada de solución etílica de metatungstato de amonio para tener 16% (M3) y 6% de  $\text{WO}_x$  (M4) respectivamente. Posteriormente la solución se llevó a reflujo por 3 horas a 70 °C. A continuación se trasladó la muestra a un vaso de precipitados y se secó con una agitación constante en una parrilla en un rango de temperaturas de 30-40°C hasta una evaporación total del solvente.

## **2.2 Estudio electroquímico**

Para el análisis electroquímico de las muestras se utilizó una celda de vidrio Pyrex de doble pared de tres electrodos el electrodo de trabajo se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con  $0.196 \text{ cm}^2$  con un soporte de teflón, el electrodo de referencia fue de sulfatos  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (ES), cuyo potencial estándar es de  $E=0.680 \text{ V}$  con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y como contraelectrodo se utilizó una malla de titanio platinada, con un área geométrica mayor a los  $10 \text{ cm}^2$ . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y se utiliza una solución  $0.5\text{M}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como electrolito, las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo.

Para la preparación del electrodo de trabajo primeramente, se trata la superficie del carbón vítreo expuesta con una lija #600, hasta lograr una superficie plana junto con el soporte de teflón para que la película delgada de tinta se adhiera al carbón vítreo, posteriormente se limpia la superficie con alcohol etílico para quitar impurezas que se encuentren en la superficie. Las tintas catalíticas se prepararon con en un vial pesando  $1 \text{ mg}$  de catalizador, se añadieron  $60 \mu\text{L}$  de alcohol etílico como diluyente y  $8 \mu\text{L}$  de Nafión® líquido (5% peso de etanol) como adherente al electrodo, la mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos hasta formar una suspensión homogénea denominada “tinta catalítica”. De la tinta catalítica se toman  $8 \mu\text{L}$  con una micropipeta y se depositaron en el centro del electrodo abarcando toda el área geométrica del carbón vítreo. Se dejó secar la tinta a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta observar una película delgada y homogénea en la superficie. El electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine, con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un Potenciostato/Galvanostato Autolab, cuya respuesta fue analizada con el software NOVA Autolab.

Previo a los estudios de voltametría lineal se emplea la técnica de voltametría cíclica, la cual tiene como finalidad activar el electrodo de trabajo, eliminar óxidos superficiales y oxígeno adsorbido durante la preparación del electrodo. El proceso de reducción-oxidación de la superficie aumenta las propiedades electrocatalíticas de los materiales analizados, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Esta técnica además de activar la superficie de los catalizadores también se puede utilizar para analizar las señales características de óxido-reducción que se llevan a cabo en ciertos metales, como el platino el cual se está estudiando en este trabajo. Se burbujeó argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min. Se llevaron a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de  $0 \text{ V}$  a  $1.2 \text{ V}$  (ENH) a una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  para limpiar el electrodo y 2 barridos a una velocidad de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , en el mismo rango de potencial para analizar la distribución de sitios activos y los procesos de oxido-reducción que ocurren en la superficie del electrodo.

Una vez activado el electrodo se realizan voltametrías lineales a diferentes velocidades de rotación para el estudio de la RRO. La solución electrolítica fue burbujeada con oxígeno por 15 minutos para saturar la solución electrolítica, hasta alcanzar un potencial a circuito abierto,  $E_{ca}$ , en esta técnica este es un parámetro muy importante, se debe

monitorear y verificar en cada corrida experimental de voltametría lineal a las distintas velocidades de rotación del electrodo, se analiza si es estable y el tiempo que tarda en alcanzar el valor esperado, también se debe cuidar que siempre alcance el mismo valor, si entre cada corrida no se alcanza el voltaje de la primera corrida es un indicador de inestabilidad del catalizador. La velocidad de barrido fue de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . El intervalo de potencial utilizado fue del Eca a un potencial de  $0.18 \text{ V}$  (ENH). e) Las velocidades de rotación utilizadas para las corridas de los diferentes catalizadores fueron: 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, iniciando del valor máximo al valor mínimo. Entre cada barrido se permite al sistema alcanzar el Eca inicial burbujeando oxígeno por 5 min, una vez alcanzado el potencial el flujo de oxígeno es retirado del electrolito para evitar ruido en la respuesta electroquímica, pero se deja en la superficie de la solución para asegurar la saturación de la solución.

### **2.3 Preparación de ensambles membrana-electrodos**

El trabajo experimental en la celdas de combustible de prueba inicia con la limpieza y activación de las membranas Nafion®, en este trabajo se utilizaron membranas Nafion 115, con un espesor de  $125 \mu\text{m}$ . Para obtener el desempeño de una celda de combustible se requiere la preparación de las tintas catalíticas, un pintado uniforme sobre las membrana activadas en un sistema de aspersión, un prensado en caliente para preparar los ensambles membrana electrodos, (EME's) y su montaje en una monocelda de prueba. Las membranas Nafion® se activaron químicamente con baños en distintas soluciones durante una hora a una temperatura de entre  $60$  y  $80^\circ\text{C}$ , primero se sumergieron en peróxido de hidrógeno al 3% para eliminar impurezas superficiales. Se enjuagaron con agua destilada para eliminar el exceso de peróxido. Después se trataron con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 2M para sulfonar la membrana. Finalmente se enjuagaron con agua destilada para eliminar el ácido sulfúrico e hidratar las membranas. Se mantienen en agua destilada hasta su uso, máximo por 15 días, evitando el contacto con la luz.

Para preparar los ensambles membrana-electrodos (EME's), se utilizó la membrana Nafion 115 previamente activada. Como ánodos se utilizaron electrodos comerciales Fuel Cell™ los cuales utilizan un difusor de gases de tela de carbón (GDL-CT) con una carga de platino al 40% de  $0.4 \text{ mg cm}^{-2}$ . Para complementar el MEA se prepara una “tinta catalítica” del lado del cátodo, pesando en un vial 5 mg de catalizador. Se agregaron  $80 \mu\text{l}$  de la solución de Nafion® al 5% en etanol, para incrementar el contacto entre la membrana Nafion®, la superficie del catalizador y los difusores de gases. Se adicionaron  $800 \mu\text{l}$  de alcohol etílico como diluyente, para que las capas de electrocatalizador queden delgadas, homogéneas y el tiempo de secado sea rápido. La mezcla se llevó a ultrasonido por 10 min, para lograr una suspensión homogénea. Para la aplicación de la “tinta catalítica”, primeramente se dejó secar la membrana Nafion® a temperatura ambiente, se fijó en una base como soporte. Se utiliza la técnica de pintado por aspersión, se aplicaron varias capas de tinta hasta que la superficie quedó homogénea, utilizando un aerógrafo Paasche® Air Brush Company VJR0708, regulando la presión de aspersión con un compresor Brand Design CE. Cuando la

totalidad de “la tinta catalítica” se aplicó en el área geométrica de la membrana polimérica, se dejó secar por 15 min. Posteriormente se preparó el difusor de gases para el cátodo (tela de carbón tratada con Teflón®), para asegurar una buena difusión del oxígeno sobre los electrodos y un buen flujo de agua hacia los canales de distribución. El EME se prensó a 11 kgf cm<sup>-2</sup> y 120 °C durante 1.5 min. Bajo estas condiciones los difusores quedaron integrados a la membrana y formaron así el ensamble membrana electrodos. Finalmente el EME se dejó en reposo dentro de un desecador durante 15 días para eliminar el disolvente y evitar cualquier contaminación.

### 3. Resultados y discusión

La figura 1 exhibe la voltametría cíclica de la muestra Pt/C (20%). En el barrido catódico se observa la zona de reducción de oxígeno iniciando en un potencial de 0.9 V/ENH hasta aproximadamente 0.5 V/ENH en donde se alcanza una densidad de corriente de -3 mA cm<sup>-2</sup>. En el intervalo de potencial de 0.0 V/ENH a 0.3 V/ENH, hacia el barrido catódico, se tiene la adsorción de protones, y en el barrido anódico ocurre la desorción de los mismos, en esta muestra se obtuvo una buena definición de esta zona. Continuando con el barrido anódico, la zona de capacitancia o doble capa inicia en 0.3 V/ENH y finaliza en 0.5 V/ENH, posteriormente la región de adsorción de especies OH<sup>-</sup> comienza en un potencial de 0.5 V/ENH, seguido de la zona de formación de óxidos (Pt-O) que inicia en 0.8V/ENH hasta un potencial de 1.2 V.

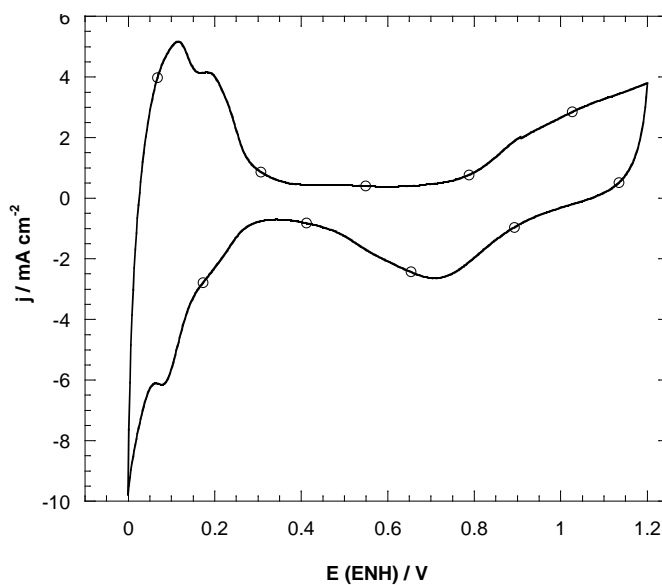


Figura 1 Voltametría cíclica a 50 mV s<sup>-1</sup> del catalizador M2 (20%Pt/C)

La figura 2 muestra las curvas de polarización de Pt/C (20%) donde el primer parámetro que se identifica es el potencial a circuito abierto de 0.96 V/ENH. La transferencia de electrones se aprecia a bajos sobrepotenciales, en el rango de 0.96 a 0.85 V/ENH, zona en la que no influye la velocidad de rotación y se alcanza una densidad de corriente de  $-0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . En la zona difusional se observan mesetas horizontales en un amplio intervalo de potencial, de 0.7 V a 0.2 V (ENH), lo que nos indica que la RRO se lleva a la suficiente velocidad para que el proceso de transferencia de masa sea constante, además de indicar que el electrodo es poroso y la difusión del oxígeno se lleva a cabo en sitios activos bien distribuidos. Por último la zona mixta está localizada entre 0.85 V/ENH y 0.7 V/ENH donde influyen los fenómenos de transferencia de electrones y transporte de masa.

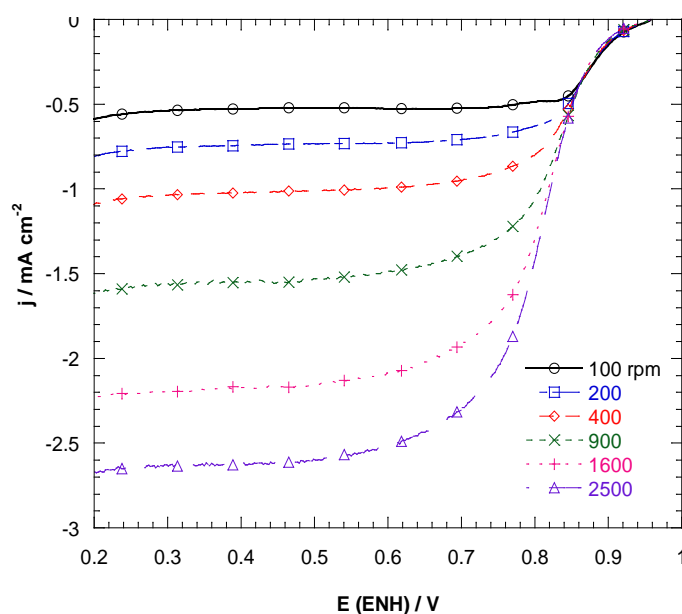


Figura 2 Curvas de polarización de la RRO sobre electrodo de 20%Pt/C

La figura 3 muestra la comparación de las voltametrías cíclicas para la activación de las muestras. En la zona de adsorción y desorción de protones, de 0 a 0.3 V/ENH se observa mayor densidad de corriente en la muestra Pt/C (20% Pt), continuando con el barrido anódico la formación de óxidos comienza en 0.5 V/ENH y finaliza en 1.2 V/ENH, en este intervalo de potencial las tres muestras manifiestan un comportamiento similar. En el barrido catódico la reducción de óxidos empieza en 0.9 V/ENH y termina en 0.5 V/ENH, la muestra de Pt/C (20% Pt) tiene su pico de reducción en 0.7 V/ENH, las de  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 6%  $\text{WO}_x$ ) y  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 16%  $\text{WO}_x$ )

tienen el pico de reducción en 0.75 V/ENH, lo que indica que la integración del WO<sub>x</sub> desplaza favorablemente el pico de reducción hacia potenciales más positivos, lo que es deseable para la RRO.

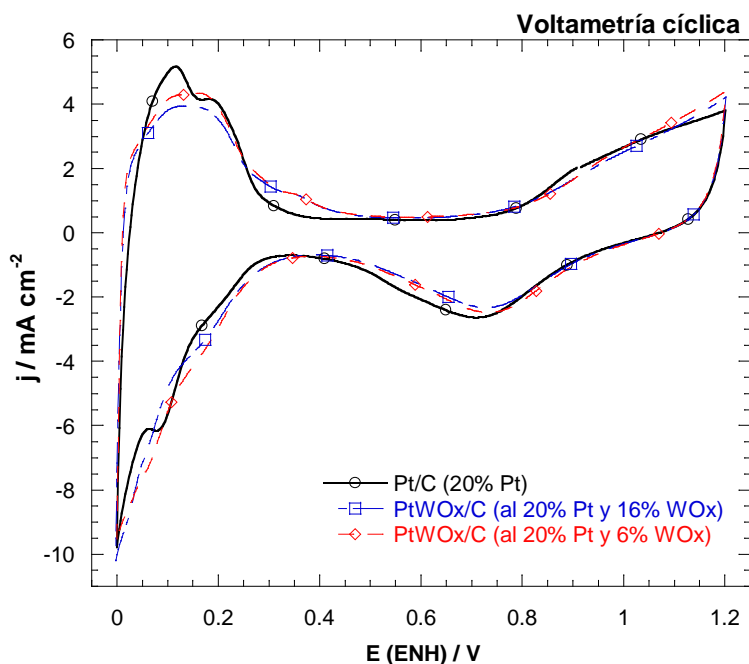
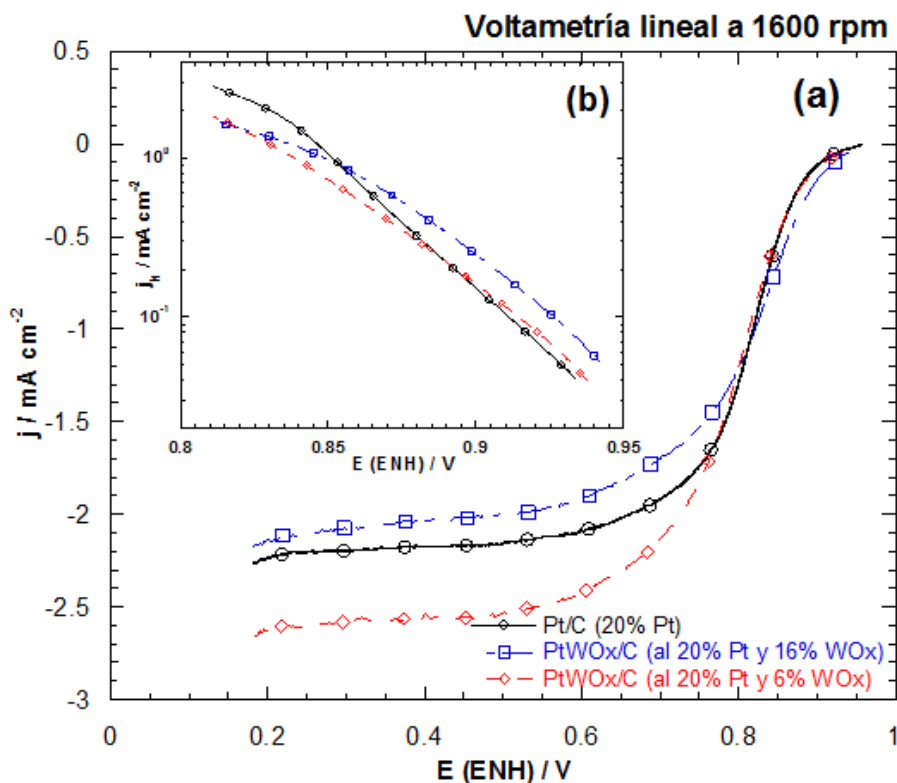


Figura 3 Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s<sup>-1</sup> del catalizador Pt/C y Pt/WO<sub>x</sub>/C

La figura 4 (a) muestra las curvas de polarización de las muestras Pt/C (20% Pt), PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 16% WO<sub>x</sub>) y PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>) a 1600 rpm, se observa que la muestra con 6% WO<sub>x</sub> arrojó una mayor densidad de corriente, alcanzando -2.7 mA cm<sup>-2</sup> aproximadamente, como ya se ha mencionado antes, entre mayor densidad de corriente, existen sitios activos mejor distribuidos en la superficie del electrodo que adsorben el oxígeno disuelto en el electrolito para posteriormente reducirse y producir una corriente faradaica. La muestra de platino y la de 16% WO<sub>x</sub> tienen una menor densidad de corriente alcanzando 2.3 y 2.2 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. En general, las tres muestras presentan mesetas horizontales en el control difusional, por tanto, la RRO se lleva a cabo de manera constante. En la figura 4 (b) se observan las pendientes de Tafel obtenidas de las curvas de polarización de la figura 4 (a), eliminando la contribución a la densidad de corriente total del transporte de masa, mostrando únicamente el



aporte cinético, de igual manera las tres pendientes tienen un comportamiento similar, en el rango de 0.85 a 0.95 V/ENH la pendiente de la muestra  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 16%  $\text{WO}_x$ ) generó mayor potencial a  $-0.1 \text{ mA cm}^{-2}$



**Figura 4 (a) Curvas de polarización de la RRO y (b) pendiente de Tafel**

En la tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos que se obtuvieron de las pendientes de Tafel de la figura 3.14 (b).

**Tabla 1 Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO**

Muestra	$E_{ca}$ V / ENH	$-b$ $\text{mV dec}^{-1}$	$\alpha$	$j_o$ $\text{mA cm}^{-2}$	Potencial / $j$ $j=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C (20% Pt)	0.96	63.3	0.93	$1.07 \times 10^{-6}$	0.91
$\text{PtWO}_x/\text{C}$ (al 20% Pt y 16% $\text{WO}_x$ )	0.96	84.8	0.70	$3.15 \times 10^{-5}$	0.925
$\text{PtWO}_x/\text{C}$ (al 20% Pt y 6% $\text{WO}_x$ )	0.97	75.9	0.78	$7.59 \times 10^{-6}$	0.915

De acuerdo a las pendientes calculadas se deduce que en las tres muestras se presenta una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo como etapa determinante de la reacción:



La muestra con 6% de % WO<sub>x</sub> presentó una pendiente de Tafel de -75.9 mV dec<sup>-1</sup>, menor respecto a la muestra con 16 % WO<sub>x</sub>, el manejo y el tamaño de partícula determinado en otro trabajo [tesis Edwin] generó que se eligiera la muestra con 6% de % WO<sub>x</sub> para la preparación del ensamble membrana electrodos. PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>)

Las Figuras 5 y 6 muestran el desempeño de la monocelda de combustible a diferentes temperaturas de operación con los ensambles preparados de Pt/C (al 20% Pt) y PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>) respectivamente, se evaluó el desempeño del lado catódico manteniendo constantes las condiciones del ánodo. Para la mejor dispersión de la tinta catalítica del lado del cátodo se aplicó de 100 µl cada vez sobre la membrana Nafion y se mantenía en ultrasonido la tinta restante para asegurar la suspensión de los polvos catalíticos. En la figura 5, se puede observar que el desempeño de la celda aumenta con la temperatura, logrando la mayor densidad de potencia (W=V j) a una temperatura de 80°C, esto se atribuye a un incremento de la cinética de la RRO con el aumento de la temperatura, a temperaturas mayores de 80 °C existe una deshidratación de la membrana, lo que provoca una baja conductividad protónica y un menor desempeño global de la celda.

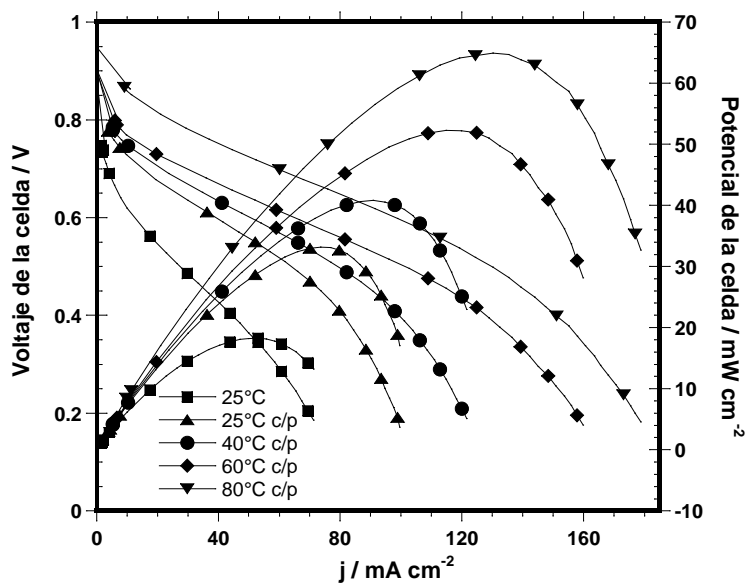


Figura 5 Desempeño de una monocelda de combustible de la PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt)

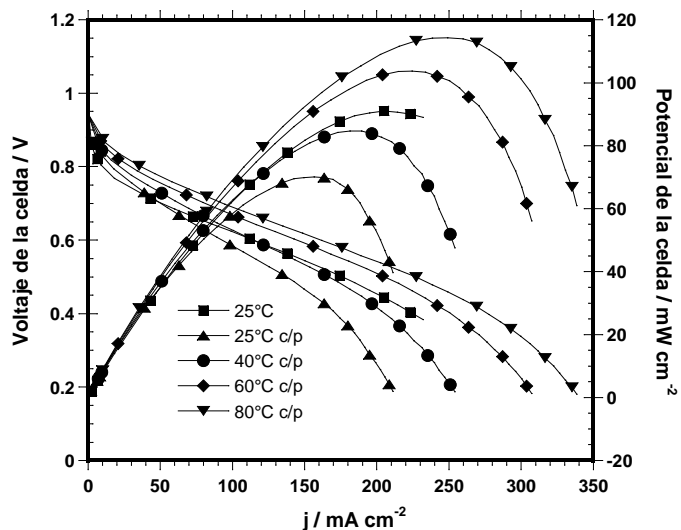


Figura 6 Desempeño de una monocelda de combustible de la muestra de PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>) M4

En los ensambles de Pt/C (al 20% Pt) y PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>) el voltaje a circuito abierto en la celda es alrededor de 0.96 V, estos resultados son consistentes con lo observado en EDR en voltametría lineal. Una comparación del desempeño de los dos ensambles a 80 °C se muestra en la Figura 7, en una gráfica densidad de corriente vs voltaje de la celda vs potencia de la celda ( $j$  vs V vs P).

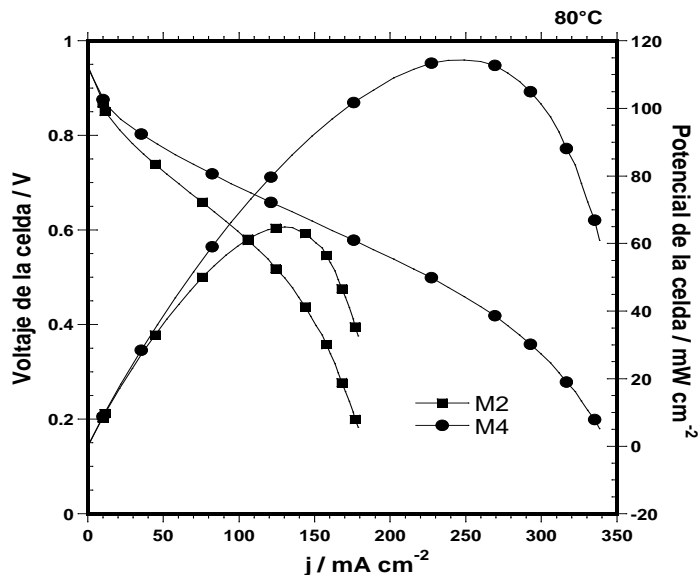


Figura 7 Desempeño de una celda de combustible con cátodo de Pt/C (al 20% Pt) y PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>)

En esta figura se puede observar que la densidad de potencia máxima la da el ensamble de PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>), alcanzando un valor de 118 mW cm<sup>-2</sup> a una densidad de corriente de 250 mA cm<sup>-2</sup>, mientras que el compuesto de Pt/C (al 20% Pt) alcanza solamente 63 mW cm<sup>-2</sup> de potencia máxima, a una densidad de corriente de 125 mA cm<sup>-2</sup>.

En la Tabla 2 se resumen los resultados en el desempeño de la celda de combustible. Los resultados anteriores son los esperados según el estudio cinético realizado en EDR y se llega a la misma conclusión que el compuesto que da mejor resultado es el de PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>).

**Tabla 1 Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO**

Muestra	E <sub>ca</sub>	P <sub>max</sub>	j (mA cm <sup>-2</sup> )
	V/ENH	mW cm <sup>-2</sup> a 80°C	P <sub>max</sub>
Pt/C (20% Pt)	0.96	63	125
PtWO <sub>x</sub> /C (al 20% Pt y 6% WO <sub>x</sub> )	0.97	118	250

En el desempeño de la celda de combustible en todos los casos se observa un alto sobrepotencial de activación,  $\eta_a$ , el cual tiene un comportamiento semiexponencial, principalmente por la cinética lenta de la reacción de reducción de oxígeno, abarca desde potencial a circuito abierto hasta 0.8 V. La región de caída óhmica,  $\eta\Omega$ , es muy marcada y abarca un amplio rango de potencial (se observa una relación lineal entre la corriente y el potencial), una parte es ocasionada por la resistencia a la conducción protónica desde el ánodo, a través de la membrana polimérica, hasta el cátodo y otra parte se atribuye a la mala integración de la capa catalítica con la membrana protónica, debido al tamaño de partícula, que provoca una suspensión poco uniforme durante el pintado, en el caso de la muestra de de Pt/C (al 20% Pt) esta zona abarca de 0.8 hasta 0.45 V (150 mA cm<sup>-2</sup>) y para la muestra de de PtWO<sub>x</sub>/C (al 20% Pt y 6% WO<sub>x</sub>) se cubre el mismo intervalo de potencial pero logrando corrientes de hasta 300 mA cm<sup>-2</sup>. Por debajo de 0.45 V se observa una caída de voltaje con un mínimo incremento en la corriente, a esta zona se le conoce como de concentración y se debe a la falta de reactivo en la superficie de los electrodos, se puede mejorar un poco aumentando los flujos y la presión de los gases, La zona de operación de una celda de combustible no es a potencia máxima, esto se debe a que la caída de potencial es muy grande, lo que requeriría un mayor número de celdas individuales para cubrir un servicio, por lo que la zona óptima de operación esta definida desde donde empieza la zona óhmica y antes de llegar a la potencia máxima, a un potencial de operación entre 0.75 y 0.65 V.

#### **4. Conclusiones**

Se comprobó la sinergia que produce el  $\text{WO}_x$  en un catalizador Pt/C ya que la actividad catalítica de los catalizadores con  $\text{WO}_x$ , en la RRO aumenta respecto a catalizadores Pt/C como se observó en las graficas de desempeño en celda de combustible. De acuerdo a los resultados observados, se logra una mayor eficiencia a bajos porcentajes de  $\text{WO}_x$  de 5% y 6%.

Se determinó que las muestras de Pt/C y  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  presentan una cinética de primer orden, la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón al oxígeno adsorbido sobre la superficie del electrodo.

En la celda de combustible el mejor desempeño se produce con el ensamble preparado con el catalizador  $\text{PtWO}_x/\text{C}$  (al 20% Pt y 6%  $\text{WO}_x$ ) alcanzando un valor de  $118 \text{ mW cm}^{-2}$  de potencia máxima a un voltaje de 0.5 V y 250 mA  $\text{cm}^{-2}$ , mientras que el ensamble de Pt/C alcanzó solamente  $63 \text{ mW cm}^{-2}$  de potencia máxima, a un voltaje de 0.5 V y 125 mA  $\text{cm}^{-2}$ .

#### **5. Agradecimientos**

Se agradece el apoyo otorgado por el IPN-SIP, proyecto multidisciplinario 1540 y a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación (convenio ICYTDF/325/2011).

#### **6. Referencias**

1. J. M. J. L. Blomen and M. N Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, New York and London, (1993).
2. K. B. Prater, J. Power Sources, 51, 139 (1994).
3. J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, Modern Electrochemistry: Electroics in Chemistry, Engineering, Biology and Enviromental Science, 2nd ed. Vol. 2B, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y., (2000).
4. M. K. Ravikumar and K. Shukla, J. Electrochem. Soc., 143, 2601 (1996).
5. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).
6. Edwin Ramón Oseguera Amezcua “Estudio electroquímico y desempeño de una celda de combustible tipo PEM utlizando catalizador catódico Pt/C y  $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{C}$ ”, tesis de licenciatura ESIQIE, 17 de Mayo del 2013.