

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS FISICO-MATEMATICAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS
DE COMBUSTIBLE

POR
MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑON
TESIS
EN OPCION AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA FISICA INDUSTRIAL

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2007

TD
Z6651
FCFM
2007
• G37

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES
SINTESIS Y CARACTERIZACION DE CATALIZADORES
MANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS
DE COMBUSTIBLE

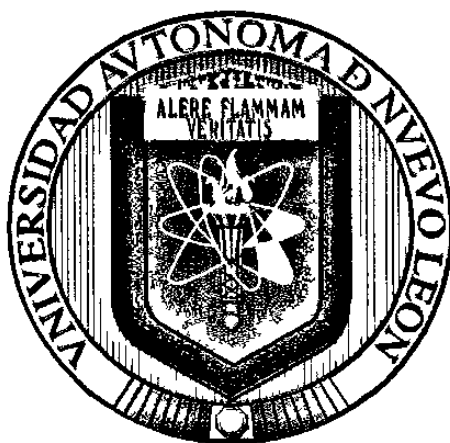


1020160584

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE.**

POR

MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑÓN

**TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE :
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

Cd. Universitaria

Noviembre de 2007.

1045846

TD
Z6651
FCFM
2007
.G37



FONDO
TESIS
020908

14-VIII-08
M2wio

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
NANOESTRUCTURADOS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE.**

POR

MAURICIO ALBERTO GARZA CASTAÑÓN

**TESIS
EN OPCIÓN AL GRADO DE :
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

Cd. Universitaria

Noviembre de 2007.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Síntesis y caracterización de catalizadores nanoestructurados para celdas de combustible”** realizada por el Ing. Mauricio Alberto Garza Castañón sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El Comité de Tesis



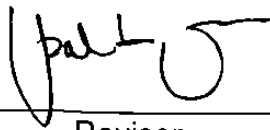
Asesora

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova



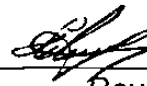
Co-asesor

Dr. Velumani Subramaniam



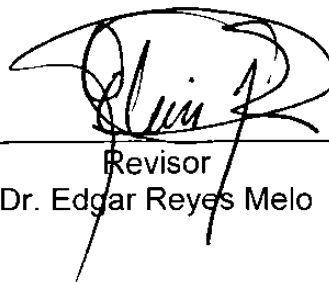
Revisor

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez



Revisor

Dr. Mikhail Basin



Revisor

Dr. Edgar Reyes Melo

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Noviembre de 2007

DEDICATORIA

A Dios.

Por darme la fortaleza para superar todas y cada una de las dificultades en el camino de mi vida para poder ser un hombre de bien.

A mis padres. Macario y Benita

Por ayudarme a venir a experimentar la vida en este mundo, por sus desvelos y sacrificios, por la enseñanza de principios y valores que me han formado en el hombre que soy.

A mi esposa e hijo. Norma y Mauricio

Por su maravillosa compañía y por sus palabras de aliento en medio de las dificultades. Por soportar los tiempos difíciles de mis estudios de Doctorado.

A mis hermanos. Oscar, Alfonso, Aracely, Alfredo, Luis, Ana y Laura

Por su apoyo y por sus palabras de aliento en medio de las dificultades.

AGRADECIMIENTOS

Dra. Oxana Vasilievna Kharissova. Por su acertada dirección y asesoría, por su comprensión, experiencia y amistad. Por haber depositado su confianza en mí y encausar mi trabajo hacia aplicaciones benéficas para el mundo.

Dr. Velumani Subramaniam. Por su asesoría, su tiempo y su disponibilidad para que nada nos faltara durante el desarrollo de este trabajo, por su amistad y guía.

Dr. Ubaldo Ortiz Méndez. Por sus atenciones y acertados consejos durante la fase experimental de este trabajo, honrado con su experiencia y profesionalismo.

Dr. Edgar Reyes Melo. Por su dedicación y atenciones, por tener siempre tiempo para escuchar mis dudas y plantear alternativas y soluciones con su experiencia.

Dr. Mikhail Basin. Por su apoyo a lo largo de todo el Doctorado, por sus palabras de aliento y su amistad.

Dr. Victor Manuel Castaño Meneses, Dr. Luis Miguel Apátiga y Dra. Genoveva (CFATA-UNAM). Por su desinteresada colaboración y acertados consejos durante la fase final de este trabajo, por su tiempo y esfuerzo.

A mis compañeros del DIFI. Por su amistad desinteresada y por su inigualable compañerismo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), a la Universidad Autónoma de Nuevo León, al Doctorado en Ingeniería Física Industrial de la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas por su apoyo para la realización de este trabajo.

A todos ellos, Muchas gracias.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	4
Resumen.....	6
Capítulo 1.....	9
INTRODUCCIÓN.....	9
1.1 <i>Objetivos y metas de la presente tesis.</i>	9
1.1.1 Objetivo general.....	9
1.1.2 Objetivos particulares.....	9
1.2 <i>Hipótesis de la presente tesis.</i>	10
1.3 <i>Contribuciones.</i>	12
1.3.1 Contribuciones del procedimiento de simulación computacional.....	12
1.3.2 Contribuciones del procedimiento experimental.....	13
Capítulo 2.....	14
ANTECEDENTES.....	14
2.1 <i>Principios de celdas de combustible.</i>	14
2.2 <i>Funcionamiento de una celda de combustible.</i>	15
2.3 <i>Componentes principales de una celda de combustible.</i>	16
2.4 <i>Tipos de celdas de combustible.</i>	18
2.4.1 Celda de combustible alcalina.....	18
2.4.2 Celda de combustible de carbonato fundido.....	19
2.4.3 Celda de combustible de intercambio de protones.....	19
2.4.3.1 Celda de combustible de metanol directo.....	20
2.4.4 Celda de combustible de ácido fosfórico.....	20
2.4.5 Celda de combustible de óxido sólido.....	21
2.4.6 Sumario de tipos de celdas de combustible.....	21
2.5 <i>Problemas inherentes a la operación de una celda de combustible.</i>	22
2.5.1 Tamaño de partícula de catalizador.....	22
2.5.2 Monóxido de Carbono.....	22
2.6 <i>Técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.</i>	26
2.6.1 Método de química húmeda asistida por azúcares.....	26
2.6.2 Electrodeposición pulsada (PED).....	27
2.6.3 Deposición electroquímica en condiciones oxidantes (EDOC).....	28
2.6.4 Erosión iónica.....	29
2.6.5 Encapsulamiento en dendritas.....	29
2.6.6 Síntesis asistida por plasma de microondas.....	30
2.6.7 Ruta sol-gel templada por microemulsión.....	31
2.6.8 Condensación de gas inerte.....	31
2.7 <i>Comparación de técnicas de síntesis de materiales nano-estructurados.</i>	32
2.8 <i>Técnicas de simulación computacional.</i>	34
2.8.1 Técnica de primeros principios.....	34
2.8.1.1 Breve descripción de módulo CASTEP.....	35
2.8.2 Técnica de dinámica molecular.....	35
Capítulo 3.....	36
METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.....	36
3.1 <i>Metodología.</i>	36
Capítulo 4.....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	39
4.1 <i>Introducción.</i>	39
4.2 <i>Equipo utilizado.</i>	39

4.2.1	Equipo de generación de nanopartículas.....	39
4.2.2	Evaporador al vacío JEOL JEE-400.....	40
4.2.3	Equipo de caracterización.....	41
4.2.3.1	Difractómetro de rayos X.....	41
4.2.3.2	Microscopio de fuerza atómica.....	41
4.2.3.3	Espectrómetro infrarrojo de la transformada de Fourier.....	42
4.2.3.4	Espectrómetro Auger.....	43
4.2.3.5	Celda de combustible tipo PEM.....	43
4.3	Materia prima.....	44
4.3.1	Materia prima utilizada para la obtención de nanopartículas.....	44
4.3.2	Membrana polimérica.....	45
Capítulo 5.....		46
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		46
5.1	Resultados de simulación.....	46
5.1.1	Modelación atomística de catalizadores.....	46
5.1.1.1	Modelación atomística de Pt.....	46
5.1.1.2	Modelación atomística de Co ₅₀ Ni ₅₀	47
5.1.1.3	Modelación atomística de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	48
5.1.1.4	Modelación atomística de Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀	49
5.1.1.5	Modelación atomística de Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	50
5.1.2	Validación de modelos atomísticos de catalizadores.....	51
5.1.2.1	Validación de modelo atomístico de Pt.....	52
5.1.2.2	Validación de modelo atomístico de Co ₅₀ Ni ₅₀	54
5.1.2.3	Validación de modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	56
5.1.2.4	Validación de modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀	58
5.1.2.5	Validación de modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	60
5.1.3	Estimación de la capacidad de disociación del hidrógeno.....	61
5.1.3.1	Capacidad de disociación del H ₂ para Pt.....	63
5.1.3.2	Capacidad de disociación del H ₂ para Co ₅₀ Ni ₅₀	64
5.1.3.3	Capacidad de disociación del H ₂ para Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	66
5.1.3.4	Capacidad de disociación del H ₂ para Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀	68
5.1.3.5	Capacidad de disociación del H ₂ para Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	70
5.1.3.6	Sumario de entalpías de reacción para catalizadores.....	72
5.1.4	Estimación de la tolerancia al CO.....	73
5.1.4.1	Tolerancia al CO por parte de Pt.....	77
5.1.4.2	Tolerancia al CO por parte de Co ₅₀ Ni ₅₀	79
5.1.4.3	Tolerancia al CO por parte de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	82
5.1.4.4	Tolerancia al CO por parte de Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀	84
5.1.4.5	Tolerancia al CO por parte de Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	86
5.1.4.6	Sumario de tolerancia al CO por catalizadores analizados.....	88
5.1.5	Estimación de la Densidad de estados electrónicos (DOS).....	89
5.2	Resultados experimentales.....	94
5.2.1	Validación estructural de target de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	94
5.2.2	Validación de composición de target de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	97
5.2.3	Síntesis de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	99
5.2.4	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	101
5.2.4.1	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ de 3 nm.....	101
5.2.4.2	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ de 4 nm.....	104
5.2.4.3	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ de 5 nm.....	106
5.2.4.4	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ de 8 nm.....	108
5.2.4.5	Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ de 10 nm.....	110
5.2.5	Criterios de selección de nanopartículas catalíticas.....	112
5.2.6	Caracterización por espectroscopia Auger de partículas de 3 nm.....	113
5.2.7	Preparación de ensamble membrana-electrodos (MEA).....	115
5.2.7.1	Preparación de electrodos.....	115
5.2.7.2	Preparación de soportes de carbono para electrodos.....	115
5.2.7.3	Ventajas del método de preparación y arreglo propuesto.....	116
5.2.8	Caracterización por FTIR de Pd-Co-Mo/Si (100) y Pd-Co-Mo/C/Nafion 112.....	119
5.2.9	Caracterización en celda de combustible tipo PEM.....	124
5.2.9.1	Prueba de voltaje de circuito abierto.....	124

5.2.9.2 Prueba con dispositivo eléctrico conectado.....	124
5.3 Costos.....	125
5.3.1 Costo de MEA de Pt.....	125
5.3.2 Costo de MEA de C/Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ /Nafion 112.....	125
5.3.3 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos.....	127
Capítulo 6.....	128
CONCLUSIONES.....	128
6.1 Conclusiones referentes a las hipótesis planteadas.....	128
6.2 Conclusiones generales para el ensamble membrana-electrodos.....	129
6.3 Trabajos futuros.....	131
Referencias.....	132
<u>CURRICULUM VITAE</u>	138

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Composición esquemática de celda de combustible.....	15
Figura 2.2 Funcionamiento de una celda de combustible. ³	16
Figura 4.1 Configuración de sistema de deposición de nanocluster Nanosys 500. ¹⁰⁶	40
Figura 5.1 Modelo atomístico de Pt.....	47
Figura 5.2 Modelo atomístico de Co ₅₀ Ni ₅₀	48
Figura 5.3 Modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	49
Figura 5.4 Modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀	50
Figura 5.5 Modelo atomístico de Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	51
Figura 5.6 Patrón de difracción para Pt : a) literatura ⁹⁵ y b) calculado.....	53
Figura 5.7 Patrón de difracción para Co ₅₀ Ni ₅₀ : a) literatura ¹¹⁴ y b) calculado.....	55
Figura 5.8 Patrón de difracción para Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀ : a) literatura ¹¹⁵ y b) calculado.....	57
Figura 5.9 Patrón de difracción para Pd ₇₀ Co ₂₀ Au ₁₀ : a) literatura ¹¹⁶ y b) calculado.....	59
Figura 5.10 Patrón de difracción calculado para Pd ₇₀ Co ₂₀ Ni ₁₀	60
Figura 5.11 Reactantes Pt (111)-H ₂	63
Figura 5.12 Producto Pt (111)-H ₂	64
Figura 5.13 Reactantes CoNi (111)-H ₂	65
Figura 5.14 Producto CoNi (111)-H ₂	66
Figura 5.15 Reactantes Pd-Co-Mo (111)-H ₂	67
Figura 5.16 Producto Pd-Co-Mo (111)-H ₂	68
Figura 5.17 Reactantes Pd-Co-Au (111)-H ₂	69
Figura 5.18 Producto Pd-Co-Au (111)-H ₂	70
Figura 5.19 Reactantes Pd-Co-Ni (111)-H ₂	71
Figura 5.20 Producto Pd-Co-Ni (111)-H ₂	72
Figura 5.21 Cristal de CO.....	75

Figura 5.22 Variación de la energía del Cristal de CO con respecto al parámetro de red.	76
Figura 5.23 Superficie (110) de Pt.....	77
Figura 5.24 CO en Super-celda Pt(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".	78
Figura 5.25 Superficie (110) de CoNi.....	80
Figura 5.26 CO en Super-celda CoNi(110) : a) "short-bridge", b) "on-top".	81
Figura 5.27 Superficie (110) de PdCoMo.	83
Figura 5.28 Super-celda CO/ PdCoMo (110) (short bridge).	84
Figura 5.29 Superficie (110) del compuesto PdCoAu.	85
Figura 5.30 Super-celda de CO / PdCoAu (110).	86
Figura 5.31 Superficie (110) del compuesto PdCoNi.	87
Figura 5.32 Super-celda de CO / PdCoNi (110).	88
Figura 5.33 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Pd, (c) Co, (d) Au, (e) Mo, (f) Ni.	92
Figura 5.34 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Co-Ni, (c) Pd antes y después de la reacción de disociación de hidrógeno.	93
Figura 5.35 Patrón de difracción de rayos X para Pd-Co-Mo (a) experimental (b) calculado.	97
Figura 5.36 Espectro Auger de target Pd-Co-Mo.	98
Figura 5.37 Curvas de producción de nanopartículas por tamaño : (a) 3, (b) 4, (c) 5 y (d) 8 nm.	100
Figura 5.38 Partículas de Pd-Co-Mo de 3 nm análisis de tamaño.	103
Figura 5.39 Partículas de Pd-Co-Mo de 4 nm análisis de tamaño.	105
Figura 5.40 Partículas de Pd-Co-Mo de 5 nm análisis de tamaño.	107
Figura 5.41 Partículas de Pd-Co-Mo de 8 nm análisis de tamaño.	109
Figura 5.42 Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm análisis de tamaño.	111
Figura 5.43 Localización de las regiones de la muestra a analizar por AES.	113
Figura 5.44 Espectro Auger de Pd-Co-Mo : (a) target, (b) región 1 y (c) región 2 de muestra de partículas de 3 nm.	114
Figura 5.45 Topografía AFM de Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).	117
Figura 5.46 Análisis de tamaño de nanopartículas trimetálicas Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).	118
Figura 5.47 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/Si(100) : (a) 3nm, 75 minutos, (b) 8 nm, 75 minutos.	120
Figura 5.48 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 : (a) 30 minutos, (b) 8 minutos.	122
Figura 5.49 Prueba de voltaje de circuito abierto.	124
Figura 5.50 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos.	127

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Especificaciones de celdas de combustible.	21
Tabla II. Tamaños promedio de partículas obtenidos por química húmeda asistida por azúcares.	27
Tabla III. Comparación de algunos métodos de síntesis de nanopartículas.	33

Tabla IV. Especificaciones de puntas utilizadas.	42
Tabla V. Especificaciones técnicas del "kit" PEM Hydro-genius. ¹¹²	44
Tabla VI. Entalpías de reacción para los catalizadores analizados.	73
Tabla VII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre Pt (110).	79
Tabla VIII. Cambio en la energía de quimisorción para CO sobre CoNi (110).	82
Tabla IX. Cambio en la energía de quimisorción para CO/catalizador.	89
Tabla X. Parámetros de sistema Nanosys 500 con blanco de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	99
Tabla XI. Verificación dimensional de nanopartículas de Pd ₇₀ Co ₂₀ Mo ₁₀	101
Tabla XII. Posición de las bandas de absorción experimentales y las reportadas en la literatura.	123

Resumen

El platino (Pt) es el elemento más utilizado como catalizador en las reacciones de oxidación del hidrógeno (HOR) y de reducción del oxígeno (ORR), reacciones importantes en las celdas de combustible de hidrógeno. Sin embargo, el alto costo del Pt como catalizador aunado a su baja tolerancia al monóxido de carbono, una especie contaminante presente en el entorno de operación de una celda de combustible, hacen necesario el desarrollo de catalizadores menos costosos, que posean una mayor durabilidad durante su operación.

Existen en la actualidad muchos trabajos de investigación enfocados al desarrollo de nuevos catalizadores que pretenden reducir la carga de metal precioso e incrementar su tolerancia al CO, mediante el empleo de partículas catalíticas de menor tamaño y cuya composición química consta de dos o más elementos.

Existen en la literatura trabajos enfocados al desarrollo de aleaciones basadas en Pt con otros metales y óxidos metálicos, sintetizados a escala nanométrica con la finalidad de incrementar el área superficial disponible para la catálisis, mencionando la dificultad de alcanzar eficiencias comparables a las del Pt puro, aunque mostrando una mayor capacidad de resistencia al envenenamiento por CO.

Diferentes técnicas de síntesis de aleaciones catalíticas se encuentran reportadas en la literatura, como por ejemplo: la ruta gas-partícula, métodos de química húmeda, encapsulamiento en dendritas, erosión iónica entre otras.

Por otra parte, las técnicas de simulación computacional se han convertido en herramientas útiles para predecir con un alto grado de confiabilidad las propiedades estructurales, termodinámicas, electrónicas y catalíticas de los diferentes tipos de elementos y aleaciones.

En el presente trabajo se utiliza un método de preparación que se apoya en la técnica de simulación computacional de primeros principios para estimar las propiedades estructurales y catalíticas de diferentes aleaciones y compararlas con las propiedades catalíticas del Pt puro. Una vez determinadas las propiedades requeridas de los materiales estudiados, se selecciona la aleación en base a los criterios de actividad catalítica y de tolerancia al CO, para ser sintetizado a nivel nanométrico (para tener una mayor superficie disponible para la catálisis), y depositado mediante la técnica de condensación de gas inerte (IGC) sobre la membrana de intercambio de protones, Nafion 112^{MR}, en ambas caras para ser utilizado como catalizador de las reacciones de oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno. Después de esto, se deposita sobre la membrana recubierta de nanopartículas catalíticas una capa de carbón hidrofóbico (grafito), que servirá como parte de los electrodos en un ensamble membrana-electrodos (MEA) sin contenido de Pt. La técnica de preparación del ensamble membrana-electrodos propuesta, muestra las ventajas de la síntesis de nanopartículas del compuesto catalítico en

ultra-alto vacío y de la deposición de grafito en condiciones de vacío, sin tener el riesgo de dañar la membrana polimérica por acciones mecánicas o procesos de alta temperatura.

La conclusión más importante de este trabajo de investigación es que la utilización del compuesto tri-metálico $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ tiene una eficiencia del 25 % (con respecto al catalizador de Pt comercial) en condiciones de circuito abierto comparado con la operación de un ensamble comercial con carga de Pt puro, pero es importante remarcar que el $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ tiene una mayor tolerancia al CO, estimación realizada mediante las técnicas de simulación computacional de primeros principios, además de tener un costo mucho menor al del catalizador de Pt, ya que es un catalizador con cero contenido de Pt.

Los resultados de la caracterización en el ambiente real de operación de una celda de combustible tipo PEM muestran un decaimiento en el voltaje entre terminales cuando se le conecta un dispositivo eléctrico, lo cual es consecuencia de la menor disponibilidad de electrones portadores de carga por el reducido espesor de carbono, aunado a la menor capacidad de disociación del hidrógeno en condiciones de circuito abierto. A nivel de preparación del ensamble, este inconveniente puede ser resuelto mediante la deposición de capas de compuestos más reactivos, reduciendo el tiempo de exposición del compuesto tri-metálico a la oxidación del aire y optimizando el electrodo de carbono mediante el empleo de nanotubos o nanofibras de carbono.