

Figura 5.28 Super-celda CO/ PdCoMo (110) (short bridge).

Al calcular el cambio en la energía de quimisorción se obtiene un valor de 321.9eV. Esto significa que la probabilidad de adsorción de CO es menor.

5.1.4.4 Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$.

Con respecto al compuesto trimetálico Pd-Co-Au, la figura 5.29 muestra su superficie (110).

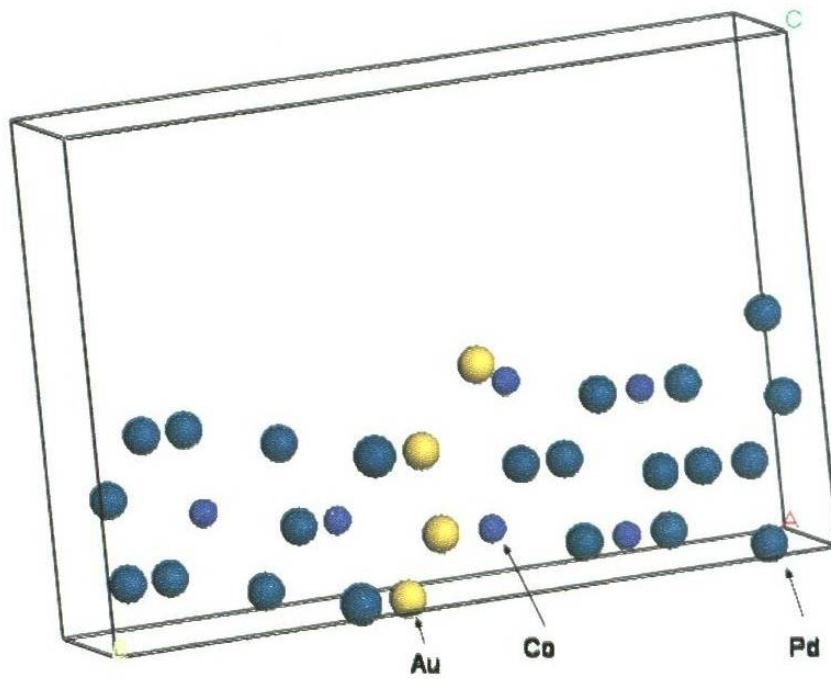


Figura 5.29 Superficie (110) del compuesto PdCoAu.

A continuación, se genera la supercelda del sistema CO/PdCoAu (110). La figura 5.30 muestra la super-celda CO/PdCoAu (110).

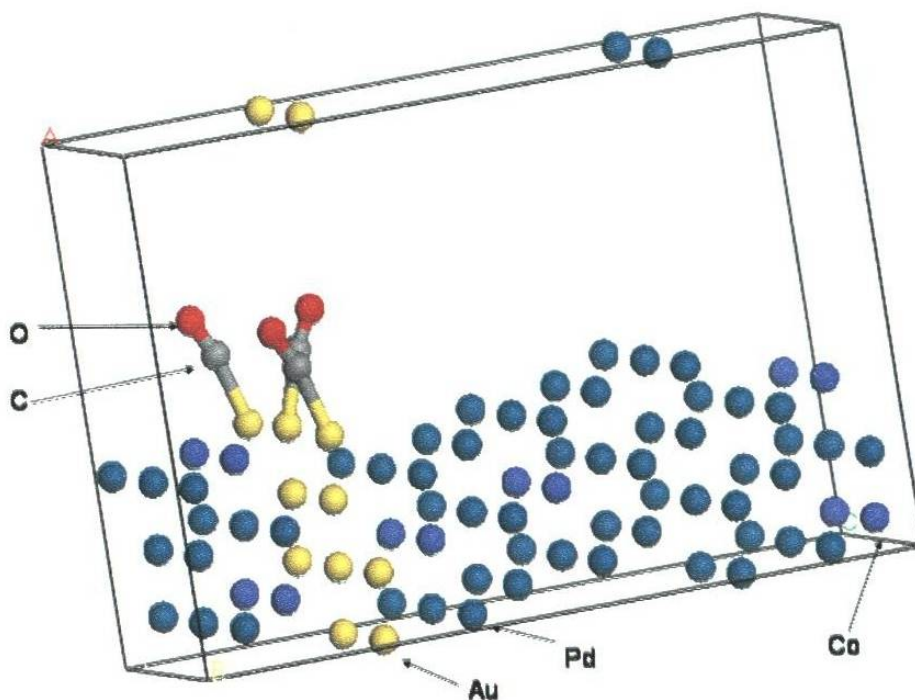


Figura 5.30 Super-celda de CO / PdCoAu (110).

El cambio en la energía de quimisorción calculado para $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Au}_{10}$ es de -587 eV, lo cual representa una probabilidad alta de que la molécula de CO se adsorba a la superficie trimetálica.

5.1.4.5 Tolerancia al CO por parte de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{10}$.

La Figura 5.31 muestra la superficie metálica (110) del compuesto trimetálico Pd-Co-Ni.

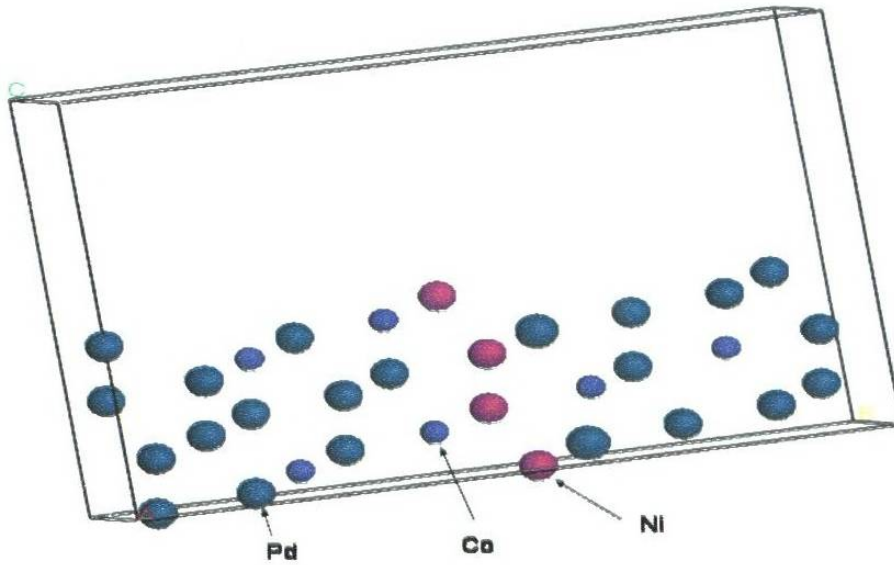


Figura 5.31 Superficie (110) del compuesto PdCoNi.

La super-celda creada para el sistema CO/PdCoNi (110) Se muestra en la Figura 5.32.

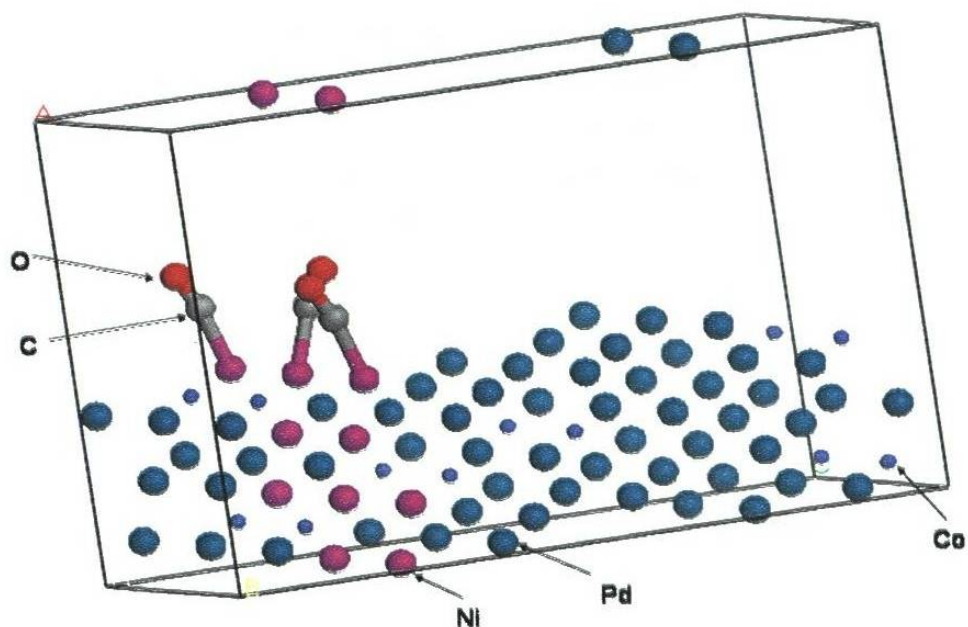


Figura 5.32 Super-celda de CO / PdCoNi (110).

El cambio en la energía de quimisorción calculado para el sistema CO/PdCoNi (110) es de -596.52 eV.

5.1.4.6 Sumario de tolerancia al CO por catalizadores analizados.

La Tabla IX muestra el cambio en la energía de quimisorción para los catalizadores analizados, ordenados del más positivo (menor probabilidad de adsorción del CO) al más negativo (mayor probabilidad de adsorción del CO).

Tabla IX. Cambio en la energía de quimisorción para CO/catalizador.

CO/Catalizador	Cambio en la energía de quimisorción (eV) (short-bridge)
Pd-Co-Mo	321.9
CoNi	-1.7
Pt	-1.847
Pd-Co-Au	-587
Pd-Co-Ni	-596.52

En la que se puede observar que de acuerdo con la estimación realizada, el compuesto trimetálico Pd-Co-Mo tiene una mayor tolerancia al CO. Por lo tanto, y debido a que Pd-Co-Au a pesar de su capacidad para la reacción de disociación de hidrógeno contiene un metal precioso (Au), se elige Pd-Co-Mo como el compuesto que será sintetizado en la fase experimental.

5.1.5 Estimación de la Densidad de estados electrónicos (DOS).

Con el fin de establecer una explicación para el mecanismo de interacción de las superficies metálicas con el hidrógeno y la especie de CO, se calcularán las densidades de estados electrónicos (DOS) para los catalizadores analizados. Para el caso de los compuestos bimetálicos y trimetálicos, se analizarán las contribuciones elemento por elemento.

La Figura 5.33 muestra las densidades de estados electrónicos para a) Pt, b) Pd, c) Co, d) Au, e) Mo, f) Ni, antes de la reacción de disociación del hidrógeno. La figura

5.34 muestra las densidades de estados electrónicos para a) Pt, b) Co-Ni y c) Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀, antes y después de la reacción de disociación del hidrógeno.

Aunque los principios que rigen la capacidad catalítica de las superficies metálicas no han sido del todo comprendidos, se propone una explicación para la reactividad de los compuestos analizados.

La mayor cantidad de vacancias, así como la mayor anchura en los orbitales d cercanos al nivel de energía de Fermi en el Pt pueden explicar su alta reactividad para disociar hidrógeno y en consecuencia, su alta capacidad para generar portadores de carga disponibles para la conducción. De acuerdo con el modelo de banda "d" para la reactividad de una superficie metálica ¹¹⁹, el corrimiento del centro de la banda "d" de Pt hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno. Sin embargo, el mismo hecho de contar con una mayor ocupación de la banda "d" cerca de la energía de Fermi se convierte en un problema con respecto al CO, lo cual lo hace vulnerable al ataque del monóxido de carbono, ya que permite un enlace más fuerte con la especie contaminante.

Para las aleaciones:

- Para las combinación Co-Ni, se observa una menor concentración de electrones en los orbitales "d", lo cual explica su baja capacidad de disociación del hidrógeno, pero le permite tener una menor susceptibilidad al CO, ya que en forma de aleación la energía de enlace con la especie contaminante resulta

ser menor que la del sistema CO/Pt. De acuerdo con el modelo de banda "d", el corrimiento contra el nivel de Fermi del centro de la banda "d" explica que Co-Ni sea menos reactivo al hidrógeno.

- Para Pd-Co-Au y Pd-Co-Ni, la alta concentración de electrones en los orbitales "d" explica que estos compuestos tengan una buena capacidad de disociación de hidrógeno (aún baja comparada con Pt), pero la alta ocupación de orbitales "d" hace que de hecho sean menos tolerantes al ataque de CO. De acuerdo con el modelo de banda "d", y tomando en consideración al Pd que es el que contribuye con una mayor ocupación de orbitales "d" en los compuestos trimetálicos analizados, el corrimiento del centro de la banda "d" de Pd hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno.
- Para Pd-Co-Mo, la baja ocupación de orbitales "d" hace que tenga una menor capacidad de disociación de hidrógeno, pero esto ayuda a que sea menos susceptible al ataque de CO. De acuerdo con el modelo de banda "d", el corrimiento del centro de la banda "d" de Pd hacia el nivel de energía de Fermi explica su alta reactividad hacia el hidrógeno.

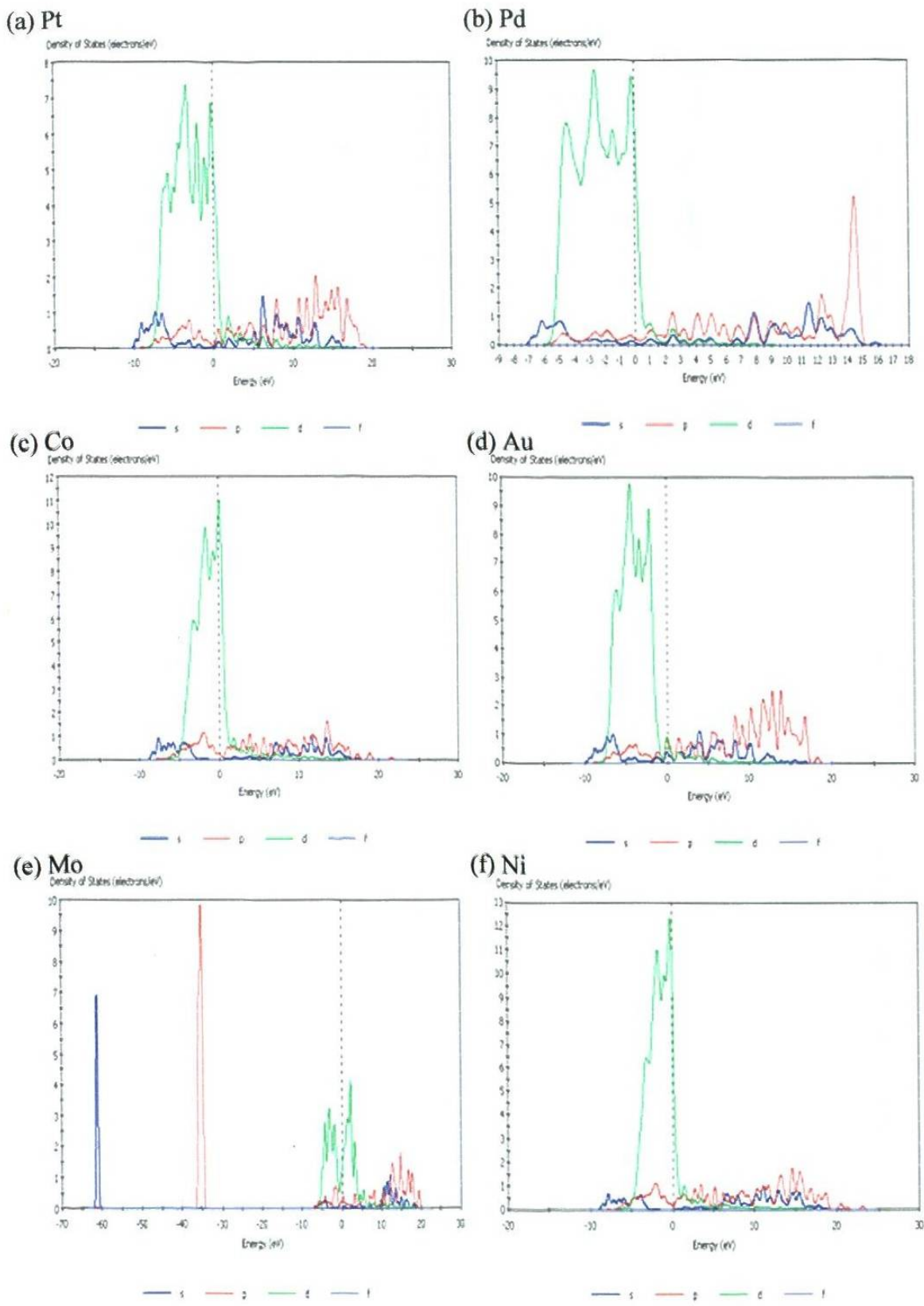


Figura 5.33 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Pd, (c) Co, (d) Au, (e) Mo, (f) Ni.

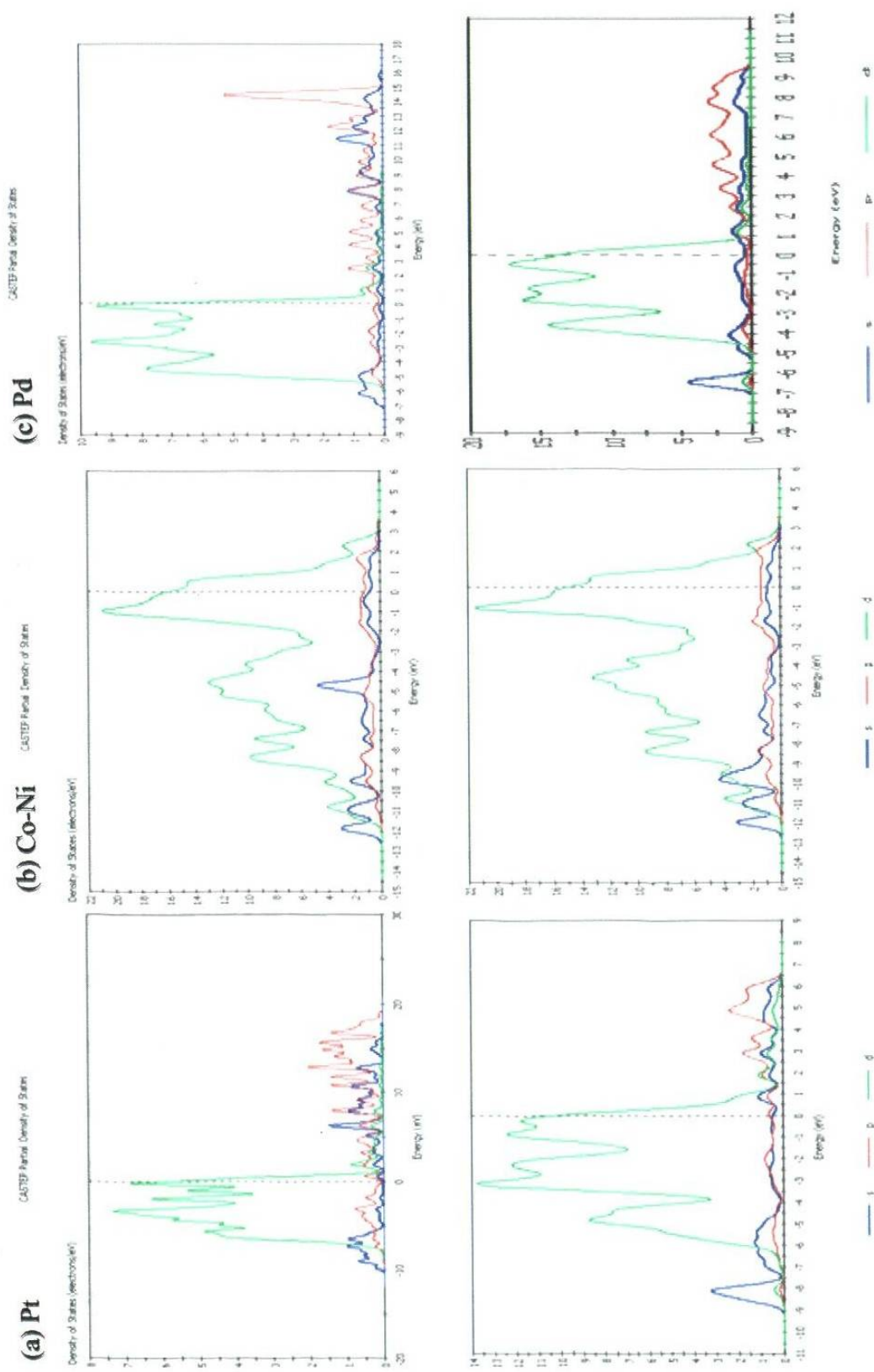


Figura 5.34 Densidad de estados electrónicos para (a) Pt, (b) Co-Ni, (c) Pd antes y después de la reacción de disociación de hidrógeno.

5.2 Resultados experimentales.

De los resultados de la sección 5.1, la aleación seleccionada para la fase experimental es $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$, el cual por contener Pd tiene buenas propiedades catalíticas, confirmadas teórica y experimentalmente en la literatura para la reacción de adsorción disociativa H_2 -Pd¹²⁷⁻¹³⁰ y una notoria tolerancia a la contaminación por CO, la cual fue estimada en la sección 5.1.4 y explica su largo tiempo de vida útil en la reacción de reducción del oxígeno reportada por Raghuvver *et al*¹¹⁵. Por ello, este compuesto es seleccionado para la fase experimental.

5.2.1 Validación estructural de target de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$.

Con el fin de confirmar si el target de Pd-Co-Mo era el requerido con la estructura fcc descrita por Raghuvver *et al*¹¹⁵, se obtuvo su patrón de difracción de rayos X y se realizó una comparación del mismo con el patrón de difracción calculado para Pd-Co-Mo en la sección 5.1.2. El equipo de XRD D-5000 se ajustó a tiempo de paso de 1.1 segundos, tamaño de paso de 0.05° , para hacer un barrido desde un ángulo $2\theta = 5^\circ$ hasta 90° , a una rotación de 15 RPM. La figura 5.35 muestra la comparación con el patrón de difracción simulado obtenido empleando el módulo Reflex de Materials Studio software ajustado a los mismos parámetros, y considerando un tamaño de cristal en la direcciones a, b y c obtenido con la ecuación (5.3) (ecuación de Scherrer) como sigue:

$$\Delta(2\theta)_{hkl} = \frac{180 \lambda}{(\pi L_{hkl} \cos \theta)} \quad (5.3)$$

donde :

$\Delta(2\theta)_{hkl}$ = ancho total angular a la mitad del máximo pico de difracción en la dirección

hkl

λ = longitud de onda (1.5406 Å)

L_{hkl} = tamaño del cristal en la dirección hkl

θ = ángulo de difracción

se obtiene lo siguiente :

1.- Para la dirección (111)

$$\Delta(2\theta)_{111} = 1^\circ$$

$$\theta = 20.5^\circ$$

$$L_{111} = 94.24 \text{ \AA}$$

2.- Para la dirección (200)

$$\Delta(2\theta)_{200} = 2^\circ$$

$$\theta = 23.8^\circ$$

$$L_{200} = 48.23 \text{ \AA}$$

2.- Para la dirección (220)

$$\Delta(2\theta)_{200} = 1.5^\circ$$

$$\theta = 35^\circ$$

$$L_{220} = 71.83 \text{ \AA}$$

En base a lo anterior, los parámetros L_a , L_b y L_c fueron definidos para el programa como:

$$L_a = 48.2 \text{ \AA}$$

$$L_b = 135.35 \text{ \AA}$$

$$L_c = 80.9 \text{ \AA}$$

Con lo cual se obtiene el patrón de difracción calculado mostrado en la figura 5.35

(b).

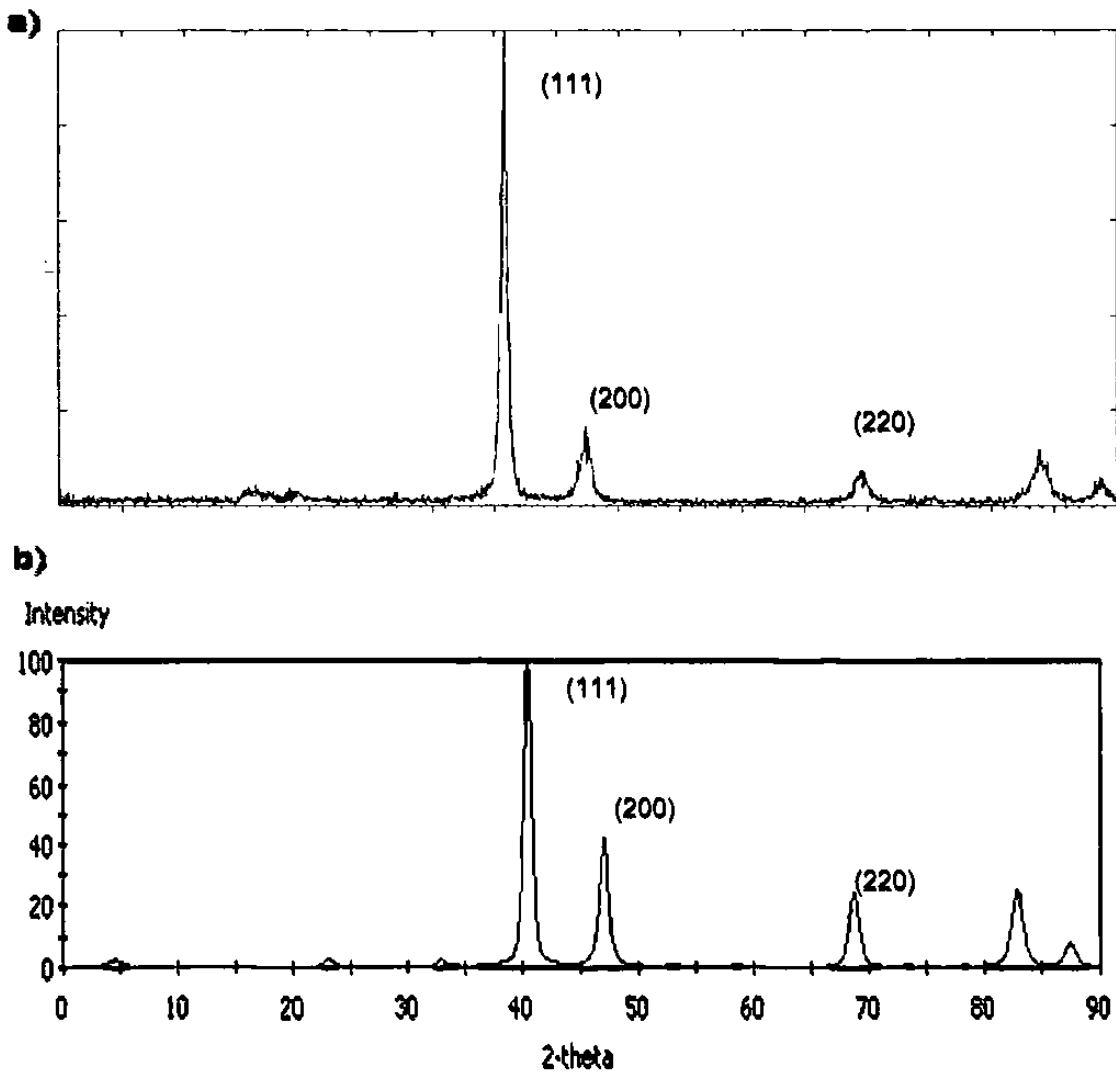


Figura 5.35 Patrón de difracción de rayos X para Pd-Co-Mo (a) experimental (b) calculado.

5.2.2 Validación de composición de target de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Para confirmar que la composición elemental del target contenga los elementos (Pd: Co: Mo), se realizó la caracterización por espectroscopía Auger. La Figura 5.36 muestra la gráfica normalizada de energía con las bandas identificadas y cuantificadas.

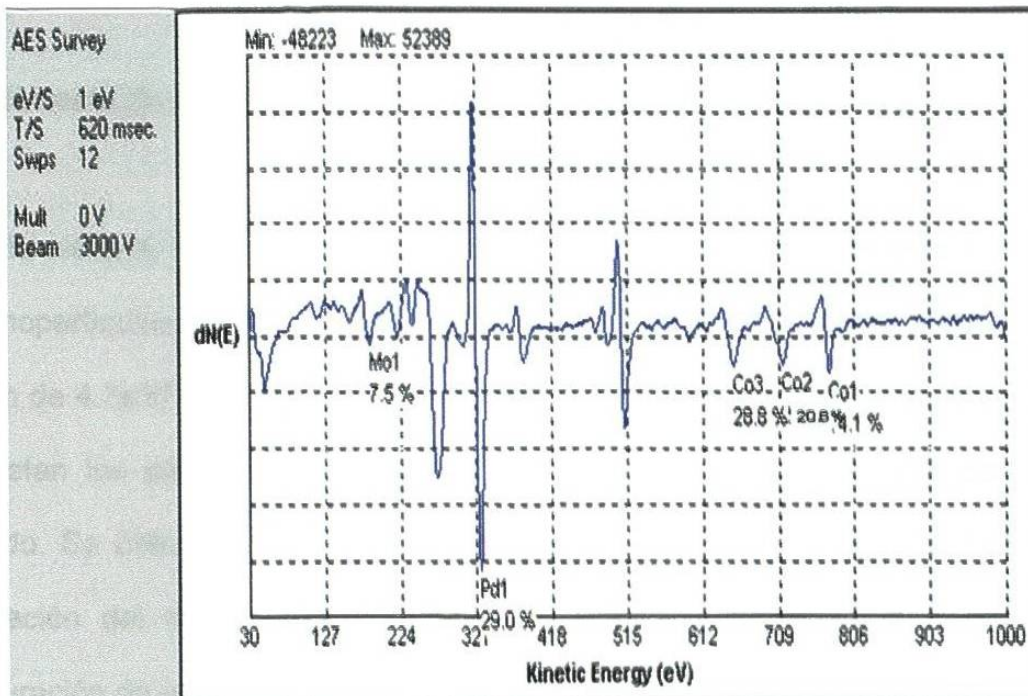


Figura 5.36 Espectro Auger de target Pd-Co-Mo.

Como se puede observar en la Figura 5.36, Para el Cobalto se tienen identificadas varias bandas. Esto es debido a que el Cobalto tiene una estructura tipo-banda (“band-like”), lo cual ya ha sido bien explicado en la literatura: “Si una vacancia interna es ocupada por un electrón de la banda de valencia, entonces el electrón puede provenir de cualquier parte de esa banda. Si tanto el electrón Auger como el que ocupó la vacancia fueran de la banda de valencia, entonces la línea Auger aparecerá como la réplica del DOS ocupado (...) La condición que se debe cumplir es que la energía de interacción de las dos vacancias del estado final (después de la

emisión Auger) sea menor o igual que dos veces el ancho de la banda de valencia".¹³¹

5.2.3 Síntesis de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

El sistema Nanosys 500 se sometió a pruebas de optimización para obtener las nanopartículas deseadas a partir del blanco Pd-Co-Mo. Se ajusta el equipo a una presión de 4.3×10^{-8} Torr, y se corre el proceso de optimización. Una vez hecho esto, se ajustan los parámetros que permitirán obtener las nanopartículas del tamaño deseado. Se obtuvieron nanopartículas de 3, 4, 5, 8 y 10 nm (de acuerdo con la información del filtro-analizador de masas del equipo). La Tabla X muestra la configuración de parámetros ajustada para cada tamaño de partícula generado.

Tabla X. Parámetros de sistema Nanosys 500 con blanco de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Tamaño de partícula (nm)	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de He (sccm)	Zona de condensación (mm)	Corriente (mA)	Voltaje (kV)	Frecuencia (KHz)
3	10	20	92	160	0.469	4
4	4	15	97	192	0.550	3
5	10	20	137	160	0.547	5
8	2	30	97	192	0.490	1
10	10	60	68	152	0.440	3

La Figura 5.37 muestra las curvas de producción de nanoclusters generados por el Nanosys 500.

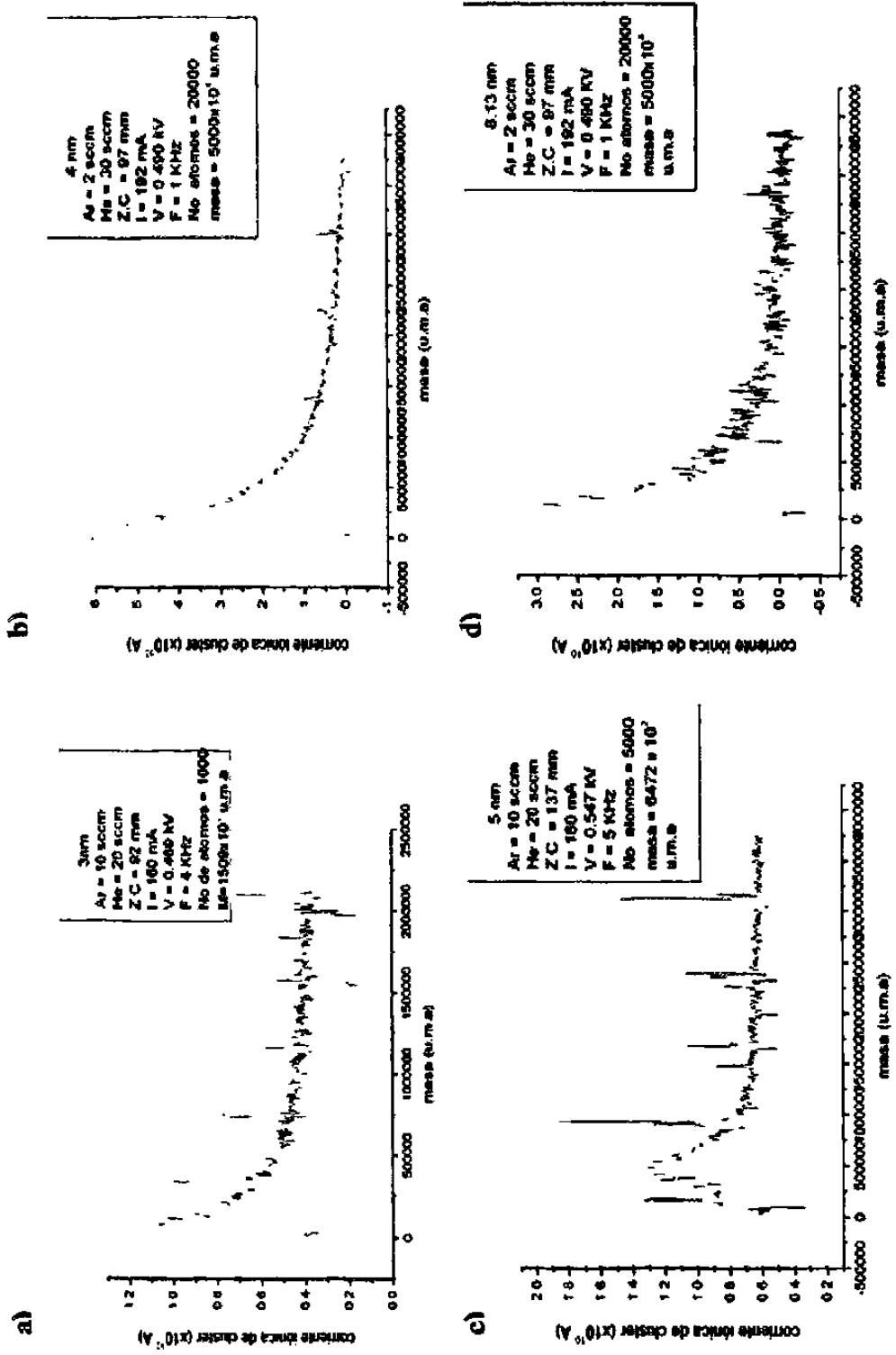


Figura 5.37 Curvas de producción de nanopartículas por tamaño : (a) 3, (b) 4, (c) 5 y (d) 8 nm.

De acuerdo con la información mostrada en la Figura 5.37 y considerando una densidad de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 11.2 gr/cm³, asumiendo que las partículas generadas por el sistema Mantis son aproximadamente esféricas, se obtiene el diámetro promedio de las partículas como se muestra en la Tabla XI (la masa promedio es el valor proporcionado por el filtro cuadrupolar de masas integrado al sistema de deposición).

Tabla XI. Verificación dimensional de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Tamaño de partícula (nm)	Masa promedio (u.m.a)	Diámetro promedio (nm)	Rango (nm)
3	1.509x10 ⁹	3.5	3.47-3.52
4	4.332x10 ⁹	5	4.96-5.02
5	6.472x10 ⁹	5.7	5.65-5.71
8	5x10 ⁷	24.2	22.8-25.22

5.2.4 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀.

Se observó que el empleo de fuerzas del orden de 10⁻⁹ N y frecuencias cercanas a 1 Hz se obtienen las mejores imágenes. Además, al depositar las nanopartículas trimetálicas sobre C/Nafion 112 se observó una mejor calidad de imagen debido a que hay menos efectos de estática sobre el grafito.

5.2.4.1 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 3 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.38 la altura media de partícula se encuentra en 3.78 nm.

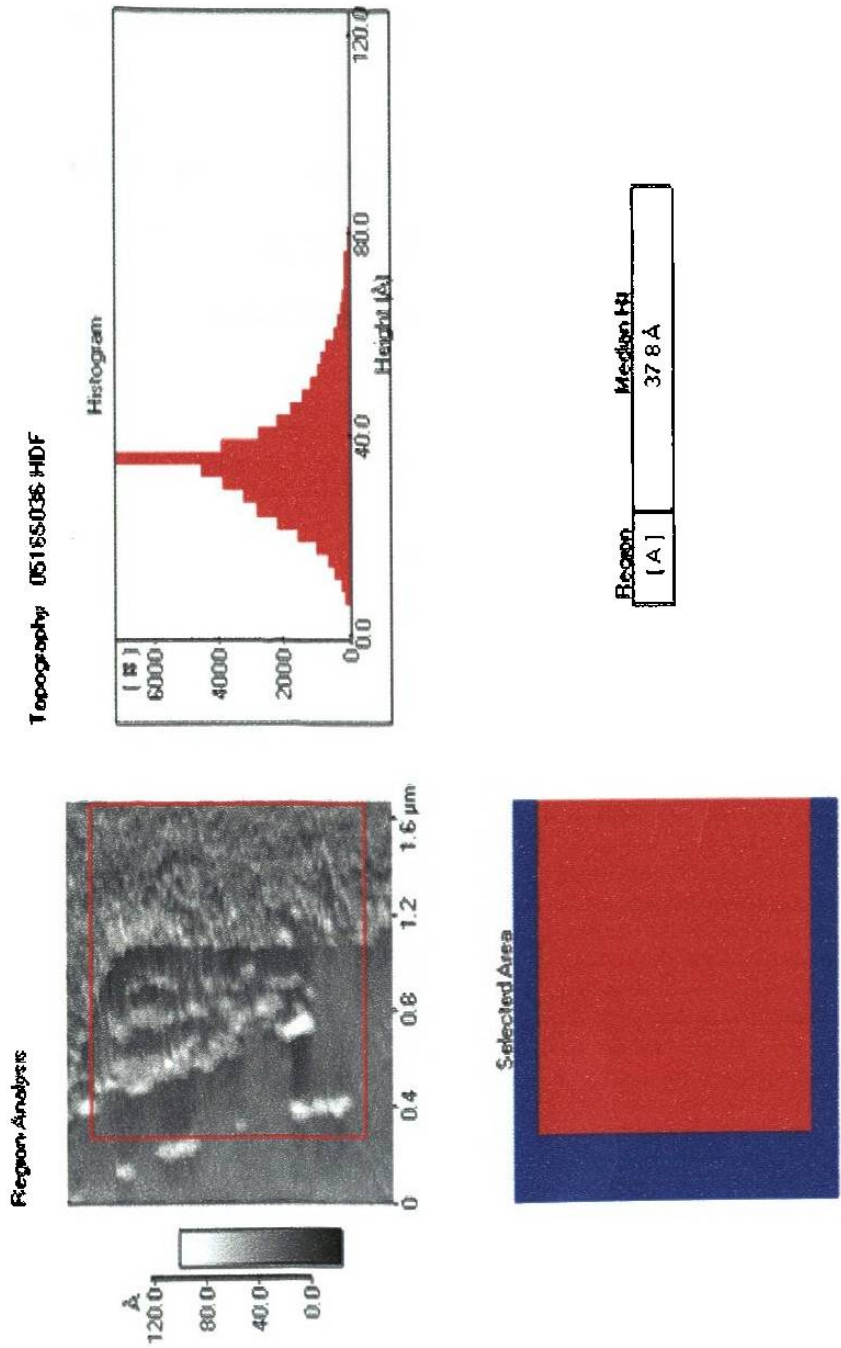


Figura 5.38 Partículas de Pd-Co-Mo de 3 nm análisis de tamaño.

5.2.4.2 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 4 nm.

Como se puede observar en la Figura 5. 39, la altura media indicada es de 3.05 nm, la cual es aproximada al valor dado por el sistema Mantis de deposición de 4 nm.

Para el caso particular de la deposición de nanopartículas trimetálicas de 4 nm se da la formación sobre el sustrato de Si (100) de “nano-rings” de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀, un efecto que no se estaba buscando pero que se analizará en un futuro cercano.

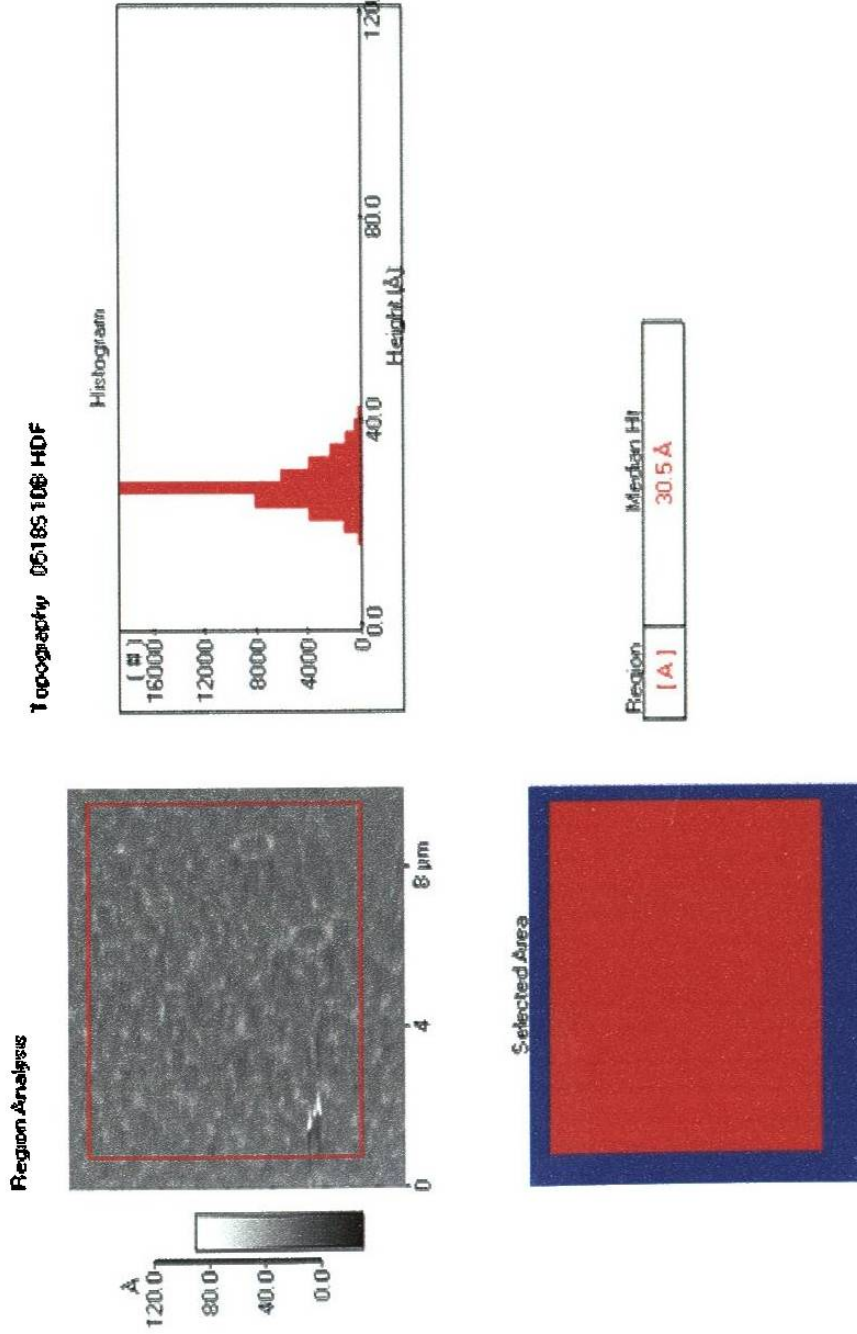


Figura 5. 39 Partículas de Pd-Co-Mo de 4 nm análisis de tamaño.

5.2.4.3 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 5 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.40, el efecto de aglomeración de partículas debido al tiempo de deposición también se hace presente para las partículas de 5 nm.

Se observan aglomerados de 15.7-19.6 nm.

Line Profile Measurements
 Topography, 0615S00F HDF

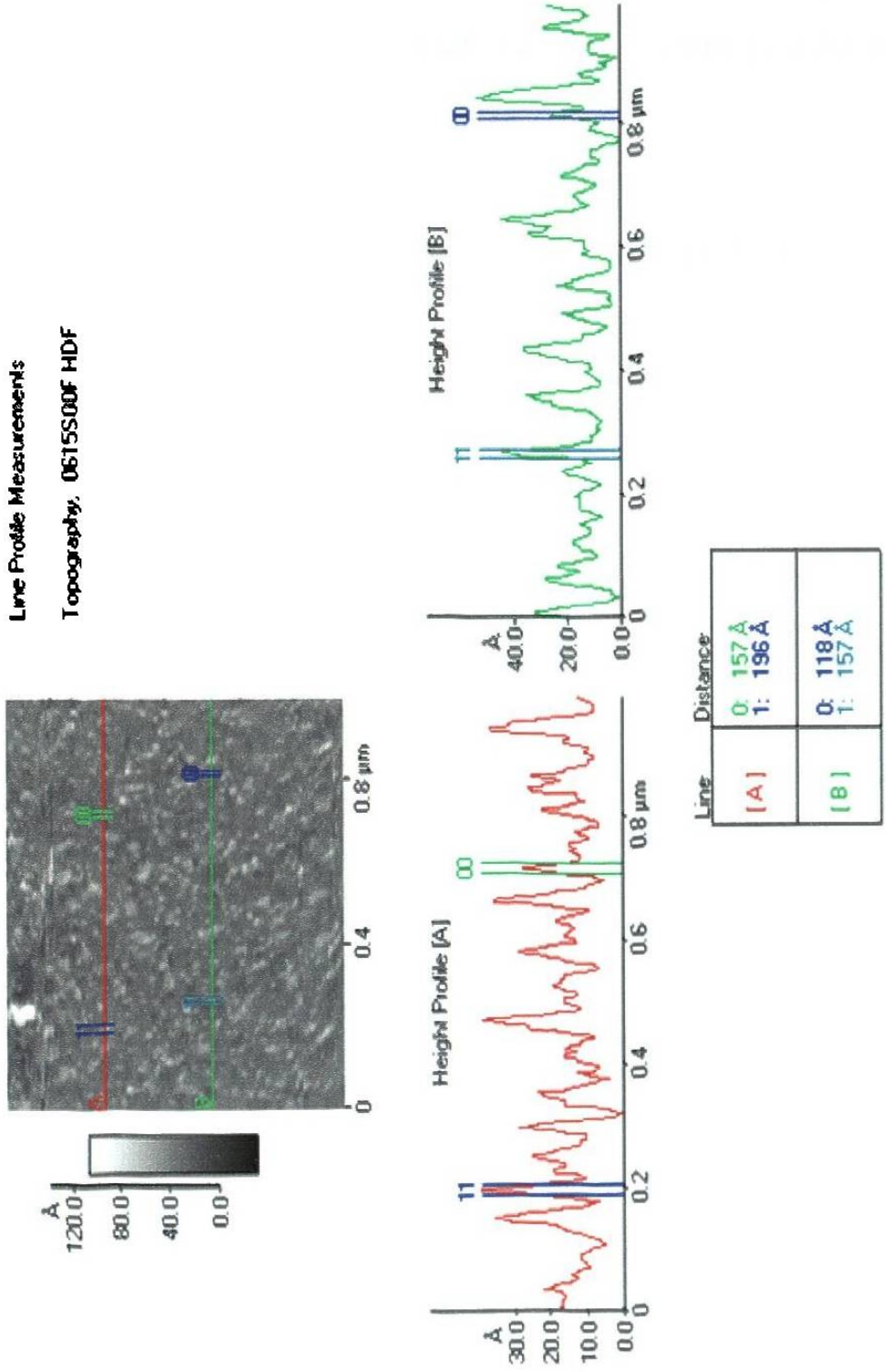


Figura 5.40 Partículas de Pd-Co-Mo de 5 nm análisis de tamaño.

5.2.4.4 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 8 nm.

Como se puede observar en la Figura 5.41, el efecto de aglomeración de partículas debido al tiempo de deposición también se hace presente para las partículas de 8 nm.

Los aglomerados que se observan tienen una altura media de 40 nm.

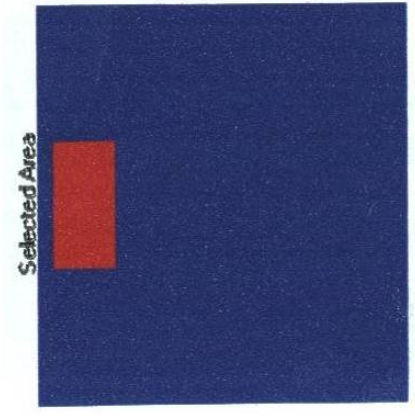
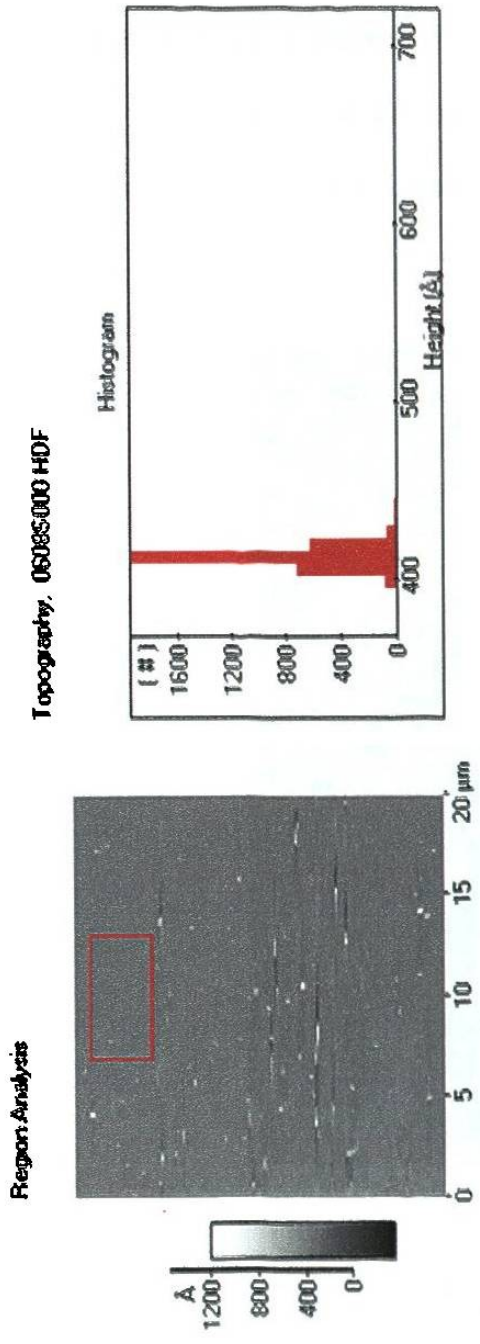


Figura 5.41 Partículas de Pd-Co-Mo de 8 nm análisis de tamaño.

5.2.4.5 Caracterización por AFM de nanopartículas de Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀ de 10 nm.

La figura 5.42 (a) muestra la imagen de las partículas de 10 nm tomada en el modo intermitente (tapping) en otro equipo. Como se puede observar en la Figura 5.42 (b), la altura media de las partículas es de 10.7 nm, en concordancia con la medición del sistema de deposición Mantis.

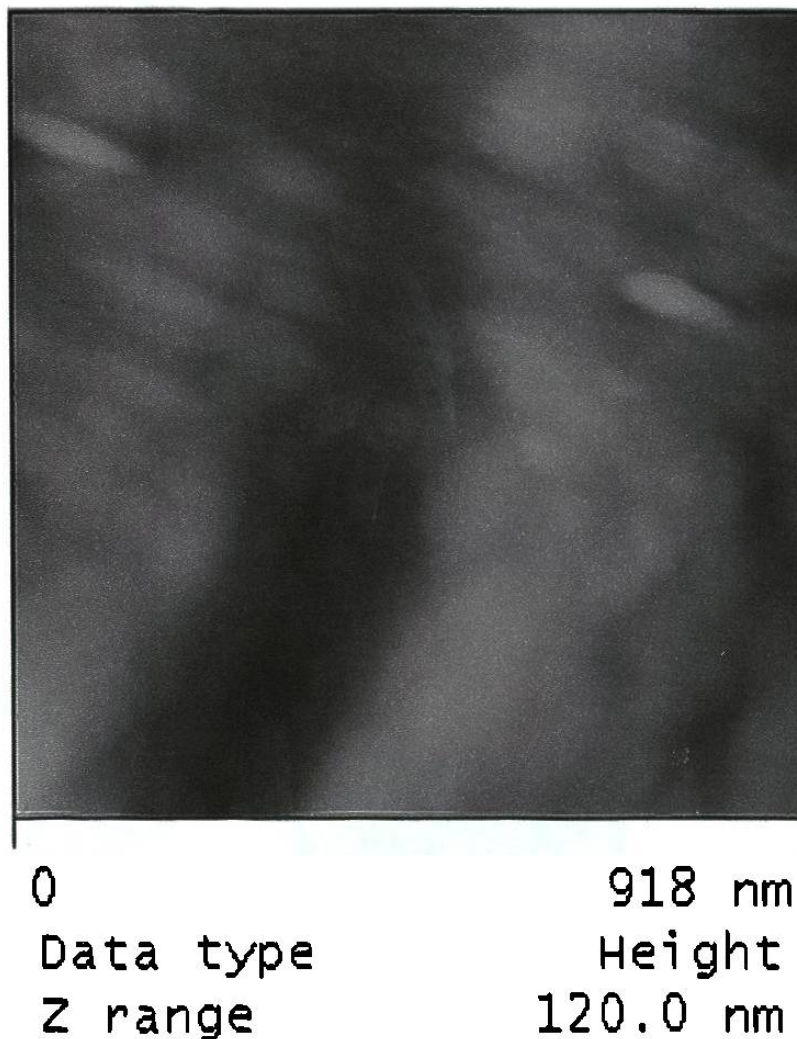
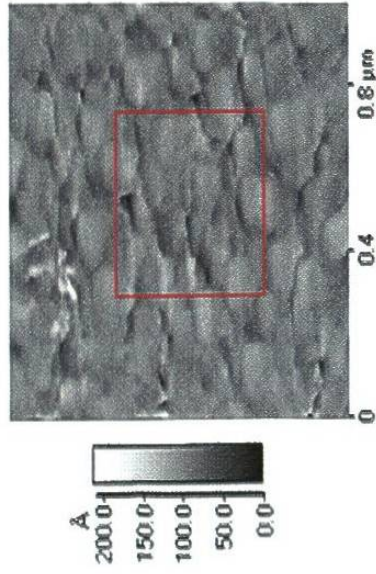
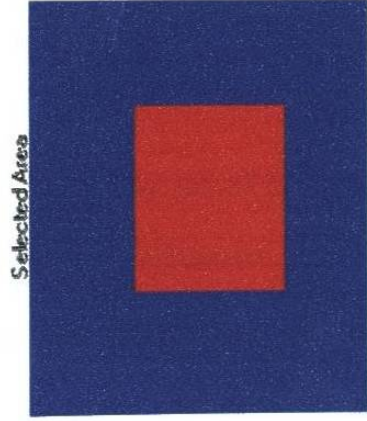
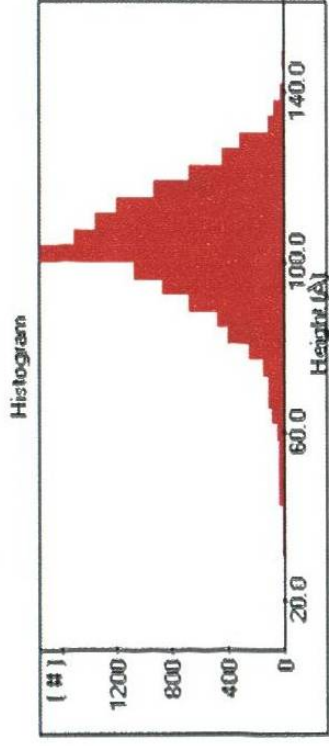


Figura 5.42 (a) Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm.

Region Analysis



Topography: 06155:002 HDF



Region	Mean Ht
[A]	107 Å

Figura 5.42 (b) Partículas de Pd-Co-Mo de 10 nm análisis de tamaño.

5.2.5 Criterios de selección de nanopartículas catalíticas.

Para seleccionar el tamaño de partícula que será utilizada como catalizador de las reacciones de oxidación del hidrógeno en el ánodo y de reducción del oxígeno en el cátodo del ensamble membrana electrodos (MEA), se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

Primero.- Una de las características que debe tener un buen catalizador es una amplia superficie disponible para la catálisis. Entonces, a menor tamaño de partícula, mayor proporción de átomos de superficie por volumen ¹³²⁻¹³⁶, por lo que las nanopartículas de 3 nm obtenidas en el nanosys 500 cumplen con esta cualidad. Además, mayores tamaños de partícula conducen a una mayor aglomeración de las mismas sobre la membrana, lo cual puede disminuir el área disponible para las reacciones de disociación del hidrógeno y de reducción del oxígeno en el ensamble membrana-electrodos.

Segundo.- La composición química es de (70: 20:10 %) para el compuesto trimetálico Pd-Co-Mo, derivada de los trabajos de Raghuvver *et al* ¹¹⁵ y Fernández *et al* ¹¹⁶, quienes ya demostraron la utilidad del compuesto trimetálico para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en una celda tipo PEM. Empleando la caracterización por espectroscopía Auger podremos comparar la proporción de elementos en target (composición original) y nanopartículas.

5.2.6 Caracterización por espectroscopía Auger de partículas de 3 nm.

Dos diferentes regiones de la muestra son analizadas para asegurar la confiabilidad del análisis y su consistencia. La Figura 5.43 muestra la localización de las dos regiones en la muestra a analizar.

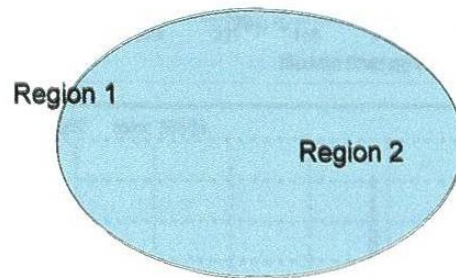


Figura 5.43 Localización de las regiones de la muestra a analizar por AES.

La Figura 5.44 muestra la comparación entre el espectro Auger del target Pd-Co-Mo y de la muestra que contiene las partículas de 3 nm.

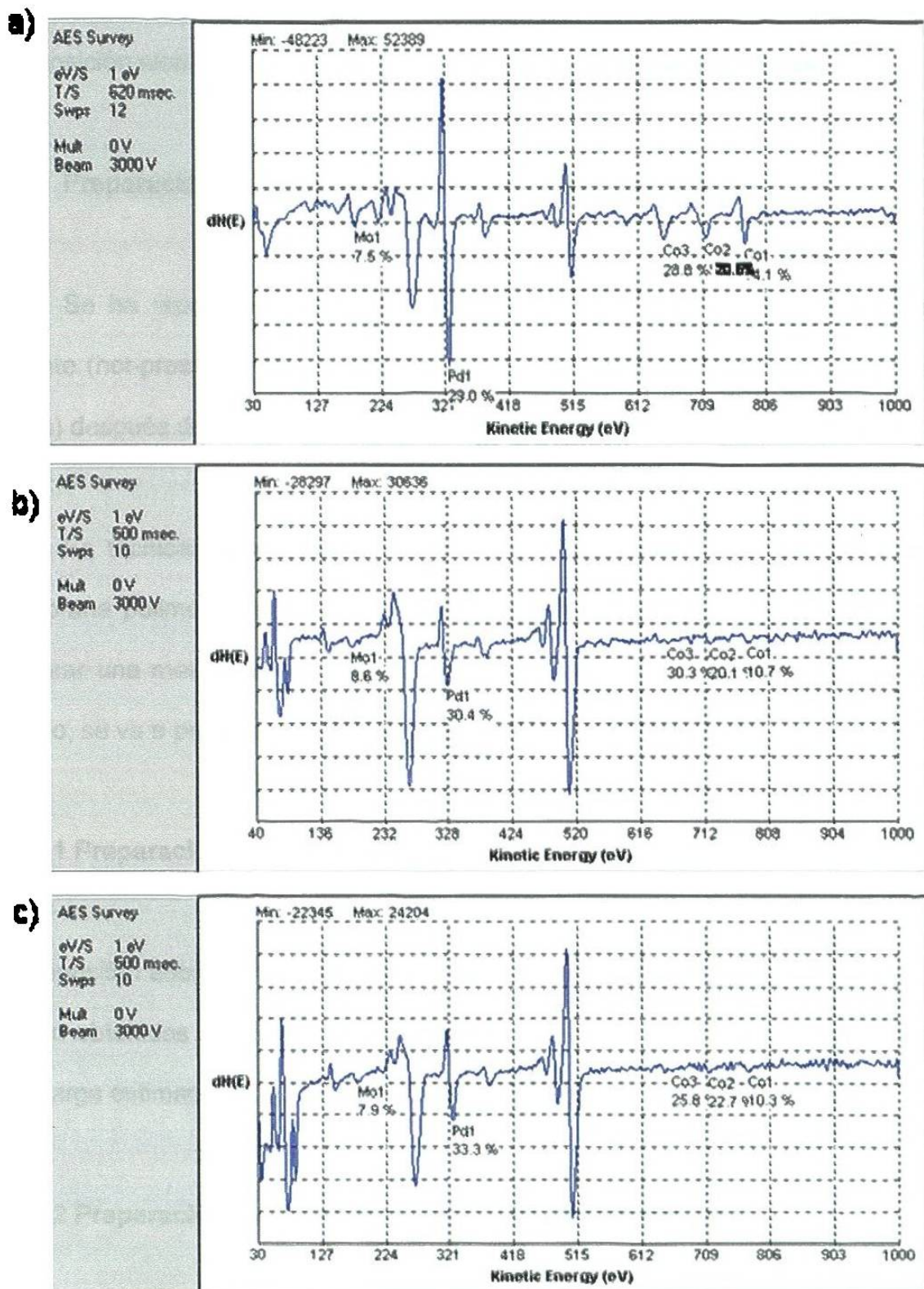


Figura 5.44 Espectro Auger de Pd-Co-Mo : (a) target, (b) región 1 y (c) región 2 de muestra de partículas de 3 nm.

De la Figura 5.44 se puede inferir que no hay diferencia significativa entre la composición elemental del target y la composición de las nanopartículas.

5.2.7 Preparación de ensamble membrana-electrodos (MEA).

Se ha reportado ya (Raghuv \acute{e} er *et al*¹¹⁵) la preparaci3n por prensado en caliente (hot-pressing) del ensamble membrana-electrodos (MEA, por sus siglas en ingl3s) despu3s de haber depositado el catalizador sobre un soporte de carbono.

Es t3cnicamente factible depositar primero el soporte de carbono sobre la membrana polim3rica y sobre el soporte depositar el catalizador. Pero adem3s de preparar una membrana de esta forma, como parte de la innovaci3n del presente trabajo, se va a preparar el MEA como se describe a continuaci3n.

5.2.7.1 Preparaci3n de electrodos.

Se depositan sobre la membrana de nafion 112 las nanopartículas catalíticas de Pd-Co-Mo obtenidas del Nanosys 500, durante un tiempo de 75 minutos para obtener una carga estimada de 0.3 mg/cm² de catalizador.

5.2.7.2 Preparaci3n de soportes de carbono para electrodos.

Se deposita por arco el3ctrico en el evaporador JEE-400 una capa de carbono hidrof3bico (grafito) directamente sobre ambas caras de la superficie de 50x50 mm

de la membrana de nafion ^{MR} (previamente depositadas con las nanopartículas catalíticas), durante un tiempo de 25 segundos.

Para evitar dañar la membrana de nafion 112 durante el proceso de deposición de carbono, se colocaron dos piezas de nafion 112 de dimensiones 50x50 mm a una distancia de 15 cm de los electrodos de grafito, y se detendrá el proceso de deposición a los 5 segundos.

A pesar de las precauciones anteriores, se observó que al depositar primero la capa de grafito sobre la membrana de nafion, ésta resultaba dañada térmicamente (4 de 10 muestras se dañaron), por lo que se decidió realizar únicamente una muestra configurada de esta forma, y las subsecuentes muestras sería depositada primero la capa de nanopartículas y sobre ella la capa de grafito, con lo que se obtuvo un resultado de cero membranas dañadas térmicamente (de 4 muestras, cero resultaron dañadas).

El espesor de grafito depositado se encuentra en un rango de 400-500 nm ¹³⁷.

Una vez preparado el ensamble, se somete a tratamiento térmico de 30 minutos en mufla marca Felisa a una temperatura de 85 °C ¹³⁸.

5.2.7.3 Ventajas del método de preparación y arreglo propuesto.

Esto permitirá tener un mejor ensamble sin degradar térmica o mecánicamente sus componentes, al mismo tiempo que reducimos la exposición del Cobalto a la oxidación por el aire.

Se depositaron partículas de 3 nm sobre los soportes de carbono durante un tiempo de 8, 15 y 30 minutos en el Nanosys 500. La Figura 5.45 muestra la topografía AFM de la muestra Pd-Co-Mo/C/nafion 112 para un tiempo de 30 minutos de deposición. La figura 5.46 muestra el análisis de tamaño para esta misma muestra.

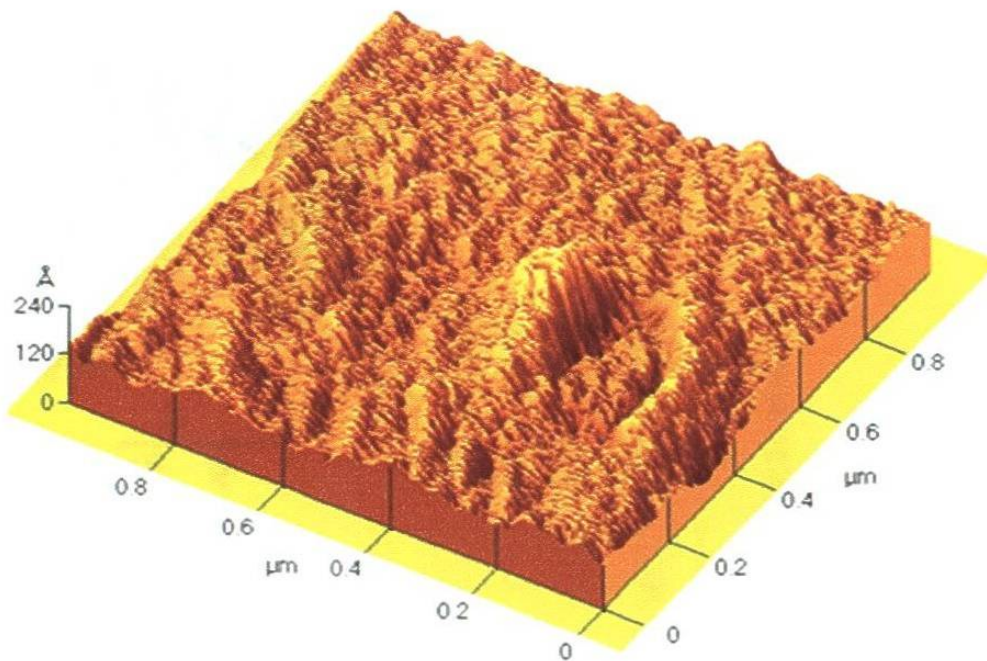


Figura 5.45 Topografía AFM de Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).

Line Profile Measurements
Topography, 06150021.HDF

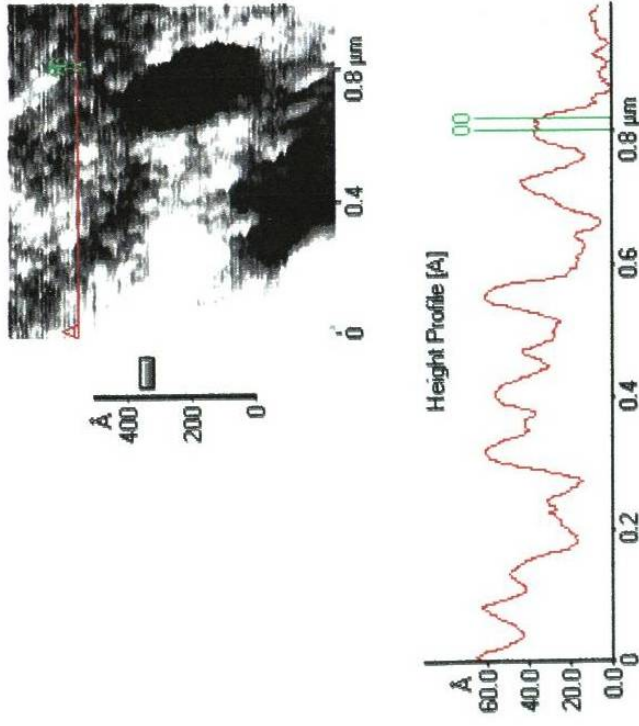


Figura 5.46 Análisis de tamaño de nanopartículas trimetálicas Pd-Co-Mo/C/nafion 112 (30 minutos).

5.2.8 Caracterización por FTIR de Pd-Co-Mo/Si (100) y Pd-Co-Mo/C/Nafion 112.

Se eliminó por software las bandas de absorción correspondientes a CO₂, localizadas en 2350 cm⁻¹ y 670 cm⁻¹.¹⁰⁹

La Figura 5.47 muestra el espectro de absorbancia obtenido por FTIR para Pd-Co-Mo/ Si(100) (a) 3nm, 75 minutos y (b) 8 nm, 75 minutos. En la tabla XII se puede apreciar las posiciones obtenidas experimentalmente y las reportadas en la literatura para Pd⁺²,¹³⁹ y los enlaces lineales Co^x-CO¹⁴⁰, también están localizadas las bandas correspondientes a la presencia de óxido de cobalto sobre la superficie reportadas¹⁴¹ para Co₃O₄. No aparecen las bandas de absorción de Mo⁰ ni de Mo^{δ+} debido a la escasa concentración del mismo en la muestra, ya que la resolución del equipo (4 cm⁻¹) no permite localizarlas.

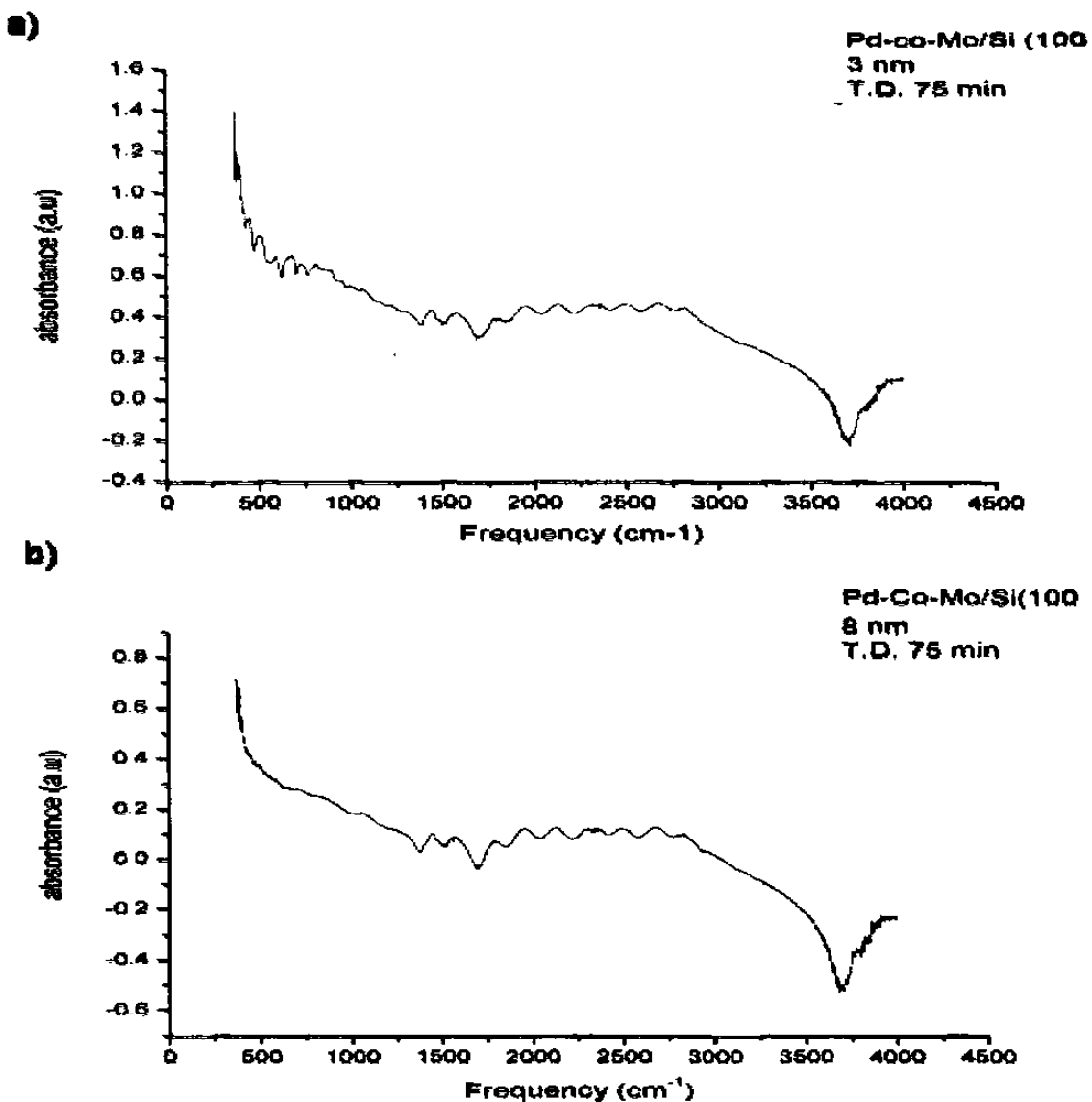
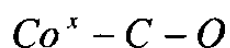
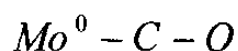
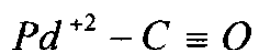


Figura 5.47 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/Si(100) : (a) 3nm, 75 minutos, (b) 8 nm, 75 minutos.

Una vez realizada la deposición del compuesto trimetálico Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 con un tamaño de partícula de 3 nm, se procede a realizar la caracterización del mismo mediante FTIR-transmitancia de película delgada para verificar la presencia de los elementos Pd, Co y Mo en el arreglo.

Se identificó plenamente la presencia de absorción para la frecuencia de modos normales de:



La Figura 5.48 muestra el espectro de transmitancia obtenido para Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 (a) 30 minutos, (b) 8 minutos, donde se localizan las bandas de absorción reportadas para Pd^{+2} , Mo^0 , ¹³⁹ y los enlaces lineales Co^x-CO ¹⁴¹, así como Co_3O_4 ¹⁴¹, las posiciones de estas bandas y las reportadas en la literatura se aprecian en la tabla XII. Con el fin de descartar la posibilidad de confundir las bandas de absorción de los elementos metálicos con aquellas de la membrana de Nafion pura, se verifica en la literatura ¹⁴² la ausencia de las bandas de absorción descritas para Pd, Co y Mo en su correspondiente espectro FTIR de transmitancia.

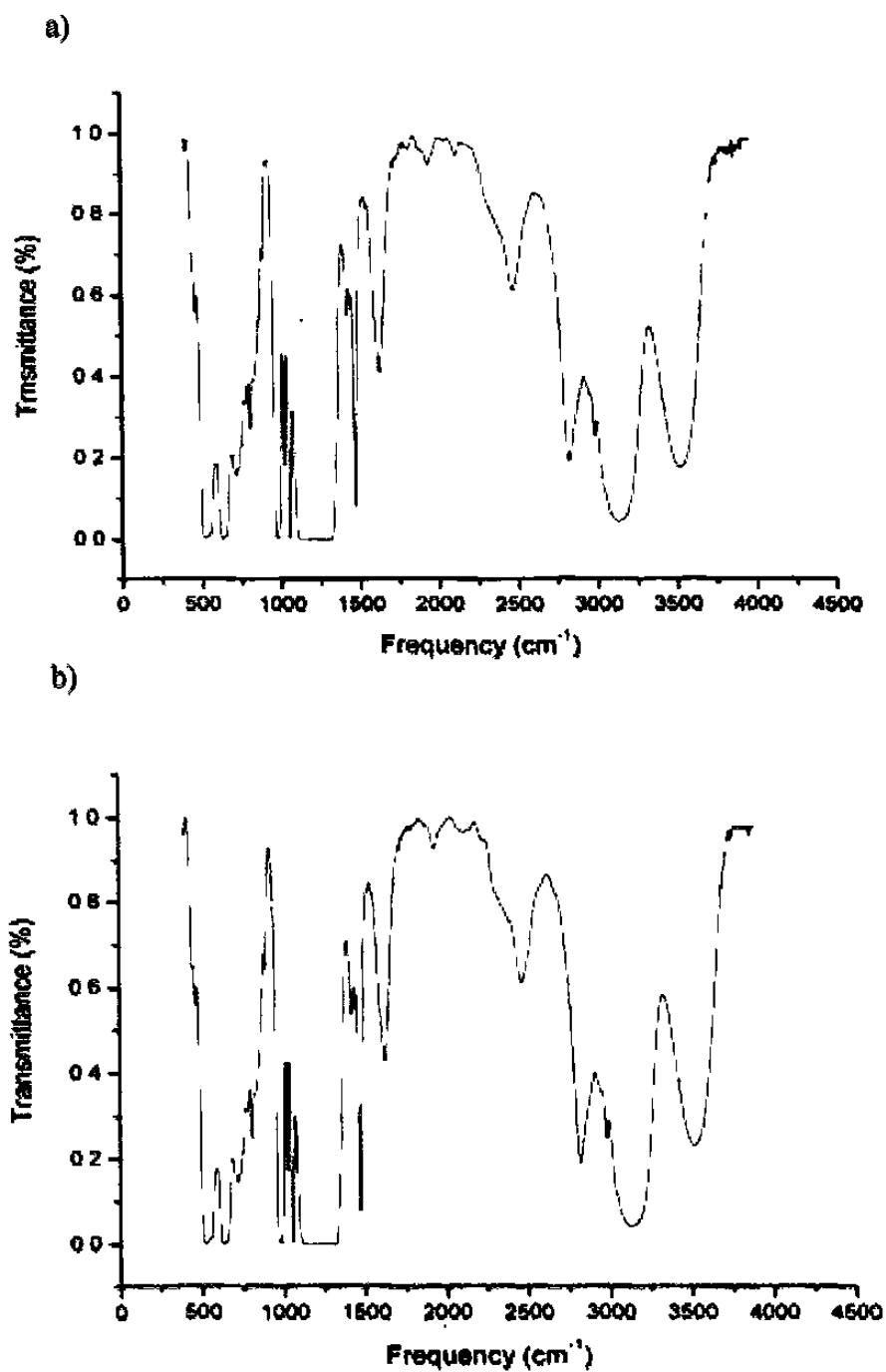


Figura 5.48 Espectro FTIR Pd-Co-Mo/C/Nafion 112 : (a) 30 minutos, (b) 8 minutos.

Como se puede observar en los espectros de transmitancia de la figura 5.48, una zona plana localizada entre 1150 y 1350 cm^{-1} se debe a la saturación de la señal debido a que la membrana tiene un espesor mayor que el máximo recomendado de 1 μm para ésta técnica.

La Tabla XII muestra la posición de las bandas de absorbanza y transmitancia obtenidas para los elementos Pd, Co y Mo experimentalmente y los reportados en la literatura.

Tabla XII. Posición de las bandas de absorción experimentales y las reportadas en la literatura.

Grupo funcional	Absorbancia (cm^{-1})		Transmitancia (cm^{-1})	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
$\text{Pd}^{+2} - \text{C} \equiv \text{O}$	2125	2150	2150	2150
$\text{Mo}^0 - \text{C} - \text{O}$	No localizada	2025	No localizada	2025
	No localizada	2045	2100	2045
$\text{Co}^x - \text{C} - \text{O}$	1792	1750	1800	1750
	1958	1880	1900	1880
Co_3O_4	708	665	650	665
	750	703	725	703

La diferencia en las posiciones reportadas en este trabajo y las disponibles en la literatura se debe a las diferentes condiciones ambientales, de composición y de preparación de las muestras.

5.2.9 Caracterización en celda de combustible tipo PEM.

5.2.9.1 Prueba de voltaje de circuito abierto.

Una vez realizada la caracterización por FTIR, se procede a caracterizar la respuesta eléctrica del ensamble MEA en la celda de combustible tipo PEM.

La figura 5.49 muestra los resultados de la prueba de voltaje de circuito abierto de los ensambles membrana-electrodos analizados.

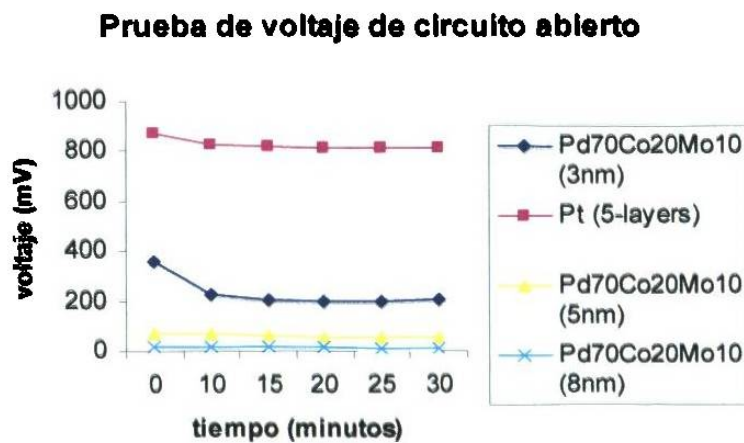


Figura 5.49 Prueba de voltaje de circuito abierto.

5.2.9.2 Prueba con dispositivo eléctrico conectado.

Al conectar a la celda de combustible un pequeño abanico diseñado para funcionar a un potencial de 1 V se observa que el único ensamble capaz de energizar el abanico

es el de Pt comercial. Esto es debido al bajo nivel de voltaje disponible en los ensambles de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ que colapsa al momento de conectar el dispositivo eléctrico.

5.3 Costos.

Se procede a realizar un análisis de los costos de la membrana comercial de Pt puro con la propuesta en este trabajo.

5.3.1 Costo de MEA de Pt.

El costo comercial de un ensamble MEA con catalizador de Pt puro sobre membrana polimérica de Nafion 112^{MR}, difusores de gas de 5 capas y área superficial de electrodos de 4 cm^2 es de \$103.9 USD¹⁴³, incluyendo gastos de envío internacional, ya que en México no se manufactura este producto.

5.3.2 Costo de MEA de C/ $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ /Nafion 112.

El costo total del ensamble MEA se estima considerando la suma de todos los siguientes factores:

1.- Membrana de nafion 112 (área 4 cm^2).

La membrana de nafion 112 de Dupont tiene un costo de \$ 1.04 USD incluyendo gastos de envío (para un área de 4 cm²).¹⁴⁴

2.- Material (Pd₇₀Co₂₀Mo₁₀) aprox.10 miligramos.

El costo de los 10 mgr de material que será depositado sobre la membrana es de \$ 0.16 USD.

3.- Costo de consumo de energía eléctrica de sistema de deposición Mantis.

Se considera un tiempo de deposición de 12 hrs por 4 piezas de 4 cm², tomando como costo \$ 0.09 USD/ Kw-H, que al estimar en 5 HP la potencia eléctrica del equipo, nos da como resultado un costo de \$ 1.01 USD por pieza.

4.- Costo de energía de evaporador JEE-400

Considerando una potencia eléctrica de 3 HP, a un costo de energía de \$ 0.09 USD/Kw-H durante un tiempo de 15 minutos por 8 piezas de 4 cm², nos da como resultado un costo por pieza de \$ 0.006 USD

5.- Costo de energía de horno de tratamiento térmico.

Considerando una potencia de 2 HP durante un tiempo de 2 horas por 16 piezas de 4 cm², con un costo de energía de \$ 0.09 USD/Kw-H, esto nos da un costo de tratamiento térmico de \$ 0.016 USD por pieza.

6.- Difusor de gas (GDL de papel de fibra de carbon)

Para un área de 4 cm^2 , el costo es de \$2.4 USD. ¹⁴³

De esta forma, el costo total de un ensamble MEA de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ utilizando esta metodología es de \$ 4.63 USD por pieza, considerando una corrida de producción con una membrana de 25 cm^2 .

5.3.3 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos.

La figura 5.50 muestra la comparación de costos entre un ensamble membrana-electrodos de Pt puro con 5 capas de difusor de gas comercial y el propuesto de $\text{Pd}_{70}\text{Co}_{20}\text{Mo}_{10}$ (con tamaño de partícula de 3 nm) en este trabajo.

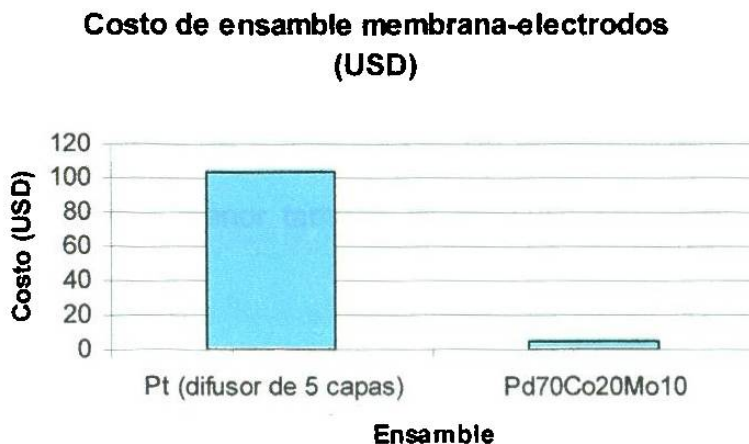


Figura 5.50 Comparación de costos de ensambles membrana-electrodos