

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Estudio Teórico de la Reacción de Reducción de Oxígeno Sobre Cúmulos de Pd_nCu_n ($n = 2$ y 5) y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$.

D.C. Martínez Casillas^{1,*}, A.M. Köster¹, O. Solorza-Feria¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

*Tel: 57473800 ext 4473, fax: 57 47 33 89, mail: dcmartinez@cinvestav.mx

ABSTRACT

Se presenta el estudio teórico de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) sobre cúmulos bi y trimetálicos (Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$) basados en resultados experimentales obtenidos y publicados por nuestro grupo de investigación, donde se muestra la actividad catalítica que estos presentan hacia la RRO en medio ácido. Se busca, a través de la química computacional, obtener un mejor entendimiento de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO, donde los estudios teóricos sean una herramienta con un poder predictivo más que explicativo, en la investigación de nuevos electrocatalizadores para celdas de combustible poliméricas. Como paso inicial se realizó la simulación de cúmulos bimetálicos del tipo Pd_nCu_n ($n = 2$ y 5) con el software deMon2k versión 2.5.5, y se encontraron diversas estructuras estables de mínima energía. El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd_2Cu_2 demostró que el O_2 se adsorbe preferencialmente de modo puente (modelo Yeager) sobre un átomo de Pd y otro de Cu. También se estudió la RRO mediante la simulación de una serie de reacciones para los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$ observando que los ΔE son muy parecidos para los tres cúmulos, asociado a que la formación de intermediarios sigue la misma cinética. Se determinó que el incremento en la actividad catalítica de las nanopartículas (NP) trimetálicas se debe a que la energía de adsorción del O_2 se favorece y que el OH se adsorbe débilmente, evitando el bloqueo de los sitios activos.

1. Introducción

La demanda energética mundial se incrementa día a día y ésta se abastece con combustibles fósiles, que en su combustión producen una alta cantidad de contaminantes. Actualmente, los problemas ambientales y la escasez del petróleo demandan la búsqueda de diferentes fuentes renovables de energía que presenten poca o nula emisión de contaminantes. Una opción viable son las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC) o celdas poliméricas que emplean hidrógeno, debido a que estos dispositivos son capaces de transformar la energía química del combustible en energía eléctrica de manera eficiente, emitiendo agua y calor al ambiente como subproductos de reacción. En una celda de combustible se llevan a cabo la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH). La RRO es la reacción catódica determinante del buen desempeño de las celdas de combustible, por lo que la búsqueda de nuevos materiales con actividad catalítica hacia ésta reacción es un área de investigación de suma importancia en el desarrollo y comercialización de las celdas de combustible.

No obstante, la búsqueda aún sigue siendo empírica, en gran parte debido a la complejidad de la RRO. El entendimiento del mecanismo de dicha reacción requiere conocimiento de las propiedades intrínsecas de los materiales electrocatalíticos, así como de la naturaleza de los intermediarios de reacción y sus interacciones con la superficie de estos materiales. Por tal motivo se busca, a través de la química computacional, obtener una comprensión de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO y que los estudios teóricos sean una herramienta con un poder predictivo más que explicativo, en la investigación de nuevos electrocatalizadores para las PEMFCs.

Los estudios teóricos de la reducción de oxígeno, mediante la química pueden proveer información útil respecto al mecanismo e intermediarios de reacción, sus geometrías y energías de adsorción en la interface metal/gas o metal/líquido. Algunos textos reportan un progreso global en el entendimiento del mecanismo de la RRO, logrado a través de la teoría del funcional de la densidad (DFT), ab initio, o dinámicas moleculares clásicas; en ellos se resumen las geometrías de adsorción del oxígeno y sus intermediarios durante la reacción de reducción sobre diferentes superficies metálicas y bimetálicas [1-6]. No obstante, es importante intentar relacionar los aportes de los estudios teóricos con los resultados obtenidos experimentales

En este estudio se busca, mediante cálculos con DTF lograr un mejor entendimiento de los procesos e intermediarios involucrados en la RRO sobre los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$. Se eligieron esos materiales y composiciones para estudiar, con base en resultados experimentales obtenidos y publicados por nuestro grupo de investigación [7-9], en los que se muestra que estos materiales presentan actividad catalítica hacia la RRO en medio ácido y sus desempeños como cátodos en una PEMFC.

2. Metodología computacional

El primer paso fue estudiar la estructura y estabilidad de cúmulos bi y trimetálicos, después se determinaron las energías de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 para posteriormente realizar la simulación de la RRO sobre los cúmulos de Pd_2Cu_2 , Pd_5Cu_5 y $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$.

En este estudio, todos los cálculos se realizaron con el programa deMon2k versión 2.5.5 [10], en el marco de auxiliares de funcionales de la densidad [11]. Se usó el funcional de intercambio-correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [12] el cual es una formulación de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Se usaron las bases doble zeta de valencia polarizada (DZVP-GGA) para el oxígeno y el hidrógeno y en el caso del cobre la triple zeta de valencia polarizada (TZP-GGA), para los átomos de paladio y platino se utilizó el potencial quasi efectivo de core de Stuttgart-Dresden de 18 electrones (QECP18|SD) [13]. Se emplearon el conjunto de bases auxiliares GEN-A2 para todos los elementos [14], y las estructuras aquí representadas se realizaron con el programa Schakal [15].

3. Resultados y discusión

En los cúmulos bimetálicos se decidió mantener una composición Pd:Cu 50:50, consistente con lo obtenido en la síntesis de los materiales electrocatalíticos sintetizados [7]. Previamente, la estabilidad de cúmulos de Pd-Cu con diferentes composiciones atómicas ha sido reportado [16] y está fuera del objetivo de este estudio. La primera etapa de esta investigación consistió en analizar las posibles conformaciones para cada cúmulo dependiendo del número de átomos total así como su geometría y energías. Con la finalidad de determinar la estructura más estable, se optimizó la geometría de los cúmulos y posteriormente se realizó un análisis de frecuencias para confirmar que la estructura encontrada es un mínimo.

En la Figura 1 se presentan las dos estructuras obtenidas después del proceso de optimización para el cúmulo de Pd_2Cu_2 , donde se aprecia que ambas estructuras son muy parecidas.

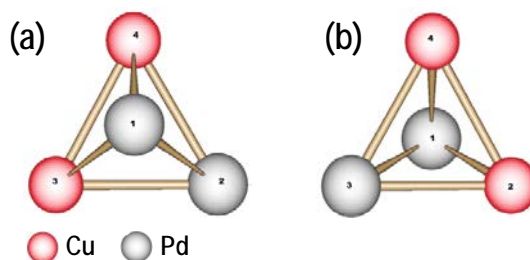


Figura 1. Estructuras de los cúmulos de Pd_2Cu_2 .

En la Tabla 1 se presentan los resultados que confirman la semejanza al comparar la diferencia de energía relativa, respecto a la de menor energía, mostrada en la Figura 1 (a); siendo esta de tan sólo 0.0015 eV. También se presentan las frecuencias obtenidas del análisis, cumpliendo la regla de que sean reales para mínimos energéticos [17]

Tabla 1. Energía y frecuencias determinadas para los cúmulos de Pd_2Cu_2 .

Estructura	Energía Relativa / eV	Frecuencias / cm^{-1}					
a	0.0	103	126	149	176	193	253
b	0.0015	101	126	148	176	192	252

Las numerosas estructuras encontradas mediante la optimización de la geometría para el cúmulo de Pd_5Cu_5 se presentan en la Figura 2. Donde se aprecian estructuras con marcadas diferencias, no sólo respecto a la posición de los átomos sino también en relación a la geometría. En la tabla 2 se muestran las energías relativas de cada estructura y sus correspondientes frecuencias reales, la estructura de menor energía presentada en la Figura 2 (a), es similar a la reportada para cúmulos con diez átomos de cobre [18].

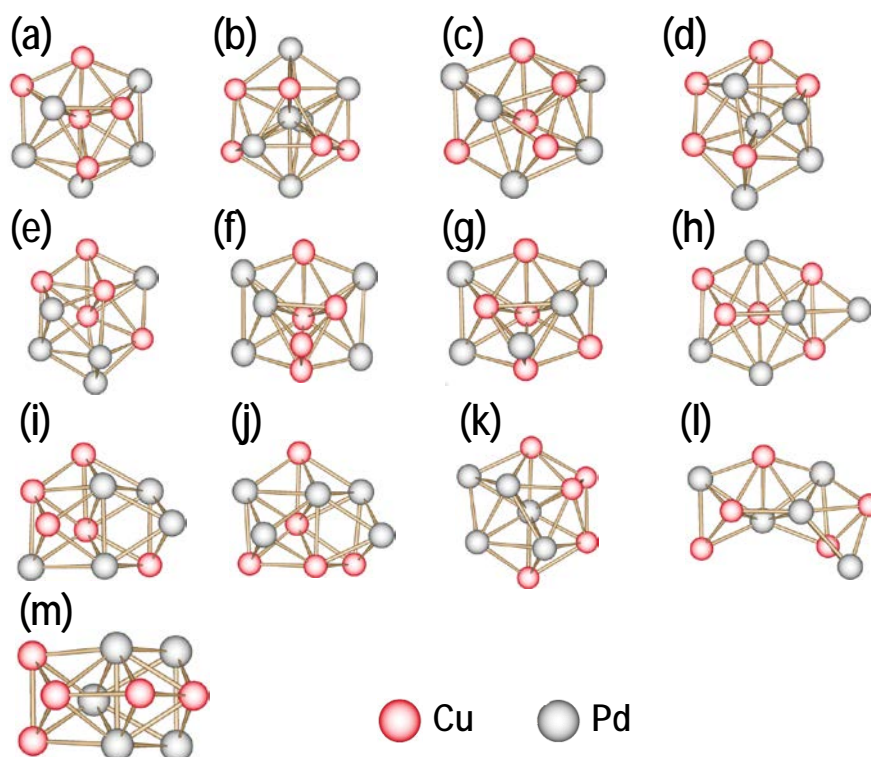


Figura 2. Estructuras de los cúmulos de Pd_5Cu_5 .

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 2. Energía y frecuencias determinadas para los cúmulos de Pd₅Cu₅.

Estructura	Energía Relativa / eV	Frecuencias / cm ⁻¹							
		51	53	71	77	92	94	100	106
a	0.0	109	111	116	127	138	142	143	168
		171	179	191	194	202	215	242	250
		59	65	74	82	84	94	98	102
b	0.10	106	108	113	131	137	140	144	153
		171	173	191	199	206	220	234	243
		35	63	65	70	85	89	94	102
c	0.14	105	108	120	127	140	151	162	173
		175	186	198	203	213	216	222	240
		50	62	67	72	83	91	96	106
d	0.16	107	113	122	126	139	146	153	169
		172	181	194	195	208	215	231	235
		33	55	61	70	79	84	92	94
e	0.17	103	114	124	130	149	154	163	167
		175	189	193	202	214	219	228	240
		46	53	59	74	75	85	94	101
f	0.22	104	120	123	128	138	148	162	164
		184	188	191	209	215	218	234	244
		45	50	64	69	80	90	97	102
g	0.24	105	116	122	128	141	147	156	169
		179	189	195	210	214	222	241	249
		41	46	53	76	92	94	106	108
h	0.29	114	119	126	128	133	140	159	170
		175	181	193	195	216	225	230	244
		45	66	76	77	88	91	93	103
i	0.37	111	112	118	125	135	143	156	169
		176	182	186	192	210	218	224	235
		54	55	74	76	83	86	96	101
j	0.40	106	108	113	125	138	148	150	163
		173	179	181	194	217	218	226	238
		56	68	73	78	84	85	90	96
k	0.50	105	111	118	123	130	140	142	151
		161	173	178	190	209	214	238	242
		26	33	53	61	67	86	101	108
l	1.15	113	119	132	135	140	144	152	156
		174	183	195	198	214	219	237	242
		50	77	81	82	83	94	95	98
m	5.89	107	117	125	127	128	143	152	160
		164	172	180	199	201	212	224	229

Se calculó la energía de enlace por átomo (EE_{átomo}), potencial de ionización (PI) y afinidad electrónica (AE) para las estructuras de menor energía de cada cúmulo de Pd_nCu_n con n = 2 y 5, y los dímeros de Cu, Pd y PdCu; los resultados obtenidos y la multiplicidad (M) de cada uno se presentan en la Tabla 3. Donde se aprecia que la energía de enlace aumenta conforme crece el tamaño del cúmulo, y las energías de enlace obtenidas versus el número de átomos para los cúmulos de PdCu concuerdan con las energías reportadas previamente por Efrenko y Sheintuch [16].

Tabla 3. Multiplicidad, Energía de enlace por átomo, afinidad electrónica y potencial de ionización para cúmulos de PdCu.

Cúmulo	M	EE átomo / kcal mol ⁻¹	AE / eV	PI / eV
Cu ₂	1	25.9	0.72	8.65
Pd ₂	3	2.59	0.83	8.29
PdCu	2	20.7	1.07	8.46
Pd ₂ Cu ₂	1	31.3	1.06	6.92
Pd ₅ Cu ₅	2	45.5	2.31	6.61

En el caso del cúmulo trimetálico se decidió realizarlo con la misma composición del material electrocatalítico de Pd₅Cu₄Pt [8, 9], la estructura optimizada del cúmulo se muestra en la Figura 3; se observa que presenta la misma geometría que el cúmulo bimetálico con 10 átomos.

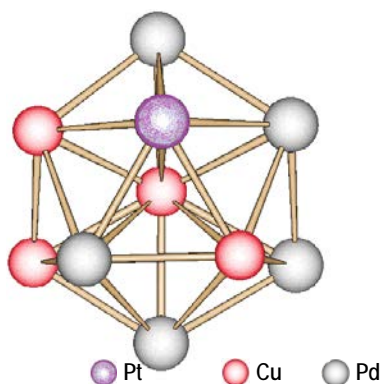


Figura 3. Estructura optimizada del cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

En la tabla 4 se presentan los valores de multiplicidad, EE_{átomo}, AE, PI y frecuencias obtenidas para éste cúmulo. Se aprecia que los valores obtenidos son semejantes a los calculados para el cúmulo bimetálico de diez átomos y que es una estructura de mínima energía.

Tabla 4. Propiedades calculadas para el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

M	EE átomo / kcal mol ⁻¹	AE / eV	PI / eV	Frecuencias / cm ⁻¹							
3	48.9	2.31	6.70	49	59	71	78	80	87	92	102
				104	107	118	124	135	136	143	158
				164	175	184	189	192	210	234	247

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Se eligió estudiar la reacción de reducción de oxígeno sobre los cúmulos bimetalícos sólo de cuatro y diez átomos con la finalidad de ahorrar tiempo de cálculo y tener una base para comparar el efecto de la adición del Pt. La primera etapa de la RRO es la adsorción del oxígeno molecular, y se han propuesto tres modelos para esta primera etapa de la reacción (Figura 4):

- 1) Modelo de Griffith, mostrado en la Figura 4 (a), donde el O_2 es adsorbido en la parte superior a través de dos enlaces con un sólo átomo metálico [19].
- 2) Modelo de Pauling, en el que la molécula de oxígeno se adsorbe al final mediante un solo enlace al átomo de sustrato [20], como se presenta en la figura 4 (b).
- 3) Modelo de Yeager o puente, se muestra en la Figura 4 (c), se aprecia que el O_2 es adsorbido en un enlace tipo puente a través de dos enlaces con dos sitios del metal [21].

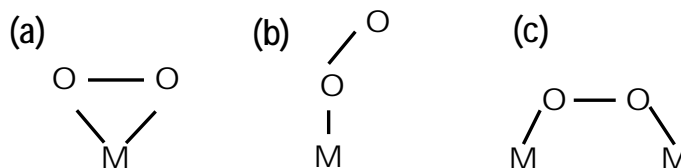


Figura 4. Modelos de adsorción de O_2 de (a) Griffith, (b) Pauling y (c) Yeager.

Considerando los modelos propuestos para la adsorción del oxígeno molecular, Yeager propuso tres trayectorias (una para cada modelo) para la reducción de oxígeno considerando la transferencia de dos o cuatro electrones (Figura 5) [21]. Sin embargo, pueden distinguirse sólo dos trayectorias principales.

La primera es la “disociativa”, que involucra la disociación del O_2 como una de las primeras etapas de reacción para generar dos átomos de oxígeno sobre la superficie, seguida por la adición de un protón a cada átomo de oxígeno y su posterior reducción vía 4 electrones. La segunda trayectoria basada en el modelo de Pauling, sugiere la formación del ión superóxido (O_2^-) en la primera etapa de reducción en la cual la molécula de oxígeno no es disociada directamente pero reacciona con hidrógeno posiblemente formando OOH/H_2O_2 , es decir una ruta “asociativa”.

Se decidió iniciar con el estudio de la adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo más pequeño, el de Pd_2Cu_2 , considerando los tres modelos (Fig. 4) y los dos tipos de átomos (Cu y Pd) se obtuvieron las estructuras mostradas en la Figura 6. Donde se presentan en orden ascendente de las energías relativas de cada una de las estructuras respecto a la de menor energía, mostrada en la Figura 6 (a). Se aprecia que existe una tendencia en las

energías relativas dependiente del tipo de adsorción; la adsorción tipo Yeager o puente son las estructuras más estables, seguidas por las tipo Pauling y las de menor estabilidad son las del tipo Griffith.

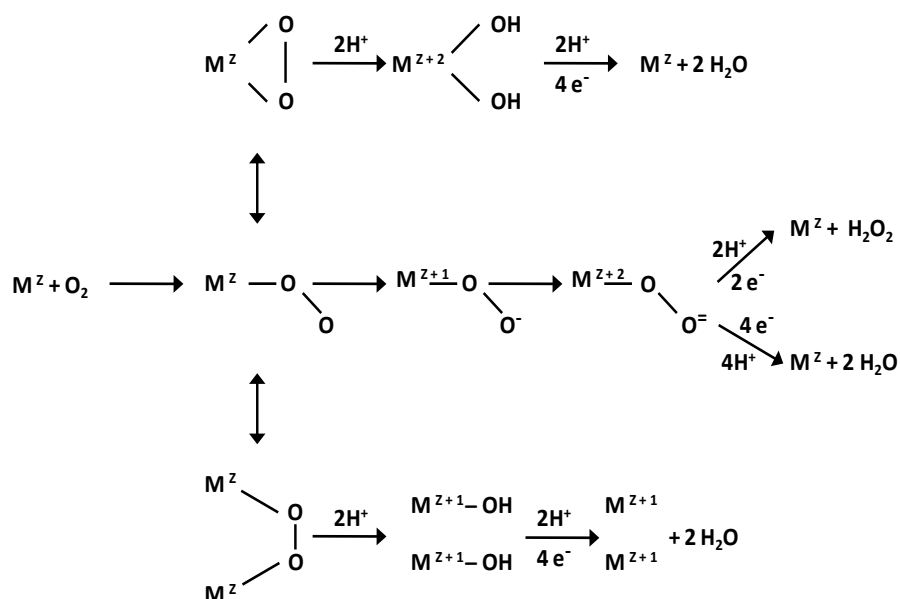


Figura 5. Rutas de reducción de oxígeno propuestas por Yeager con base en los modelos de adsorción del O₂.

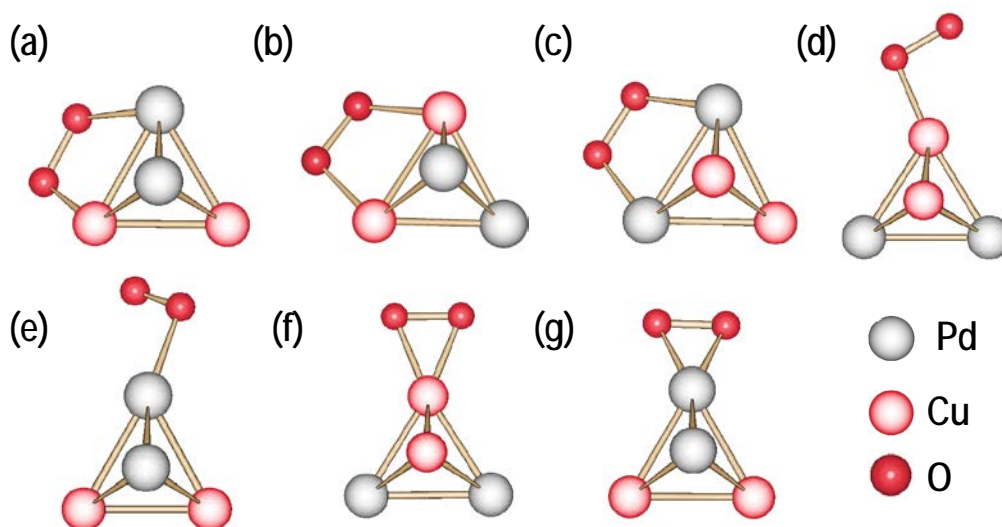


Figura 6. Tipos de adsorción del O₂ sobre Pd₂Cu₂: Yeager (a, b y c), Pauling (d y e) y Griffith (f y g).

Posteriormente se calcularon las energías de adsorción (E_{ads}) para cada estructura de la Figura 6, mediante la ecuación (1), donde $E_{Pd_2Cu_2-O_2}$ es la energía total del cúmulo con la molécula de oxígeno adsorbida, $E_{Pd_2Cu_2}$ es la energía del cúmulo, E_{O_2} es la energía del O_2 y el número dos en el denominador corresponde al número de enlaces metal-oxígeno.

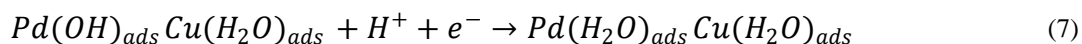
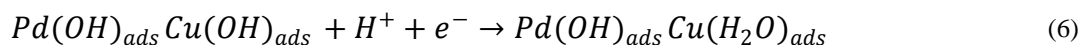
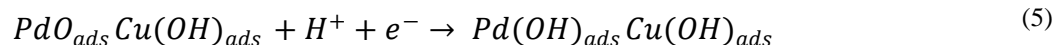
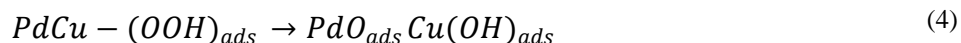
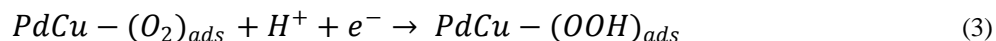
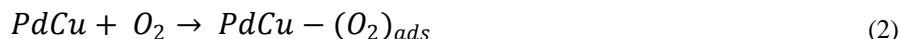
$$E_{ads} = \frac{E_{Pd_2Cu_2-O_2} - (E_{Pd_2Cu_2} + E_{O_2})}{2} \quad (1)$$

En la Tabla 5 se presentan los valores de las energías de adsorción determinadas para las estructuras de la Figura 6, y se confirman las tendencias observadas respecto a la preferencia de adsorción del oxígeno. Las energías más estables se presentan en las adsorciones tipo Yeager (tienen las menores energías); y de las tres opciones posibles del tipo Yeager, el modo de adsorción más estable es aquel donde la molécula de oxígeno forma un puente entre los átomos de paladio y cobre, Figura 6 (a). Con base a estos resultados se decidió sólo realizar el estudio de la RRO partiendo de éste tipo de adsorción para los tres cúmulos a analizar.

Tabla 5. Energías de adsorción de O_2 sobre cúmulos de Pd_2Cu_2 .

Tipo de adsorción	Yeager Pd-Cu	Yeager Cu-Cu	Yeager Pd-Pd	Pauling Cu	Pauling Pd	Griffith Cu	Griffith Pd
E_{ads} / eV	-0.67	-0.60	-0.56	-0.50	-0.48	-0.45	-0.37

Diversos estudios previos han demostrado que la ruta asociativa es preferida para la RRO; con base a un mecanismo propuesto por Fouda-Onana y Savadogo para la reducción de oxígeno sobre superficies de Pd-Cu [22], se eligieron las siguientes reacciones para estudiar el mecanismo de la RRO sobre los cúmulos bimetalícos:



Cada una de las especies involucradas en las reacciones propuestas, fueron simuladas y se calcularon sus energías después del proceso de optimización de la geometría. Con estos valores se construyó el esquema general de estas etapas para la RRO sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 que se presenta en la Figura 7. La primera etapa consiste en la adsorción del oxígeno sobre el cúmulo, representada por la reacción 2, y mostrada en la Figura 7 (b). La siguiente etapa (reacción 3) es la adición de un protón (H^+) y un electrón (e^-) al oxígeno enlazado al átomo de cobre, la especie producida se presenta en la Figura 7 (c). Continúa con la etapa del rompimiento del enlace O-O, según se muestra en la reacción 4 y Figura 7 (d). Posteriormente, otra etapa donde nuevamente se adiciona un H^+ y un e^- al O sobre el Pd de acuerdo a la reacción 5, la especie formada se presenta en la Figura 7 (e). Enseguida se añaden otro H^+ y e^- al OH adsorbido sobre el Cu, como se muestra en la reacción 6 y Figura 7 (f). Finalmente, se agregan un H^+ y un e^- al OH enlazado al átomo de paladio de acuerdo a la reacción 7, la especie producida se presenta en la Figura 7 (g).

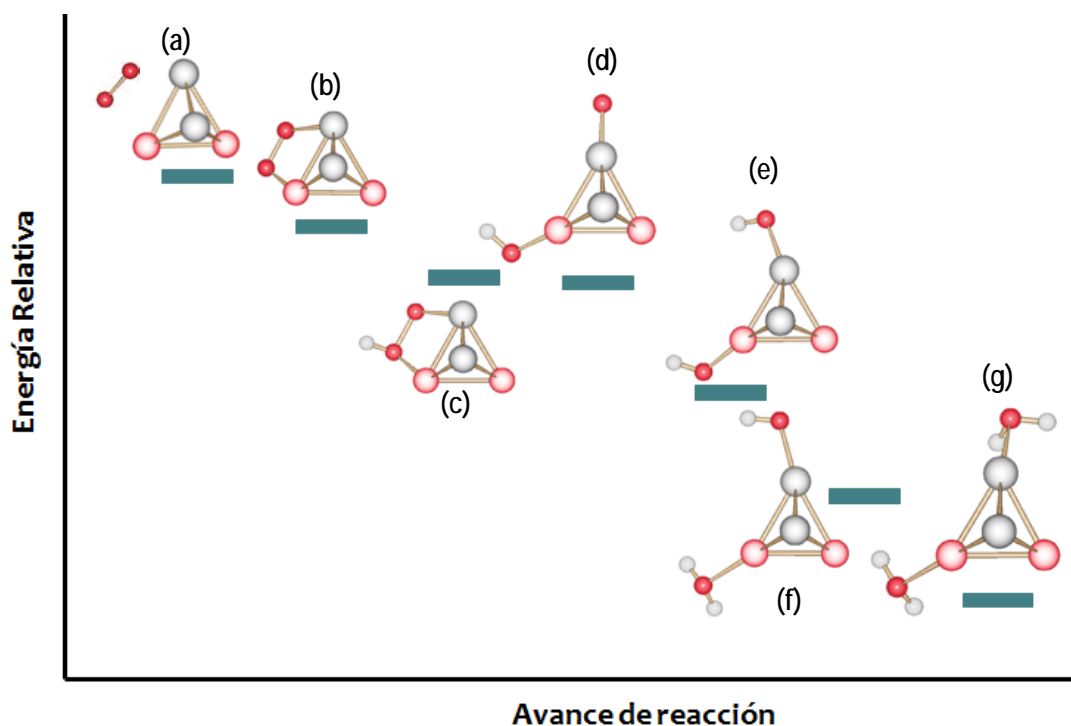


Figura 7. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_2Cu_2 .

La diferencia energética (ΔE) entre una especie y la siguiente corresponde a la etapa de las especies involucradas, por lo que puede asumirse que la diferencia entre las estructuras (a) y (b) corresponde a la energía requerida para la formación de la especie PdCu-O_2 (ΔE de la reacción 2), es decir la energía de adsorción del O_2 . Los ΔE para cada reacción se presentan en la Tabla 6. Los valores obtenidos son similares a los reportados para el cúmulo con cuatro átomos de Pd [4], se aprecia que la etapa determinante es el rompimiento del enlace O-OH y la etapa de mayor

energía es la formación de OH_{ads} sobre Pd y Cu, lo que puede resultar en un bloqueo de los sitios activos de la superficie por la energía tan alta de adsorción que tienen.

Tabla 6. Energías de formación y multiplicidad de los intermediarios de la RRO de la Figura 7.

Reacción	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	Intermediario	M
2	-30.78	b	3
3	-64.71	c	2
4	-19.80	d	4
5	-98.87	e	3
6	-74.75	f	2
7	-76.01	g	1

Se estudió la RRO sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 con la finalidad de comparar el comportamiento de los cúmulos bi- y trimetálico. En la Figura 8 se presenta el esquema general de la reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 ; se estudiaron las reacciones e intermediarios simulados para el cúmulo de Pd_2Cu_2 (reacciones 2 a 7). Se observa la misma tendencia energética en la secuencia de los intermediarios en ambos tipos de cúmulo sin importar el número de átomos.

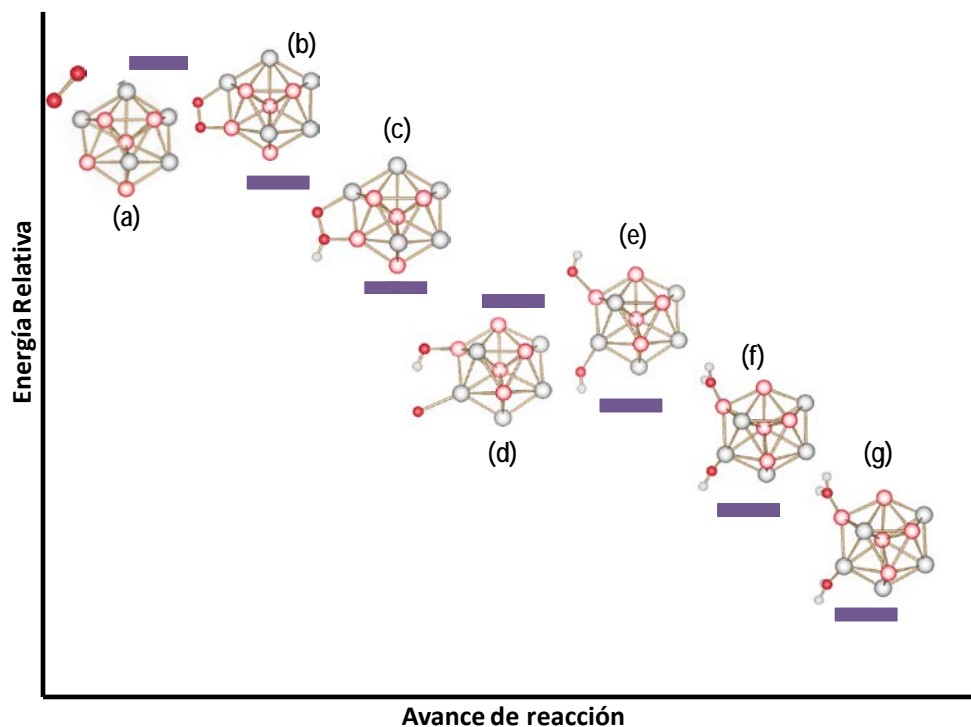


Figura 8. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd_5Cu_5 .

En la Tabla 7 se presentan los ΔE de cada reacción, empleando el cúmulo de Pd_5Cu_5 , se aprecia que algunos valores son semejantes a los mostrados en la Tabla 6 para el caso del cúmulo de Pd_2Cu_2 . Sin embargo, los ΔE para las reacciones 4 y 5 difieren por aproximadamente 28 kcal mol^{-1} lo que nos sugiere que el tamaño del cúmulo es un factor importante en los estudios teóricos de la RRO. También se observa que nuevamente la adsorción del OH sobre los átomos de paladio y cobre es una etapa de alta energía, no obstante, en el caso del cúmulo de Pd_5Cu_5 se adsorben de una manera más débil que en el cúmulo de cuatro átomos.

Tabla 7. Energías de formación y multiplicidad de los intermediarios de la RRO de la Figura 8.

Reacción	$\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$	Intermediario	M
2	-33.94	b	2
3	-71.75	c	1
4	-48.64	d	1
5	-70.94	e	4
6	-70.73	f	3
7	-69.32	g	2

En el caso del cúmulo trimetalico, la molécula de oxígeno puede adsorberse en modo Yeager sobre dos tipos diferentes de átomos de tres maneras, las cuales se muestran en la Figura 9, con sus respectivos valores de energía de adsorción calculados mediante la ecuación 1. La primera manera, como se muestra en la Figura 9 (a) es un átomo de O enlazado a un átomo de Pd y el otro al átomo de Cu; otra forma es cuando el O_2 se adsorbe sobre al átomo de Pt y un átomo de cobre, según se observa en la Figura 9 (b); y la tercera que se presenta en la Figura 9 (c) es cuando la molécula de oxígeno se enlaza al átomo de Pt y un átomo de paladio. Respecto a las energías de adsorción se observa que las dos estructuras con la adsorción sobre el átomo de platino tienen energías semejantes, y son más estables que la estructura (a). Por lo cual se decidió sólo estudiar la RRO en las estructuras (b) y (c).

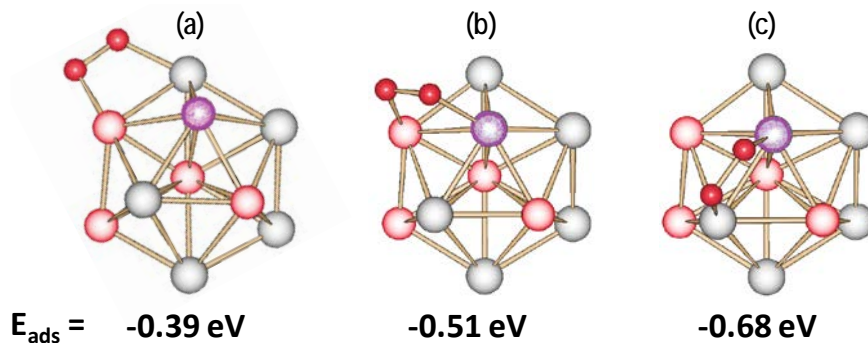
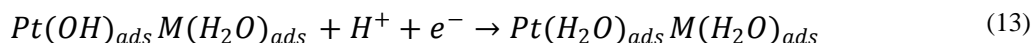
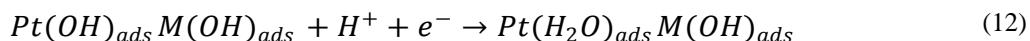
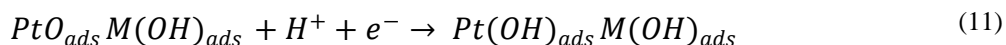
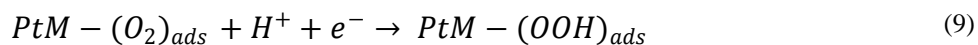


Figura 9. Adsorción tipo Yeager del O_2 sobre el cúmulo de $\text{Pd}_5\text{Cu}_4\text{Pt}$

Tomando como base las energías de adsorción calculadas y el mecanismo propuesto para la reducción de oxígeno sobre los cúmulos bimetálicos, se eligieron las siguientes reacciones para estudiar el mecanismo de la RRO sobre el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt, donde M = Pd o Cu:



En el gráfico de la Figura 10 se presentan las energías relativas para los intermediarios de la RRO sobre PtCu y PtPd; se aprecia que son idénticas las diferencias energéticas relativas entre los intermediarios de reacción para ambos casos. Sin embargo, al calcular los ΔE de las reacciones 8 a 13 cuando M es cobre y cuando es paladio (Tabla 8), se observa que los valores difieren y que se favorece la formación de los intermediarios sobre los átomos de Pt y Pd.

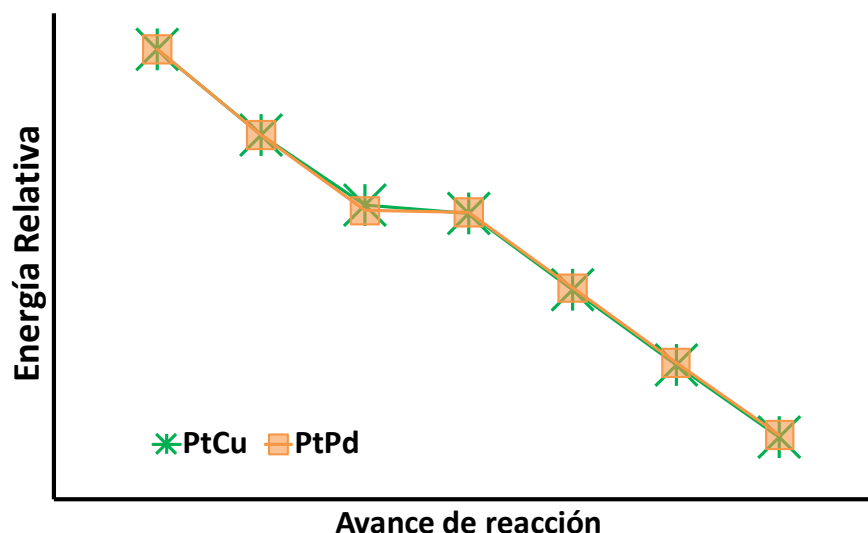


Figura 10. Esquema de la reacción de reducción de oxígeno sobre el cúmulo de Pd₅Cu₄Pt.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Al comparar los valores de las tablas 6, 7 y 8, se observa que algunos ΔE son semejantes para los cúmulos bi y trimetálicos. Sin embargo, se aprecia una gran diferencia en la etapa de rompimiento del enlace O-O; en el cúmulo trimetálico se libera mayor energía cuando la molécula de oxígeno está enlazada a los átomos de Pd y Pt. También se confirma que la adsorción del OH sobre los átomos involucrados es la etapa de mayor energía, no obstante en el caso del cúmulo trimetálico se adsorben de una manera más débil lo que sugiere que se evita el envenenamiento del Pt por dicha especie y por lo tanto presenta una mayor actividad catalítica.

Tabla 8. Energías de formación (ΔE / kcal mol⁻¹) de los intermediarios de la RRO sobre Pd₅Cu₄Pt.

Reacción	PtCu	PtPd
8	-23.69	-31.31
9	-51.06	-71.74
10	-41.87	-10.67
11	-80.35	-76.75
12	-79.34	-71.45
13	-58.80	-60.82

4. Conclusiones

El estudio de adsorción de la molécula de oxígeno sobre el cúmulo Pd₂Cu₂ demostró que el O₂ se adsorbe preferencialmente de modo puente (modelo Yeager) sobre un átomo de Pd y otro de Cu. También se estudió la RRO mediante la simulación de una serie de reacciones para los cúmulos de Pd₂Cu₂, Pd₅Cu₅ y Pd₅Cu₄Pt observando que los ΔE son muy parecidos para los tres cúmulos, indicando que la formación de intermediarios sigue la misma cinética. Se determinó que el incremento en la actividad catalítica de las NP trimetálicas se debe a que la energía de adsorción del O₂ se favorece y que el OH se adsorbe débilmente evitando el bloqueo de los sitios activos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT (Ref: 101537, FOINS 2250-6-2012) y al ICYTDF (OCF-OSF) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto. DCMC agradece al CONACYT por la beca doctoral otorgada.

6. Referencias

[1] S. Venkatachalam, T. Jacob: Density functional theory applied to electrocatalysis, en W. Vielstich, A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa (Eds.), Handbook of Fuel Cells- Fundamentals, Technology and Applications; John Wiley & Sons, (2010).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [2] J.A. Keith, T. Jacob: Computational Simulation on the Oxygen Reduction Reaction in Electrochemical Systems, en P. Balbuena, V. Subramanian (Eds.), Theory and Experiments in Electrocatalysis; Modern Aspects of Electrochemistry 50, DOI 10.1007/978-1-4419-5594-4_3, Cap. 3; Springer Science Business Media, LLC, (2010).
- [3] G. Ramos-Sánchez, R. Grande-Atzatz, O. Solorza-Feria, A. Vela: La química computacional en el desarrollo de celdas de combustible, en E. Ríos-Leal, O. Solorza-Feria, H.M. Poggi-Varaldo (Eds.), Energías Renovables Biológicas-Hidrógeno-Pilas de Combustible-II, Cap. 14; ICYTDF, (2009).
- [4] G. Ramos-Sánchez, Estudio teórico-experimental de electrocatalizadores en base a Paladio: Avances en el diseño de catalizadores para celdas de combustible, Cap. 4; CINVESTAV, (2011).
- [5] Y. Wang, P.B. Balbuena, J. Phys. Chem. B, 109, 18902 (2005).
- [6] F. Fouda-Onana, O. Savadogo, Electrochim. Acta, 54, 1769 (2009)
- [7] D.C. Martínez-Casillas, G. Vazquez-Huerta, J.F. Perez-Robles, O. Solorza-Feria J. Power Sources, 196, 4468 (2011).
- [8] D.C. Martínez-Casillas, O.A. Gil-Esquivel, O. Solorza-Feria, J. New Mat. Electrochem. Systems. 15, 145 (2012).
- [9] D.C. Martínez-Casillas, H. Calderon, V. Colins, O. Solorza-Feria, Int. J. Hydrogen Energy, in press 2013
- [10] A.M. Koster, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J.M. del Campo, J.U. Reveles, A. Vela, B. Zuniga and D.R. Salahub, *deMon2k*, Version 2, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2006).
- [11] A.M. Köster, J.U. Reveles, J.M. del Campo, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3417 (2004).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [13] R. Flores-Moreno, R.J. Alvarez-Mendez, A. Vela, A.M. Köster, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1009 (2006).
- [14] P. Calaminici, F. Janetzko, A.M. Köster, R. Mejía-Olvera, B. Zuñiga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.*, **126**, 044108 (2007).
- [15] E. Keller, Chemie in unserer Zeit, 14, 56 (1980).
- [16] I. Efremenko, M. Sheintuch, Chem. Phys. Lett., 401, 232 (2005).
- [17] I.N. Levine, Química Cuántica, Cap. 15 y 16; Pearson Prentice Hall, (2001).
- [18] K. Jug, B. Zimmermann, P. Calaminici, A.M. Köster, J. Chem. Phys., 116, 4497 (2002).
- [19] J.S. Griffith, Proc. R. Soc. London, Ser. A., 235, 23 (1956).
- [20] L. Pauling, Nature, 203, 182 (1964).
- [21] E. Yeager, J. Electrochem. Soc., 128, 160C (1981).
- [22] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, J. Electroanal. Chem., 636, 1 (2009).

Production of H₂ from ethanol using bimetallic Ni-Co/hydrotalcite catalysts promoted with WO_x

A. Figueroa¹, J.L. Contreras^{1,*}, L. Nuño-Licona¹, G. Fuentes², B. Zeifert³, J. Salmones³, T. Vázquez⁴, B. Quintana-Díaz¹ y C. Tapia-Medina¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CBI-Energía, Av. Sn. Pablo 180,,
Col. Reynosa, C.P. 02200, México D.F., México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CBI- Depto. de IPH, A.P.55-534, 09340, México, D.F.

³Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

*Tel: 53189065 Ext 116, mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

ABSTRACT

Ni-Co/Hydrotalcite-WO_x catalysts were active in the ethanol steam reforming producing H₂, CH₃CHO, CO₂, CH₄ and CH₂=CH₂. The Ni and Co amount in the bimetallic catalysts did not change the selectivity observed respect to the selectivity of the monometallic catalysts. The bimetallic catalysts of Ni-Co showed higher conversions than the conversion of the monometallic Ni catalyst. The surface area in the Ni and Co catalysts was nearly inversely proportional to the metal concentration. Metal oxides of Ni and Co in the bimetallic catalysts interacted with the hydrotalcite structure, causing a partial blockage of pores, resulting in a decrease of pore volume. By XRD diffraction analysis we observed a laminar structure typical of hydrotalcites and the absence of NiO and CoO phases suggested that probably both Ni²⁺ and Co²⁺ have isomorphically replaced the Mg²⁺ cations in the hydrotalcite structure. The infrared results suggested that some of the –OH groups in the brucite type layers of the hydrotalcite could be substituted by Ni and Co oxo-species. The Ni-Co bimetallic catalyst with 2%Co showed the highest conversion and also the highest production to H₂.

1. Introduction

Ethanol has several advantages as a fuel, for example it can be more easily stored without significant handling risk and it can be obtained in large quantities from biomass [1-2]. An energy balance has shown that approximately 35% of the total energy obtained by hydrogen combustion is required to produce hydrogen, whereas the remaining 65% is the available energy [3]. Then in order to produce H₂ using catalysts by ethanol steam reforming, they must show high thermal stability, because the relative high operation temperatures at which reforming reactions take place, as well as high selectivity to the H₂ production and also avoiding the formation of undesired products such as: acetaldehyde, diethyl ether, acetic acid and ethylene.

The influence of the nature the active sites and the environment of these sites on catalyst performance has been important [4]. The design of these active sites has been a key requirement to develop supported catalysts that fulfill the above requirements.



The catalytic properties of supported transition metals of the groups VIII, IX and X for hydrogen production from ethanol steam reforming have already been investigated in the last years [5,4]. The studies concluded that several supported noble metals such as Ir, Pt, Pd, Ru or Rh [6,7], or inexpensive metals such as Co [8-10], Ni [11,10,12], Cu [13] or bimetallic materials [13-15] are good options to catalyze the ethanol steam reforming. Thereby, supports such as: MgO, ZnO, SiO₂, Al₂O₃, La₂O₃ or CeO₂, among others, are the most commonly used to support the active metals [11,8,16].

The activity and hydrogen selectivity depends on the properties of the active metal, the support of the active metal and the conditions of the reaction, among other variables. Accordingly with López et al.[17], the non-expensive active metals and supports with non-acid character are considered the best option due to: (i), the delay of coke deposition, decreasing the surface poisoning [7,8,16,18]; and (ii), the promotion of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde reaction [9]. On the other hand, the stabilization of active metals can allow increasing the reaction temperature and at the same time: (j), it avoids metal sintering, and (jj), increases the hydrogen selectivity. Thus, the incorporation of the active metals into a mixed oxide matrix may be a strategy to stabilize the metal active centre. Other option is to deposit the active metals on a stabilized support for example with tungsten oxides [11].

Other kind of mixed oxides able to stabilize metals into their structure includes the oxides derived from the so-called hydrotalcite-like compounds, also known as layered double hydroxides (LDHs) [19]. LDHs are a family of lamellar materials derived from brucite layers, which are currently of intense academic and industrial interest [19-22]. These compounds contain M²⁺ and M³⁺ metal cations. These cations are capable of occupying the octahedral interstices of a brucite-like sheet by partial substitution of magnesium. Also, there are exchange anions positioned in the gallery between the layers in order to balance the positive charge of the layers [19]. Upon heating, these highly ordered LDHs form an amorphous mixture of metal oxides-M²⁺M³⁺(O)⁻ with small crystal size and high thermal stability named as ex-LDH. These ex-LDH systems have shown interesting properties, such as high dispersion of the active metals, high specific surface areas [23,19,24], high interaction between different cations in the oxide matrix [25], “memory effect” [19] or controllable acid/basic character [19,22], which can control coke deposition in the EtOH reforming reaction [26].

The aim of this study is to know the catalytic activity and selectivity of bimetallic Ni-Co/hydrotalcite-WOx catalysts. The WOx compounds stabilized the hydrotalcite support in a similar way than any other metal cation. The Ni and Co metals were impregnated, calcined and reduced on the hydrotalcite-WOx support.

2. Experimental

2.1.-Catalysts Preparation

The hydrotalcite was made by coprecipitation using two salt solutions as precursors. First, in a stirred reactor a salt solution of Mg(NO₃)₂ and Al₂(NO₃)₃ (J.T. Baker) with a molar ratio of 2:1 was made. A second solution of Na₂CO₃ (5%) and NaOH (pH = 10) (Carlo Erba) was prepared. These two solutions were added simultaneously drop

by drop to a third stirred reactor using water as solvent (60 drops/min) at 60°C maintaining an atomic ratio of $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ of 1.55. In this step a solution of $(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (Aldrich) was added in order to get %wtW of the final solid. After aging the precipitate for 24 h the resulting solid was washed, dried and calcined at 450°C for 5h (sample HT). A solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ was impregnated in such a way as to get a constant amount of 1 wt% Ni (sample HTN). In the case of the Co catalyst, a solution of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ was impregnated in such a way as to get a constant amount of 1 wt% Co (sample HTC). The bimetallic samples were: 1wt%Ni-2wt%Co (N1C2), 2wt%Ni-1wt%Co (N2C1). The impregnation of the solids was made during 2 h at 60°C. The solids were washed, dried at 120°C for 24 h and calcined at 450°C during 5 h. Finally the samples were reduced with pure H_2 at 500°C for 2 h.

2.2.- Catalysts Characterization

The solids obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) in a Phillips X' Pert instrument. The XRD patterns of the samples after calcination were obtained using the $\text{CuK}\alpha$ radiation. Diffraction intensity was measured in the 2θ range between 5 and 70° with a 2θ step of 0.02° with 8 seconds per point, the samples were analyzed directly at room temperature. The infrared spectroscopy was made in a Perkin Elmer spectrophotometer (Spectrum-RX). An infrared beam was sent through a wafer of the sample. The wavenumber range was from 4000 to 400 cm^{-1} and the number of scans averaged was 50. N_2 physisorption at 77 K was made in a Micromeritics 2000 instrument. Each sample was pretreated at 200°C under vacuum (1×10^{-4} torr).

2.3.- Catalytic evaluation for steam reforming of ethanol.

The catalytic reaction was made in a U-shaped stainless steel fixed bed reactor. The catalyst (1g) was charged for each of the reaction evaluation. The feed of the reactants consisted of ethanol (Aldrich), water as steam and N_2 (purity 99.99%, Infra-Air Products). N_2 was fed through a micrometric needle valve (1 ml/s). The gas mixture of H_2O and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (molar ratio of 4/1) in N_2 stream was prepared using two glass saturators followed by heating to 92°C before it should be feed to the reaction chamber.

The temperature of the catalyst was changed to 450°C in flow of N_2 for 30 min to clean the catalyst surface and then the flow of reactants started at 450°C. The catalyst was held at that temperature for 30 min in order to make three analyses. In the case of deactivation tests the catalysts were evaluated during 420 min.

The analysis of the reactants and all the reaction products was carried out online by gas chromatography. Inside an automated injection valve, the sample was divided into two portions which were then analyzed in order to obtain accurate, complete quantification of the reaction products. One sample was used to analyze H_2 , CO, CO_2 and CH_4 , using a column of silica gel 12 grade 60/80 (18'x 1/8") with a thermal conductivity detector (Gow-Mac apparatus). The second sample was used to analyze $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , CH_3COCH_3 , CH_2O and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ with a capillary column (VF-1ms, 15m x 0.25 mm) in a Varian chromatograph CP-3380 with a flame ionization detector (FID). Response factors for all products were obtained and the system was calibrated with appropriate standards before each

catalytic test. The conversion (X) was calculated using the ethanol composition before and after of the reaction. The selectivity of each product was defined as follows: $Si (\%) = Ni / \sum Nj \times 100$ where: $Si (\%) =$ Selectivity to product i
 $Ni =$ Moles of product i , $Nj =$ Moles of each product (included i) .

3.- Results and discussion

3.1.- Textural properties

The surface area in the Ni and Co catalysts was nearly inversely proportional to the metal concentration (Table 1). The sample free of metals (sample HT) showed the widest pore distribution (50 to 1000 Å) having an average pore diameter of 539Å (Figure 1), while the monometallic samples with the Ni (HTN) and Co (HTC) showed a smaller average pore diameter of 250 Å for HTN sample and 248Å for HTC sample.

Table 1. Surface area BET and metal concentration of the Ni-Co/Hydrotalcite-WOx catalysts

Catalysts	Ni (wt%)	Co (wt%)	Surface area BET (m ² /g)	Pore volume by (cm ³ /g)	Pore diameter (Å)
HT	0	0	220	0.21	539
HTN	1	0	216	0.15	250
HTC	0	1	213	0.16	248
N2C1	2	1	195	0.13	510
N1C2	1	2	188	0.12	498

In these two samples the metal oxides of Ni and Co interact with the hydrotalcite structure, causing a partial blockage of pores, resulting in a decrease of volume pore. Particularly, this phenomenon was already reported by Basile et al. [14] who suggested that such a decrease in the surface area was related to the aggregation of metallic species blocking the smaller pores and/or causing some structural rearrangements. Further addition of both metals (samples N2C1 N1C2) to the hydrotalcite produced samples with pore diameter between that obtained of the HT sample and the samples HTN. At small Ni concentrations there is pore blocking on the hydrotalcite interlayers, thus reducing the pore diameter. While at higher concentrations of Ni and Co could be a the collapse of some interlayers of the hydrotalcite structure and therefore producing lower pore volumes. Another possible explanation is that at low Ni concentrations (sample HTN) Ni may substitute some species in the hydrotalcite structure, causing a narrower interlayer structure and therefore lower pore volumes than in sample HT.

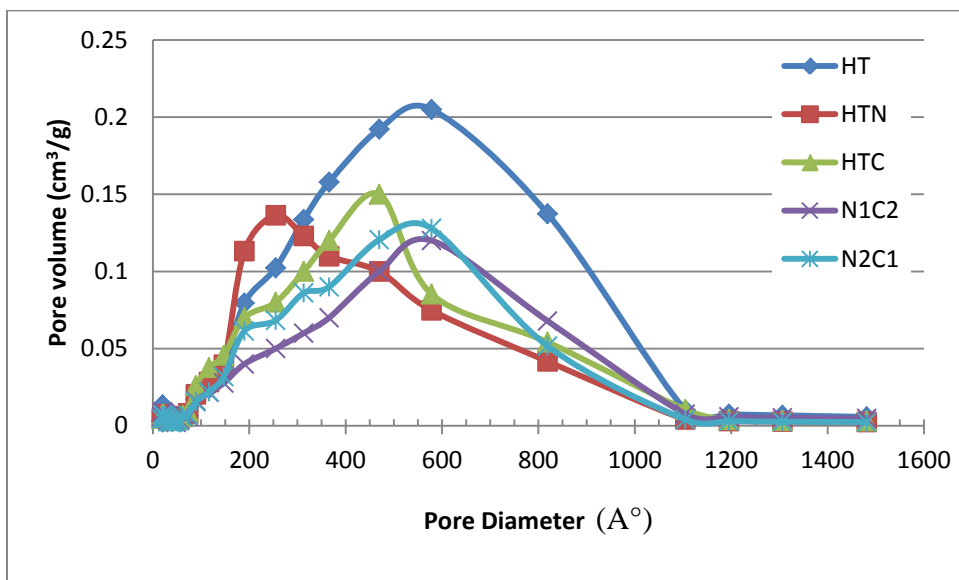


Figure 1. Pore diameter distribution of the Ni-Co/Hydrotalcite-WOx catalysts

3.2.- XRD analysis

For sample HT, XRD showed symmetric intense peaks corresponding to (003), (006), (110) and (113) reflections (Figure 2). Additionally, we observed asymmetric peaks with smaller intensity in (012), (015) and (018). These peaks correspond to a laminar structure typical of hydrotalcites [13].

At larger Ni and Co concentration the crystalline structure of the samples decreased. The absence of NiO and CoO phases suggests that both Ni^{2+} and Co^{2+} have isomorphically replaced the Mg^{2+} cations in the burcite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) - like layers [23, 4,9,15]. The intensity of the diffraction lines assigned to the hydrotalcite phase decreased by the addition of these ions, suggesting a decrease in the population of Mg-Al-Hydrotalcite structures. The Ni^{+2} and Mg^{+2} exchange could be possible [16], but that is difficult to ascertain with the low Ni concentration used.

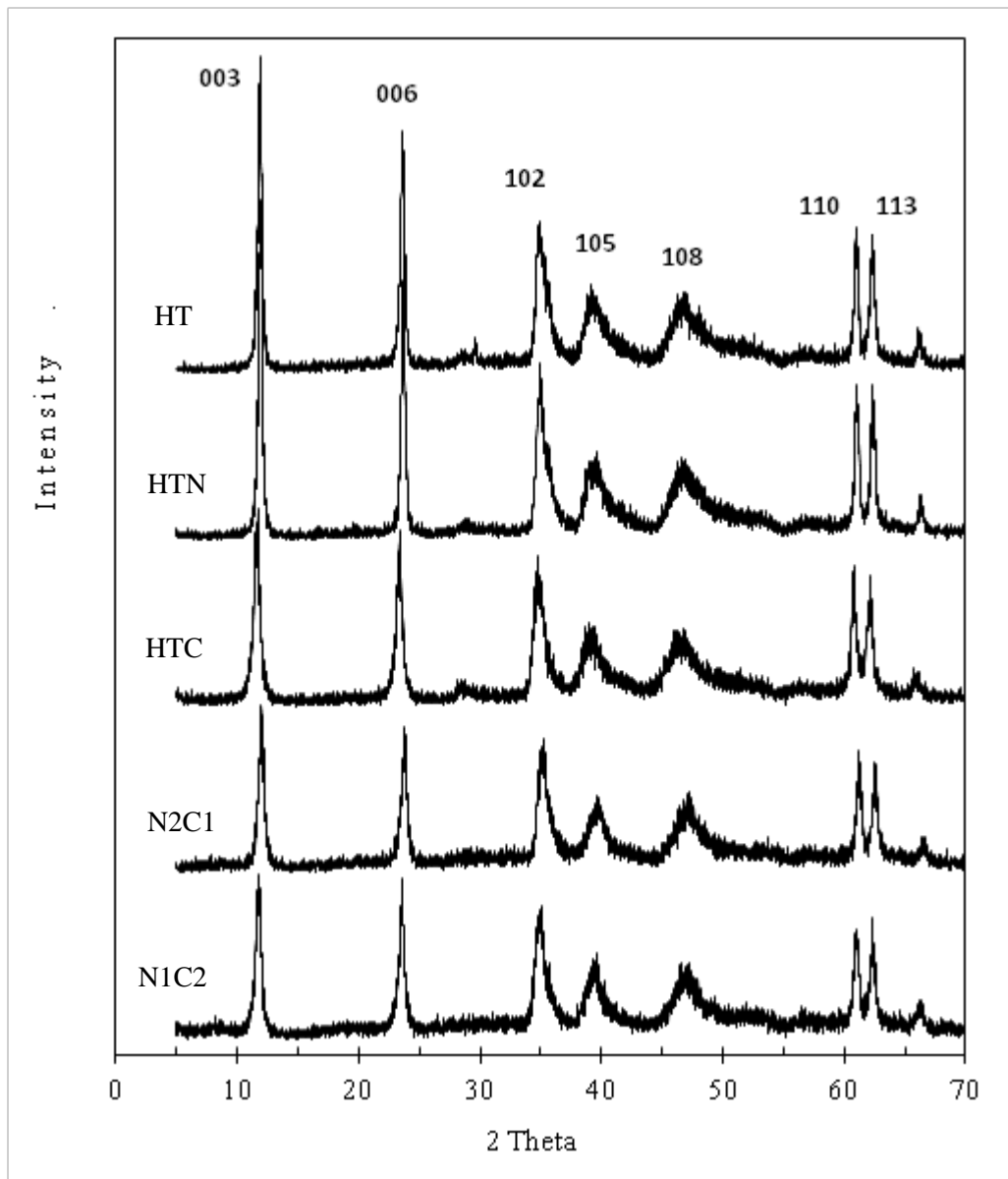


Figure 2. XRD of the monometallic and bimetallic Ni-Co/Hydrotalcite-WOx catalysts (calcined at 450°C)

3.3.- Infrared spectroscopy

The infrared spectra for the samples with Ni and Co (Figure 3) showed a broad OH stretching band in the 3100-3800 cm^{-1} region and the H_2O scissoring mode band near 1500-1600 cm^{-1} provides evidence for the presence of water molecules. Other authors have attributed the band at 3410 cm^{-1} to hydroxyl groups coordinated with Mg and Al, while the vibration of the same group associated with water is a wide band between 3650-3590 cm^{-1} [18]. The

lowest absorbance was for the catalyst HTC. This suggests that this catalyst had the lowest amount of hydroxyl groups –OH.

A strong band located at 1380 cm^{-1} is attributed to the presence of residual nitrate ions. Another band located at 1029 cm^{-1} is related with the symmetric C=O stretching carbonate ion which has been found in 1041 cm^{-1} [19]. In the region below 1000 cm^{-1} the spectrum showed a band located in 772 cm^{-1} assigned to –OH bending vibrations of brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) type layers [20].

The bands located at 680 and 560 cm^{-1} correspond to vibration modes of brucite-type layers, specifically the metal-oxygen symmetrical stretching. The antisymmetric –OH stretching band located at 3460 cm^{-1} decreased as the Ni and Co concentration increased, and so did the H_2O scissoring mode band at 1600 cm^{-1} . These results suggest that some of the –OH groups in the brucite type layers of the hydrotalcite could be substituted by Ni and Co species.

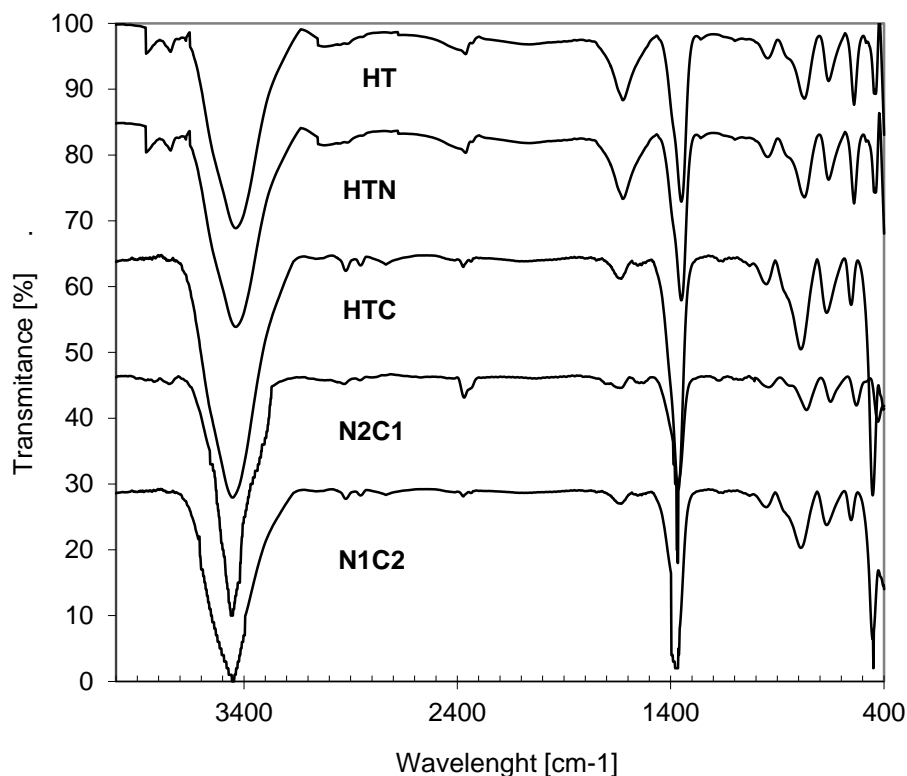


Figure 3. Infrared spectra of the monometallic and bimetallic Ni-Co/Hydrotalcite- WO_x catalysts

3.4.- Catalytic activity

Ni-Co/Hydrotalcite catalysts were active in the ethanol steam reforming producing H_2 , CH_3CHO , CO_2 , CH_4 and $CH_2=CH_2$ (Figure 4). The Ni and Co amount in the bimetallic catalysts did not change the selectivity observed respect to the selectivity of the monometallic catalysts (HTN and HTC). For this type of catalysts, the production of ethylene, acetaldehyde and diethyl ether decreased as reaction temperature increased.

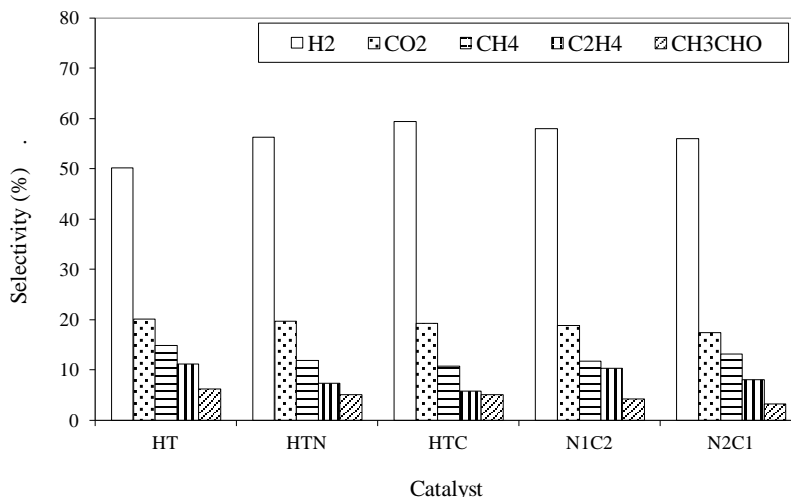
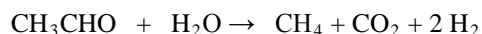


Figure 4. Selectivity of products from Ni-Co/Hydrotalcite-WO_x catalysts evaluated at 450°C

The reaction products in Figure 4 are produced in accordance with the following reactions:



The presence of CH_3CHO was observed in all the catalysts studied, suggesting that Ni-Co/hydrotalcite surface acted as a dehydrogenation catalyst according to reaction (2) and H_2 was the main product with several reactions contributing to its production (mainly reaction 1). We did not detect CO perhaps because it reacted with water to produce CO_2 and more H_2 in accordance with reaction (5) or because reaction (1) was more favored than reactions

(3) and (6) which are the route for CO production. Although some CO can be produced at thermodynamic equilibrium it may not be relevant in continuous operation because the methane reforming reaction (6) is not favored at temperatures below 450°C and it is also kinetically limited. Therefore, the most relevant reactions describing results from Figure 4 are reactions (1), (2), (3) and (4).

The ethanol dehydration to $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, reaction (4) was not dependent on both Ni and Co concentrations however it has been reported [18] that for Ni-hydrotalcite catalysts, the higher the Ni loading, the lower is the selectivity to ethylene and diethyl ether. Additionally, it is important to remember that the presence of these products could lead to the formation of coke [27], and their yield has a space-time dependence typical of intermediate products [28].

The difference in H_2 selectivity between all the catalysts was small and H_2 production comes from several reactions; dehydrogenation, water-gas shift conversion of CO and decomposition of oxygenated compounds. Infrared studies have shown that dehydrogenation of molecularly adsorbed ethanol was a key reaction step [29].

Ethanol adsorbs molecularly to form weakly adsorbed hydrogen-bonded species and to produce strongly adsorbed molecular ethanol on the Lewis-sites of the support. It was found that high temperature treatment of the adsorbed species caused the formation of surface acetate species on the support. The presence of water lowered the temperature for the appearance of acetate species and increased the stability of monodentate ethoxide species.

The N1C2 catalyst showed the highest conversion (Figure 5) and also the highest production to H_2 . Bimetallic N2C1 catalyst showed less conversion than the monometallic Co catalyst (HTC).

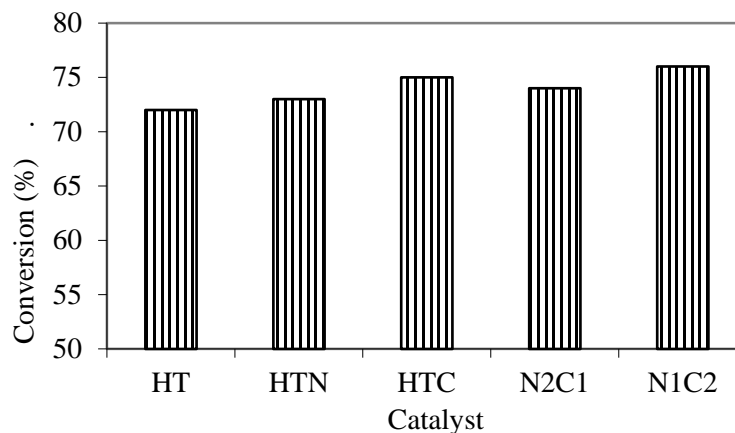


Figure 5. Catalytic conversion of the Ni-Co/hydrotalcite-WOx catalysts evaluated at 450°C.

Some authors have worked with catalysts containing hydrotalcites [30] or hydrotalcite-like compound precursors with different preparation methods to produce H_2 . For example, Liu et al [31] prepared their solids by a novel method, which was a combination of the reverse microemulsion and coprecipitation methods. It was observed that the precursor obtained from the above method possessed superior characteristics for preparing mixed oxide catalyst

used in ethanol steam reforming. The authors mentioned that the reverse microemulsion-derived catalyst showed much better catalytic performance than catalysts prepared from conventional coprecipitation or impregnation methods in terms of H_2 selectivity and catalyst stability. However our precipitation method produced catalysts with equivalent stability during the deactivation test at 450°C . Other authors [32] prepared catalysts with Ni loaded Mg-Al mixed oxide supported catalysts which were superior in H_2 and COx product selectivity and stability compared to the pure oxide supported Ni catalysts. Recently, there are other authors using hydrotalcites or ex-hydrotalcites with other metals (La, Ce, Zn, Co, Cu) which cause a high stabilization of the active metal phases in similar way than W and with good selectivity to H_2 [33-36].

In relation with the chemical surface of these solids, the presence of surface $-\text{OH}$ on the catalyst (infrared experiments) has been reported to be important to catalyze the initial interaction of ethanol with these $-\text{OH}$ groups to form ethoxy species [37] which could evolve to produce CH_3CHO . This compound may evolve over the surface through alkyl elimination or by forming a bidentate acetate species, which through C-C scission can produce CO_2 , CH_4 and H_2 in the presence of water. This explanation may be similar for the steam reforming of ethanol using ZnO in which this oxide has showed catalytic activity producing H_2 , CO_2 and CH_3CHO [29].

4. Conclusions

The surface area in the Ni and Co catalysts was nearly inversely proportional to the metal concentration. Metal oxides of Ni and Co in the bimetallic catalysts interacted with the hydrotalcite structure, causing a partial blockage of pores, resulting in a decrease of pore volume. By XRD diffraction we observed a laminar structure typical of hydrotalcites and the absence of NiO and CoO phases suggested that probably both Ni^{2+} and Co^{2+} have isomorphically replaced the Mg^{2+} cations in the hydrotalcite structure. The infrared results suggested that some of the $-\text{OH}$ groups in the brucite type layers of the hydrotalcite could be substituted by Ni and Co oxo-species.

Ni-Co/Hydrotalcite-WOx catalysts were active in the ethanol steam reforming producing H_2 , CH_3CHO , CO_2 , CH_4 and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. The Ni and Co amount in the bimetallic catalysts did not change the selectivity observed respect to the selectivity of the monometallic catalysts. The bimetallic catalysts of Ni-Co showed higher conversions than the conversion of the monometallic Ni catalyst. The Ni-Co bimetallic catalyst with 2%Co showed the highest conversion and also the highest production to H_2 .

5. Acknowledgements

To the Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco and Iztapalapa, to the Instituto Mexicano del Petróleo and the Instituto Politécnico Nacional- ESIQIE of México for their financial and academic support.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

7. References

- [1] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418, 964(2002).
- [2] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, J. L. G. Fierro and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 222, 470-480(2004).
- [3] M.A. Ortiz R., Hydrogen from bio-ethanol using Co, Ni and Pt hydrotalcites, stabilized with WO_x, Chem. Eng. Thesis UAM-Azcapotzalco, México (2009).
- [4] J. L. Contreras, J. Salmones, L. A. García, A. Ponce, B. Zeifert and G.A. Fuentes, *J. of New Materials for Electrochemical Systems* 11, 109-117(2008).
- [5] A. Aboudheir, A. Akande, R. Idem, A. Dalai, *Int. J. of Hydrogen Energy* 31, 752-761(2006).
- [6] H. Liandro Reza G., Síntesis y caracterización fisicoquímica de catalizadores sólidos básicos tipo hidrotalcita de cobalto y níquel. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (2003).
- [7] M. N. Barroso, M. F. Gómez, L. A. Arrúa, M. C. Abello, *Appl. Catal. A: General* 304, 116-123(2006)
- [8] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, and P. Ramírez de la Piscina, *J. Catal.* 209, 306-317(2002).
- [9] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- [10] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics* 62, 1573 (1999).
- [11] J. L. Contreras, G. A. Fuentes, J. Salmones, B. Zeifert, *J. of Alloys and Compounds* 483, 371-373(2008).
- [12] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solid and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Kluwer Academic Publishers, (2004).
- [13] M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martín and V. Rives, *Inorg. Chem.* 43, 375-384(2004).
- [14] F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, A. Vaccari, *Appl. Clay. Sci.* 16, 185(2000).
- [15] A.C.C. Rodríguez, C.A. Enríquez, J.L.F. Monteiro, *Mater. Res.* 6, 563(2003).
- [16] T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. I. Shirahase, K. Takehira, *Catal. Lett.* 73, 21(2001).
- [17] G. López, R.M. Navarro, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 36, 1512-1523(2011).
- [18] María de los Ángeles Ocaña Zarceño, Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid (2005).
- [19] C. Resini, T. Montenari, L. Barattini, G. Ramis, G. Busca, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, M. Sisani, F. Marmottini, U. Costantino, *Appl. Catal. A: General*, 355, 83-93(2009).
- [20] A. Bartecki and Dembicka, D. *J. of Inorg. and Nuclear Chem.* V.29, I.12, 2907-2916(1967).
- [21] J. L. Contreras and G. A. Fuentes, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 101 Edit. B. Delmon and J. T. Yates, Elsevier 1195-1204 (1996).
- [22] A. Iannibello, L. Villa, and S. Marengo, *Gazzetta Chimica Italiana*, 109, 521(1979).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [23] M. de los Ángeles Ocaña Z. Síntesis de Hidrotalcitas y Materiales Derivados: Aplicaciones en Catálisis Básica. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid. (2005).
- [24] L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stencel, F. R. Brown, D.M. Hercules, J. Phys.Chem.85, 3700-3707(1981).
- [25] J. A. Horsley, I. E. Wach, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle, J. Phys. Chem.91,15 4014–4020 (1987).
- [26] W. P. Griffith and T.D. Wickins, J. Chem.Soc. A. 1087(1966).
- [27] J.R. Rostrup-Nielsen, N. Hojlund in: J. Oudar, H. Wise (Eds.), Deactivation and Poisoning of Catalyst, Marcel Dekker, New York, Basel, p.57 (1985).
- [28] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo. Chem Eng. J. 98, 61-68(2004).
- [29] A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M.Dömök, K.Baán, Catal. Today 116,367-376(2006).
- [30] J. L. Contreras, M.A. Ortiz, G. A. Fuentes, R. Luna, J. Salmones, B. Zeifert, L. Nuño and A.Vázquez, J. of New Materials for Electrochemical Systems, 13, 253-259 (2010).
- [31] L. Liu, D. Chen, K. Zhang, J. Li, N. Shao, Int. J. of Hydrogen Energy, 33, 3736-3747(2008).
- [32] L. J. I. Coleman, W. Epling, R.R. Hudgins, E. Croiset, Appl. Catal., A: General, 363, 52-63(2009).
- [33] L. He, H. Berntsen, De Chen, J. of Phys. Chem., A, Vol. 114, 3834-3844(2010).
- [34] A. F. Lucrédio, J. D. A. Bellido, E.M. Assaf, Appl. Catal. A: General 388, 77-85(2010).
- [35] G. Zeng, Q.Liu, R. Gu, L. Zhang, Y. Li, Catal.Today Volume 178, Issue 1, p. 206-213(2011).
- [36] R. Guil-López, R. M. Navarro, M. A. Peña, J. L. G. Fierro, Int. J. of Hydrogen Energy 36, 1512-1523(2011).
- [37] J. Llorca, N. Homs, P. Ramírez de la Piscina, J. of Catal. 227, 556-560(2004).

Kinetic Behavior of The Hydrogen Evolution Reaction in Polyaluminum Chloride (PACl) and Polyacrylamide (PAM) Aqueous Solutions.

E. Reyes-Sandoval, J.C. Fuentes-Aceituno*, M. J. Castro-Román

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo,
Av. Industria Metalúrgica # 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe,
Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México.

*Tel: 8444389600, Ext 8512 mail: juan.fuentes@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

The hydrogen evolution reaction (HER) is one of the most studied and important electrochemical reactions in nature, due to the potential application of molecular hydrogen H_2 as a green fuel as well as the new promising utilization of monoatomic hydrogen species $H\bullet$ (intermediate product of HER) as a powerful reducing agent to carry out the electrocatalytic hydrogenation reaction of sulfide minerals. Consequently, knowledge about aqueous catalysts which promote an increase in the HER kinetics is necessary to find suitable solution conditions which can be employed to operate efficiently a Water Electrolysis Cell. In this investigation a kinetic-mechanistic study of the HER was carried out employing a carbon paste electrode with different aqueous solutions containing polyaluminum chloride (PACl) and polyacrylamide (PAM) as catalysts. Cathodic Linear Polarizations revealed a catalytic effect of PACl and PAM on the HER kinetics. Furthermore conductivity measurements showed that both polymeric catalysts lowered the solution electrical resistivity. It was also found that a reduction in the pH is necessary to promote an increase in the cathodic currents for producing H_2 and $H\bullet$ in a selective manner. Analyses of Tafel plots and the charge transfer coefficients, revealed two electrical potential zones where the monoatomic hydrogen can be recombined chemically or electrochemically to H_2 as the rate determining step at low PACl and PAM concentrations. On the other hand, an increase in the pH and PACl or PAM concentration promotes a chemical recombination to H_2 as the rds with charge transfer coefficients similar to an activationless process. Finally, it was determined that PACl is more efficient than PAM as an aqueous catalyst for producing $H\bullet$ and H_2 .

1. Introducción

En la actualidad, es bien sabido en la comunidad científica que los seres humanos requieren de combustibles alternativos verdes para la realización de sus actividades comunes. Si bien es cierto que actualmente aún se cuentan con reservas petroleras en el país, en un futuro muy próximo estas reservas irán en decaimiento, y como es de esperarse ninguna sociedad puede subsistir consumiendo más de lo que genera, lo que nos lleva a pensar en el término de sustentabilidad energética; de tal forma que como miembros de esta sociedad estamos obligados a desarrollar combustibles verdes que nos permitan sustituir el consumo de gasolinas en el mundo. En este sentido, la investigación se ha enfocado principalmente en estudiar la reacción de evolución de hidrógeno (o HER por sus siglas en inglés); con la finalidad de encontrar nuevos materiales electrocatalíticos y condiciones de solución que permitan incrementar la producción de hidrógeno como combustible verde en celdas de generación de energía [1-5]. Desde el punto de vista mecanístico se ha encontrado que la HER ocurre a través de las siguientes reacciones elementales:

Paso elemental de descarga de protones a hidrógeno monoatómico adsorbido en el material catódico o reacción de Volmer (ver ecuación 1)



Posteriormente los átomos de hidrógeno pueden recombinarse vía química mediante la reacción homolítica de Tafel (ecuación 2) o electroquímica mediante la reacción heterolítica de Heyrovsky (ecuación 3) para formar hidrógeno molecular.



Diversos investigadores han encontrado estos dos tipos de recombinación en los átomos de hidrógeno, y se ha visto que están íntimamente ligados con el tipo de material catódico que se utilice [1]. De manera particular se ha encontrado que los materiales catódicos compuestos de platino u oro, presentan un mecanismo de recombinación química, lo cual sugiere que estos materiales promueven la formación rápida de átomos de hidrógeno sobre su superficie [2-4]. Recientemente, Fuentes-Aceituno y Lapidus [1] encontraron que la formación de hidrógeno monoatómico depende fuertemente del potencial catódico aplicado, inclusive del material, de esta forma en su investigación muestran, que el aluminio, es un material capaz de generar hidrógeno molecular a través de una recombinación electroquímica, mientras que los cátodos de cobre y carbón presentan un mecanismo de recombinación química, lo cual sugiere la formación rápida de hidrógeno monoatómico. En este sentido pareciera ser

que un cátodo de carbón podría ser benéfico para producir selectivamente cualquiera de las dos especies de hidrógeno: monoatómico o molecular. La especie de hidrógeno monoatómico tiene aplicación como un agente reductor poderoso en reacciones de hidrogenación catalítica de minerales sulfurosos y especies orgánicas [6,7]. Mientras que el hidrógeno molecular se emplea como combustible en celdas de generación de energía [8-10].

Uno de los procesos más estudiados para la generación de hidrógeno es la electrólisis del agua [11,12], casi todos los estudios emplean el agua desionizada como materia prima. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, el agua proviene de plantas de tratamiento, en donde emplean comúnmente floculantes tales como el policloruro de aluminio (PACl) para aguas residuales domésticas, mientras que en el tratamiento de aguas residuales industriales se usa la poliacrilamida (PAM) [13-15]. Si bien es cierto que estos floculantes permiten remover la mayor parte de los contaminantes del agua, existe la posibilidad de que trazas de estos floculantes permanezcan en el agua posterior al proceso de tratamiento. Por lo que, pequeñas cantidades de estos floculantes poliméricos en el agua podrían tener algún efecto en la cinética de generación de hidrógeno, más si se considera que el agua tratada podría ser la materia prima principal para efectuar la HER.

Por tanto en la presente investigación se realizó un estudio cinético-mecanístico de la HER empleando como material catódico un electrodo de pasta de carbono, en presencia de los polímeros PACl y PAM en el agua. De esta manera se podría conocer el efecto de estos floculantes en la HER, y asimismo permitiría encontrar las condiciones de concentración de PACl y PAM, potencial catódico, así como de pH; que maximizan la cinética de producción de hidrógeno monoatómico y molecular.

2. Sección Experimental

Con la finalidad de estudiar el efecto de la presencia de los polímeros PACl y PAM en el agua sobre la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno, se realizaron estudios de generación de hidrógeno en diferentes condiciones de la solución acuosa a nivel microelectrólisis, empleando como material catódico un electrodo de pasta de carbono. Para ello se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas, tales como: curvas de potencial de circuito abierto (OCP), voltametrías cíclicas y lineales en dirección catódica, así como un ajuste de los datos de las polarizaciones a la representación cinética de Tafel. A continuación se describe detalladamente como se realizaron estas pruebas. Para ello se muestra en la primera sección el procedimiento general utilizado para la preparación del electrodo de pasta de carbono, mientras que en la segunda se presenta la metodología empleada para la generación electrolítica de hidrógeno:

2.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono (CPE)

Los experimentos de generación de hidrógeno se ejecutaron empleando como sustrato (electrodo de trabajo) un electrodo de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés). Para la fabricación del CPE, se colocó 1 g de polvo de grafito (Alfa Aesar, 99.9999%) en un mortero de Agata y se mezcló con el pistilo durante 20 minutos

aproximadamente. Posteriormente se agregaron 0.15 mL de aceite de silicón (Sigma Aldrich) como aglomerante y se continuó mezclando durante 30 minutos hasta obtener una pasta homogénea. Una vez preparada la pasta, se colocó en una jeringa de polietileno (jeringa de insulina) de 7 cm de largo y 0.2 cm de diámetro interior. Finalmente un alambre de cobre acoplado a uno de platino con soldadura de plata se sumergió en la pasta para establecer el contacto eléctrico.

2.2. Estudio de generación de hidrógeno

El estudio de generación de hidrógeno se realizó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, la cual consistió de los siguientes accesorios: un vaso de precipitado de 100 mL (Pyrex) con una tapa de teflón con tres orificios: uno para el electrodo de referencia de Ag-AgCl (Orion) en un capilar de Luggin, otro para el electrodo de trabajo (CPE) y el último para la barra de grafito (Alfa Aesar) como electrodo contador. Esta celda electroquímica se conectó a un potenciostato/galvanostato (VersaStat 4-400, PAR).

Una vez descritos el procedimiento para preparar el electrodo de pasta de carbono, así como la celda electroquímica utilizada. Enseguida se detalla la metodología científica utilizada en las pruebas electroquímicas: como una primera instancia, es importante mencionar que las soluciones acuosas empleadas en este estudio se realizaron en un matraz volumétrico de 50 mL conteniendo 0.5 o 1 mL de policloruro de aluminio (PACl, grado industrial) así como 0.15, 0.30 o 0.67 g de la poliacrilamida (PAM, grado industrial). Todas estas soluciones se prepararon con distinto valor de pH: 1 y 3.5, utilizando ácido sulfúrico para modificar el pH. Cabe señalar que la conductividad de las soluciones se midió mediante un conductímetro (Thermoscientific, Orion). Asimismo, en esta investigación se prepararon soluciones sin la presencia de los polímeros, con el fin de poder tener una comparación del efecto del PACl y PAM sobre la cinética de producción de hidrógeno en la celda electrolítica. Una vez descritas las soluciones evaluadas, a continuación se presenta el procedimiento general utilizado para realizar los estudios de electrólisis: cada una de las soluciones (sin y con los polímeros) se vertieron en la celda electroquímica, y el CPE se introdujo como electrodo de trabajo. La celda se conectó al potenciostato/galvanostato con lo cual se hicieron mediciones del potencial de circuito abierto (OCP) contra tiempo, hasta obtener lecturas de potencial en estado estacionario. Enseguida se realizaron experimentos de voltamperometría lineal y cíclica mediante barridos de potencial a 25 mV/s hacia la dirección catódica partiendo del OCP hasta un potencial de inversión E_{λ} de alrededor de -1.5 V vs Ag/AgCl, cabe señalar que para los casos de la voltametría cíclica se finalizó nuevamente el barrido de potencial en el OCP. Posteriormente los datos de E vs I obtenidos en las voltametrías lineales en sentido catódico se convirtieron a las gráficas cinéticas de Tafel E vs $\ln I$, con la finalidad de elucidar los dominios de potencial catódico en donde se puede producir selectivamente el hidrógeno monoatómico y el molecular, por otro lado con este análisis se pudieron calcular parámetros cinéticos para HER así como la naturaleza de los posibles mecanismos que ocurren en soluciones acuosas con la presencia del PACl o PAM.

3. Resultados y discusión

En esta sección, se presentan y discuten los resultados de la investigación. Cabe señalar que primero se muestra el efecto de la presencia de PACI y PAM en la descomposición catódica del agua; enseguida se presentan los resultados asociados al efecto del pH en la cinética de generación de hidrógeno y finalmente se realiza un análisis del efecto de la cantidad de los polímeros PACI y PAM en la cinética de generación de hidrógeno.

3.1. Efecto de la presencia de PACI y PAM en la descomposición catódica del agua

En una primera instancia, se decidió realizar unos voltamperogramas cíclicos en dirección catódica, con y sin la presencia del polímero PACI en el agua, esto con la finalidad de comparar su efecto sobre la cinética de producción de hidrógeno. En la Figura 1 se muestran las señales voltamperométricas para el caso de un agua con 0 y 0.5 mL del polímero PACI en un pH de 3.5, de estos voltamperogramas se puede observar que en un intervalo de potencial desde -0.5 a -1.5 V vs Ag/AgCl se tiene la descomposición catódica del agua a especies de hidrógeno, cabe señalar que este intervalo de descomposición es muy similar en ambos escenarios es decir con y sin polímero. Sin embargo es interesante notar que existe una diferencia en cuanto a la magnitud de corriente catódica registrada en cada experimento, es decir la presencia del PACI promueve mayores corrientes de descomposición del agua a hidrógeno que las que se obtienen en el caso del agua sola. Esto sugiere que el PACI favorece a la cinética de producción de hidrógeno. Por otro lado, en el caso del PACI se puede apreciar un pequeño pico de reducción aproximadamente en -0.6 V vs Ag/AgCl, posiblemente esta reducción esté relacionada con algún proceso de reducción que sufre el polímero, aunque no se descartaría que pudiera estar relacionado con la reducción de los protones a hidrógeno monoatómico tal y como se muestra en la ecuación 1.

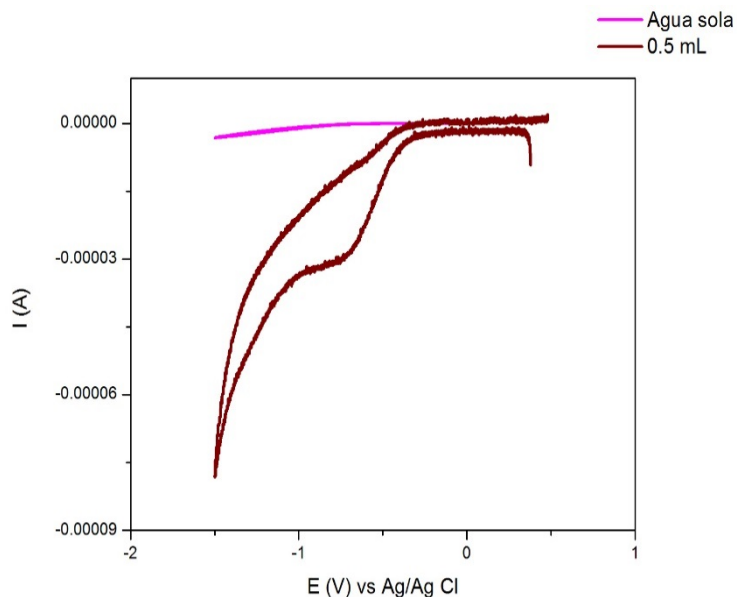


Figura 1. Comparación de los voltamperogramas cíclicos para el agua desionizada (sin polímero) y agua desionizada en presencia de 0.5 mL de PACl a 25°C y pH de 3.5.
Los voltamperogramas se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Por otra parte, en la Figura 2, se muestran los voltamperogramas catódicos para los casos con 0.15 y 0.30 g PAM y sin la presencia de éste en pH de 3.5. Es interesante notar que la descomposición del medio para ambos casos del PAM comienza en potenciales menos negativos al de la Figura 1, es decir las señales de reducción comienzan aproximadamente en -0.25 V vs Ag/AgCl. Desde el punto de vista de la magnitud de corriente, es posible apreciar que la presencia del PAM promueve un incremento en la corriente de reducción registrada, esto indica de igual forma que en el PACl, que este polímero favorece la cinética de reducción del agua a hidrógeno. Asimismo, se pueden apreciar pequeños picos de reducción en los voltamperogramas con PAM, estos picos pueden estar relacionados con procesos catódicos ya sea con el polímero, o inclusive con la generación de átomos de hidrógeno, pero independientemente de ello, es interesante resaltar que en potenciales de -1.5 V vs Ag/AgCl la reducción del medio se ve claramente favorecida. Al comparar la corriente de reducción con PACl y 0.15 g PAM, es posible observar que existe una mayor corriente con el PACl, esto indica que el PACl es un mejor catalizador acuoso para promover la formación del hidrógeno. Sin embargo si se incrementa la cantidad de PAM hasta 0.30 g, es posible observar la corriente máxima alcanzada fue muy similar a la del PACl. Desde el punto de vista de costos, esto no sería benéfico ya que el PACl es un polímero muy barato comparado con el PAM, adicionalmente es interesante destacar que en términos molares la cantidad de 0.5 mL PACl es igual a los 0.15 g de PAM utilizados, por lo que los 0.30 g, corresponderían inclusive a introducir una mayor cantidad del PACl, para que sean equivalentes.

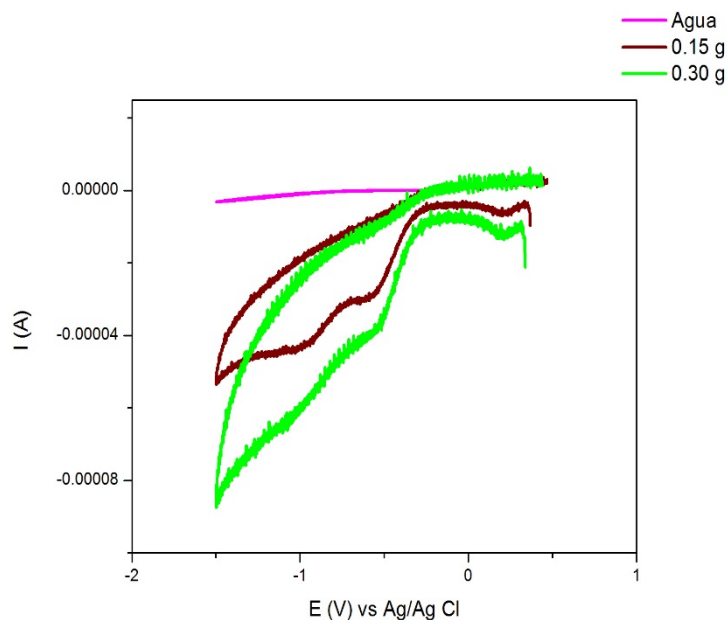


Figura 2. Comparación de los voltamperogramas cíclicos para el agua desionizada (sin polímero) y agua desionizada en presencia de 0.15 y 0.30 g de PAM a 25°C y pH de 3.5.
Los voltamperogramas se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Hasta el momento, se ha presentado el efecto benéfico del PACl y PAM sobre la reducción del agua. Una posible explicación de este efecto catalítico, podría estar relacionado con un incremento en la conductividad de cada solución. En la Tabla 1 se muestran lecturas de la conductividad de dos soluciones acuosas que contenían al PACl y PAM, de esta tabla es evidente que la solución con PACl presentó una conductividad de 2650 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que la solución con PAM solamente alcanzó 1335 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Como se puede ver la solución con PACl es más conductora, por lo que este aumento en conductividad promueve una mejor transferencia de carga en la solución, lo que permite favorecer la cinética de producción de hidrógeno. De hecho estas observaciones, están en acorde con varias investigaciones en donde utilizan líquidos iónicos para favorecer la cinética de producción de hidrógeno [7,16]. Sin embargo, es interesante mencionar que el polímero comercial de PACl es mucho más barato, ya que está hecho a base de aluminio.

Tabla 1. Conductividad de las soluciones acuosas en presencia de 0.5 mL PACI y 0.30 g PAM.

Polímero	Conductividad / $\mu\text{s cm}^{-1}$
PACI	2650
PAM	1335

3.2. Efecto del pH en la cinética de generación de hidrógeno

En la presente sección y la posterior, se muestra información relevante en cuanto al mecanismo y la cinética de generación de hidrógeno empleando soluciones acuosas que contienen PACI y PAM a distintos valores de pH. En la Figura 3 se muestran curvas de polarización catódica o mejor conocidas como curvas Tafel para dos soluciones acuosas que contienen 0.5 mL PACI a pH de 1 y 3.5 (ver Figuras 3-A y 3-B respectivamente). De ésta se puede observar que el pH es una variable importante en cuanto a la cinética de generación de hidrógeno con este polímero; por ejemplo, si se fija un sobre-potencial catódico de -0.6 V, se puede apreciar que la corriente para el caso del pH 1 es mayor que en el escenario de pH 3.5, esta diferencia en corriente indica que la cinética de producción de hidrógeno es mayor conforme se hace más ácido el pH de la solución. Cabe mencionar que este efecto es visible inclusive en otros valores de sobre-potencial. Asimismo es interesante recalcar que el sobre-potencial requerido para activar la HER es mayor a pHs menos ácidos, por tanto sugiere que un aumento del pH necesita una mayor energía para activar la reacción de evolución de hidrógeno.

Otra característica interesante de estos experimentos, se puede hacer notar desde el punto mecanístico, En el caso más ácido de la Figura 3-A, existen tres cambios en las pendientes Tafel, de acuerdo con Fuentes-Aceituno y Lapidus (2012) [1], los cambios en las pendientes de Tafel se pueden relacionar con distintos mecanismos que ocurren en la HER. Por tanto, la primera pendiente en sobre-potenciales aproximados a -0.15 V corresponde a la etapa inicial de formación del hidrógeno monoatómico, es decir en esta región de potencial solamente se producen los átomos de hidrógeno sobre la superficie del electrodo de carbón, de hecho este resultado coincide con lo mostrado por Fuentes-Aceituno y Lapidus [1]. Posteriormente conforme se incrementa el sobre-potencial entre -0.4 y -0.8 V la pendiente se hace más negativa, es decir pasa de -0.09 a -0.34, esta pendiente de -0.34 presenta una disminución en el coeficiente de transferencia de carga tendiendo a valores cercanos a cero, lo cual se asemeja a un proceso sin activación. Aparentemente esta pendiente Tafel sería anómala, sin embargo no lo es, de hecho si se presta atención, al cambiar el potencial en esta zona no existe un cambio significativo en corriente, lo cual se debe a que en esta región una reacción química es la que controla y no una electroquímica, posiblemente esta reacción química controlante esté relacionada con la recombinación química de hidrógeno monoatómico a molecular como etapa controlante del mecanismo. Al seguir incrementando el sobre-potencial a valores más catódicos, se observa un tercer cambio de pendiente, de hecho se hace menos negativa, pasa de -0.34 a -0.26, el cual está relacionado con un

cambio en la etapa controlante del mecanismo, de hecho se observa que in incremento del potencial desde -0.8 a -1.2 V promueve un incremento en la corriente catódica, este comportamiento está relacionado con mecanismo en donde la recombinación electroquímica de hidrógeno monoatómico a molecular es la etapa controlante. Cabe señalar que estas tres etapas del mecanismo se presentan también en una solución con pH de 3.5. Sin embargo es interesante notar que la pendiente de la etapa en donde controla la recombinación química de los átomos de hidrógeno a hidrógeno molecular es todavía aún más pronunciada (pendiente de -1.888), lo cual indica que se favorece más la recombinación química conforme se hace menos ácido el pH.

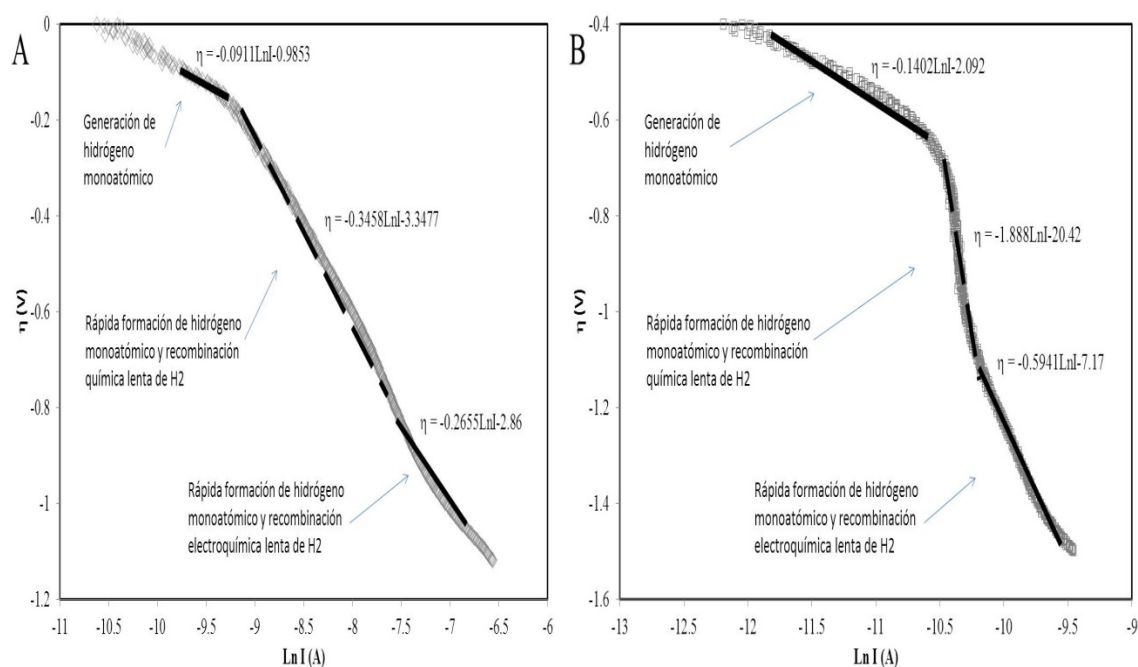


Figura 3. Curvas de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para diferentes soluciones que contienen 0.5 mL PACl: (A) pH de 1 y (B) pH de 3.5. Las polarizaciones lineales se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Por otro lado, en la Figura 4, se muestran las curvas polarización catódica para una solución que contiene 0.15 g PAM en pH de 1 y 3.5 (ver Figuras 4-A y 4-B, respectivamente). De igual forma al caso con PACl, se puede ver que el pH es determinante en la velocidad de producción de hidrógeno; por ejemplo al suministrar un sobre-potencial de -1 V la corriente alcanzada con la solución de pH 1 es mayor que la de pH 3.5. Desde el punto de vista mecanístico, para el caso del pH de 1 (ver Figura 4-A), se presentan las mismas etapas del mecanismo para la HER, es decir a bajos sobre-potenciales, se tiene la formación de hidrógeno monoatómico, a potenciales moderados se recombina químicamente el hidrógeno monoatómico a la especie molecular como etapa controlante, y finalmente a sobre-

potenciales altos, se presenta la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular como etapa limitante. Mientras que al incrementar el pH a 3.5 (ver Figura 4-B), solamente se presentan dos etapas del mecanismo: a potenciales bajos se tiene la formación de hidrógeno monoatómico, y a potenciales moderados y altos solamente se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa controlante. Es interesante señalar que la presencia del PAM en pH de 3.5 promueve la recombinación química con una pendiente Tafel de -3.526 V/dec y coeficientes de transferencia de carga cercanos a cero (Figura 4-B), esto sugiere que en la superficie del electrodo de carbono se tiene una alta cobertura del hidrógeno monoatómico, y por ello se favorece la recombinación química. Más aún en la Figura 4-B, se puede apreciar la independencia del sobre-potencial con la corriente registrada, principalmente en la región de potencial que comprende desde -0.65 hasta -1.2 V , lo cual es indicativo que en esta zona la etapa controlante del mecanismo de HER no es una reacción electroquímica sino más bien química. Asimismo puede ser posible que la recombinación electroquímica no se favorece en esta condición ya que se tiene menos presencia de protones en la vecindad del electrodo, caso contrario a lo que se tendría en pH de 1, en donde sí se favorece la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular, cabe recordar que esta reacción electroquímica de recombinación requiere de protones además de la energía (ver ecuación 3).

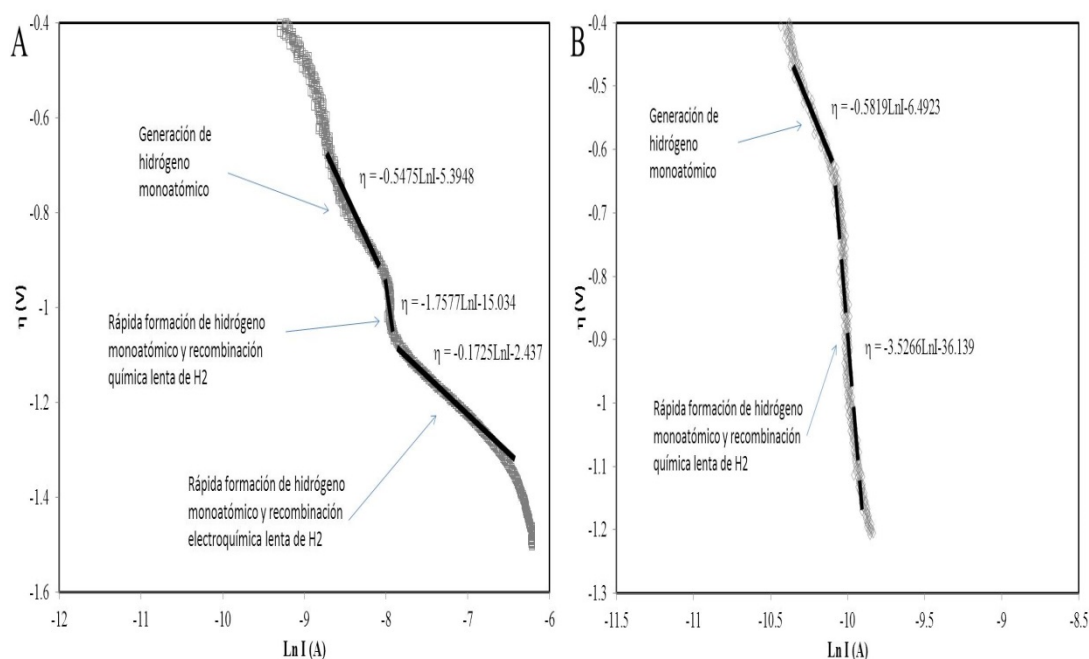


Figura 4. Curvas de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para diferentes soluciones que contienen 0.15 g PAM: (A) pH de 1 y (B) pH de 3.5. Las polarizaciones lineales se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

3.3. Efecto de la cantidad de PACI y PAM en la cinética de generación de hidrógeno

En este apartado, se muestra el efecto de incrementar la cantidad de PACI y PAM sobre la cinética y el mecanismo de generación de hidrógeno. De manera particular en la Figura 5, se presenta una curva de polarización catódica para una solución que contiene 1 mL PACI a pH de 1. Cabe señalar que se decidió utilizar este valor ácido de pH ya que de acuerdo a las Figuras Tafel anteriores, esta condición fue la que presentó una mayor cinética en la producción de las especies de hidrógeno. En la Figura 5, se puede observar un comportamiento análogo al de la Figura 3-A con cambios en las pendientes de Tafel las cuales sugieren que existen las siguientes etapas para el mecanismo de HER; generación de hidrógeno monoatómico a un sobre-potencial bajo con una pendiente de -0.1507 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0.5 el cual se asemeja a un proceso ordinario [1], posteriormente al incrementar el sobre-potencial se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa controlante con una pendiente Tafel de -0.6937 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0, semejante a un proceso sin activación y finalmente a sobre-potenciales más negativos, se presenta como etapa limitante la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular con un aumento en la pendiente a -0.119 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0.5, y nuevamente se asemeja a un proceso de descarga ordinario [1]. Sin embargo, al comparar las intensidades de corriente de la Figura 5 con los de la Figura 3-A, se observa que en todo el intervalo de sobre-potencial evaluado, la corriente registrada en la Figura 3-A es mayor que la de la Figura 5, esto indica que la transferencia de carga se lleva a cabo de manera más rápida en la solución ácida con menor cantidad de PACI, esto es claro para las etapas en donde existen reacciones de descarga como etapa controlante, tal es el caso de la zona de generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales así como la región de recombinación electroquímica a hidrógeno molecular a altos sobre-potenciales. Empero, en la zona de sobre-potencial medio, que corresponde a la etapa de recombinación química a hidrógeno molecular como paso limitante, es interesante notar que la pendiente Tafel para el caso de la Figura 5 es más negativa (-0.6937) o pronunciada que la pendiente (-0.34) de la Figura 3-A, a pesar de que ocurre el mismo mecanismo, la diferencia en la pendiente indica que en el caso de la Figura 5, el coeficiente de transferencia de carga es mucho más cercano a 0 que el de la Figura 3-A. De acuerdo con Fuentes-Aceituno y Lapidus [1], una pendiente casi vertical o que tiende a infinito, indica que el proceso es sin activación y que se lleva a cabo a la tasa de velocidad más alta posible, por tanto el PACI en altas concentraciones favorece aún más la recombinación química a hidrógeno molecular.

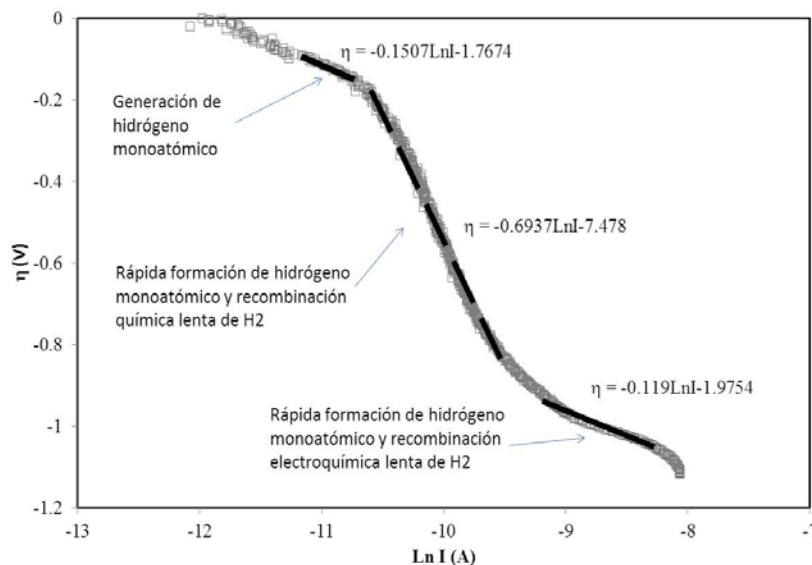


Figura 5. Curva de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para una solución que contiene 1 mL PACI a pH de 1. La polarización lineal se realizó barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Finalmente, en la Figura 6 se muestra la rama catódica de la curva Tafel, para una solución que contiene 0.67 g PAM al mismo pH 1. De manera análoga al caso anterior, en esta Figura existen los mismos mecanismos para la HER; es decir: generación de átomos de hidrógeno, posteriormente recombinación química a hidrógeno molecular como etapa limitante y finalmente el mecanismo es controlado por la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular. Al comparar las intensidades de corriente de la Figura 6 con los de la Figura 4-A, para las etapas controlantes de generación de hidrógeno monoatómico y recombinación electroquímica a hidrógeno molecular; se puede observar que la corriente registrada es mayor nuevamente para el caso de una menor cantidad de PAM en la solución (ver Figura 4-A), esto indica que estas reacciones de descarga se favorecen aún más en 0.15 g que en 0.67 g. Sin embargo, en la región de sobre-potencial en donde controla la recombinación química a hidrógeno molecular, se favorece en altas cantidades de PAM (ver Figura 6), esto es evidente ya que la zona donde controla este mecanismo es más ancha, más aún la pendiente Tafel es más negativa (-1.94), lo cual como ya se mencionó anteriormente corresponde a un proceso sin activación que ocurre a una tasa de velocidad más alta, dado a que el coeficiente de transferencia de carga es más cercano a cero.

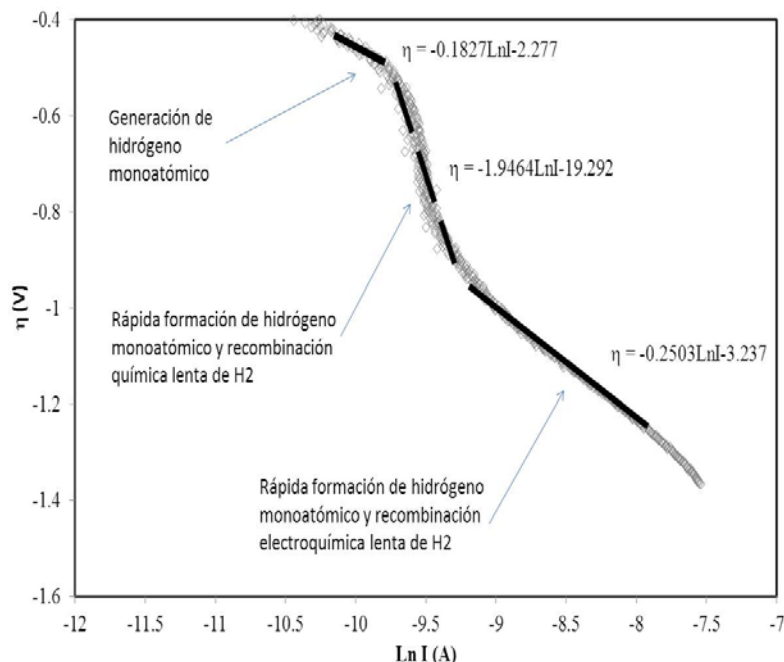


Figura 6. Curva de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para una solución que contiene 0.67 g PAM a pH de 1. Las polarización lineal se realizó barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

4. Conclusiones

En este trabajo de investigación se evaluó el efecto de agregar los polímeros: policloruro de aluminio (PACl) y poliacrilamida (PAM), en soluciones acuosas sobre la cinética y el mecanismo de generación de hidrógeno en distintas condiciones de potencial catódico. Los resultados voltamperométricos revelaron que la presencia de PACl y PAM en el agua favorece la cinética de generación de hidrógeno, asimismo las lecturas de conductividad mostraron que el PACl y PAM aumentan la transferencia de carga en la solución, lo cual es fundamental para poder acelerar la reacción de evolución de hidrógeno. Los análisis de las curvas Tafel, mostraron que el pH es una variable importante en la cinética de la HER, es decir la cinética es más rápida en pH de 1 que en 3.5 para ambos polímeros: PACl y PAM. Para el caso particular del escenario con 0.15 y 1 mL PACl se encontraron tres zonas de sobre-potencial para la generación de hidrógeno en ambos valores de pH, es decir: generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales, mientras que a sobre-potenciales más negativos se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa limitante, al incrementar aún más el potencial la etapa limitante del mecanismo de HER cambia a una recombinación electroquímica a hidrógeno molecular. Por otro lado en el caso del PAM, se encontraron los mismos mecanismos para las condiciones de pH 1 con 0.15 y 0.67 g PAM. Sin embargo, al

incrementar el pH a 3.5, solamente se presentan dos mecanismos: la generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales, mientras que al incrementar el sobre-potencial catódico se presenta como etapa limitante la recombinación química a hidrógeno molecular.

Las curvas Tafel variando la cantidad de los polímeros PACl y PAM mostraron que la recombinación química a hidrógeno molecular se favorece, mientras que los procesos de descarga (formación de hidrógeno monoatómico y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular) se ven afectados cinéticamente. Finalmente los resultados de la presente investigación mostraron dos nuevos aditivos-catalíticos alternativos para incrementar la cinética de generación de hidrógeno en sistemas acuosos, asimismo el estudio revela que el PACl es un mejor catalizador acuoso que el PAM.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen profundamente al CONACyT por la beca de posgrado otorgada a Edith Reyes Sandoval. Asimismo, nuestro más sincero agradecimiento al M. en C. Orlando Fuentes Castañeda por su apoyo incondicional en cuanto al suministro de los polímeros empleados en esta investigación.

6. Referencias

- [1] J. C. Fuentes-Aceituno and G. T. Lapidus, J. New Mat. Electrochem. Systems, 15, 225 (2012).
- [2] G. Jerkiewicks, Electrocatalysis, 1, 179 (2010).
- [3] K. Kunitatsu, T. Senzaki, M. Tsushima and M. Osawa, Chemical Physics Letters, 401, 451 (2005).
- [4] M. Sustersic, T. Zanón, S. Albano y A. Menguershausen, Información Tecnológica, 19, 49 (2008).
- [5] F. Chen, J. Liu, H. Chen and C. Yan, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 3650 (2012).
- [6] J. C. Fuentes-Aceituno, G. T. Lapidus and F. M. Doyle, Hydrometallurgy, 92, 26 (2008).
- [7] Y. Meng, L. Aldous, S. R. Belding and R. G. Compton, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 522 (2012).
- [8] L. Zhang, Z. Shao, X. Wang, H. Yu, S. Liu and B. Yi, J. Power Sources, 242, 15 (2013).
- [9] M. A. Deyab, J. Power Sources, 242, 86 (2013).
- [10] E. Wicher, K. Seifert, R. Zagrodnik, B. Pietrzyk and M. Laniecki, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 7767 (2013).
- [11] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo and C. Etiévant, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4134 (2011).
- [12] T. Schmidt and H. Wendt, Electrochimica Acta, 39, 1763 (1994).
- [13] F. Li, J-Q. Yiang, S. Wu and B. Zhang, Chemical Engineering Journal, 156, 64 (2010).
- [14] W. Xu, B. Gao, Y. Wang, Q. Zhang and Q. Yue, Chemical Engineering Journal, 181-182, 407 (2012).
- [15] L. B. Mason, C. Amrhein, C. C. Goodson, M. R. Matsumoto and M. A. Anderson, J. Environ. Qual., 34, 1998 (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[16] K. Kwong, J. Park, C. K. Lee and H. Kim, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 9835 (2012)

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

FROM WAVE TO JET AND FROM JET TO HYDROGEN

Rafael Sánchez-Dirzo¹, Rosa de Gpe. González-Huerta², Edgar G.
Mendoza-Baldwin³ y Rodolfo Silva-Casarín⁴

¹Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, *Campus II*, UNAM. Batalla del 5 de mayo s/n
esq. Fuerte de Loreto, Col. Ejército de Oriente, C.P. 09230, Deleg. Iztapalapa, México, D.F. ²ESIQIE-IPN, Unidad
Zacatenco, México, D.F. ^{3,4}Instituto de Ingeniería, UNAM. Ciudad Universitaria, México, D.F.

E-mail: ¹rafaelsanchezdirzo@yahoo.com.mx, ²rosgonzalez_h@yahoo.com.mx,
³EMendozaB@ii.unam.mx, ⁴RSilvaC@ii.unam.mx

ABSTRACT

Device marine proposal, *Blowjet*, with close aerofoil profile to take advantage of surge energy is presented. Wave train complexity can be simplified using the well-known hydrodynamics model of the water spurt by means of the profile of the called wind instrument, tuba. The main goal of this work is to reproduces the famous coastal phenomenon known like “*bufadora*” to obtain a water-jet. This makes turbo generator work, which is an ocean energy systems innovation. The *Blowjet* can be integrated to electrolysis-fuel cell system, in order to accumulate wave energy and became to hydrogen. The power plant prototype is in the integration process in the laboratory, each one of the devices is being tested.

Electrolysis is the simplest process for hydrogen production, it has been known for more than two hundred years, but currently, scale industrial electricity generation from photovoltaic systems, wind or ocean energy, has not been solved. While developments in wind and solar systems energy generation have been well documented in recent years, investigations in sea systems energy generation are just beginning. Mexico has more than twelve thousand kilometres of coastline and more than thousand islands. We should look towards the sea and research for developing sustainable energy sources.

1. Introduction

At same time as development of the technologies that transform the solar energy [1], wind [2] and biomass [3] to convert particular work in electricity, others technologies are been developed to transform the surge, sea currents, tides, concentration gradients and thermal gradients energies to finds blunting with more than thousand patented devices [4] and every year new designs and innovations are added to diminish the presence of the hydrocarbons in its fuel paper [5].

From all these concepts, models and prototypes, around twenty are highlight by their ingenuity, realised investments and supports as much deprived as public [6][7][8][9][10][11][12]. Although the most of the technologies concentrates the transformation of the waves and currents of tides, the techniques that make use of the thermal gradients [13][14], salts gradients [15], ocean currents [16] and the concepts where all the renewable energies are hybrid and are presented in a single Power Station of Power integrating zones of storage, they begin to draw attention by their great potential [17][18][19][20][21][22][23]. Then, the dynamics of the renewable energies begins to take own form without historical precedents [24].

The main reason of the forces of the surge investigation, its hydrodynamics and the impact on the coast has been the coastal protection and they support the conception, design, construction, tests and operation of power devices [25][26][27][28][29][30][31]. Particularly, energy transformations in the waves breaking zone, their ascent and reduction by the coasts have a wide range of theoretical and experimental studies that allow to be taken into account for diverse designs of ocean/coastal energy converters on the coastline.

The oscillations of the waves on the coastline is transformed in to a movement toward the front by means of know devices and in phase of commercialization known like Oscillating Water Column that even begins to simulate [32]. The movement of ascent of the surge on the coast has been proven by means of inclined planes which bring the amplification effect that cause that the water lifts several meters on the sea mean water level where it is stored in a coastal dam to again return to the ocean generating electricity. This set of walls that conform a channel open in narrowing and which they amplify the marine waves is known like TAPCHAN (TAPeredCHANnel).

The TAPCHAN emphasizes like the transformation device energetics of the surge on the coastal line, simpler and elegant [33][34]. An example of this kind of device has been proven in Norway [35][36][37][38], see figure 1.



Figura 1. TAPCHAN

The *Blowjet* takes some ideas from the tapchan and aims to reproduce the hydraulic behaviour of the well-known, naturally occurring blowhole or “sea cavern” structure. Blowholes occur all over the world and are known locally by different names; the most famous example on the Mexican coast is that located on the North Pacific, in Ensenada, Baja California, and called the “Bufadora”, figure 2 (YouTube), which is an onomatopoeic term and several examples could be found also in Australia and Hawaii. Although it has been described very briefly by the specialized bibliography [39][40], it suggests another form to operate the surge energy.



Figure 2. Bufadora, Mexico

This natural coastal feature sees wave energy compressed in a narrowing space and blasting out of a chimney in a spectacular form. The complex internal morphology of blowholes has been poorly studied, what we do know is that this natural formation always presents a catchment entrance, a compression cavern and an expelling hole. The different sizes, slopes and arrangement of these three components determine the force and air-water mixture of the expelled jet. In terms of designing a wave energy converter based upon this hydraulic operation it is desirable to reduce wave reflection, minimize resonance inside the device and avoid an excessive air-water mixture.

Based on observation of the natural blowholes energy transformation process, this paper presents a device which maximize wave energy conversion in a similar way to that of a “blow hole” with a close hydrodynamic profile where waves funnel up and out and the water is compressed as tube becomes smaller and smaller causing the pressure to increase forcing a stream of water to shoot up to ten meters into the air. The complex nature of the wave train can be simplified as a mere flow of water as it passes through a musical instrument, the tuba. In terms of energy conversion, the blowhole turns relatively small waves into very strong water jets. The great advantage of this structure is that only kinetic energy is amplified and it can be easily directed to a turbine. Also, once the water has been used to move the turbine, it can be easily returned to the sea and no further storage is needed.

Looking at the transformation of the wave energy, from kinetic to potential, the blow jet is a variation of the recent TAPCHAN, consisting of an open channel which, on narrowing, converts wave energy into potential energy. This is then transformed into kinetic energy in a closed TAPCHAN and the water is expelled with great force. From a theoretical model of the energy control balance, the aim of this study is to presents design criteria of the *Blowjet*.

2. Experimental Section

All the experimental work was held at the wave flume of the National University of Mexico. This is a 37 m long, 1.2m high and 0.8 m wide flume with a piston type wave maker. The flume is made of glass in one side and stainless steel in the other and the bottom (Figure 4). The flume is equipped with an active wave absorber attached to the

paddle and a passive one at the other end. The experimental set up for the *Blowjet* consisted in three wave gauges at the front of the device for registering the incident and reflected waves and one more gauge behind the device to get the transmitted ones. The water velocities at the entrance of the device and at the jet were measured with micro ADV's and PIV respectively. More than 300 tests were carried out with the *Blowjet* device; regular wave trains with different height (8 to 20 cm) and period (0.8 to 2.0 s) were generated. Four device's axis angle from the still water level were tested (0, 10, 20 and 30 degrees) for three relative submergences (1/3, 1/2 and 2/3 of the Blow-Jet entrance area). Some conditions were eliminated from the analysis because waves were breaking before reaching the device.

Figure 3 shows all the elements of the *Blowjet* in the lab that is shown in Figure 3. Profile, is initially set the inlet and outlet diameter of the device. Then to each fraction of submersion of the device are made to change its inclination angle, height and the wave period to stay registered mainly, the speed of the jet.

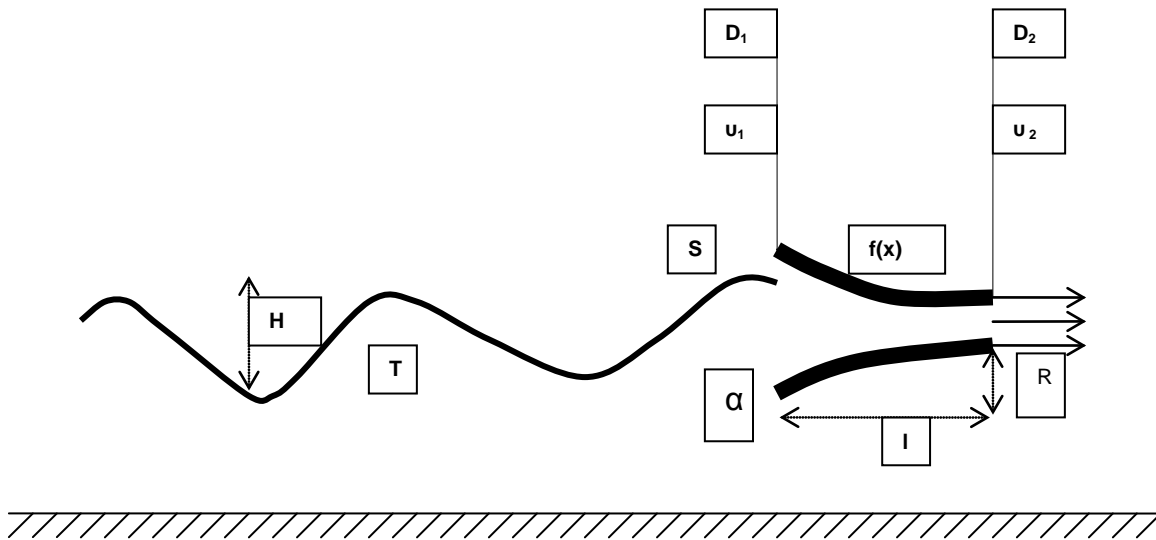


Figure 3. Experimental Diagram

Where:

T = Period [s], H = Height of the wave [m], $f(x)$ = Hydrodynamic Profile of *Blowjet*, I = Length of *Blowjet* [m], R = Radius of *Blowjet*, D_1 = Inlet diameter [mm], v_1 = Speed to the entrance [m/s], v_2 = Speed when coming out [m/s] D_2 = Outlet diameter [mm], α = Pending of the device, S=Submersion level

The tests were made with the magnitudes:

$$\begin{aligned} f(x) &= 1.37178 x^{3/4} \\ I &= 630 \text{ mm} \\ R &= 172 \text{ mm} \\ D_2 &= 21 \text{ mm} \\ D_1 &= 366 \text{ mm} \\ S &= 1/3, 1/2, 2/3 \\ \alpha [^\circ] &= 0, 10, 20, 30 \\ H [\text{m}] &= 0.08, 0.12, 0.16, 0.2 \\ T [\text{s}] &= 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0 \end{aligned}$$

The setup of the experiments is illustrated in Figure 4.

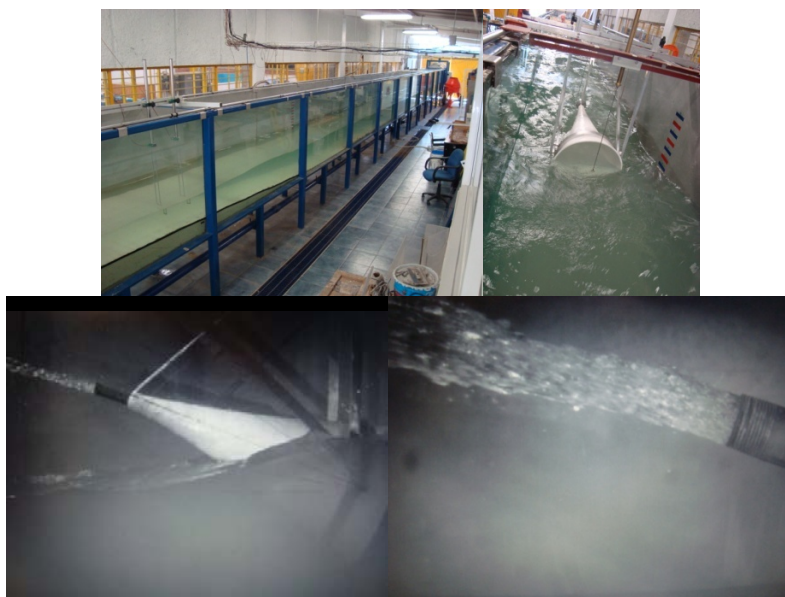


Figure 4. *Blowjet*

The *Blowjet* has been positively received with interest in various congresses where it has been presented, it is in innovation and improvement process by their authors [41][42][43][44].

3. Results and discussion

The normalized maximum and mean velocity in the outlet of the *Blowjet* are showed figure 5 and Figure 6, respectively, where S_1 is the proportion of the inlet diameter flooded with water.

Blowjet reduces the complexity of the sea wave transformation to the elemental hydrodynamics of a water-jet allowing calculate theoretically the power of the jet as $\beta \sim v^3$. The results show a wide range of jet velocities that range its power from 5 to 19 watts. The experimental results obtained with small waves, between 8 and 20 centimetres in heights and periods between 0.8 and 2 seconds, shows that they are able to carry so much energy per unit of time.

Actually, a research group from IPN and UNAM are in the process of designing and building a turbo-generation system able of produce energy from 1.7 to 2.5 volts and amperage between 10-300 mA, with pulses that match the period of the water waves. These features will undoubtedly be able to integrate for the first time a device with a small wave power converter with an electrolysis system for storing the wave energy in the form of the chemical components of the water: oxygen and hydrogen.

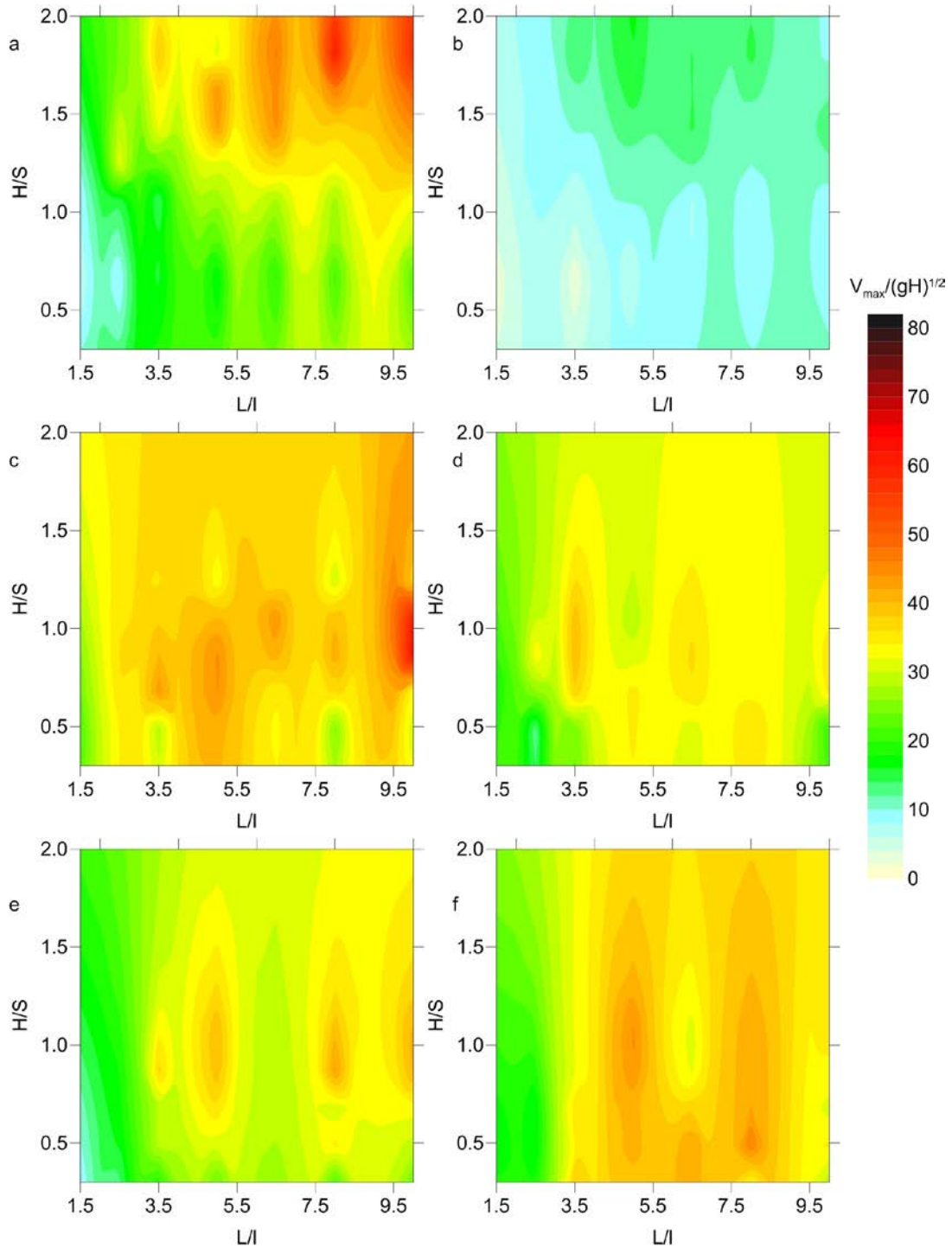


Figure 5. Dimensionless maximum velocity as a function of the normalized wavelength and relative submergence: for a) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 1/3$, b) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 1/3$, c) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 1/2$, d) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 1/2$, e) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 2/3$, f) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 2/3$

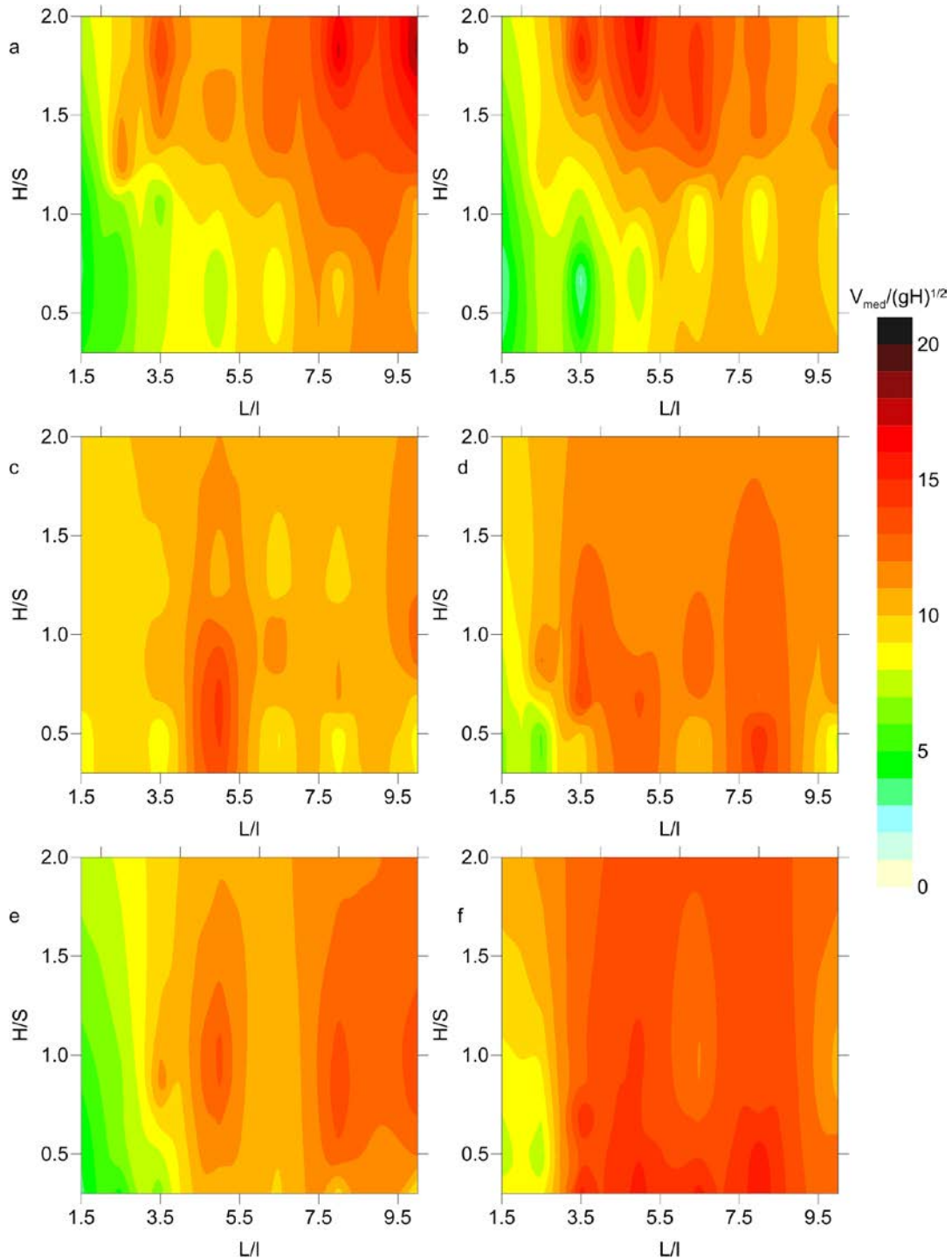


Figure 6. Dimensionless mean velocity as a function of the normalized wavelength and relative submergence: for a) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 1/3$, b) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 1/3$, c) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 1/2$, d) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 1/2$, e) $\alpha = 0^\circ$ and $S_1 = 2/3$, f) $\alpha = 10^\circ$ and $S_1 = 2/3$

The displayed graphs suggest a wide range of heights and periods of wave where the device emits enough energy and regular jets to suggest operating a turbo-generator.

4. Forward-looking to the mass storage of renewable energy in the form of hydrogen

Throughout history, the port protections requirement was easier to fix with dissipating the energy infrastructure of the sea as an alternative to take advantage of these unlimited resources. Projects to use of the oceans energy have arisen independently to the dissipative development protection dams of power. The *Blowjet* allows to merge the ancient techniques of break waters construction with designed devices to transform wave energy into electricity and proposing at the same time a solution to the problem posed both by Travis [20] and Bernard [45] in the sense that they are still non-existent technologies for the electricity mass storage from renewable energy sources, which prevents that they can currently replace hydrocarbons in its function of energy. Being the target capture, focus and harness the waves energy conceived as plant wave power. Vertical breakwaters profile is an extension of the *Blowjet* hydrodynamic profile as shown in Figure 7. With different concept, there is already in operational project that leverages the wave's power that has been developed in Mutriku, Spain, figure 7.

Each concrete block of the *Blowjet* is conceived in a monolithic way (its hydrodynamic profile allows it), They are moulded and fabricated on land. Each produced block are placed and armed on the seafloor joining each block with its own turbine attached to the rest of the turbines through a single axle trailer on land with a simple generator and sustained through a rails system that would allow up or down in maintenance times or accident, thereby facilitating the operations of composure change parts, general maintenance or simply let out stream in some air sound and light show. The upper end of the dyke would be no different to the constructive ways of the existing breakwater dykes.

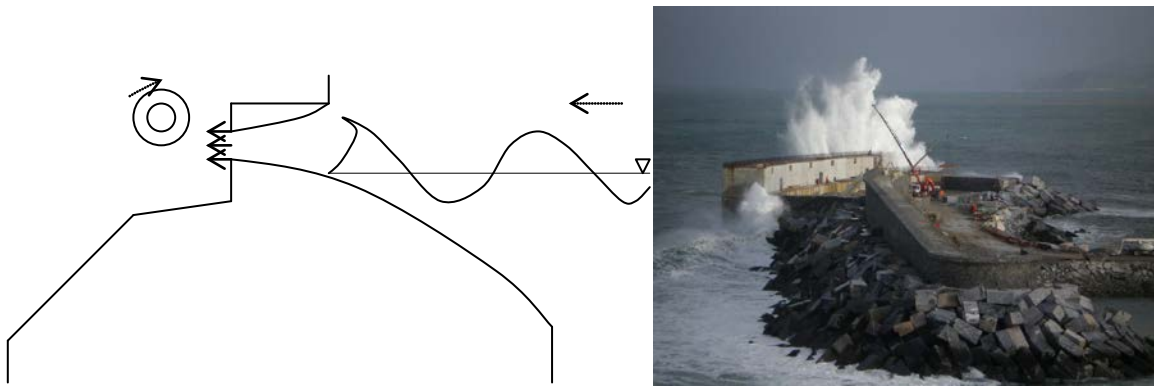


Figure 7. Breakwater-Blowjet and Breakwater in Mutriku, Spain [46]

4. Conclusions

The *Blowjet* is the most simple and economic transformation of waves conceived so far. The testing for characterization and linkage to a scale turbo-generator in laboratory for the breaking of the water molecule, offering both the alternative generation of electricity and its storage as hydrogen and oxygen. It is inspired by the phenomenon of "bufadora". It is a device that transforms the wave energy into kinetic energy. With the *Blowjet* it can conceive a dyke that does not dissipate the sea energy and protecting the coastal infrastructure, capture, focus and take advantage of that energy for the benefit of the protected area.

5. Acknowledgments

This work was supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) of Mexico, under project 130254 "Sistema de aprovechamiento energético del oleaje en canales en estrechamiento y su captación para la producción de hidrógeno" and by PAPIME PE104312: "Production of interactive and audiovisual teaching material in physical chemistry and thermodynamics".

6. References

- [1] Şen, Z. Solar energy in progress and future research trends. *Progress in Energy and Combustion Science* 30(2004) 367-416.
- [2] Şahin, A. D. Progress and recent trends in wind energy. *Progress in Energy and Combustion Science* 30(2004) 501-543.
- [3] IEA. Biomass for Power Generation and CHP. Enero 2007. www.iea.org/Textbase/techno/essentials.htm
- [4] Vicinanza, D., & Frigaard, P. Wave pressure acting on a seawave slot-cone generator. *Coastal Engineering* 55(2008) 553-568.
- [5] IEA/OES, <http://www.ocean-energy-systems.org/> Implementing Agreement on Ocean Energy Systems, Annual Report. 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012.
- [6] Fry, C. All at sea. *Power Engineering*, October-November (2005) 24-27.
- [7] Jens Peter Kofoed, Peter Frigaard, Erik Friis-Madsen, Hans Chr. Sørensen. Prototype testing of the wave energy converter wave dragon. *Renewable Energy* 31 (2006) 181-189.
- [8] McCabe, A. P., Bradshaw, A., Meadowcroft, J. A. C., & Aggidis, G. Developments in the design of the PS Frog Mk 5 wave energy converter. *Renewable Energy* 31 (2006) 141-151.
- [9] Retzler, C. Measurements of the slow drift dynamics of a model Pelamis wave energy converter. *Renewable Energy* 31 (2006) 257-269.
- [10] Bahaj, A. S., Molland, A. F., Chaplin, J. R., & Batten, W. M. J. Power and thrust measurements of marine current turbines under various hydrodynamic flow conditions in a cavitation tunnel and a towing tank. *Renewable Energy* 32 (2007) 407-426.
- [11] Bhuyan, G. S. Harnessing the Power of the Oceans. IEA OPEN Energy Technology Bulletin Article Issue No. 52, July 2008.
- [12] Mueller, M., & Wallace, R. Markus Mueller, Rubin Wallace. Enabling science and technology for marine renewable energy. *Energy Policy* 36(2008) 4376-4382.
- [13] EOEa, European Ocean Energy Association, <http://www.eu-oea.com>
- [14] OA, www.oceanatlas.org
- [15] OP, Osmotic Power, www.stakraft.com
- [16] TWP Technology White Paper on Ocean Current Energy Potential on the U.S. Outer Continental Shelf. <http://ocsenergy.anl.gov>
- [17] Hijikata, T. Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET). *International Journal of Hydrogen Energy* 27(2002) 115-129.
- [18] Verheij F., W de Boer, Quist A. The Isle of Energy: Storing power at sea. *Power Engineering International*, Sep 2007 48-50.
- [19] Lilienthal, P. High Penetrations of Renewable Energy for Islands Grids. *Power Engineering*. November (2007) 90-96.
- [20] Walker, T.W. Harnessing Natural Energy. *Chemical Engineering Progress* 104(2008) 23-28.
- [21] Bağcı, B. (2009). Towards a zero energy island. *Renewable Energy* 34(2009) 784-789.
- [22] Kaldellis, J. K., Zafirakis, D., & Kavadias, K. Techno-economic comparison of energy storage systems for island autonomous electrical networks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(2009) 378-392.
- [23] Dominic Michaelis, Jerome Tomasi. www.EnergyIsland.org
- [24] de Oliveira Matias, J. C., & Devezas, T. C. Consumption dynamics of primary-energy sources: The Century of alternative energies. *Applied Energy* 84(2007) 763-770.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

- [25] David A. Molitor. Wave Pressure on Sea-Walls and Breakwaters. Transactions ASCE May 1934, 984-1015.
- [26] Iribarren, R. & Nogales, C. Obras Marítimas. Ed. Dossat Madrid, 1954.
- [27] Andersen, T. L., Nørgaard, J. H., Ruol, P., Martinelli, L., Zanuttigh, B., Angelelli, E., Mendoza, E., Silva, R. & Enriquez-Ortiz, C. THESEUS Deliverable ID2. 5: Part B-Barriers for wave energy conversion. European Commission, 2012.
- [28] Li, Y., & Raichlen, F. Energy Balance Model for Breaking Solitary Wave Runup. Journal of Waterway, Port, Coastal and Ocean Engineering. March-Abril 2003, 47-59.
- [29] Peregrine, D. H. Water-Wave Impact on Walls. Annu. Rev. Fluid Mech 2003 35:23-42.
- [30] Charlier, R. H., Chaineux, M. C. P., & Morcos, S. Roger H. Charlier, Marie Claire P. Chaineux, Selim Morcos. Panorama of the History of Coastal Protection. Journal of Coastal Research 21(2005) 70-111.
- [31] Hsiao, S. C., Hsu, T. W., Lin, T. C., & Chang, Y. H. On de evolution and run-up of breaking solitary waves on a mild sloping beach. Coastal Engineering 55(2008) 975-988.
- [32] Josset, C., Clément A. H. A time-domain numerical simulator for oscillating water column wave power plants. Renewable Energy 32(2007) 1379-1402.
- [33] Duckers, L. Water power-wave, tidal and low-head hydro technologies. Power Engineering Journal August (1995) 164-172.
- [34] Duckers, L. Wave power. Engineering Science and Education Journal June (2000) 113-122.
- [35] Falnes, J. Review of Wave Energy Research in Norway. Wave Energy R&D. Proceedings of a Workshop held at Corck, October, 1992, European Commission EUR 15079 EN, 1993, pp. 125-128.
- [36] Tjugen, A. R. TAPCHAN ocean energy project. Proceedings of European Wave Energy Symposium, Edinburgh, 2003, pp. 265-276.
- [37] ENERGUIDE. Potensiale for Havenergiproduksjon i More og Romsdal 2007, www.rundecentre.no
- [38] Leipzig, www.uni-leipzig.de
- [39] Bascom, W. Waves and Beaches: the dynamics of the ocean surface. Ed. Anchor Press/Doubleday Garden City, New York 1980.
- [40] Schwartz, M. Encyclopedia of Coastal Science, Ed. Springer 2005.
- [41] Mendoza-Baldwin, E., Silva-Casarín, R., Sánchez-Dirzo, R. & Chávez-Cárdenas, X. Wave energy conversion using a blow-jet system. *Proceeding of 32nd International Conference on Coastal Engineering*, China (2010). Págs. 1-10.
- [42] Chávez-Cárdenas, X., Sánchez-Dirzo, R., Mendoza-Baldwin, E., González-Huerta, R.G., Anaid Domínguez, M. & Silva-Casarín, R. Blow-jet: Enlace entre la energía undimotriz y la electrólisis. *Memorias del XXIV Congreso Latinoamericano de Hidráulica*, Uruguay (2010). Clave 5e_115.
- [43] Chávez, X., Mendoza, E., Dirzo, R.S. & Silva, R. Diseño hidrodinámico y evaluación de un dispositivo marítimo energético, "blow-jet". *Memorias del XXI Congreso Nacional de Hidráulica Guadalajara Jalisco*, México, octubre 2010. Clave 019.
- [44] Sánchez-Dirzo R., Chávez-Cárdenas X., Mendoza-Baldwin E., González-Huerta R. de G., Anaid-Domínguez M., Silva-Casarín R. Hydrogen from ocean energy systems. *Memorias 1er. Congreso Internacional AMIDIQ*, 2011.
- [45] Lee, B. S. & Gushee, D.E. Electricity storage: the achilles' heel of renewable energy. *Chemical Engineering Progress*; Mar 2008; 104, 3; ABI/INFORM Trade & Industry.
- [46] <http://www.caminospaisvasco.com/Profesion/Obras/central-oleaje-mutriku/central-oleaje>.

Reinforced Proton Exchange Membranes for Single Chamber Microbial Fuel Cells

Sathish-Kumar Kamaraj ¹, Sergio Mollá Romano ², Vicente Compañ Moreno ², H.M. Poggi-Varaldo ^{3,1}, J. Tapia-Ramírez ⁴, O. Solorza-Feria ^{*5,1}

¹Programa de Nanociencia y Nanotecnología, CINVESTAV- I.P.N., 07360 D.F., México.

²Departamento de Termodinámica Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Spain, 46022
Tel: 963877320, fax 963877329,

³Depto Biotecnología y Bioingeniería, CINVESTAV-IPN, 07360 México

⁴Dept. of Genetics and Molecular Biology, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Mexico D.F., México

⁵Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

* Author for all correspondence: osolorza@cinvestav.mx

ABSTRACT

The performance of microbial fuel cells (MFCs) is mainly determined by the catalytic activity at the electrodes, which depends on the catalyst's nature such as mechanical, conductivity. Nafion[®] has become the standard membrane basically used in this type of fuel cells and its use is limited due to the significant oxygen permeability from the air through the membrane of the microbial chamber cell. Sulfonated (poly-ether-ether-ketone), (SPEEK) is a good proton conductor. In this sense, blends of SPEEK with PVA (polyvinyl alcohol), a hydrophilic polymer, were prepared and it was observed that above 25 wt% PVA content the membranes were stable in boiling water, with acceptable proton conductivity. On the other hand, blends of SPEEK with a hydrophobic polymer, such as PVB (polyvinyl butyral), were prepared and above 30 wt% PVB content the membranes were also have mechanical, barrier methanol and oxygen properties were excellent while proton conductivity was very low. Thus, nanofibers of SPEEK-PVB were obtained and interestingly it was found an improvement of the intrinsic proton conductivity of the material. Finally, composite membranes containing nanofibers of SPEEK-PVB into a SPEEK-PVA matrix were prepared and characterized towards its use in MFCs. In this work we have focused on the synthesis and characterization of the reinforced proton exchange membranes: Nafion-PVA15, Nafion-PVA23, SPEEK-35 PVA SPEEK-35 PVB and SPEEK/PVA-PVB membranes with two different sulfonation degrees of SPEEK (1.75 and 2.05 meq/g ion-exchange capacity) for their utilization in microbial fuel cell applications (MFCs). Those membranes were characterized in single chamber microbial fuel cells (SCMFCs) using electrochemically enriched sodic saline inocula as biocatalyst. The results show that Nafion-PVA-15 conducted to a maximum power density of 1053 mW/m³ at a voltage of 0.340 V, which was superior to the behavior obtained on commercial Nafion-117, Nafion-PVA23, SPEEK-35PVA, SPEEK-35PVB and SPEEK/PVA-PVB base water. Electrochemical impedance spectroscopy characterization revealed a low total internal resistance (R_{int}) on Nafion-PVA-15 of 522 Ω when compared to other membranes. This could contribute to attain higher maximum powers in MFCs. Further characterization results studies would be directed towards the development of cost-effective procedures of membrane preparation for MFC.

1. Introduction

Microbial fuel cell (MFC) has emerged as a promising technology for waste water treatment as well as energy recovery by microorganisms, and has been an intensive subject in the bio-electrochemistry [1, 2]. Electrochemically active bacteria in the anode chamber are oxidizing the diverse organic substrate, separating electron and protons. These electrons and protons travel to the cathode, the former via an external circuit and the latter diffusing through electrolyte and a proton exchange membrane (PEM). The protons and electrons subsequently combine at the cathode with oxygen, to form water with aided by a catalyst such as platinum [3, 4]. The performance of MFC mainly are determined for each electron that is produced, an equivalent proton must be transported to the cathode through the electrolyte to sustain the current [5]. Therefore, PEMs are one of the most important components in MFCs, as they physically separate the anode and cathode chamber while allowing protons to pass through to the cathode. In MFCs, the Nafion 117 membrane is one of the most commonly used PEMs, though a number of problems associate with Nafion 117 are oxygen leakage from cathode to anode, substrate loss, cation transport and accumulation rather than protons, and biofouling. One of the main problems of these, oxygen leakage into the anode chamber can either inhibit the growth of obligate anaerobes or aerobic respiration by facultative bacteria, as a result of lower energy recovery due to the substrate losses [6-9]. Nafion contains negatively charged sulfonated groups in the backbone of membrane explains the high level of proton conductive property, while also showing a significant undesirable affinity for other cation rather than protons [10]. In general MFCs are operated at a neutral pH in order to optimize, biocatalyst in the anode chamber, while other cations (Na, K, Ca, Mg and NH_4) contained in growth medium are typically present at a 105 times higher concentration than protons. Subsequently, these cations combine with the sulfonated groups of Nafion and inhibit the migration of protons produced during substrate degradation, causing a decrease in MFCs performance due to the pH reduction in the anode chamber, with a corresponding pH increase in the cathode chamber [11]. In addition, the economic viability of MFCs is high while using Nafion.

Towards, the above problems have not been systemically examined in MFCs for their effect on power generation. Several attempts to increase membrane performance ranged from modification/reinforced conventional membrane to novel membrane such as earthen pot [12] and cellulose acetate micro-filtration [13]. Membrane included polytetrafluoroethylene (PTFE) or poly(-dimethylsiloxane) (PDMS) are tested on the air cathode in the MFCs [14, 15]. However, it was difficult to use thick earthen pot materials in MFC stacks [12] and the PTFE or PDMS applied on the air cathode increased the complexity of producing cathodes with consistent effective performance [14, 15]. Separator-less MFCs were based on the designs of existing conventional wastewater treatment process such as the two-stage process for nitrogen and phosphorus wastewater treatment [16] and the continuous anaerobic reactor [17]. The performance of separator-less MFCs was also improved by modifying their electrodes [18]. While novel nano-reinforced fiber membranes have reduced the cost of materials used in MFCs especially that of the PEM, there is no reported work yet on using separators made from sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK) composite reinforced nano-fibers membranes and Nafion reinforced PVA nano-fiber membrane that are low cost than other PEM. SPEEK,

since it is a good proton conductor and its glass transition temperature lies around 200 °C. Therefore, the focus of this study is to synthesis of SPEEK with PVA (polyvinyl alcohol), SPEEK with PVB (polyvinyl butyral), Nafion-PVA15, Nafion-PVA23, SPEEK-35 PVA SPEEK-35 PVB and SPEEK/PVA-PVB membranes with two different sulfonation degrees of SPEEK (1.75 and 2.05 meq/g ion-exchange capacity) for their utilization in microbial fuel cell applications (MFCs).

2. Experimental Section

2.1. Preparation of membranes

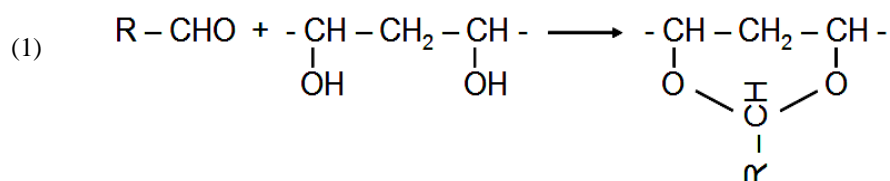
2.1.2. Nafion-PVA membranes

2.1.2.1. PVA nanofibers

Porous PVA mats were produced by a standard electrospinning setup (Yflow S.L.), Málaga, Spain) through the feeding of a water based solution of PVA (0.04:1:10 wt. CTAB:PVA:water). CTAB was used as surfactant in order to reduce surface tension of water and improve electrospinning ability. The distance between the needle and the planar collector was fixed at 22 cm, the solution flow rate at 0.5 ml/h, the voltage of the needle at +12 kV and the voltage of the collector at -5 kV. Mats electrospun during 8 hours showed a thickness around $120 \pm 10 \mu\text{m}$, meanwhile those obtained after 4 hours were aprox. $60 \pm 5 \mu\text{m}$. The collected mats were heated during 3 hours at 170°C in a vacuum atmosphere (250 mbar pressure) with the purpose of removing water and increasing manipulability.

2.1.2.2. Chemical functionalization of PVA nanofibers.

The PVA mats were fixed between round steel frames and then immersed into a bath with a 0.04 M concentration of the 4-formyl-1,3-benzenedisulfonic acid disodium salt and 0.1 M of chlorhydric acid as a catalyst for the schematic reaction (1), solved in a mixture composed of isopropanol/water (70/30 v/v):



Reaction was carried out at 60°C for 2 hours. The sodium ions present on the surface functionalized PVA nanofibers were exchanged with protons through immersion into a bath of isopropanol/water (70/30 v/v) containing chlorhydric acid with a 0.3 M concentration.

Ion-exchange was finished by washing of the mat with a solution of isopropanol/water (70/30 v/v) and further immersion in pure isopropanol. Finally, the mats were placed into an oven at 60°C for drying.

The last step was the crosslinking of the PVA chains in order to raise mechanical and thermal properties of the nanofibers. This was accomplished by reaction with glutaraldehyde vapor in a closed vessel during 24 hours at room temperature. At the bottom of such vessel a 50 wt% water solution of glutaraldehyde was placed and let it to evaporate slowly.

After the crosslinking process, the mats were heated at 100°C for 15 minutes with the aim to remove adsorbed glutaraldehyde and water. The crosslinked mats strongly increased their chemical resistance and they were not able to dissolve in boiling water.

2.1.2.2. Composite Nafion[®] membranes reinforced with PVA nanofibers

Once the mats of nanofibers were crosslinked, the following step was the preparation of the reinforced membranes using the previously crosslinking mats of PVA. For this, the functionalized and crosslinked mats, still mounted on the frame, were impregnated with the 5 wt% Nafion[®] solution in isopropanol and water (4/1 w/w, respectively).

Each impregnation step was carried out by wetting the PVA mat into the Nafion[®] dispersion for 5 min and followed by evaporation in an oven at 100°C for 5 min more. This was repeated 8 times in every mat so that an outer visible Nafion[®] layer was formed.

Such composite membranes obtained by infiltration of Nafion[®] into the PVA nanofibers were annealed at 125°C for 90 min under pressure in order to remove any residual solvent and enhance Nafion[®] can accommodate into the fibrillous structure.

Finally, the membranes were conditioned by treatment with water at 85°C for 30 min, followed by an oxidation with 3 wt% hydrogen peroxide during 1 hour at 80°C and further protonation by 1-hour ion-exchange with a 1 M chlorhydric acid solution at 80°C. Then, the composite membranes were washed with hot water at 85°C, dried and stored.

The thickness of the composite membranes (L) was dependent on the deposition time of the electrospun nanofibers mats, and it was measured with a digital length gauge (Heidenhain, model MT 12). The membrane thickness was calculated from the average value after ten measurements on different parts of the sample. The pertinent results are given in Table 1.

2.2. SPEEK-based membranes

2.2.1. Water-based SPEEK-35PVA membranes

SPEEK with ion-exchange capacity (IEC) of 1.75 meq/g was dissolved in boiling water. An appropriate amount of PVA was separately dissolved in water at 80°C (10 wt% PVA concentration) and then both solutions were mixed to prepare a SPEEK-35%PVA composition (wt. proportion) and water was added until reaching a 7.5 wt% total polymer concentration. The solution was stirred at room temperature until complete homogenization and the membranes cast on a Teflon® Petri dish overnight in an oven at 40°C. Finally, the membranes were crosslinked at 120°C for 1 hour and placed in boiling water for another hour. The membranes were stored in water at room temperature.

2.3. DMAc-based SPEEK-35PVA membranes

Membranes were prepared by casting of solutions with a 10 wt% concentration of polymer blend (SPEEK+PVA) in DMAc solvent incorporating LiCl. Previously, LiCl was dissolved in DMAc at a 0.4 wt% concentration at room temperature. Then, the required amount of PVA was dissolved stirring at 140°C for 1 hour and afterwards the solution was let to cool down to room temperature. Finally, SPEEK (IEC=1.75 meq/g) was added and the solution stirred at 140°C for 1 hour in order to ensure a complete homogenization. Membranes were obtained by casting at 80°C on a Teflon® dish overnight, followed by a treatment at 140°C for 2 hours and 1 hour further at the same temperature under vacuum atmosphere with the purpose of enhancing the removal of trapped DMAc molecules. The last step was crosslinking between the SPEEK and the PVA chains at 200°C for 1 hour (without vacuum). It was observed that crosslinking did not take place below 170°C in opposition to the behavior of the water-based SPEEK-35PVA membranes. Finally, the crosslinked membranes were immersed in boiling water for 1 hour and stored in water at room temperature.

2.4. SPEEK-PVA-PVB membranes

2.4.1. SPEEK-30PVB nanofibers

First, a SPEEK solution in DMAc with 30 wt% of PVB (SPEEK-30PVB) was prepared as follows: A required amount of PVB was dissolved under stirring in DMAc at 80°C for 1 hour. The solution was let to cool down at room temperature and then SPEEK (IEC = 2.05 meq/g) was incorporated and the mixture stirred for 1 hour at 80°C until complete homogenization (17.5 wt% total polymer concentration).

Nanofiber mats of SPEEK-30PVB were obtained by electrospinning (YFLOW SL, Malaga, Spain). A potential difference of 35 kV was applied between the needle and the planar collector, which were separated 25 cm, and a flow rate of 0.2 ml h⁻¹ was fixed during the electrospinning process. After 15 hours deposition, the mat was heated at 160°C for 30 minutes to remove trapped DMAc and then crosslinked at 200 °C for 1 hour. For the crosslinking, the corresponding round frames were placed on the surface of the nanofibers to compensate the slight shrinking of the mat and keep tense the contained mat within the frames. Consequently, additional frames were mounted on the reverse sides in order to fix tightly the crosslinked nanofiber mats.

2.4.2. Composite membrane of SPEEK-35PVA reinforced with SPEEK-30PVB nanofibers

A water-based solution of SPEEK-35PVA (7.5 wt% concentration) was used for infiltration within the nanofibers. In this method, the nanofibers were immersed in the cited solution for 5 minutes and then placed in a climate chamber at 90°C with very low humidity level for other 5 minutes. This process is repeated 4 times spinning 90° the nanofiber mats in each step. In the final step, the mat is left in the climate chamber during 10 minutes to enhance the drying of the formed composite membrane. Then, the membranes were cut along the borders of the frames and left at room temperature overnight to ensure total dryness.

Finally, 5x5 cm² membranes were cut and crosslinked at 120°C for 1 hour in a hot plate press under a pressure of 100 kg/cm². Similarly, the prepared composite membranes were boiled in water for 1 hour and stored in water at room temperature.

2.5. Characterizations of Nafion/PVA composite membranes

2.5.1. Water uptake

Water uptake was calculated from the difference between the weight of the membranes wet and dry, according the following expression,

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

Since solubilization of some amounts of polymer from the as-prepared membranes was possible to occur during treatment in boiling water, the blend membranes were weighed after 1 hour in boiling water (m_{wet}) and after 3 hours in an oven at 100°C followed by other 3 hours in vacuum at that temperature (m_{dry}). This operation was repeated three times for giving an average value.

In table 1 we can see the values of the water uptake for the membranes used in this study.

2.5.2. Ion-exchange capacity (IEC)

To determine the ion-exchange capacity, the membranes in the proton form were treated with 50 ml of 2 M NaCl solution for 1 day. After this time, this solution was titrated with 0.01 M NaOH against a fenolftaleine indicator and the IEC calculated from the following equation

$$IEC \text{ (meg / g)} = \frac{V_{NaOH} \times 0.01}{m_{dry}}$$

The pertinent results of the IEC are given in table 1.

Table I. Thickness, water uptake, ionic exchange capacity and nanofiber deposition time for composite Nafion-PVA and SPEEK-PVA-PVB membranes, and for blend SPEEK-PVA membranes prepared in different solvents. Nafion[®] is included for comparison.

Membrane	Hydrated thickness (μm)	Water uptake (%)	IEC (meq/g)	Deposition time (h)
Nafion-PVA-15	15±1	21.2±0.1	0.46	3
Nafion-PVA-23	23±2	21.8±0.1	0.35	6
SPEEK-35PVA(Water)	122±7	152±7	0.47	-
SPEEK-35PVA (DMAc)	185±3	490±12	0.71	-
SPEEK-PVA-PVB	102±12	93±9	0.31	15
Nafion-117 (commercial)	216±4	21.5±0.1	0.91	-

2.6. Construction of single chamber microbial fuel cell

Construction of a single chamber microbial fuel cell (SCMFC) details can be found elsewhere [19]. In summary, the MFC consisted of a vertical cylinder built in glass, 9 cm long and 5.6 cm internal diameter (200 mL capacity). An assembly of anode-proton exchange membrane-cathode (AMC) was fitted at the bottom of the cell. The AMC, in turn, consisted of (from top to bottom) a perforated stainless steel plate 1 mm thick, a Toray flexible carbon cloth sheet (surface area of 0.0023 m², it performed as the anode) placed on the low circular face of the steel plate, a proton exchange membrane such as Nafion 117, Nafion-PVA15, Nafion-PVA23, SPEEK-35 PVA SPEEK-35 PVB

and SPEEK/PVA-PVB membranes, containing 0.5 mg cm^{-2} Pt catalyst loading (10 wt%/C-ETEK), a cathode made of Toray flexible carbon cloth, and a perforated plate of stainless steel 1 mm thick [19].

2.7. Linear sweep voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy studies. Characterization of microbial fuel cells

The single chamber microbial fuel cell was characterized by linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) [19]. Linear sweep voltammetry (LSV) was performed in a Potentiostat/Galvanostat PARSTAT 2273, run at a recommended scan rate of 1 mV s^{-1} , starting from the measured open circuit potential to 50 mV [20, 21]. Impedance spectra of microbial fuel cells were obtained at the open circuit potential (E_{ocp}). The amplitude of the signal perturbation was 10 mV peak-to-peak, scanned in the frequency range of 100 kHz to 1 mHz. Data fitting was accomplished by Z-view software.

3. Results and discussion

We were characterizing the different Proton exchange membrane in single chamber microbial fuel cells (SCMFC) using electrochemically enriched sodic saline inocula as biocatalyst [2].

Nafion-PVA-15 showed a maximum power density of 1053 mW/m^3 at voltage of 0.340 V than the Nafion-117, Nafion-PVA-23, SPEEK-PVA-PVB, SPEEK-35-PVA Agua, and SPEEK-35-DmAC (Shown in Table. 2). Electrochemical impedance spectroscopy characterization reveals the less total internal resistance (R_{int}) of Nafion-PVA-15- 522Ω when compare to other membrane. This will pave to attain the maximum power in SCMFCs. When compare our results with previous literature in Table 3. We are got the highest power density without any additional input energy (agitation, circulation, and air purging)

Table 2. SCMFCs characterization with different Proton Exchange Membrane

Type of Membrane	Current Density (mA/m ³)	Power Density (mW/m ³)	Voltage(V)	Resistance = $R_{an}+R_{ca}+R_{mem+Sol}$
Nafion-117	3009±03	913±05	0.304	620+227+0.53
Nafion-PVA-15	3099±04	1053±02	0.340	427+94+0.97
Nafion-PVA-23	2465±09	642±07	0.260	2158+41+0.83
SPEEK-PVA-PVB	2817±08	813±01	0.288	1136+2+3.4
SPEEK-35-PVA	2438±05	722±18	0.296	1460+1.9+3.5
SPEEK-35-PVB	539±15	245±4	0.454	2311+20.63+18.17

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 3. Comparison of our Max power density with pervious literature value Membrane

Type of Membrane	Power Density (mW/m ³)	Cathode type	References)
Nafion-117	913	Air Cathode	Our work
Nafion-PVA-15	1053	Air Cathode	Our work
Nafion-PVA-23	642	Air Cathode	Our work
SPEEK-PVA-PVB	813	Air Cathode	Our work
SPEEK-35-PVA	722	Air Cathode	Our work
SPEEK-35-PVB	245	Air Cathode	Our work
Disulfonated poly (arylene ether sulfone)	616	Air Cathode	22
Nafion 212	488	Air Cathode	22
Anion Exchange Membrane	925	Air Cathode	23
poly(ether sulfone)-SPEEK-5%	235	Air Cathode	24

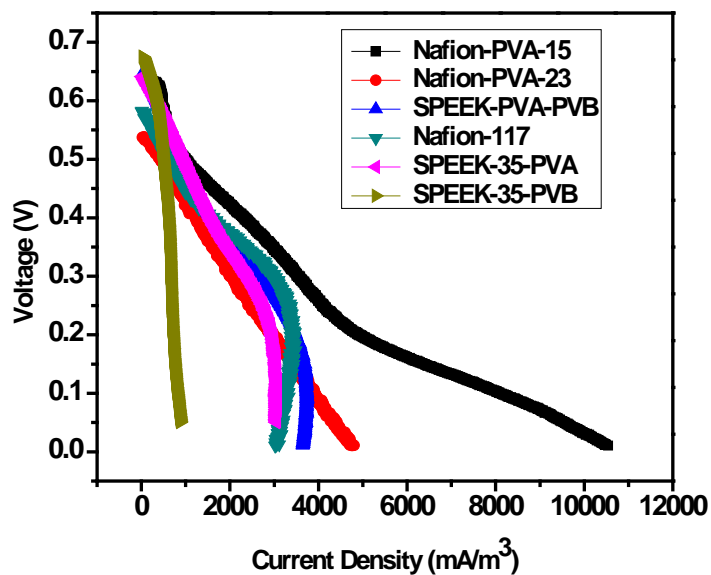


Figure. 1 Polarization Curve of the SCMFCs seeded with different proton exchange membrane

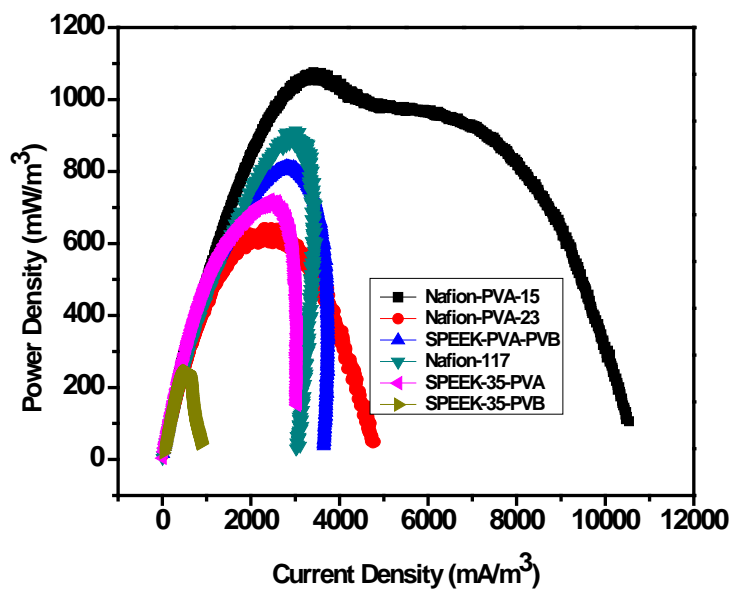


Figure. 2 Power density Curve of the SCMFCs seeded with different proton exchange membrane

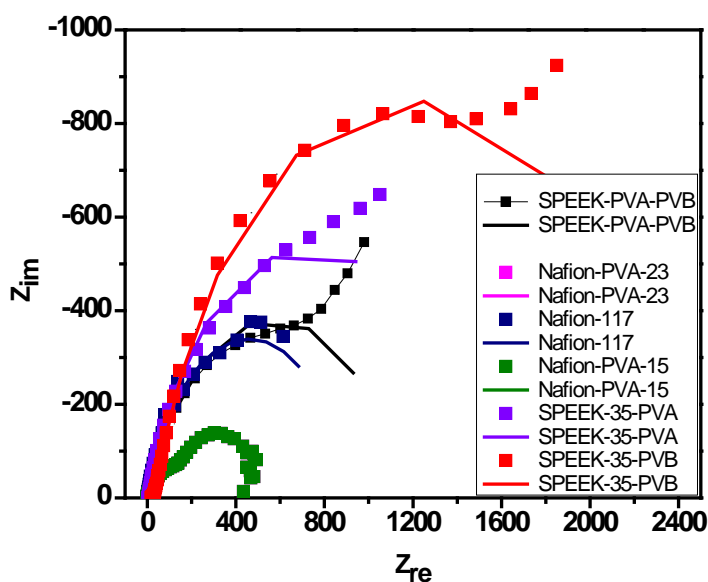


Figure. 3 EIS spectrum of the SCMFCs seeded with different proton exchange membrane

4. Conclusion

The results show that Nafion-PVA-15 conducted to a maximum power density of 1053 mW/m^3 at a voltage of 0.340 V, which was superior to the behaviour obtained on commercial Nafion-117, Nafion-PVA23, SPEEK-35PVA, SPEEK-35PVB and SPEEK/PVA-PVB base water. Electrochemical impedance spectroscopy characterization revealed less total internal resistance (R_{int}) on Nafion-PVA-15 of 522Ω when compare to other membranes. This will pave to attain the maximum power in MFCs. Characterization results were attracted towards the cost effective and amend preparation of microbial fuel cells.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank SEP and CINVESTAV-IPN for granting a D.Sc fellowship to one of the authors (KSK). We gratefully acknowledge the financial support of the National Council of Science and Technology, CONACYT, under grants 101537 and FOINS 75/2012.

6. Referencias

[1] Poggi-Varaldo HM, Carmona-Martínez A, Vázquez-Larios AL, Solorza-Feria O. *J. New Mat. Electrochem. Systems* 2009; **12**: 49-54.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [2] K. Sathish-Kumar, O. Solorza-Feria, J. Tapia-Ramírez, N. Rinderknecht-Seijas and H. M. Poggi-Varaldo, *International Journal of Hydrogen Energy*.2013., doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.147>.(Accepted)
- [3] X. Domínguez-Benetton. S. Sevda. K. Vanbroekhoven. D. Pant. *Chem. Soc. Reviews*. 2012; **41**(21): 7228-46.
- [4] U. Schröder, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 7370-7372.
- [5] D. Pant, G. Van Bogaert, M. De Smet, L. Diels and K. Vanbroekhoven, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 7710-7716.
- [6] Liu, H.; Grot, S.; Logan, B. E. *Environ. Sci. Technol.* 2005, **39**, 4317–4320.
- [7] Kim, J. R.; Min, B.; Logan, B. E. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2005, **68**, 23–30
- [8] Logan, B. E.; Murano, C.; Scott, K.; Gray, N. D.; Head, I. M. *Water Res.* 2005, **39**, 942–952.
- [9] Min, B. K.; Cheng, S. A.; Logan, B. E. *Water Res.* 2005, **39**, 1675–1686.
- [10] Mauritz, K. A.; Moore, R. B. *Chem. Review* . 2004, **104**, 4535–4585.
- [11] Rozendal, R. A.; Hamelers, H. V. M.; Buisman, C. J. N. *Environ. Sci. Technol.* 2006, **40**, 5206–5211
- [12] Behera M, Jana PS, More TT, Ghangrekar MM..*Bioelectrochemistry* 2010;**79**(2):228
- [13] Tang X, Guo K, Li H, Du Z, Tian J. *Biochemical Engineering Journal* 2010;**52**(2):194.
- [14] Wang X, Feng Y, Liu J, Shi X, Lee H, Li N, . *Biosensors and Bioelectronics* 2010;**26**(2):946.
- [15] Zhang F, Saito T, Cheng S, Hickner MA, Logan BE. *Environment and Science Technology* 2010;**44**(4):1490.
- [16] Aldrovandi A, Marsili E, Stante L, Paganin P, Tabacchioni S, Giordano A. *Bioresource Technology* 2009;**100**(13):3252.
- [17] You S, Zhao Q, Zhang J, Jiang J, Wan C, Du M, *Journal of Power Sources* 2007;**173**(1): 172.
- [18] Zhu N, Chen X, Zhang T, Wu P, Li P, Wu J. *Bioresource Technology* 2011;**102**(1):422.
- [19] Sathish-Kumar K, Solorza-Feria O, Vázquez-Huerta G, Luna-Arias JP, Poggi-Varaldo HM. *J. New Mat. Electrochem. Systems* 2012; **15**:181-186.
- [20] Velasquez-Orta SB, Curtis TP, Logan BE. *Biotechnol Bioeng* 2009; **103**(6):1068-76.
- [21] Watson V.J, Logan B.E. *Electrochem Commun* 2011; **13**(1):54-6.
- [22] Lim S.S, Daud W.R, Jahim J. Md, Ghasemi M, Chong P.S, Ismail M, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 11409-11424.
- [23] T. H. Choi, Y.-B. Won, J.-W. Lee, D. W. Shin, Y. M. Lee, M. Kim and H. B. Park, *Journal of Power Sources*, 2012, 220, 269-279.
- [24] Pandit, S. Ghosh, M. M. Ghangrekar and D. Das, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37, 9383-9392.

Properties of Polystyrene/Acrylic acid membranes after sulphonation reactions

R. Benavides^{1*}, L. W. Oenning¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva².

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna H. 140, Saltillo, Coahuila, 25294 México.

²Laboratorio de Síntesis de Complexos Multifuncionais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC,
Brasil

Tel : (844)4389830, fax: (844)4389839, Mail : roberto.benavides@ciqa.edu.mx

ABSTRACT

Sulphonation reaction in styrenic membranes is a common method used to graft ionic groups needed to enhance proton conductivity in polymeric electrolytes. A synthesized copolymer of styrene and acrylic acid (94/6 % mol) crosslinked with a tryfunctional monomer TMPTMA (0.01 % mol) was used as a PEM membrane system for sulphonation reactions. Such copolymer was sulphonated with sulphuric acid (98%) at 50, 75 and 100 % molar ratio considering styrene rings and during 1 and 2 hours of reaction time. FTIR spectra were obtained to observe chemical groups in the materials, TGA thermograms for thermal stability and DMA to evaluate mechanical effects after sulphonation reactions. Water absorption and its effect on proton conductivity by means of EIS were also evaluated. FTIR spectra show characteristic bands corresponding to sulphone groups, while sulphonating agent concentration and/or sulphonation time induce higher glass transition temperatures and no changes in thermal stability. Latter condition also allows higher water absorption and an enhancement in proton conductivity.

1. Introduction

Perfluorosulphonic acid membranes (Nafion) is the most convenient membrane to use into a PEMFC nowadays, basically due to the ionic active sulphonic groups. According to the latter, alternative materials search for cheap polymeric materials treated with sulphonation reactions to graft such groups and increase their ionic activity to be able to use them as a polyelectrolyte into a fuel cell. Alternative membranes can be divided in 3 groups: modified prefluorosulphonic acid membranes, acid-base complex membranes and alternated sulphonated hydrocarbon polymers [1]. The last group involves several systems as well as preparation methods and is usually of very low cost with an important variety of common materials to find. They also have high water absorption in a wide temperature range and easily recyclable. [2]

Such membranes can be prepared by polymerization or copolymerization reactions of monomers containing anionic or cationic radicals; otherwise such radicals can be introduced into the polymer through chemical reactions or by functional group grafting reactions. For the latter, sulphonation reactions is one of the most common methods, where

for the case of polystyrene, an aromatic electrophilic substitution is carried out and a hydrogen atom is changed by a sulphonic acid group [2-4].

A research group [3] studied the mechanical behavior and ionic conductivity of a sulphonated poly(aryletherketone) bifenilate at several sulphonation times. They found excellent mechanical properties, high dimensional stability and ionic conductivity for a degree of sulphonation of the unity ($DS=1$) for a reaction time of 3 hours and evaluated at 80 °C. On the other hand, Sherazi et al [5] crosslinked UHMWPE with styrene and prepared membranes by press molding to then sulphonate them with chlorosulphonic acid. They obtained membranes with high proton conductivity and lower permeability to methanol than Nafion.

Another easy two-step method with lower cost is the copolymerization of styrene-divinyl benzene and further sulphonation reaction with concentrated sulphuric acid [6]. Moreover, Deb and Mathew [7] reported the characteristics of sulphonated styrene-acrylic acid copolymers, they experimented with styrene levels of 47-55 % mol. According with their results, such materials are useful as pH sensors as well.

Paula et al [8] reported the synthesis of different molar ratios of poly(styrene-acrylic acid) copolymers through radical polymerization at 110 °C during 2 hours and then sulphonated at 40 °C during 90 minutes. The 92:8 molar ratio copolymer showed high conductivity values for different moisture content.

Our research group has been preparing copolymers of styrene and acrylic acid at different ratios and with different levels of crosslinking to enhance mechanical properties, however, sulphonation procedure is a basic step to control during membrane preparation, since such groups will define the conductivity properties of the final material.

2. Experimental

Synthesis of crosslinked copolymers

A 100 ml glass reactor was loaded with styrene and acrylic acid in a 94:6 molar ratio, TMPTMA crosslinking agent (trimethylol propane trimethacrylate) was also added at the concentration of 0.01 % mol. Radical copolymerization was carried out using benzoyl peroxide (0.05 % mol) as initiator and keeping reactor temperature at 100 °C, under nitrogen atmosphere and mechanical stirring (250 rpm) during 2 hours. The copolymer was dissolved with acetone and the solution precipitated with methanol; the latter procedure was repeated twice in order to eliminate low molecular weight material and the solid dried overnight and then into a vacuum oven. The percent of copolymerization yield reached 38%.

Sulphonation of copolymers

The copolymer was sulphonated in a similar reactor used for the synthesis, using about 2 g of the copolymer dissolved in 30 mL of dichloromethane at room temperature and 250 rpm of stirring. Once the material dissolved completely, the system was heated to 40 °C before adding the sulphuric acid. The amount of aromatic rings was

calculated and the acid added to cover 50, 75 and 100 %mol of such rings. Sulphonation reaction time was also controlled to have 1 and 2 hours and the procedure finished adding 100 mL of cold distilled water (kept previously into an ice bath). Expected crosslinked and sulphonated chemical structure is shown in Figure 1.

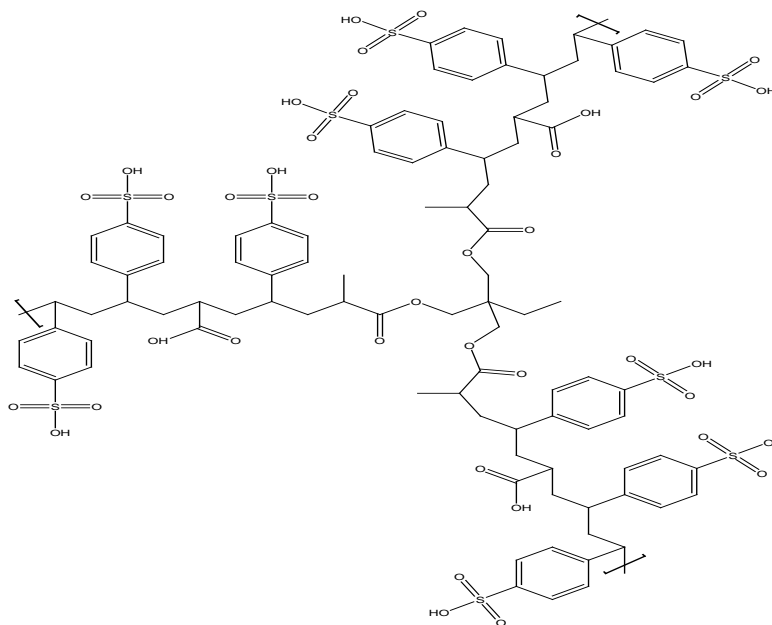


Figure 1. Proposed structure for the sulphonated copolymer

Characterization of copolymers

An aliquot of each copolymer (0.02 g) was dissolved with THF (1 ml) and the solution deposited in a flat confined glass plate in order to have films of approximately 0.03 mm thickness after solvent evaporation (casting). FTIR spectra of the films were recorded in a Nicolet Avatar 330 instrument. 64 scans and a resolution of 4 cm^{-1} were used. TGA thermograms were carried out in a Q500 TA Instruments apparatus. Approximately 20 mg of sample was placed into the thermobalance and evaluated from ambient up to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, with a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ thermal ramp under nitrogen atmosphere. Mass loss was recorded along temperature.

Dynamic mechanical properties were evaluated by means of a DMA TA Instruments Q800. A tension accessory was used for deformation, with amplitude of 20 microns and a frequency of 1 Hz in the temperature range of ambient to $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a ramp of $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Capacity of water absorption was obtained gravimetrically obtaining their weight in dry and after 24 hours of being immersed into a $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution, washed thoroughly with ultra pure water and immersed again in such water.

Electrochemical properties of sulphonated copolymers were obtained with a potentiostat/galvanostat BioLogic SP-300, using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The potentiostat mode was used in the frequency range of 2-30 MHz and the open circuit potential, collecting 10 points by decade. Measurement was carried out with a two electrode system with platinum strip as electrode supporting the membrane in one side and a hole full of mercury with a platinum wire in the other side. Distance between inferior and superior sides was kept constant for all measurements (30.82 mm).

3. Results and discussion

Infrared spectroscopy is a very useful technique to evaluate the addition of sulphonic groups into the copolymer. Figure 2 shows the spectra for the crosslinked material with 0.01 % TMPTMA and sulphonated at different levels and time.

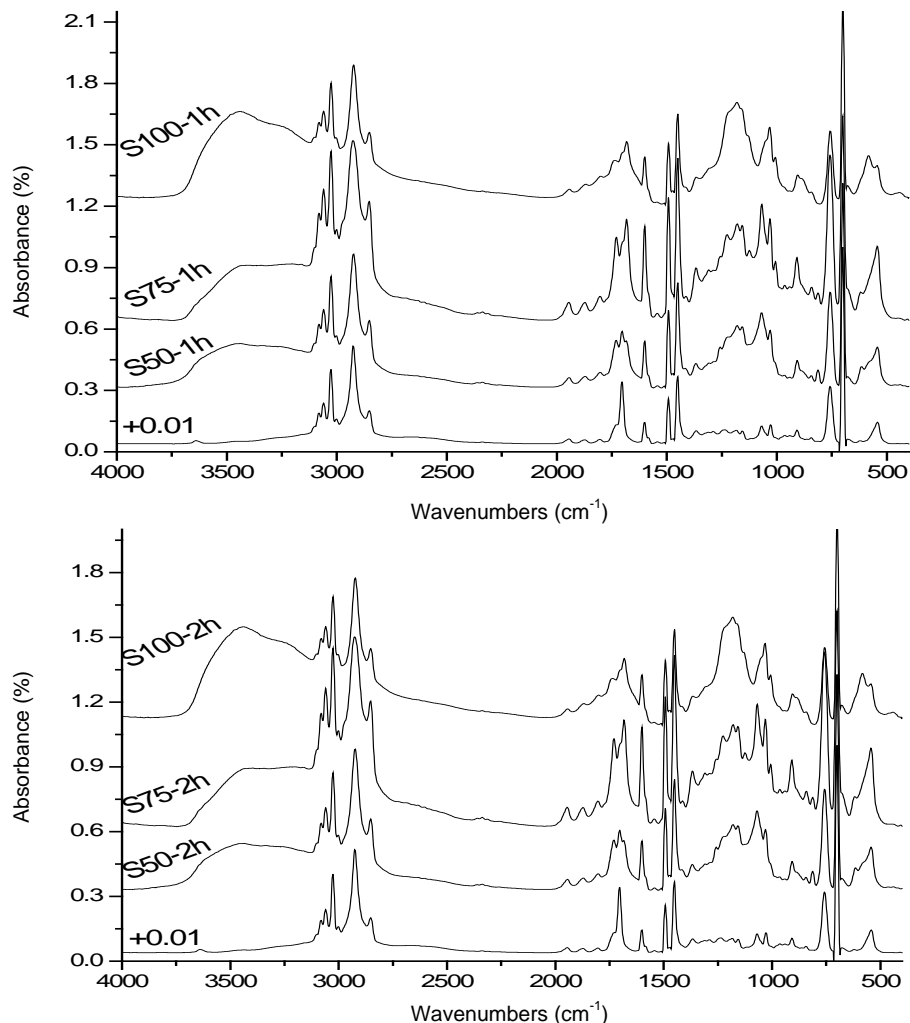


Figure 2. FTIR spectra of copolymer sulphonated at 50, 75 and 100 % mol at 2 reaction times (1 and 2 hours)

Many important differences can be seen for non and sulphonated copolymers, the most noticeable is the formation trend of a wide and strong band at $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, which is a strong indication of the SO_3H group addition since it corresponds to the absorption of the OH from the sulphonic group. A similar band was also reported by Proença [9] for membranes of sulphonated polystyrene and polyaniline.

Another spectra region showing differences after sulphonation is between $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, corresponding to the SO_2 asymmetric stretching ($1390\text{--}1290$ and 1182 cm^{-1}) and for the symmetric stretching ($1190\text{--}1120$ and 1029 cm^{-1}). Such signals define the addition of sulphonic groups and the wide band at 1182 cm^{-1} observed for the 100 %mol at 1 and 2 hours indicate that the higher amount of sulphuric acid the more sulphonation reactions are happening in the copolymers [10]. Proença [9] also observed such changes in the sulphonated styrene and Acosta [11] for the rising band at 1005 cm^{-1} when sulphonating poly(styrene-butadiene) copolymers.

Thermogravimetric analysis was also carried out in order to evaluate thermal stability for non and sulphonated copolymers. Figure 3 shows the weight loss curves for the materials.

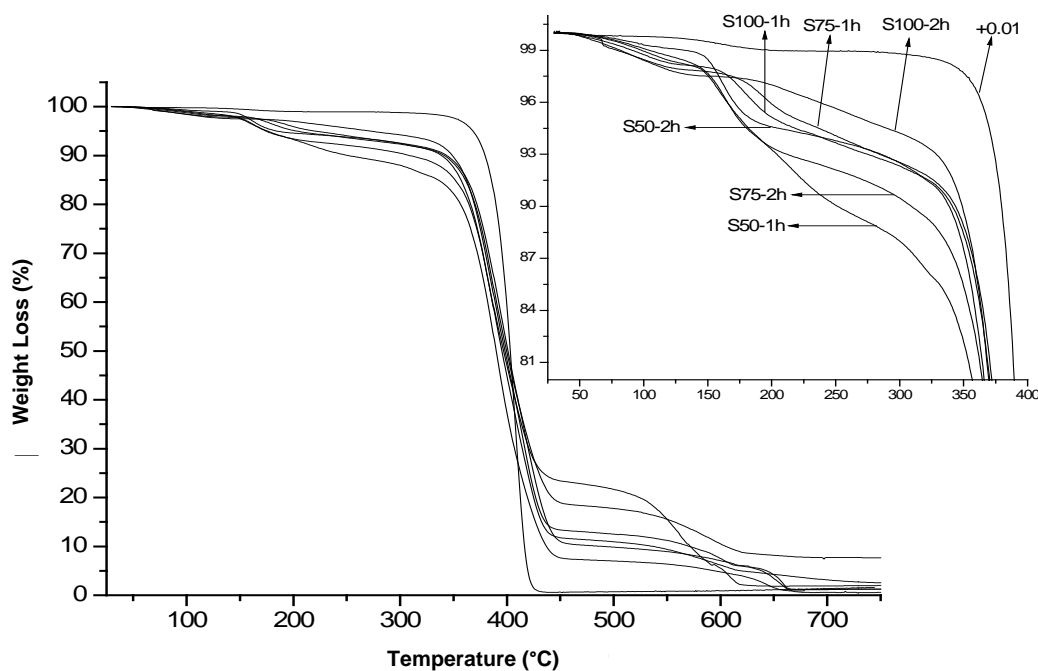


Figure 3. TGA thermograms for sulphonated copolymers

It is easy to note that non sulphonated material (+0.01) is the most thermally stable, showing basically one decomposition step at around $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ with no residues left. On the other hand, sulphonated materials decompose in several steps. The first step ($50\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$), is basically associated with water loss, involved into the material due to the

hydrophilic characteristic induced by the sulphonic groups; it actually follows a tendency of more mass loss with higher sulphonating agent used to prepare them. A second step (150-350 °C) is associated to de-sulphonation reactions with a tendency to stabilize with higher level of sulphonation, as was reported by other authors [12, 13]. The third and main step is due to the copolymer backbone decomposition (350-450 °C). Finally, the fourth step is related to the level of residues left for each material, which is difficult to associate to a specific reaction, but in our case are showing fewer residues for lower level of sulphonation.

Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was carried out to follow the viscoelastic property changes through sulphonation. Figure 4 shows the elastic modulus traces for the materials.

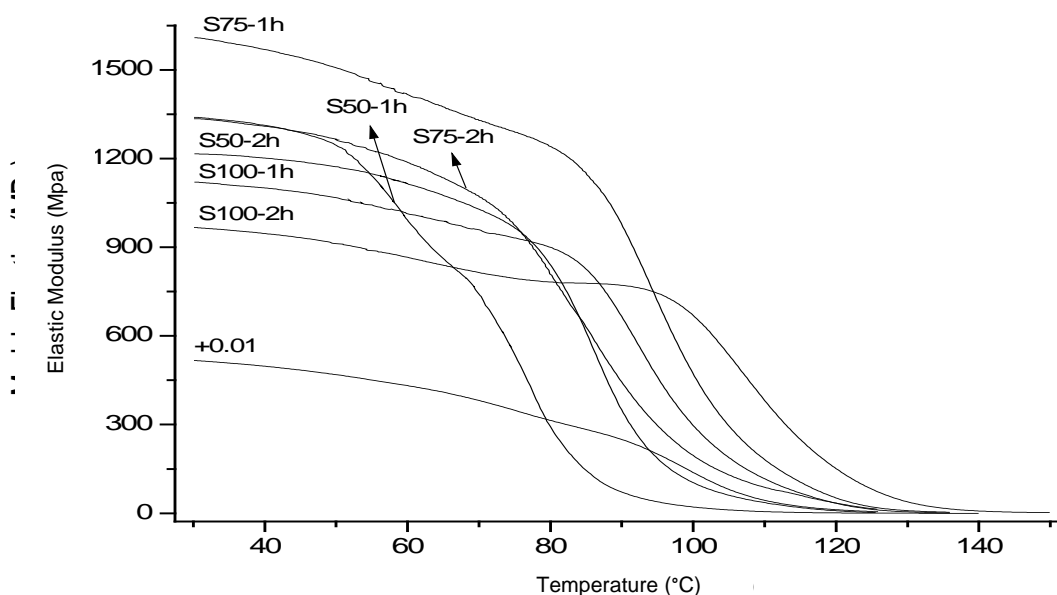


Figure 4. Elastic modulus (E') for non and sulphonated copolymers

The most important observation is that all sulphonated copolymers have higher elastic modulus values at room temperature than non sulphonated material. This is a consequence of some crosslinking reactions or strong interactions among sulphonic groups grafted to the main structure. There is also an important tendency clear to see, where the higher and longer sulphonation condition the lower the E' values at room temperature, which is related to the amount of water into the molecular structure; the more sulphonation means higher hydrophilicity and a more plasticized material. The latter behaves according to TGA first step weight loss due to water loss. Finally, if the main loss of the curve is considered as the vitreous transition (T_g), the same high sulphonation means higher T_g values, which is also a consequence of the strong internal interactions reducing molecular mobility.

Figure 5 shows the viscous modulus for the same samples obtained during the same DMA evaluations. Same tendency is observed in T_g values, if the peak maxima are considered as the thermal transitions, having congruency

with E' results where more sulphonating agent and longer reaction times induce a more resistant material to suffer thermal transitions.

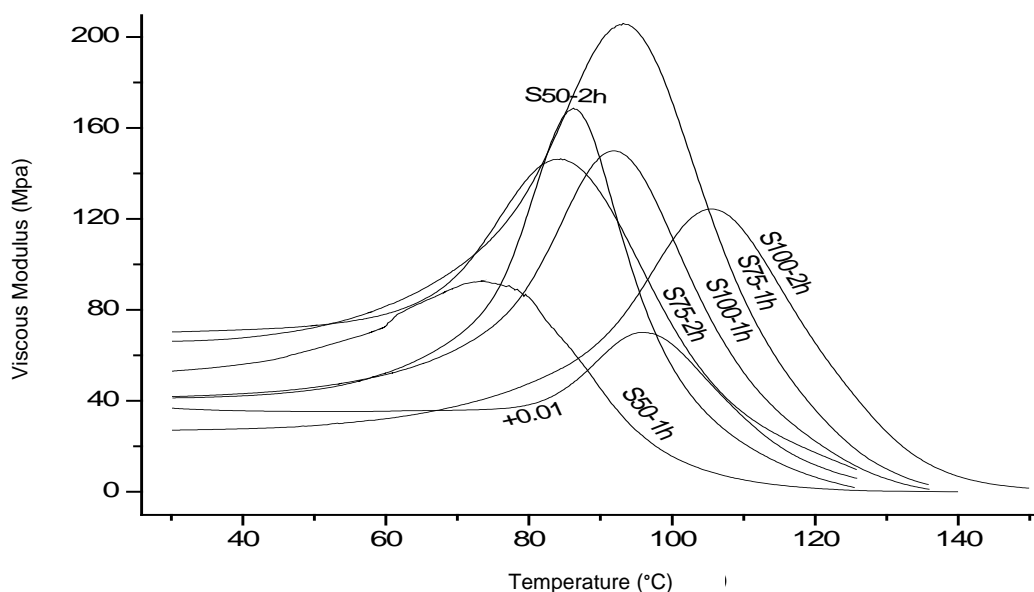


Figure 5. Viscous modulus (E'') for non and sulphonated copolymers

Considering that water absorption in the materials play an important role, measurements were carried out to compare the copolymers through the sulphonation conditions. Figure 6 shows the results obtained.

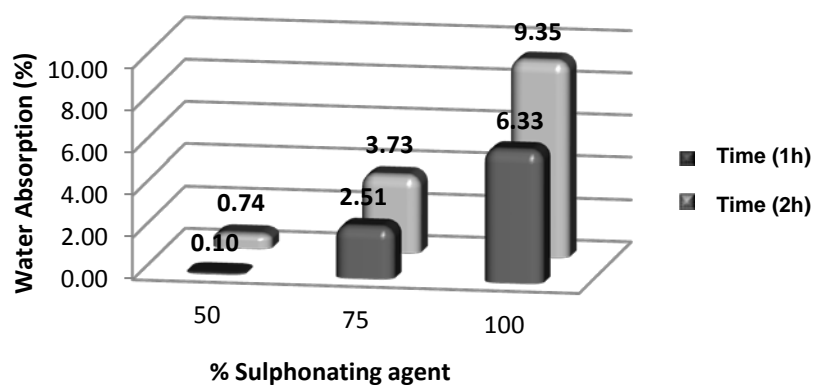
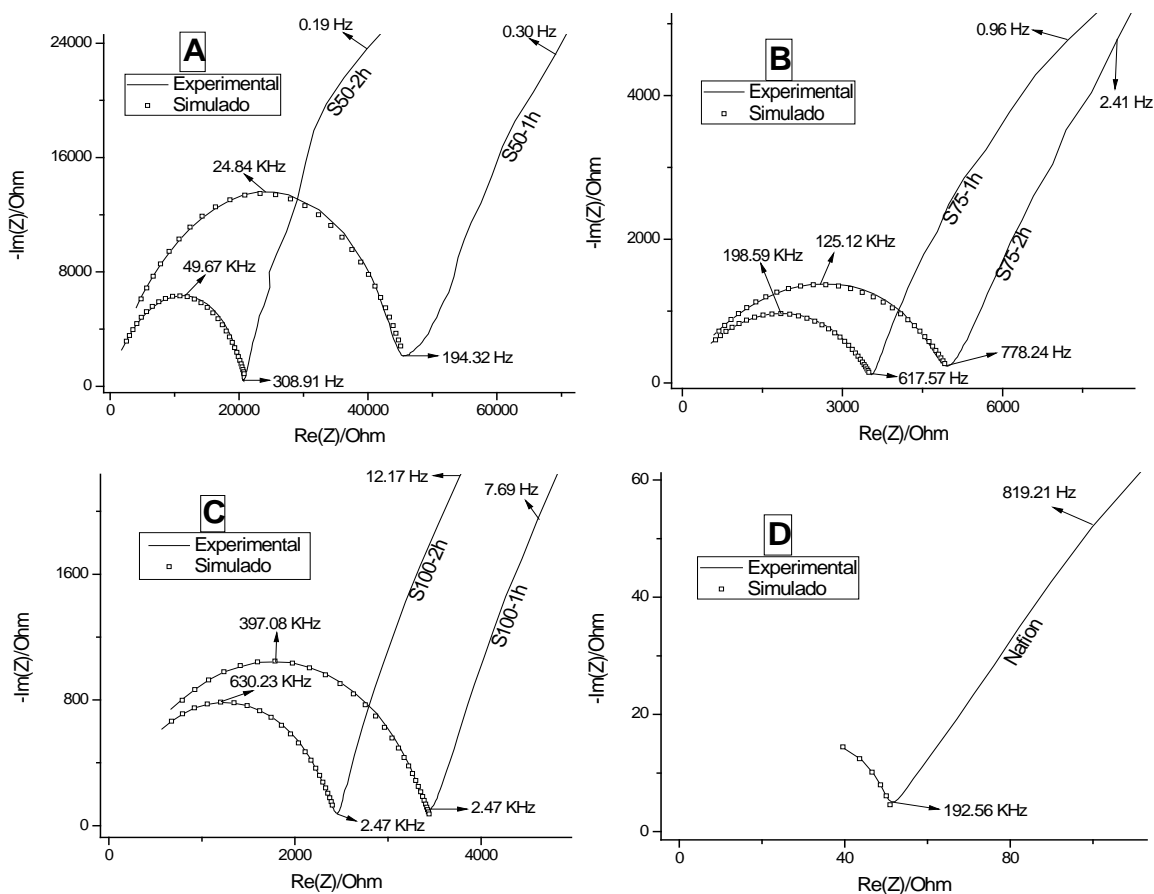


Figure 6. Water absorption for sulphonated samples

It is very easy to notice that for the higher amount of sulphonating agent and longer reaction time the absorption of water is enhanced, corroborating the previous results where a water intake was detected and used for discussions. According to sulphonation conditions, sulphonic groups graft into de main copolymer structure, enhancing hydrophilicity and changing their thermal and mechanical characteristics. Several authors have observed similar effect of sulphonic groups for polymer materials [14, 15].

The electrochemical behavior of sulphonated copolymers was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and compared with Nafion 117. The impedance spectra (Nyquist), simulated curves and the equivalent circuit are shown in Figure 7.



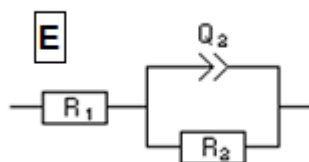


Figure 7. EIS spectra for sulphonated copolymers and equivalent circuit for adjusted curves (E)

The Nyquist impedance spectra involve the real ($\text{Re}(Z)$) and imaginary ($\text{Im}(Z)$) axes and their data is only adjusted or simulated in high frequency region (semi-circle) since lower frequencies describe diffusion and other phenomena out of our interest. From simulated curves several electrochemical parameters were obtained: ohmic resistance from the membrane (R_1), constant phase element (Q_2) and resistance to charge transfer (R_∞). Such parameters are useful to compare materials and from R_1 the proton conductivity (σ , with S/cm units) can be calculated through the Ho equation [16]:

$$\sigma = \frac{Q_2}{R_1 \cdot A}$$

where “e” is membrane thickness and “A” area of transversal section. In our experiments the hole containing mercury is 0.45 cm^2 . Figure 8 shows the proton conductivity obtained for sulphonated materials.

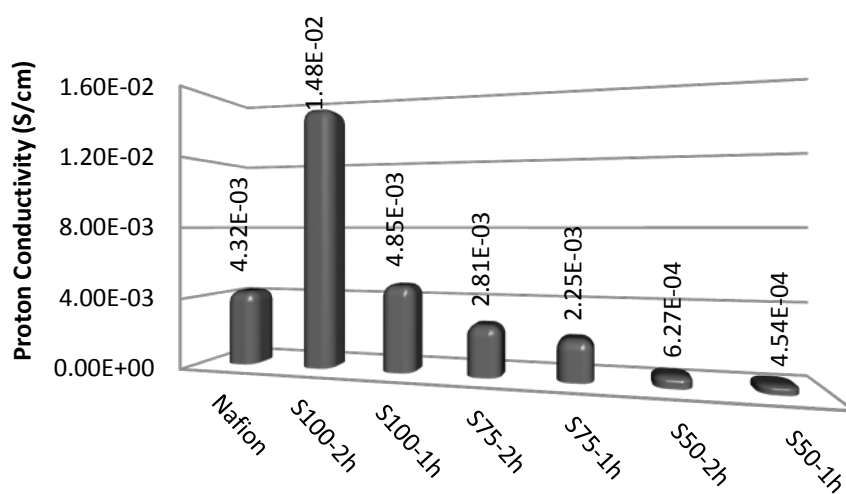


Figure 8. Proton conductivity (σ) for sulphonated copolymers and Nafion 117.

A very clear tendency to enhanced proton conductivity values is seen for copolymers treated with higher amount of sulphonating agent and longer sulphonation time, noticing that copolymer with 100 % mol sulphonation, even during 1 hour, have higher values than Nafion. Such values are in direct proportion to ohmic resistance (R_1), which in turn has the most influence to ohmic resistance of a fuel cell.

Proton conductivity values (ohmic resistance) have an important effect in the membrane polarization curves, which in turn are very useful to determine fuel cell performance. It is also directly related to absorbed water in the membrane, since proton conduction occurs by diffusion through the water inside hydrated clusters.

4. Conclusions

Evaluation of sulphonated copolymers of crosslinked poly(styrene-co-acrylic acid) indicated that presence of sulphonic groups which induce increment in T_g values, similar thermal stability and higher elastic modulus. The higher amount of sulphonating agent and longer times of sulphonation reaction reduce slightly such high elastic modulus as a consequence of higher water absorption but enhance proton conductivity. The most sulphonated membrane, by concentration of agent and longer reaction time (S100-2h), had a distinguished performance, since even with less ability to absorb water obtain higher level of proton conductivity when comparing with Nafion.

5. Acknowledgments

CONACyT is greatly acknowledged by financial support to this project and for the grant given to L. Werncke.

6. References

- [1] L. Werncke Oenning, tesis de MC, Centro de Investigación en Química Aplicada, México (2012)
- [2] S.M. J. Zaidi, T. Matsuura, Polymer Membranes for Fuel Cells, Springer, USA (2009).
- [3] B. Liu, W. Hu, G.P. Robertson, Y.S. Kim, Z. Jiang, M. Guiver, Fuel Cells, 10, 45 (2010)
- [4] R.T. Morrison, R.N. Boyd, Organic Chemistry, version española, Allyn and Bacon, USA (1973)
- [5] T.A. Sherazi, M.D. Guiver, D. Kingston, S. Ahmad, M.A. Kashmiri, Xue, Xinzhong, J. Power Sourc., 195, 21 (2010)
- [6] E. Drioli, L. Giorano, Membrane Operations: Innovative Separations and Transformations, Wiley-VCH, Germany (2009)
- [7] P.C. Debb, A. Mathew, Macromol. Chem. Phys., 199, (1998)
- [8] M.M.S. Paula, L. da Silva, F.E. da Silva, C.V. Franco, R.B. Nuernberg, T. Gomes, R. Miranda, Mat. Sci. Eng. C, 29, 599 (2009)
- [9] M.P. Proença, Tesis doctorado, Universidade Federal de Rio Grande do Sul, Brasil (2009)

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [10] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, USA (2004)
- [11] J.L. Acosta, A. Mokrini, *Polym.*, 42, 1 (2001)
- [12] A.K. Bhowmick, A. Ganguly, *Nanoscale Res. Lett.*, 3, (2008)
- [13] M.A. DePaoli, C.R. Martins, G. Ruggeri, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 5 (2003)
- [14] H. Na, *J. Memb. Sci.*, 308, (2008)
- [15] Y.M. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 36, (2011)

Effect of the sulphonating reagent during proton exchange ionomeric polymer synthesis.

L. Melo¹, R. Benavides^{1*}, M.G. Méndez¹, G. Martínez¹, M.M.S. Paula², L. Da Silva².

¹Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México.

²Laboratorio de Síntesis de Complexos Multifuncionais, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, SC,
Brasil

Tel : (844)4389830, fax: (844)4389839, Mail : roberto.benavides@ciqa.edu.mx

ABSTRACT

A Proton Exchange Membrane in fuel cells must have acid groups with low pK_a to guarantee proton dissociation and their conductivity across such electrolyte. The $-SO_3H$ chemical group is an excellent option for polymers containing aromatic rings; however, such groups must be incorporated by sulphonating reactions under specific conditions and by selecting an appropriate sulfonating reagent. The latter in order to avoid unwanted secondary reactions like sulphone crosslinking or intramolecular cyclization reactions. Copolymers of polystyrene-co-acrylic acid were prepared by random radical polymerization reactions in solution and then sulphonated by using concentrated sulphuric acid (98%) or freshly prepared acetyl sulphate. Sulphonating reagents were added at molar ratios of 20 – 60 % of aromatic rings and left during 1 and 2 hours of reaction times. FTIR, GPC, calorimetry (DSC) evaluations and soxhlet extractions indicate the existence of different chemical species in the sulphonated materials, which could explain their mechanical behavior. Results are important to make decisions to prepare the basic copolymer structure consisting of styrene and acrylic acid to continue with the attempt to make low cost membranes for fuel cells.

1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC) son una tecnología emergente que muestra gran potencial para un amplio campo en la industria. Su escalabilidad, baja temperatura de operación y relativa simplicidad en los requerimientos del sistema las vuelven ideales para aplicaciones en la industria aeroespacial, defensa, automotriz y telecomunicaciones. En las PEMFC, la membrana polimérica intercambiadora de protones (PEM) funciona como un electrolito a través del cual deben pasar los iones. Para mantener esta tarea de forma eficiente, las membranas requieren agua: primero para disociar los protones y formar los iones hidronio y segundo, para formar una vía continua para el transporte de la totalidad de los protones [1].

Sin embargo, se ha visto una vez que las PEMFC que se encuentran en operación muestran ciertos problemas respecto al agua dentro de la membrana, estos problemas son causados por la baja temperatura de operación (menor a 100 °C) y por las características del electrolito (polímero) empleado. Este problema se puede dividir en dos partes: 1) inundación de la capa difusora y de los canales de flujo de los gases, 2) secado de la PEM.



El secado de la PEM sucede cuando las moléculas de agua migran con la conducción protónica desde el ánodo hasta el cátodo, lo cual genera una disminución de el contenido de agua especialmente cerca del ánodo. Una vez que la PEM se seca, la resistencia iónica incrementa y el voltaje de la celda disminuye [2]. Para poder difundir el uso de las PEMFC, es indispensable corregir las fallas que hasta ahora se presentan.

Existen diversos procedimientos y agentes sulfonantes, entre ellos se encuentran el ácido clorosulfónico [3], trióxido de azufre [4], complejos basados en trióxido de azufre [5], el trimetilsililclorosulfonato [6], $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ [7] y el sulfato de hexanoílo [8]. Sin embargo los agentes más empleados son el H_2SO_4 [9] y el sulfato de acetilo [10].

Para optimizar las membranas es imperativo que una PEM cuente con grupos ácidos de bajo pKa, es decir, elevada acidez. Entre los grupos ácidos más empleados en la síntesis de PEM se encuentran los grupos sulfónicos [11] cuyo pKa es igual o menor a 1 [12]. Existen otros grupos ácidos que también se utilizan en la síntesis de ionómeros, un ejemplo es el poliacido acrílico cuyo pKa se encuentra entre 4.7 y 4.9 [13 y 14], es decir, es menos ácido aunque posee una elevada capacidad de formar puentes de hidrógeno [15] que imparte un elevado carácter hidrofílico al material, lo cual es ideal en una PEM para evitar su deshidratación.

En este trabajo se plantea la síntesis de un copolímero que contenga ambos grupos ácidos mencionados, mediante el uso de monómeros fácilmente disponibles y de bajo costo, como son el ácido acrílico y el estireno, el cual puede ser sulfonado para impartirle el carácter de ácido fuerte.

2. Sección Experimental

2.1. Reactivos

El estireno (St, 99%, Aldrich) fue purificado mediante un lavado inicial con una solución acuosa de NaOH (J.T.Baker) al 20% y posteriormente con agua destilada para eliminar el NaOH remanente, para finalmente dejarlo en contacto con CaCl_2 durante toda la noche y destilarlo a presión reducida. El ácido acrílico (AA, 99%, Aldrich) se puso en agitación con fenotiazina (Aldrich) y posteriormente se destiló a presión reducida. El peróxido de benzóilo (BPO) se disolvió en etanol hasta formar una solución saturada, la cual se filtró posteriormente y se dejó evaporar alcohol a temperatura ambiente hasta obtener su forma cristalina. Tanto el St, AA y BPO, una vez purificados se almacenaron en frío hasta su uso. El divinilbenceno (DVB, Aldrich), el dietilbenceno (DEB, Aldrich), el ácido sulfúrico (H_2SO_4 , J.T.Baker), el anhídrido acético ($\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, Aldrich), el tetrahidrofurano (THF, Aldrich) y el diclorometano (DCM, J.T.Baker) se utilizaron sin tratamiento previo.

2.2. Reacción de Copolimerización

El copolímero de PS-PAA utilizado para las reacciones de sulfonación se obtuvo mediante polimerización radicalica convencional en solución utilizando DEB como disolvente, BPO como iniciador (0.045% molar), DVB como agente entrecruzante (0.25% molar) y manteniendo una relación molar St:AA de 94:6. La reacción se llevó a cabo en un reactor

de vidrio bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizó una velocidad de agitación de 200 rpm, una temperatura de reacción de 90° C y un tiempo de reacción de 2 horas. La reacción de copolimerización se detuvo por la adición de metanol al medio de reacción. La purificación del copolímero se realizó disolviendo en acetona y recuperando por precipitación en metanol. Finalmente el copolímero fue secado a vacío por 48 h a 65-70° C.

2.3. Sulfonación del copolímero

Para llevar a cabo la sulfonación del copolímero se utilizaron 2 tiempos de reacción, 1 y 2 horas, así como 2 agentes sulfonantes: H_2SO_4 y $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$. El grado de sulfonación del copolímero se controló mediante la adición de un 20, 40 y 50 o 60% de agente sulfonante con respecto a la concentración molar de anillos aromáticos. En todos los casos se utilizó un reactor de vidrio con agitación mecánica y propela de teflón, atmósfera de nitrógeno, una velocidad de agitación de 200 rpm y una temperatura de reacción de 40 °C.

En la tabla 1 se presentan las cantidades de reactivos utilizados para 110 g de copolímero PS-PAA (1 mol teórico de anillos a sulfonar) disuelto en 330 mL de DCM. Cabe mencionar que se utilizó un exceso de anhídrido acético para eliminar el agua presente en el H_2SO_4 al 98% y la humedad del medio de reacción.

Tabla 1. Cantidad de reactivos empleados para obtener un grado de sulfonación teórico de 20, 40 y 50 o 60%.

Grado teórico de sulfonación (%)	H_2SO_4 (moles)	Anhídrido acético (moles)	Sulfato de acetilo formado (moles)	H_2SO_4 (mL)	Anhídrido acético (mL)
20	0.2	0.22	0.2	10.93	21.10
40	0.4	0.45	0.4	21.85	42.20
50	0.5	0.56	0.5	27.32	52.57
60	0.6	0.67	0.6	32.78	63.30

La reacción de sulfonación fue terminada adicionando agua destilada helada al medio de reacción y el polímero se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Finalmente los polímeros sulfonados se secaron a presión reducida durante 72 h a 40° C.

2.3.1. Preparación del Sulfato de acetilo

Par la preparación del sulfato de acetilo se utilizó la técnica schlenk, que evita la humedad en el medio de reacción y asegura que la cantidad de sulfato de acetilo formada es la calculada.

Primero se mezcló el anhídrido acético con el DCM y esta mezcla se colocó en un baño de hielo de agua, una vez que la mezcla estaba fría, se adicionó el H_2SO_4 y se agitó por unos minutos para permitir que se formara el $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$. En todas las reacciones de sulfonación con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, este se preparó unos minutos previos al proceso de sulfonación para asegurar la calidad del mismo.

2.4. Caracterización

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los copolímeros se determinó por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se llevó a cabo un ciclo de calentamiento – enfriamiento - calentamiento en un DSC modelo 2920 (TA Instruments) a presión constante, en un intervalo desde temperatura ambiente hasta 250 °C, una rampa de temperatura de 10 °C/min y se utilizó atmósfera de nitrógeno.

Para la obtención de los espectros de IR, cada muestra se disolvió en THF y se colocó en un portaobjetos. Una vez que el THF se evaporó por completo, las películas de copolímero se despegaron y se obtuvieron sus espectros en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320, empleando 32 scans, resolución de 4 cm^{-1} y ganancia de 8. A los espectros se les aplicó una corrección automática de la línea base y para poder realizar una comparación cualitativa y semicuantitativa de las bandas se hizo una normalización de los espectros tomando como base la señal que se encuentra en 1601 cm^{-1} y que corresponde a la tensión C=C del anillo aromático [16], considerando que ésta estructura química es de las más estables dentro del copolímero ya que no sufre rompimiento durante las reacciones de sulfonación.

La masa molecular se determinó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) empleando un cromatógrafo Hewlett Packard, partiendo de soluciones preparadas con THF a una concentración de 1mg/1mL y pasadas por un filtro con un tamaño de poro de 0.45 μm .

Para conocer el contenido de material insoluble de las muestras (relacionado con el entrecruzamiento) se realizaron extracciones por reflujo con THF en un sistema soxhlet hasta por 12 horas.

3. Resultados y discusión

La espectroscopía FTIR permitió dar seguimiento a las reacciones de sulfonación; se observó que las señales de los espectros de infrarrojo siguen ciertas tendencias de variación de intensidad y/o desplazamiento correspondientes a los diferentes grupos químicos presentes en el copolímero antes y después de ser sulfonados. Un condensado de las señales más importantes se encuentra en la tabla 2.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 2. Señales correspondientes a los grupos químicos presentes en el copolímero PS-PAA antes y después de ser sulfonado

Frecuencia (cm-1) reportada	Asignación	Referencia
3100-3000	Estiramiento C-H (de PS)	[17]
2000-1650	Grupo de sobretonos (de PS)	[18]
1600, 1580, 1500, 1450	Vibraciones en el plano C-H (de PS)	[17]
1070	Flexion en el plano C-H (de PS)	[19]
1050-1020 o 1031	Flexion en el plano C-H (de PS)	[20]
910, 760, 703	Flexion fuera del plano C-H (de PS)	[21]
540	Flexion fuera del plano de anillo aromático (de PS)	[22]
3400	Estiramiento O-H (libre de PAA)	[23]
3000-2500	Estiramiento O-H (H-unido de PAA)	[24]
1700-1730	Estiramiento C=O (de PAA)	[25]
1350-1200	Flexion en el plano O-H (de PAA)	[19]
1000-900	Flexion fuera del plano O-H (de PAA)	[19]
902	Flexion fuera del plano O-H	[26]
3450	Estiramiento O-H (de -SO ₃ H)	[27]
1287	Estiramiento asimétrico O=S=O (de -SO ₃ H)	[28]
1140-1050	RO-SO ₃ - (de -SO ₃ H)	[29]
1030	Estiramiento simétrico S-O (de -SO ₃ H)	[29]
675	Flexion S-O (de -SO ₃ H)	[28]
615	Flexion S-OH (de -SO ₃ H)	[28]
2926	Estiramiento asimétrico CH ₂	[30]
2853	Estiramiento simétrico CH ₂	[30]
1465	Tijereteo en el plano CH ₂	[19]
1350-1150	Aleteo (ω CH ₂) y torsión (τ CH ₂) fuera del plano	[31]
720	Balanceo en el plano (ρ CH ₂)	[21]
770	Estiramiento simétrico C-S-C (sulfona)	[21]
698	Vibración fuera del plano del anillo bencénico	[21]
756	Flexion fuera del plano de cinco grupos -C(H)- en el anillo bencénico (monosustitucion)	[21]

En la Figura 1 se presenta el comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA antes y después de ser sulfonado con H₂SO₄ o CH₃COOSO₃H. Ambas reacciones de sulfonación se llevaron a cabo durante 1 hora y utilizando 60 % teórico de agente sulfonante.

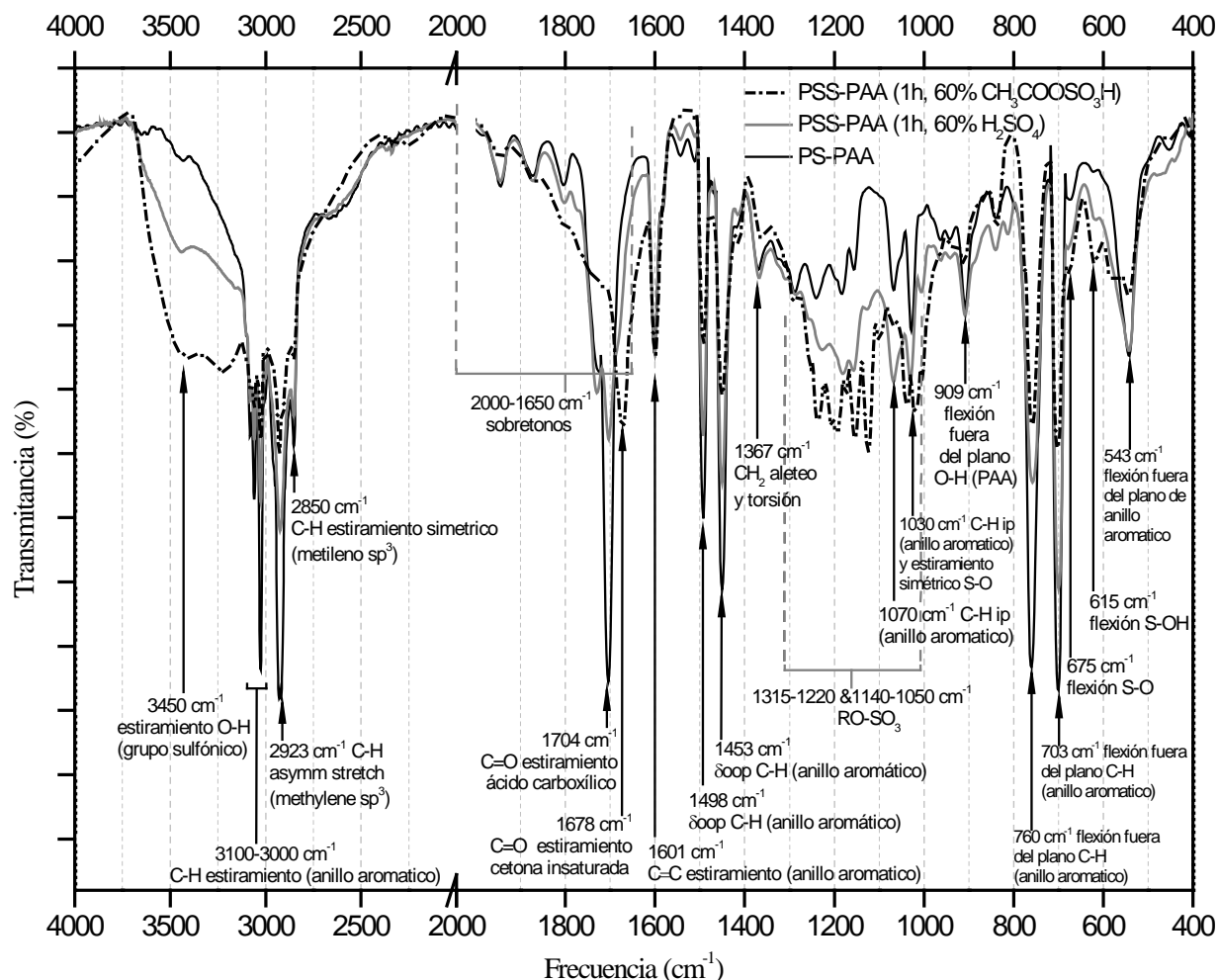


Figura 1. Espectros del copolímero PS-PAA sulfonado durante 1 hora con un 60% molar de agente sulfonante.

Se observa que en los copolímeros sulfonados PSS-PAA, las señales 703, 760, 1453, 1498 cm^{-1} y las que se encuentran entre 3100 a 3000 cm^{-1} correspondientes a vibraciones C-H del anillo aromático disminuyen, indicando que está sucediendo la sustitución de dichos protones por grupos sulfónicos. Por otro lado, en la región de 1300-1000 cm^{-1} se presentan las señales correspondientes a las flexiones C-H del anillo aromático, las cuáles son mayores para los copolímeros sulfonados y que en principio contradice lo anterior. Sin embargo, este incremento en las bandas puede deberse a la presencia del grupo RO-SO_3^- , que presenta sus señales en 1315-1220 cm^{-1} y 1140-1050 cm^{-1} . Debe mencionarse que al utilizar cualquiera de los dos agentes sulfonantes se incorporan grupos sulfónicos en las unidades de St del copolímero original, aunque considerando la intensidad de las señales, al utilizar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$

se obtiene una mayor sustitución de protones por grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, además de generar un cambio en la estructura química del copolímero, lo cual se ve reflejado en lo siguiente:

- Las señales de flexión y vibración C-H del anillo aromático que se encuentran en 703, 760, 1453, 1498 y $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ son menores en comparación con el espectro del copolímero sulfonado con H_2SO_4 .
- Los copolímeros de $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ son completamente solubles, mientras que los sulfonados con H_2SO_4 presentan una fracción considerable de material insoluble. La elevada solubilidad puede ser el resultado de una disminución del tamaño de cadena principal.
- Desplazamiento del grupo carbonílico después de la sulfonación. El copolímero PS-PAA sin sulfonar y el copolímero sulfonado con H_2SO_4 presentan esta banda en la misma frecuencia.

Una vez observados los cambios con diferentes agentes sulfonantes, se procedió a evaluar el tiempo y el nivel de sulfonación en los copolímeros. En las Figuras 2 y 3 se muestran los espectros de los copolímeros sulfonados por 1 y 2 horas con ambos agentes a 3 diferentes concentraciones molares.

Considerando las bandas observadas antes y después de los diferentes procedimientos de sulfonación, en la Figura 4 se proponen varias estructuras químicas para los copolímeros obtenidos. La estructura I corresponde a una posible representación del copolímero PS-PAA, el cual está formado de unidades de St y AA en su mayoría, así como de la presencia esporádica de unidades de DVB. Una vez que el copolímero PS-PAA experimenta una reacción de sulfonación se esperaría que la estructura resultante fuera del tipo II, donde únicamente el anillo aromático sufriera reacciones de sustitución de hidrógenos por grupos sulfónicos, sin embargo, al observar las bandas presentes en los espectros de las Figuras 2 y 3 podemos darnos cuenta que la estructura química de los copolímeros sulfonados no son del tipo II.

Una diferencia importante entre los espectros de los copolímeros sulfonados con H_2SO_4 (Figura 2) y los sulfonados con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ (Figura 3) es la intensidad de la señal en 3450 cm^{-1} , lo cual nos indica que al utilizar H_2SO_4 la cantidad de grupos O-H presentes es menor, de igual manera, la señal en 615 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace simple S-O del grupo sulfónico es de menor intensidad.

Otra diferencia notable entre los espectros de los copolímeros sulfonados con ambos agentes sulfonantes se encuentra en la señal correspondiente al grupo carbonilo del ácido carboxílico, la cual está sufriendo cambios en su intensidad y posición. Es bien sabido que el enlace $\text{C}=\text{O}$ de cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, ésteres, lactonas, haluros de acilo, anhídridos, amidas y lactamas muestran una fuerte banda de absorción por el estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en la región de $1870\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$. Dentro de este intervalo la posición de la banda del grupo carbonilo está determinada por factores como los siguientes: el estado físico de la muestra, efecto electrónico de los sustituyentes vecinos, puentes de hidrógeno (intermolecular e intramolecular), así como por la presencia de anillos aromáticos [18].

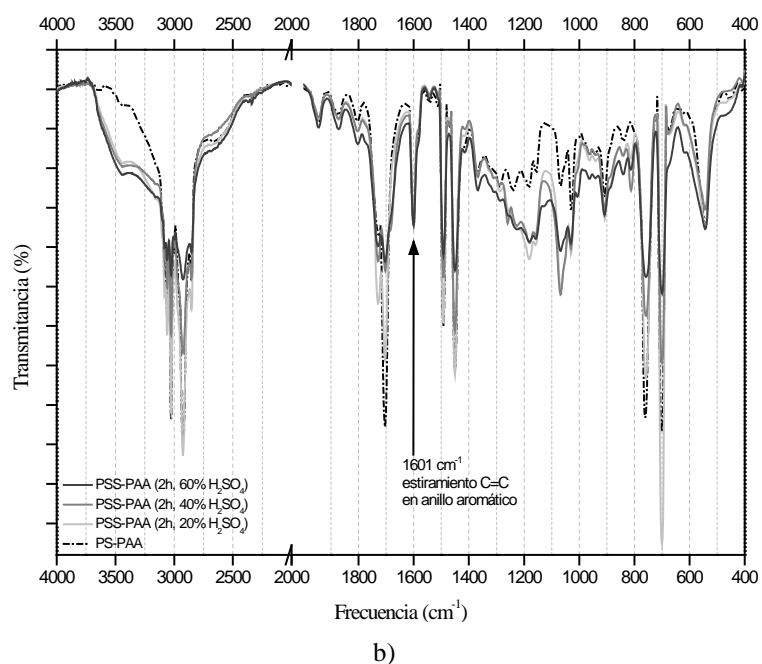
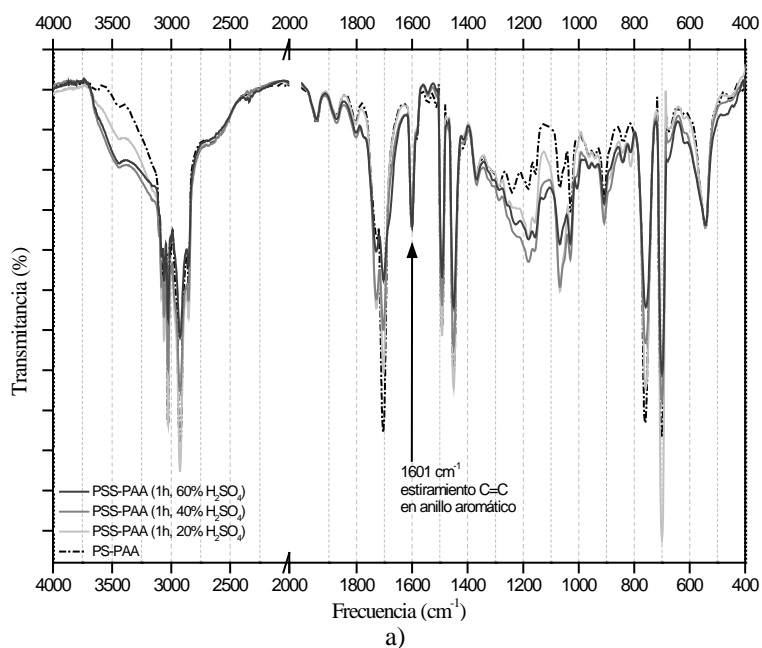


Figura 2. Comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA con los copolímeros sulfonados con H_2SO_4 al 20, 40 y 60% molar respecto a la cantidad de anillos aromáticos presentes en el copolímero. Reacciones llevadas a cabo por a) 1 hora y b) 2 horas.

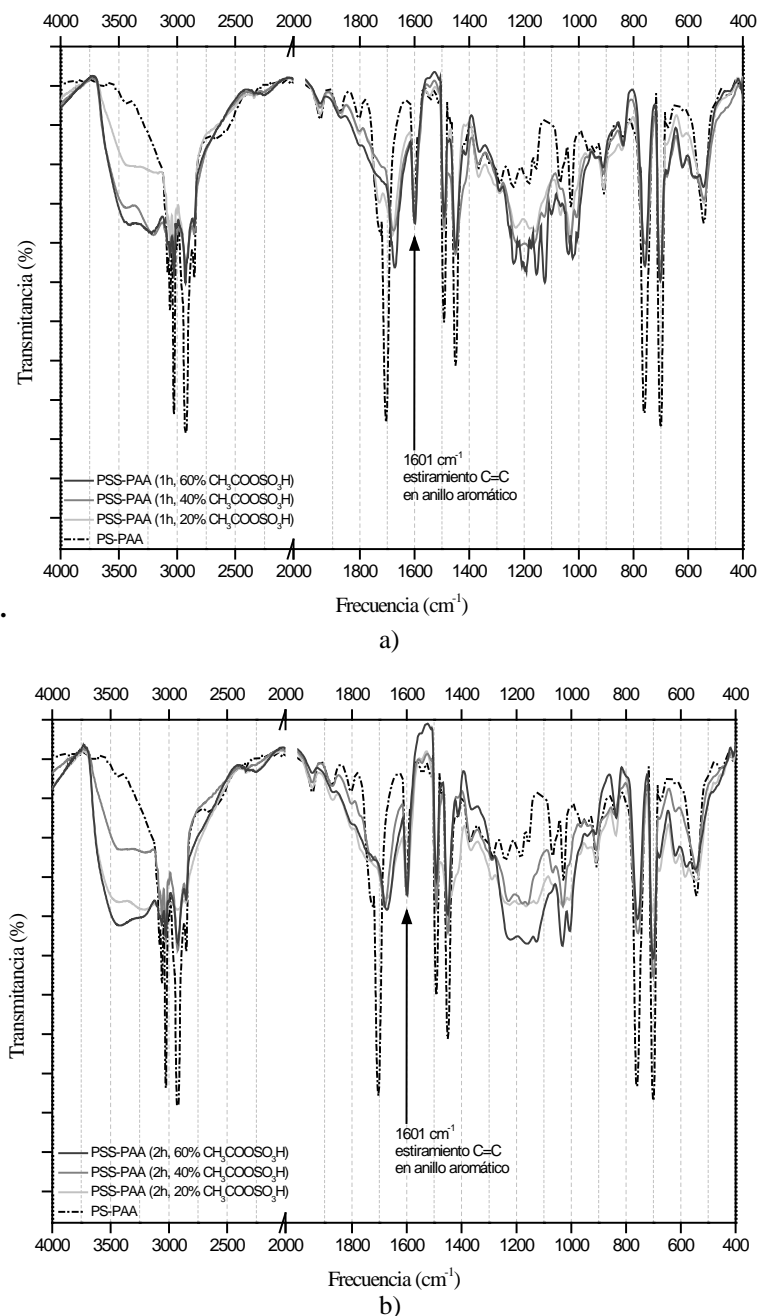
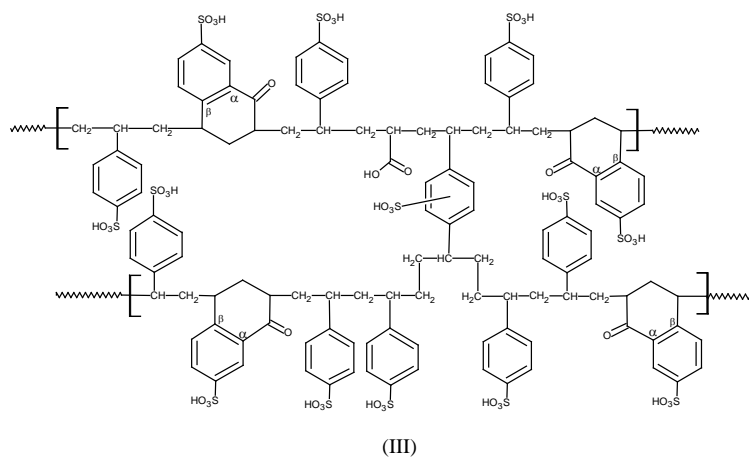
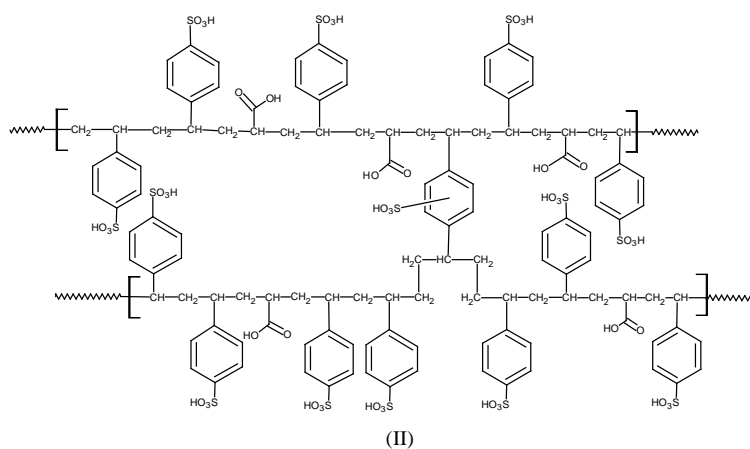
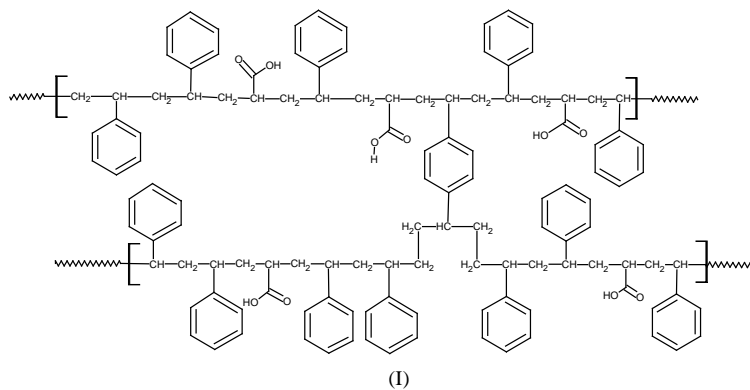


Figura 3. Comparativo de los espectros del copolímero PS-PAA con los copolímero sulfonados con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ al 20, 40 y 60% molar respecto a la cantidad de anillos aromáticos presentes en el copolímero. Reacciones llevadas a cabo por a) 1 hora y b) 2 horas.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**



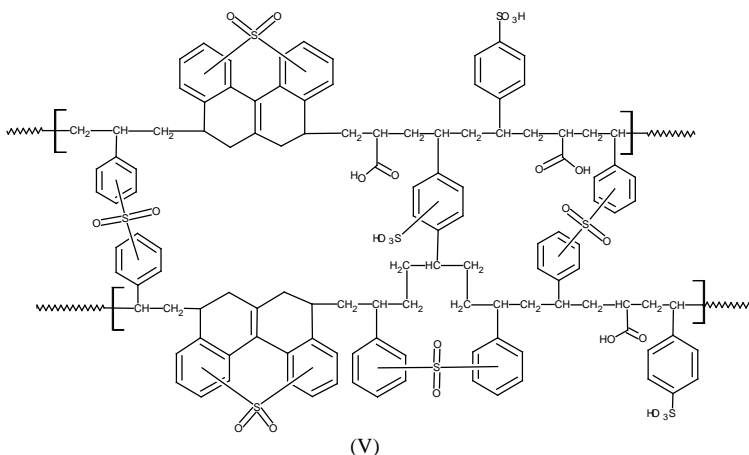
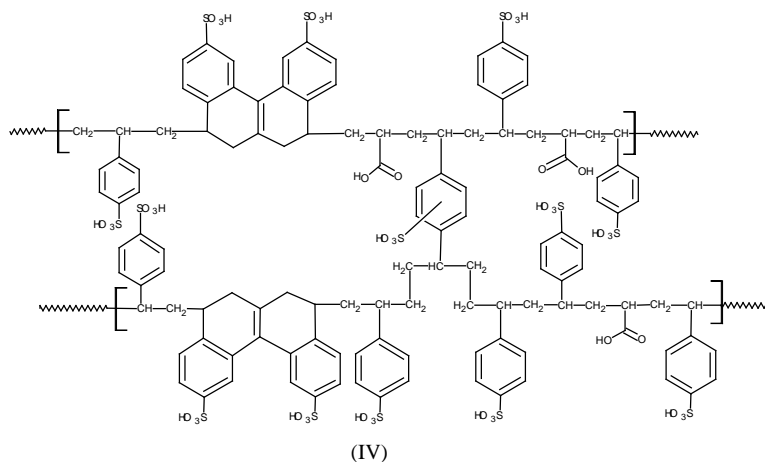


Figura 4. Posibles estructuras del copolímero base y el copolímero sulfonado. I) copolímero PS-PAA; II) Estructura química ideal del PS-PAA sulfonado; III) Posible estructura formada después de la sulfonación con $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$; Posibles estructuras químicas formadas después de la sulfonación con H_2SO_4 : IV) Descarboxilación y ciclización de la estructura, y (V) formación intramolecular e intermolecular de sulfonas.

En los espectros de las Figuras 2 y 3 se observa que el grupo carbonilo se encuentra en dos posiciones predominantes, en 1678 y 1704 cm^{-1} , estas posiciones podrían corresponder al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ de una cetona α,β conjugada [32] así como de un grupo carboxílico [33] proveniente del copolímero base PS-PAA. Cuando se utiliza H_2SO_4 , la banda correspondientes al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ permanece en la misma posición que en el copolímero sin sulfonar. Sin embargo, cuando se utiliza $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$, el estiramiento del grupo $\text{C}=\text{O}$ en el copolímeros sulfonado se desplaza a longitudes de onda mayores. Es bien sabido que el enlace $\text{C}=\text{O}$ de las cetonas

conjugado con un doble enlace C=C resulta en la deslocalización de los electrones π de ambos grupos insaturados. La deslocalización de los electrones π del grupo C=O reduce el carácter de doble enlace entre C-O, causando con ello una absorción a menores números de onda (longitud de onda mayores). Es decir, la conjugación con un grupo fenilo causa absorción en la región de entre 1685-1666 cm^{-1} [34].

Los cambios estructurales propiciados por el $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ como agente sulfonante puede ser respaldada al observar el perfil e intensidades de las señales de los sobretonos aromáticos y de la banda en 909 cm^{-1} (la cual corresponde a la flexión del enlace O-H del grupo carboxílico de las unidades de ácido acrílico). Estas bandas son muy similares únicamente entre el copolímero PS-PAA y el sulfonado con H_2SO_4 . Una posible explicación a los cambios al usar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ es que se esté generando una estructura policíclica en donde el grupo carboxílico se transforma en una cetona α,β -insaturada (Figura 4 (III)). Por otro lado, al utilizar H_2SO_4 como agente sulfonante, a pesar de que la posición de la señal del grupo carbonilo no varía, si se observa una disminución considerable de la intensidad de esta señal, lo cual podría deberse a una descarboxilación y a la formación de una máxima ciclización en la estructura del copolímero, dando origen a una estructura como la que se presenta en la Figura 4 (IV).

Existen reportes de la reacción de descarboxilación a partir de unidades de ácido acrílico de copolímeros de PS-PAA al ser sometidas a temperaturas elevadas (250 – 400 $^{\circ}\text{C}$) donde además de la pérdida de CO_2 sucede una despolimerización oxidativa y una destrucción de la matriz polimérica [35]. A pesar de que la mayoría de las descarboxilaciones son reportadas a temperatura elevada, existe evidencia de que éste proceso también sucede a menor temperatura, tal es el caso reportado en resinas intercambiadoras catiónicas de PS-PAA [36] las cuales fueron sulfonadas con H_2SO_4 . Ferris reporta que cuando la temperatura del medio de reacción alcanza los 45 $^{\circ}\text{C}$ comienza la pérdida de grupos carboxílicos, y que éste proceso de incrementa rápidamente cuando la temperatura llega a los 60 $^{\circ}\text{C}$, pudiéndose perder hasta la mitad o incluso un porcentaje mayor de los grupos carboxílicos iniciales en el copolímero. Considerando que uno de los efectos de sulfonar el copolímero PSS-PAA con H_2SO_4 es que haya una menor cantidad de grupos OH provenientes del grupo sulfónico, y por lo tanto menor solubilidad, se realizaron experimentos de determinación de grado de entrecruzamiento mediante extracción con THF en sistema soxhlet. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Figura 5, donde se puede ver que al usar H_2SO_4 (Figura 5 a y b) se incrementa la cantidad de material insoluble formado por entrecruzamientos químicos, los cuales concuerdan con la suposición de formación de enlaces tipo sulfona entre anillos aromáticos inter y/o intramoleculares y cuya estructura química bien podría estar representada en la Figura 4 (V).

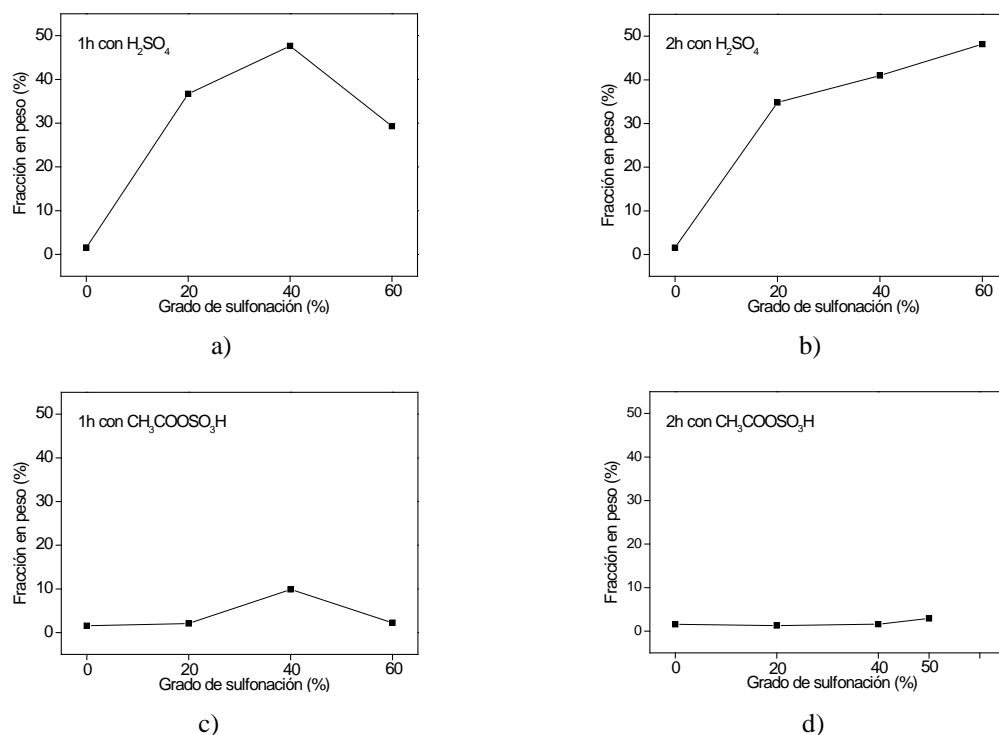


Figura 5. Comparación del material insoluble encontrado después de 12 horas de extracción en equipo soxhlet con THF en las muestras de PS-PAA (0%) y PSS-PAA's sulfonados (20, 40 y 50 o 60%) por 1 o 2 horas con diferentes porcentajes de agente sulfonante.

Puede observarse claramente que para el sistema sulfonantes del ácido sulfúrico los niveles de insolubles son muy altos, los materiales se solubilizan parcialmente y una gran mayoría solo se hinchan, tanto que al preparar membranas mediante casting, éstas son inapropiadas por poseer espesor muy heterogéneo. Por otro lado, con el sistema sulfonante del sulfato de acetilo no rebasa el 10% de insolubles (Figura 5 c y d), aunque al intentar formar las películas, las membranas se fracturan durante el secado.

Para poder explicar el cambio desfavorable en el comportamiento mecánico que sufre el copolímero después de sulfonarlo con CH_3COOSO_3H se obtuvieron los valores de peso molecular del copolímero antes y después de sulfonarlo y se muestran en la tabla 3. Para el copolímero inicial PS-PAA tenemos un peso molecular considerable, de 259,095 g/mol, sin embargo, cuando se obtuvieron los pesos moleculares de los copolímeros sulfonados con CH_3COOSO_3H , los valores fueron sumamente bajos.

Los cromatogramas de GPC (no mostrados aquí) de los PSS-PAA al utilizar CH_3COOSO_3H muestran claramente la presencia de dos poblaciones principales, una donde el M_w se encuentra entre 143-171 g/mol, y otra cuyos M_w se encuentran en un intervalo de 4,902-9,092 g/mol. Estas dos poblaciones nos indican que al utilizar este agente

sulfonante están sucediendo reacciones de descarboxilación de algunas unidades de ácido acrílico de copolímeros de PS-PAA así como la despolimerización y/o destrucción de la matriz polimérica, aún cuando en éste trabajo todas las reacciones de sulfonación se llevaron a cabo a 40° C, es decir, muy por debajo de la temperatura reportada para la iniciación de este tipo de degradación de la cadena polimérica.

Tabla 3. Propiedades físicas de los copolímeros sulfonados y su comportamiento mecánico.

Sulfonación ^a	Mn ^b	Mw ^b	MP ^b	PDI	Película ^c
1h, 20% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 20% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 40% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 40% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 60% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
2h, 60% de H ₂ SO ₄	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	Heterogénea
1h, 20% de CH ₃ COOSO ₃ H	149	171	148	1.14	Frágil
2h, 20% de CH ₃ COOSO ₃ H	30921	9092	12566	2.94	Frágil
1h, 40% de CH ₃ COOSO ₃ H	-	-	-	-	Frágil
2h, 40% de CH ₃ COOSO ₃ H	142	162	148	1.14	NO
1h, 60% de CH ₃ COOSO ₃ H	1825	4902	5708	2.68	NO
2h, 50% de CH ₃ COOSO ₃ H	-	-	-	-	NO
Ninguna (PS-PAA)	107	143	151	1.34	NO
	1903	5498	6834	2.89	NO
	-	-	-	-	NO
	68012	259095	103405	3.8	SI

- Condiciones de reacción de sulfonación: tiempo de reacción, porcentaje de agente sulfonante y reactivo utilizado como agente sulfonante
- En las muestra sulfonadas son H₂SO₄ fue imposible llevar a cabo los análisis de GPC debido al alto contenido de material insoluble presente en cada muestra (N.D.= valor no disponible).
- Obtención de película con el copolímero mediante casting en THF

Para complementar el análisis hecho hasta el momento, se obtuvieron los termogramas de los copolímeros sulfonados mediante DSC, los cuales nos revelan ciertas tendencias en el desplazamiento de la Tg de cada uno de ellos con respecto a la Tg del copolímero PS-PAA (120.4 °C), los valores y tendencias se muestran en la Figura 6.

Es claro observar que cuando se utiliza CH₃COOSO₃H, sin importar que concentración o el tiempo en que se deja transcurrir la reacción de sulfonación, la Tg de los copolímeros sulfonados resultantes es mayor a la Tg del copolímero inicial. Mientras que al utilizar H₂SO₄, bajo cualquier condición, la Tg de los copolímeros resultantes disminuye, es decir, se obtienen tendencias contrarias dependiendo del agente sulfonante utilizado. Estas tendencias parecen estar fuertemente relacionadas con la cantidad de grupos ácidos presentes en las muestras.

Se sabe que los polímeros iónicos forman agregados de regiones polares (grupos ácidos) llamados clústeres, los cuales actúan como entrecruzamientos que generan cierta rigidez en el material, que se ve reflejado en el desplazamiento de Tg a temperaturas mayores [37], igual sucede con los copolímeros sulfonados con CH₃COOSO₃H donde se incorporan grupos sulfónicos en su estructura química.

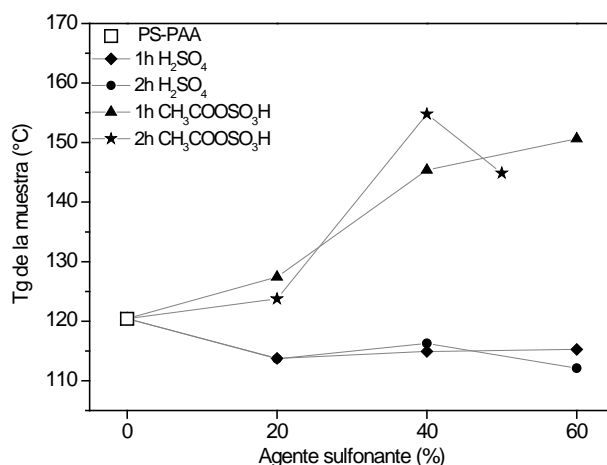


Figura 6. Tendencia de la variación en la Tg del copolímero PS-PAA sin sulfonar y de los copolímeros PSS-PAA sulfonados a 20, 40, 50 y 60% de H₂SO₄ o CH₃COOSO₃H por 1 o 2 horas.

Podemos observar que al utilizar H₂SO₄ la Tg de los materiales obtenidos se encuentran en temperaturas ligeramente menores, lo cual podría concordar con dos hechos: 1) al emplear H₂SO₄ no se incorpora una cantidad significativa de grupos sulfónicos, sino más bien de grupos sulfonas y 2) al ocurrir reacciones de descarboxilación en la cadena, se están perdiendo grupos ácidos del copolímero inicial que formaban ciertos dominios o entrecruzamientos iónicos existentes desde el principio, reduciéndose así la Tg de dichos materiales. Aunado a esto, se puede ver que la magnitud de la disminución de la Tg al utilizar H₂SO₄ es menor que la magnitud del incremento de la temperatura a la cual aparece la Tg de los copolímeros sulfonados con CH₃COOSO₃H. Lo anterior concuerda con la hipótesis de la disminución o aumento de clústeres en los materiales obtenidos. Es decir, la cantidad de grupos carboxílicos que se pierden en los copolímeros sulfonados con H₂SO₄ debe ser menor en comparación con la cantidad de grupos sulfónicos que se incorporan al emplear CH₃COOSO₃H; tomando en cuenta que el copolímero PS-PAA se sintetizó empleando una relación molar de monómeros 94:6 de St:AA, por lo que existe una baja cantidad de grupos carboxílicos que se pueden descarboxilar en comparación a la cantidad de anillos que se pueden sulfonar.

4. Conclusiones

Se observaron diferencias significativas en los espectros FTIR de los copolímeros PS-PAA, antes y después de reaccionar con dos diferentes agentes sulfonantes a diversos niveles molares de sulfonación, empleando dos tiempos de reacción. Las técnicas de caracterización utilizadas: GPC, DSC, extracción por soxhlet y pruebas de solubilidad, corroboran la veracidad de diversas hipótesis planteadas sobre la presencia y/o cambio de las señales observadas en

los espectros de IR de los copolímeros, que a su vez permitieron plantear diversas estructuras químicas posibles para los copolímeros que se obtienen después de la sulfonación del copolímero inicial PS-PAA.

Al utilizar H_2SO_4 como agente sulfonante se obtiene un material sumamente entrecruzado, prácticamente insoluble por la formación de grupos sulfonas entre anillos aromáticos; mientras que al utilizar $\text{CH}_3\text{COOSO}_3\text{H}$ como agente sulfonante no se obtienen geles, pero si la destrucción de la matriz polimérica que da como resultado cadenas de polímero tan pequeñas que poseen una estabilidad mecánica nula. Es evidente que para lograr una sulfonación eficiente del copolímero PS-PAA es necesario buscar alternativas de las condiciones de sulfonación, ya sean de operación o de agentes sulfonantes a emplear.

5. Agradecimientos

Se agradece al CONACyT por el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto y la beca de doctorado de L. Melo.

6. Referencias

- [1] W. Braff and C. Mittelsteadt, ECS Transactions, 16, 309 (2008).
- [2] S. Basu, Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. Chapter 5. Springer London (2007).
- [3] Z. Rui, W. Rongqing, L. Xiaoning and L. Xian, CIESC Journal, 61, 1051(2010).
- [4] K. Kitano, "Sulfonation Method of Polystyrene", U. S. Patent 4 671 903, Junio 9, 1967.
- [5] Y. Inagaki, M. Kuromiya, T. Noguchi and H. Watanabe, Langmuir, 15, 4171 (1999).
- [6] H. Komber, S. Chakraborty, B. Voit and S. Banerjee, Polymer, 53, 1624 (2012).
- [7] A. E. Holboke and R. P. Pinnell, J. Chem. Edu., 66, 613 (1989).
- [8] E. B. Orler, R. V. Gummaraju, B. H. Calhoun and R. B. Moore, Macromolecules, 32, 1180 (1999).
- [9] X. Ji, M. Wang, D. Xu, X. Ge, H. Liu and T. Tang, Langmuir, 28, 5498 (2012).
- [10] A. F. Lima, C. R. E. Mansur, E. F. Lucas and G. González, Energy Fuels, 24, 2369 (2010).
- [11] C. H. Park, Lee C. H., Guiver M. D. and Y. M. Lee, Prog. Polym. Sci., 36, 1443 (2011).
- [12] D. Bhowmik and K. P. S. Kumar, T. Ph. Res., 4, 138 (2010).
- [13] M. Bocourt, N. Bada, W. Argüelles-Monal and C. Peniche, Revista CENIC Ciencias Químicas, 40, 81 (2009).
- [14] I. C. Rodríguez, A. Cerezo and I. I. Salem, Ars Pharmaceutica, 41, 115 (2000).
- [15] L. Baohui, X. Lu, W. Qiang, C. Tiehong, S. Pingchuan, J. Qinghua, D. Datong, W. Xiaoliang, X. Gi and S. An-Chang, Macromolecules, 40, 5776 (2007).
- [16] Z. Duerto De Pérez, J. Pérez, L. Gómez, J. Vivas and L. Orfila, Revista Facultad de Farmacia, 66, 67 (2003).
- [17] A. Sarbu, S. O. Dima, T. Dobre, I. Udrea, C. Bradu, S. Avramescu, N. Mihalache, A. L. Radu, T. V. Nicolescu, A. Lungu, S. Melinte, Rev. Chim., 60, 1350 (2009).
- [18] R. M., F. X. Webster and D. Kiemle, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed., Wiley (2005).
- [19] J. Ostrowska, A. Narebska, Colloid Polym. Sci. 257, 128 (1979).
- [20] J. M. Amarilla, R. M. Rojas, J. M. Rojo, M. J. Cubillo, A. Linares and J. L. Acosta, Solid State Ionics 127 133 (2000).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [21] J. C. Yang, M. J. Jablonsky, J. W. Mays, *Polymer* 43, 5125 (2002).
- [22] S. H. Yu, M. Yoshimura, J. M. Calderon, T. Fujiwara, T. Fujino and R. Teranishi, *Langmuir*, 17, 1700 (2001).
- [23] M. J. M. Abadie, *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*. Chapter 2. InTech (2012).
- [24] V. K. Ahluwalia and S. Dhingra, *Comprehensive Practical Organic Chemistry: Qualitative Analysis*. Universities Press (2004).
- [25] L. J. Kirwan, P. D. Fawell and W. van Bronswijk, *Langmuir*, 19, 5802 (2003).
- [26] J. Dong, Y. Ozaki and K. Nakashima, *Macromolecules*, 30, 1111 (1997).
- [27] P. Akkaramongkolporn, T. Ngawhirunpat and P. Opanasopit *AAPS PharmSciTech*, 10, 641 (2009).
- [28] R. León and M. Ramírez, *Rev. Iberoamer. Polím.*, 8, 112 (2007).
- [29] D. Ratna, V. Dalvi, B. C. Chakraborty, P. C. Deb, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 2166 (2003).
- [30] I. Bekri-Abbes, S. Bayoudh and M. Baklouti, *Desalination* 204, 198 (2007).
- [31] C. Fonseca, M. L. Cerrada, J. M. Pereña, *Polym Bull* 41, 311 (1998).
- [32] J. F. Casale and P. A. Hays, *Microgram Journal*, 9, 33 (2004).
- [33] K. Suchocka-Gałas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89, 55 (2003).
- [34] B.K. Sharma, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Krishna Prakashan Media (2000).
- [35] A. Srivasta, V. Mishra, P. Singh, A. Srivasta and R. Kumar, *J Therm Anal Calorim*, 107, 211 (2012).
- [36] A. F. Ferris, "Carboxysulfonic Cation-Exchange Resins", U. S. Patent 2 678 306, Mayo 11, 1954.
- [37] B. Li, L. Xu, Q. Wu, T. Chen, P. Sun, Q. Jin, D. Ding, X. Wang, G. Xue and A. C. Shi, *Macromolecules*, 40, 5776 (2007).



Synthesis and description of a new electrolyte from 5-(4-bromophenyl)-2-1-pentenetetrazol and styrene to be applied in fuel cells

J. L. Westrup¹, R. Benavides², L.W. Oenning¹, A.G. Dal-Bó¹, U. Cano-Castillo³, M.M. S. Paula¹, L. da Silva^{1*}

¹Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc), Av. Universitária, 1105 - Cx.P. 3167, 88.806-000, Criciúma (SC)

²Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo, Coah., México

³Grupo de Hidrógeno y Celdas de Combustible, Reforma 113, col. Palmira Cx.P. 62490 Cuernavaca, Mor. México

*(luciano.silva@unesc.net)

ABSTRACT

The increasingly demand for energy and the high rate of pollution caused by fossil fuels, especially in vehicles in general, call our attention to the necessity of alternative sources of energy. Regarding to that, the fuel cells appear as magnificent sources for clean-energy generation. The development of polymeric electrolytes that allow the use of temperatures above 130°C, may flexible the type of catalyst to be used, and, consequently, lower the purity rate required for the specific fuel. This paper accounts for the synthesis, description and studies of the properties of a new polymeric electrolyte derived from the chemical compounds 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol e styrene. The copolymer was synthesized in the molar ratio of 92:8 of styrene : 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol. The materials were evaluated as to their chemical structure, thermal stability and thin films morphology. With the aim of elucidating this copolymer's features, its physical properties and conductivity were investigated.

Key-words: Proton Transfer membrane, 5-(4-bromofenil)-2-1-pentenetetrazol, styrene, fuels cells, polymeric electrolyte, sulfonated polyimides.

1. Introducción

En las últimas décadas hubo un creciente interés científico en la búsqueda por nuevas fuentes alternativas de generación de energía como consecuencia de la creciente demanda mundial de energía asociada a la contaminación de la atmósfera por la quema de combustibles fósiles. Entre estas nuevas tecnologías están las celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC) que son reconocidas por su alta eficiencia de conversión y flexibilidad de aplicación, ya sea en sistemas móviles o estacionarios.

Uno de los componentes de una PEMFC que merece atención especial es su membrana de intercambio protónico. El Nafion® (DuPont) es considerado el material estándar en este tipo de aplicación debido a su alta

En este contexto, existe un gran interés en la búsqueda por nuevos electrólitos poliméricos alternativos al Nafion y que operen a temperaturas mayores a 130 °C. Esto se debe a que a mayores temperaturas es posible disminuir la contaminación de los catalizadores responsables por la reacción redox (oxidación del hidrógeno y reducción del oxígeno) y permite utilizar combustibles con menores grados de pureza. Las principales clases de polímeros estudiados hasta el momento son aquellos basados en hidrocarburos sulfonados [2], poliéter cetonas [3], poliéteres [4], polisulfonas [5], mezclas [6], polibenzimidazoles [7] y poliimidas [8,9].

2. Sección Experimental

BrC1=CC=C(C#N)C=C1>[Na][N]=[N], NH4Cl, DMF>BrC1=CC=C(C2=NNN=C2)C=C1>BrC1=CC=C(C2=NNN(CCC=C)C2)C=C1

El compuesto (3) {(5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol)} fue utilizado como monómero en la copolimerización radicalica en masa del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol), utilizando una relación molar (92:8 y 80:20). Las condiciones utilizadas fueron: 100 °C, 2 horas de reacción en atmósfera de argón y 0.05% mol de peróxido de benzoilo. El esquema de la reacción de copolimerización se observa en la Figura 02.

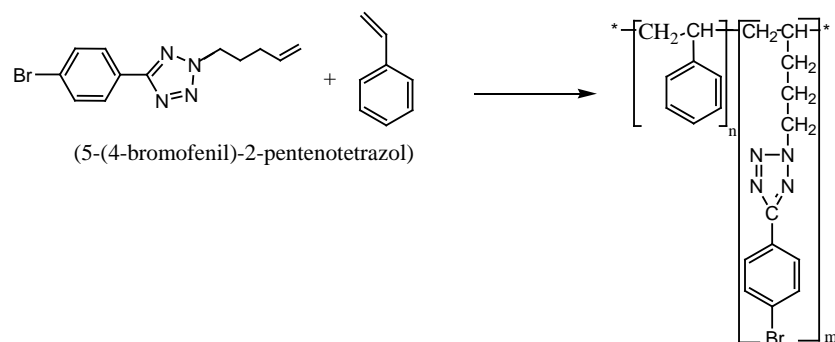


Figura 02 – Esquema da la reacción de copolimerización del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol).

El mismo procedimiento fue adoptado para la síntesis del poliestireno. Los compuestos intermedios, el copolímero sintetizado y el poliestireno fueron caracterizados por espectroscopia de IR, RMN de ^{13}C y termogravimetría.

3. Resultados y Discusión

El espectro de infrarrojo del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol (Figura 03) presenta las bandas de absorción características en 3078 cm^{-1} , que se refiere a la deformación axial del C-H del anillo bencénico; 2978 , 2951 , 2933 y 2852 cm^{-1} , deformación axial de C-H alifáticos; 1641 cm^{-1} , deformación axial de C=N cíclico; 1605 y 1452 cm^{-1} , deformación axial de C=C del anillo bencénico; 1415 cm^{-1} , deformación axial del grupo vinilo (R-C=C); 1271 cm^{-1} , deformación axial de N=N=N; 1002 cm^{-1} , deformación angular de C-H de alqueno; 836 cm^{-1} , banda de absorción del benceno para-sustituido; 756 , 696 y 675 cm^{-1} , deformación angular fuera del plano para el C-H del anillo bencénico.

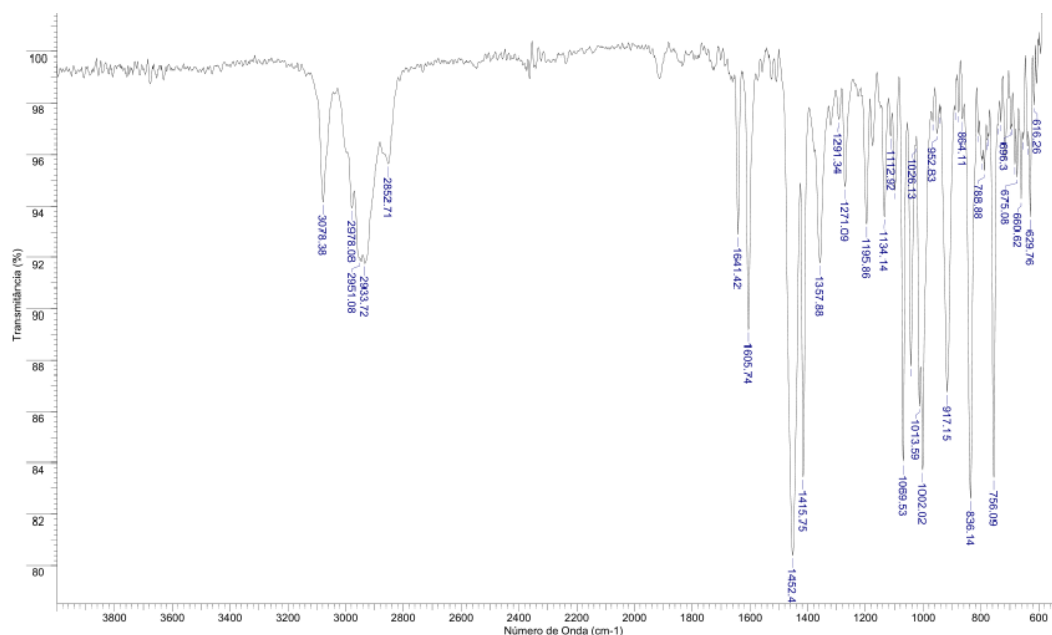


Figura 03 – Espectro de infrarojo del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol.

En el espectro de RMN ^{13}C del monómero (Figura 04), que utiliza CDCl_3 como disolvente, se ve una señal en 164,22 ppm referente al carbono del anillo del tetrazol; señales en 124,58 y 126,42 ppm, que se relacionan a los carbonos equivalentes del anillo bencénico; una señal en 136,15 ppm que corresponde al carbono interno del doble enlace; una señal referente al grupo $=\text{CH}_2$ terminal en 116,49 ppm; una señal en 132,12 ppm, asignada al carbono enlazado al bromo; una señal en 128,29 ppm referente al carbono enlazado al carbono del anillo del tetrazol; en 52,47 ppm, una señal del $-\text{CH}_2-$ enlazado al carbono del doble enlace; las señales en 30,31 y 28,36 ppm que se refieren al carbono sustituyente del pentenil enlazado al nitrógeno del anillo del tetrazol y al carbono vecino respectivamente.

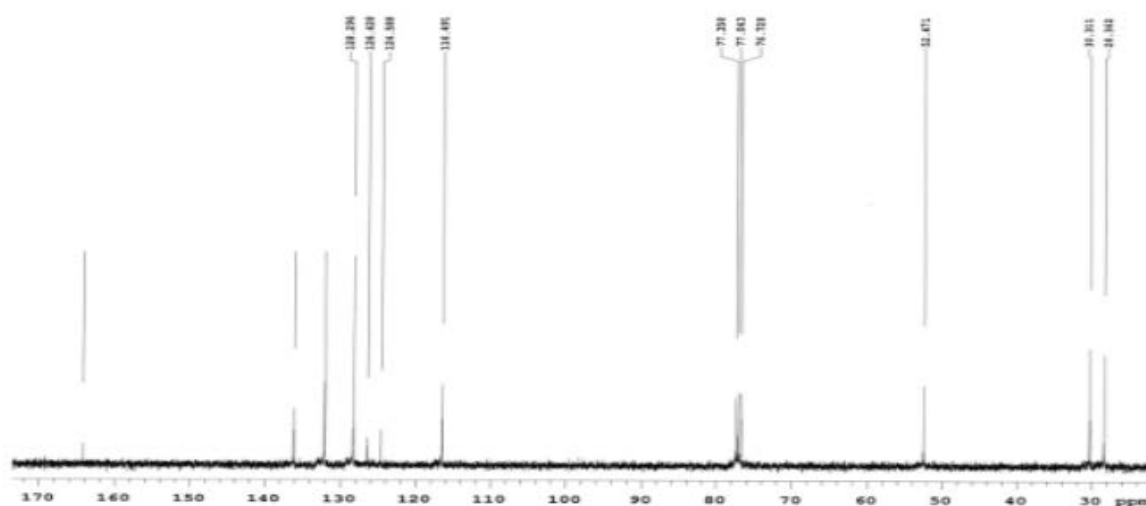


Figura 04 – RMN ^{13}C del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol.

El espectro de infrarrojo del poliestireno y de los poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20 son presentados en la Figura 05. Los espectros fueron obtenidos en la forma de película.

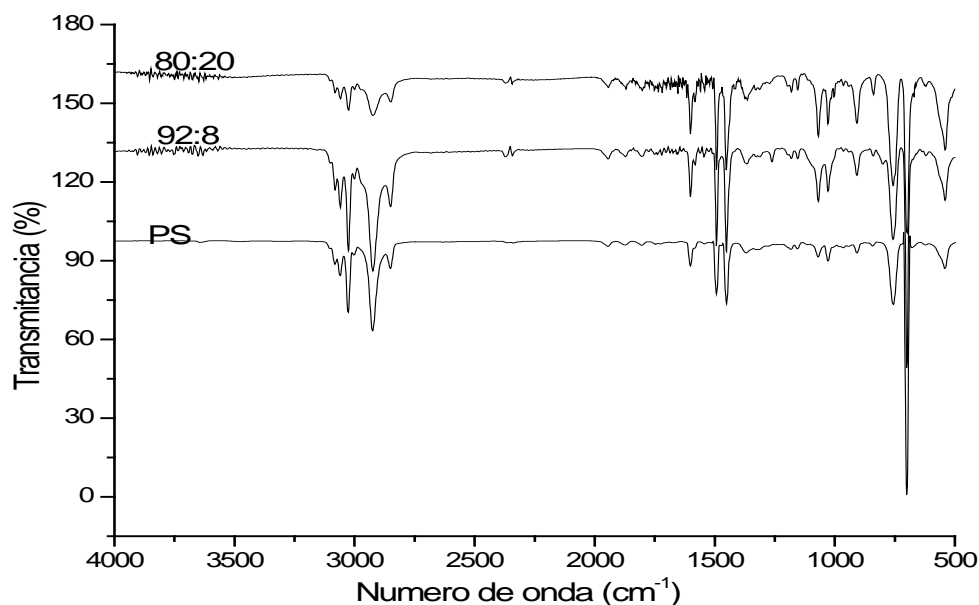


Figura 05 – Espectro de infrarrojo del poliestireno y del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol).

Ambos poliestireno y poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) presentan las deformaciones axiales características de C-H de aromáticos entre $3100\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ y C-H alifático en 2925 y 2852 cm^{-1} . Deformaciones axiales del enlace C=C (1600 , 1492 y 1450 cm^{-1}) del anillo bencénico, vibraciones relacionadas al movimiento de flexión en el plano para C-H de aromático (1070 y 1027 cm^{-1}), las vibraciones relacionadas a la flexión fuera del plano de C-H (757 y 700 cm^{-1}). Las vibraciones presentadas en el espectro sugieren por lo tanto la presencia de unidades aromáticas y grupos vinilos en la estructura. Por otro lado la deformación en 1263.4 cm^{-1} sugiere la incorporación del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol en la estructura polimérica ya que esta absorción esta relacionada al grupo N=N=N.

Los termogramas TGA del poliestireno y del poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20 son presentados en la Figura 06.

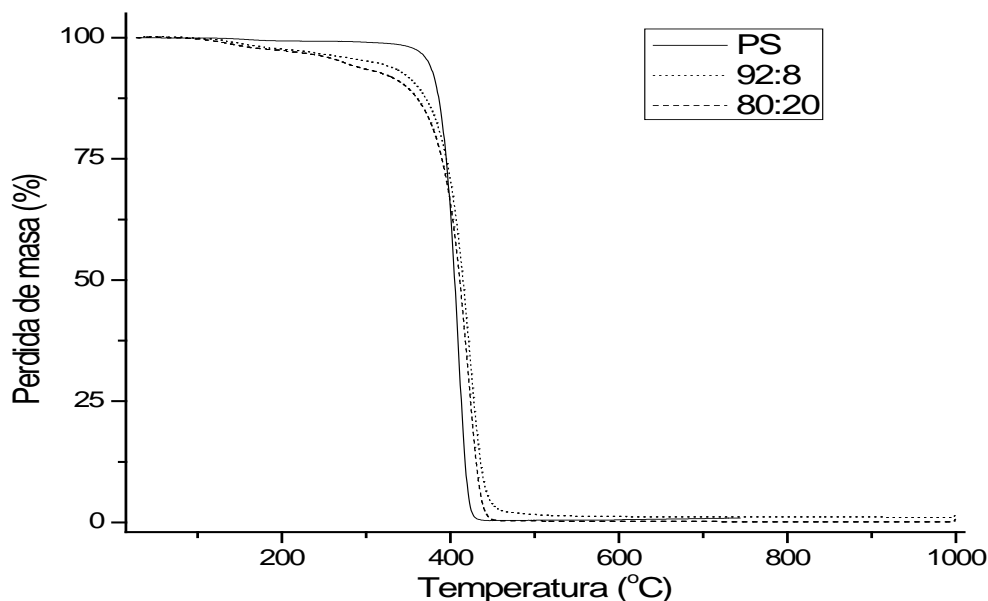


Figura 06 – Termogramas del poliestireno y do poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) 92:8 y 80:20.

La descomposición del poliestireno se presenta en un proceso único de pérdida de masa, el cual empieza en aproximadamente $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina alrededor de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$. León [11] cita que la degradación del PS puro ocurre a temperaturas cercanas a los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que Botan [12], en su evaluación térmica por TGA, menciona un proceso de descomposición único que ocurre entre 330 y $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el PS. Por otro lado el copolímero presenta dos procesos de pérdida de masa adicional al de la cadena principal de poliestireno. El primer que ocurre cercano a los $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ que está relacionado a la liberación de disolvente en la masa polimérica. Mientras que en la segunda etapa de descomposición, la cual ocurre entre 200 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, se percibe una pérdida de masa asociada al comonómero 5-(4-

bromofenil)-2-pentenotetrazol. En esta etapa la pérdida de masa asociada al copolímero 92:8 fue de 3.7% mientras la pérdida de masa asociada al copolímero 80:20 fue de 5.4%.

Por lo tanto se percibe que hay una reducción en la estabilidad térmica de los copolímero proporcional a la cantidad del producto 03 utilizado en la reacción de copolimerización.

4. Conclusiones

Los análisis de IR confirman la presencia de movimientos vibracionales característicos de los grupos funcionales del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol. El espectro de RMN ^{13}C confirman la estructura de este monómero por medio de la a presencia de las señales referentes al carbono enlazado al anillo tetrazol, del carbono enlazado al bromo, los carbonos aromáticos y los carbonos alifáticos. El poli(estireno-co-5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol) fue obtenido con suceso por copolimerización radicalica en masa. La incorporación del 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol fue comprobada por medio de los espectros de IR, en donde se observa la banda de absorción característica del N=N=N en 1263.4 cm^{-1} . El copolímero presentó un proceso de pérdida de masa adicional (-6%) al del poliestireno, el cual empieza alrededor de los $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se extiende hasta los $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso adicional se asocia a la presencia del monómero 5-(4-bromofenil)-2-pentenotetrazol en el copolímero.

5. Agradecimientos

Este trabajo solo fue posible debido al apoyo financiero por parte de la Universidade do Extremo Sul Catarinense (Unesc) y del Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. Referencias

- [1] MZ Jacobson; WG Colella. DM Golden Science, 2005, 308, 1901-5.
- [2] Zaidi SMJ, Mikhailenko SD, Robertson GP, Guiver MD, Kaliaguine S. *Journal of Membrane Science* 173 (2000) 17–34.
- [3] Mikhailenko SD, Zaidi SMJ, Kaliaguine S. *Catalysis Today* 67 (2001) 225–236.
- [4] Miyatake K, Chikashige Y, Higuchi E, Watanabe M. *Journal of American Chemical Society*. 129 (2007) 3879-3887.
- [5] Unnikrishnan L, Mohanty S, Nayak SK, Singh N. *Journal of Applied Polymer Science* 124 (2012) 309-318.
- [6] Huiping Bi, Jiali Wang, Shouwen Chen, Zhaoxia Hu, Zhilin Gao, Lianjun Wang, Ken-ichi Okamoto. *Journal of Membrane Science*. 350 (2010) 109–116.
- [7] Wang G, Xiao G, Yan D. *Journal of Membrane Science* 369 (2011) 388–396.
- [8] Hu Z, Yin Y, Okamoto K, Moriyama Y, Morikawa A. *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 146-152.
- [9] Yin Y, Du Q, Qin Y, Zhou Y, Okamoto K. *Journal of Membrane Science* 367 (2011) 211-219.
- [10] D. R. Santos, tese, FURB, 2006.
- [11] R. L. Almaraz; M. A. R. Cruz. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8 (2007), 112-137.
- [12] Botan R, Nogueira, T. R, Lona, L. M. F, Wypych, F. *Polímeros*, 21 (2011), 34-38.

Membranas Híbridas Fabricadas por el Proceso Sol-Gel Para el Enriquecimiento del Gas Metano y Nitrógeno Generado en un Biodigestor Anaerobio

P. Quechulpa-Pérez^{1,*}, J. F. Pérez-Robles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, C.P. 76230, Libramiento Norponiente No.2000. Frac. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., México.

*Tel: +52 (442) 2 11 99 00, mail: martin.pompeyo@hotmail.com

ABSTRACT

Actualmente la investigación sobre energías alternas se enfoca a la producción y uso de los biocombustibles como el biogás generado en biodigestores anaerobios a partir de la descomposición de la materia orgánica por medio de bacterias. Sin embargo, en la producción de biogás en donde el mayor porcentaje corresponde al gas CH₄ seguido del N₂, se producen otros gases no deseables como el CO₂ y compuestos sulfurados que deben ser eliminados. El presente trabajo de investigación, muestra la caracterización estructural y morfológica de membranas híbridas soportadas con malla de acero inoxidable de abertura 325, producidas por el proceso sol-gel usando diferentes solventes, diferentes composiciones de sílice y polímero y diferentes tratamientos térmicos, para el enriquecimiento del CH₄ y N₂. Para analizar las membranas se diseñó y construyó un equipo que permitió difundir gases puros a diferentes presiones, simulando la composición de los gases generados en la biodigestión del nopal, lirio acuático, desperdicio de basura orgánica domestica y pulpa de café.

Los resultados muestran que la membrana fabricada con el solvente metanol a un 65% de PVAc, tratada a temperatura ambiente y a 40°C por 15 horas, saturada con el gas CO₂, incrementan la purificación y selectividad para el gas CH₄ y N₂. Dentro de los resultados de la caracterización podemos destacar que, las membranas deben ser tratadas por debajo de los 100°C, de lo contrario la estructura de la película se fractura. El equipo y las membranas pueden ser usados para separar mezclas de gases CH₄/CO₂, N₂/CO₂ y CH₄/N₂ y esto se logra cambiando la membrana para el gas a purificar. El gas enriquecido puede ser usado como combustible de estufas y lámparas, en la nanotecnología para la fabricación de nanotubos de carbono o en celdas de combustible de óxido sólido y demás aplicaciones.

Palabras Clave: Difusión, Biogás, Membranas, Sol-Gel

1. Introducción



Uno de los usos que se puede dar a los desechos domésticos, agropecuarios, agrícolas y agroindustriales, es en la producción de biogás (gas incoloro e inflamable), el cual se obtiene dentro de un biodigestor [2]; compuesto aproximadamente por un 20% - 50% de CO_2 , un 1% - 4% de N_2 , pequeñas cantidades de otros gases como H_2 , ácido sulfhídrico H_2S y un 50% - 80% de CH_4 principal componente del biogás el cual le confiere las características de combustión, [4, 6]. Debido a esto es que el biogás puede ser usado como fuente alterna de energía [2]. Dado que el gas obtenido del biodigestor es una mezcla de gases, se propone como una de las alternativas para enriquecer el gas metano [1] o alguno de los gases generados en los biodigestores, emplear el proceso de difusión y permeado del biogás a través de membranas híbridas poliméricas [5]. Las cuales constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de bajo costo de inversión, bajo volumen y peso como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles [7].

Una membrana puede definirse, como una barrera selectiva, que separa dos fases y restringe el transporte de uno o más componentes de una mezcla; o bien como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella [7,8]. Es necesario considerar que la forma del gas influye sobre el coeficiente de difusión, por lo que partículas de gran tamaño del gas que se difunda tienen mayor dificultad para moverse, que partículas más pequeñas, entonces mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será la difusión. En el caso de moléculas lineales como CO_2 , éste es mayor que para moléculas esféricas como CH_4 , debido a la habilidad de difundirse a través del eje lineal. El diámetro cinético de una molécula, muestra la facilidad de difundir [9].

2. Sección Experimental

Se prepararon soluciones híbridas de Resina (PVAc B18) - Sílice (SiO_2), en concentraciones del 75, 65 y 50% en peso de resina y en concentración equivalente de diferentes solventes (metanol, etanol, propanol y butanol), mediante el proceso sol-gel [3], tal como se muestra en la Figura 1.

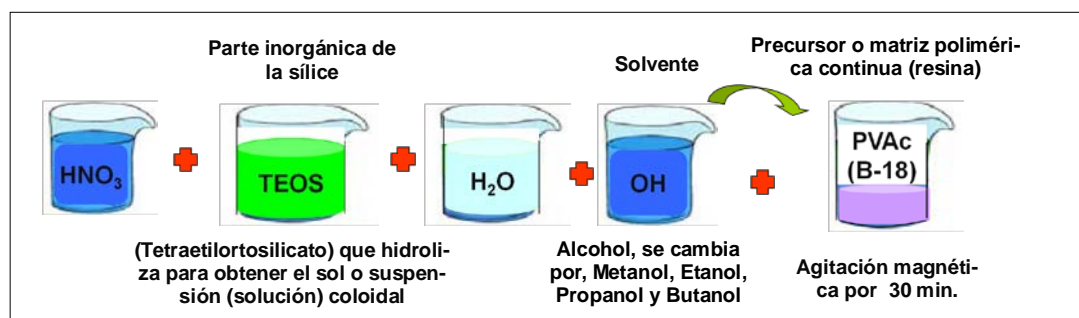


Figura 1. Metodología usada para preparar la solución híbrida sílice-polímero mediante el proceso sol—gel.

Para fabricar las membranas se usaron mallas de acero inoxidable 325 para dar soporte a la solución híbrida, cada malla se recubrió con la solución mediante la técnica de inmersión-remoción (Dip-Coating) a velocidad constante, tratadas a 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C durante 6, 15 y 24 horas. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía RAMAN.

Además se realizaron pruebas de difusión para determinar la membrana ideal y las condiciones en las que se logra la mejor selectividad para el gas CH₄, y N₂ respecto al CO₂. El equipo usado es un banco de pruebas el cual está compuesto por una zona de alta presión, una de baja presión, tres columnas de permeado de pvc de alta resistencia de 1.772 cm de diámetro conectadas en serie y el sistema de análisis de composición del gas usado en mezclas de gases.

3. Resultados y discusión

En la Figura 2 se muestran los TGA de las soluciones con 35% SiO₂ y 65% PVAc obtenidas con los solventes, metanol, etanol, propanol y butanol. Pude apreciarse en general que la descomposición de la resina se lleva a cabo en el rango de 80 a 350 °C con una pérdida en peso del 70%, además el material obtenido pierde la mayoría del solvente alrededor de los 100°C siendo la temperatura máxima de tratamiento de cada membrana ya que igual o superior a esta temperatura el recubrimiento de la malla se fractura disminuyendo la selectividad de los gases.

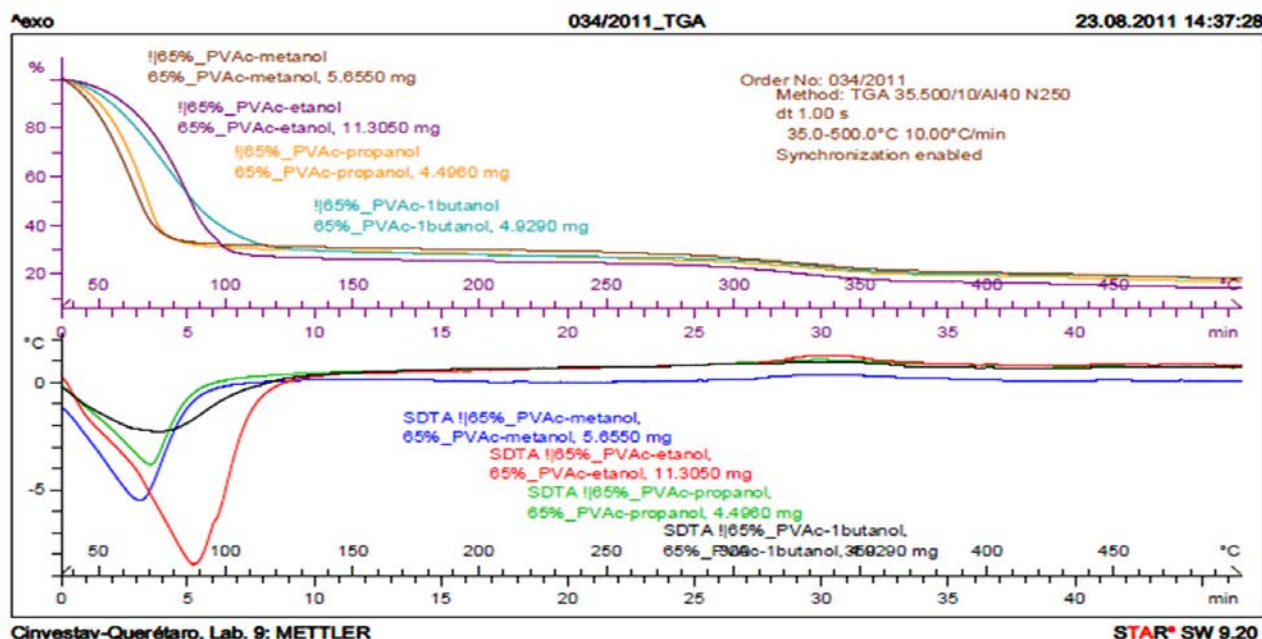


Figura 2. Análisis por TGA del material sílice – polímero preparado con diferentes solventes

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de las membranas fabricadas con un 35% SiO_2 - 65% PVAc usando como solvente metanol.

En la Figura 3 se observan las micrografías tomadas por SEM de la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 3a y b, se observa el excelente recubrimiento y adherencia sobre la malla 325, en la Figura 3c se observa el polímero recubriendo las nanopartículas de sílice y las pequeñas microcavidades por donde se difunden los gases.

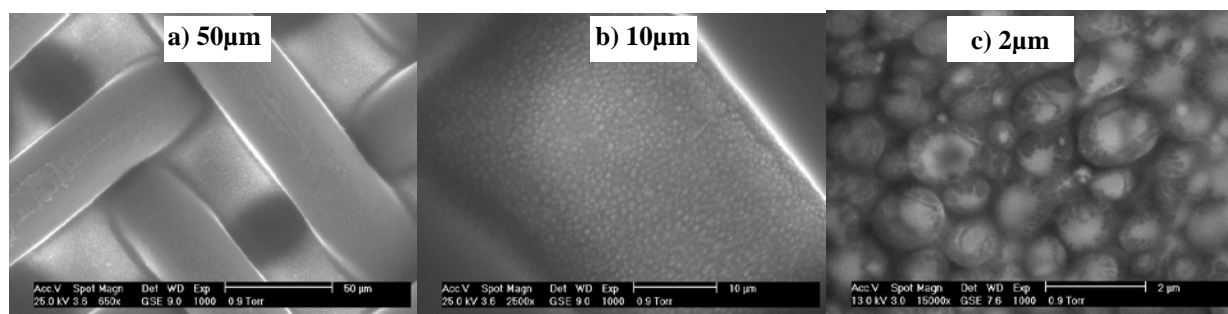


Figura 3. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol tratadas a temperatura ambiente

En la Figura 4 se presentan las micrografías de la membrana en blanco, analizadas en diferentes fechas. En Figura 4a, se observa el avance de la polimerización generada en un mes y en seis meses, Figura 4b, se muestra una mayor polimerización del recubrimiento, dicha polimerización obstruye las microcavidades como lo muestra la Figura 4c tomada a una mayor resolución.

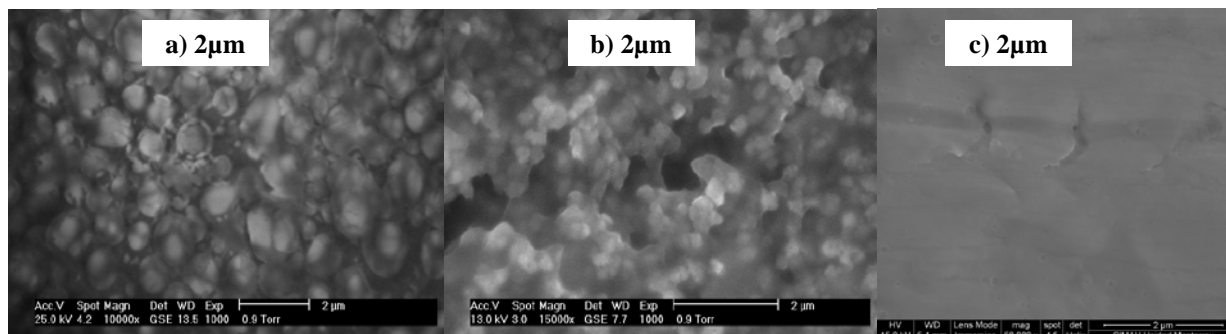


Figura 4. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol sin difusión

En la Figura 5 se presentan las micrografías de la membrana sometida a las pruebas de difusión de los gases CO_2 , N_2 y CH_4 . En la Figura 5a, se observa la membrana analizada a seis meses en la que se destacan las nanopartículas de sílice recubiertas y las microcavidades. En la Figura 5b se observan las nanopartículas recubiertas, y las microcavidades de la membrana tratada a una temperatura constante de 40°C por 15 horas. En la Figura 5c se presenta la membrana tratada a 80°C , en la que se observa la presencia de pequeñas microgrietas, generadas por la elevada temperatura de tratamiento, por lo que la membrana ideal es la tratada a 40°C .

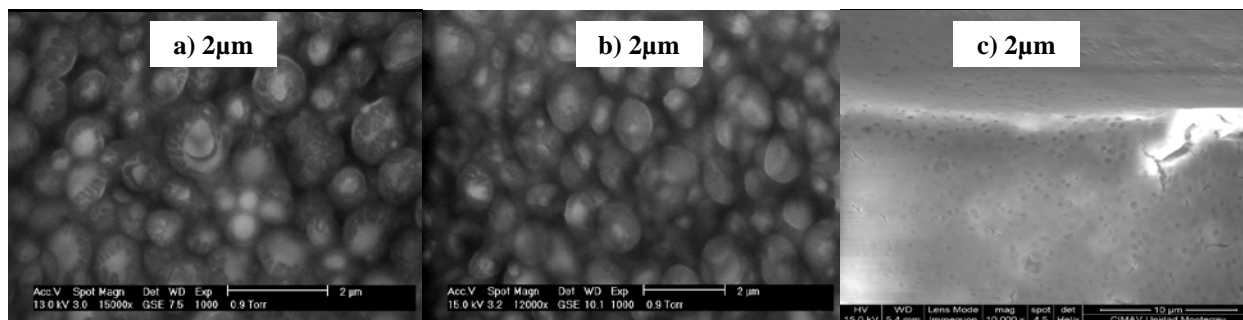


Figura 5. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol difundidas con gases

Se realizaron pruebas sobre cada membrana, difundiendo los gases puros en el orden CO_2 , N_2 y CH_4 a una presión de entrada desde 2.5 PSIG (0.1724 Bar) hasta una presión de 30PSIG (2.0684 Bar) con incrementos de presión de 2.5 PSIG. En la Figura 6 se muestra que la difusión del gas está en función de la presión, esto es; si se aumenta la presión, la difusión aumenta, en virtud de que la membrana es elástica y el compuesto que le confiere las propiedades elásticas es la resina PVAc. En la Figura 6b se muestra las difusiones mas elevadas para la membrana tratada a 40°C en la que se observa una mayor difusión para el gas CH_4 seguido del N_2 y CO_2 .

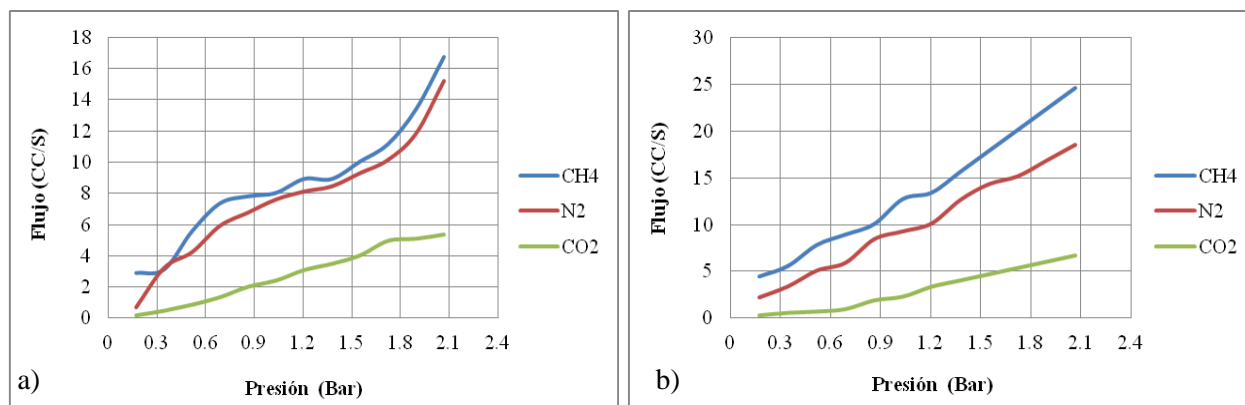


Figura 6. Flujo de permeado de gases en membranas al 65% PVAc - metanol. a) Tratada a temperatura ambiente (25°C). b) Tratadas a 40°C .

Con el objeto de observar la baja difusión del CO_2 a bajas presiones se realizaron pruebas de difusión a una presión constante de 110 cm de H_2O con respecto al tiempo, difundiendo los gases puros en el orden CO_2 , H_2 , N_2 y CH_4 . En la Figura 7 se muestra la difusión de los gases de mayor a menor flujo comenzando con el gas H_2 registrando un flujo de 8 mL/seg incrementando hasta un tiempo de 5 min y se mantiene constante a 10.5 mL/seg; posteriormente se difunde el gas CH_4 con un flujo entre 4 y 5 mL/seg; seguido del gas N_2 con un flujo entre 2 y 3 mL/seg. Por último se difunde el gas CO_2 registrando un flujo de 2 mL/seg y después de los 10 min aproximadamente este gas ya no se difunde.

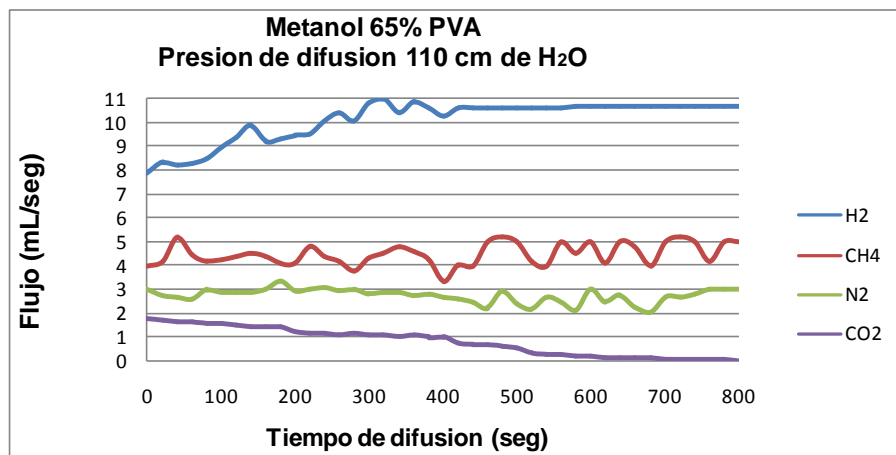


Figura 7. Flujo de permeado de gases en membranas al 65% PVAc - metanol. a) Tratada a temperatura ambiente (25°C). b) Tratadas a 40°C.

En la Figura 8 se muestran las selectividades para los gases N₂ y CH₄ respecto al gas CO₂ en la que se puede observar que a mayor presión de entrada, la selectividad del gas disminuye hasta una presión de 1.034 Bar en la que la selectividad se vuelve casi constante, ya que la presión abre el microporo de la membrana dejando pasar con mayor facilidad las moléculas de los gases. En la Figura 8b se muestra la mejor selectividad para la membrana tratada a 40°C en el rango de presión de 0.1724 Bar (2.5 PSIG) a 1.034 Bar (17.5 PSIG), a una presión de 0.1724 Bar por cada 1 cc/seg del gas CO₂ se separa 16.8 cc/seg de CH₄.

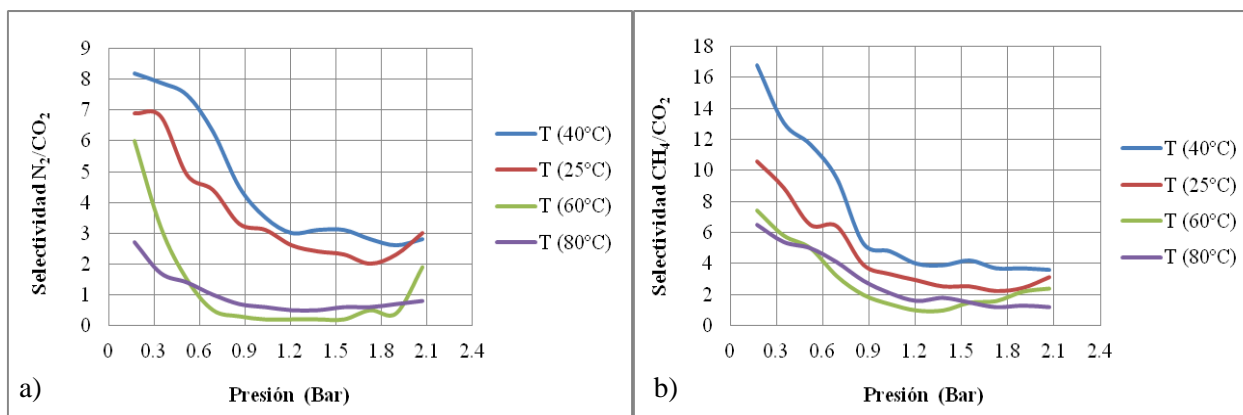


Figura 8. Selectividad de gases en membranas al 65% PVAc - metanol tratadas a diferentes temperaturas. a) N₂/CO₂. b) CH₄/CO₂.

Una vez analizas las selectividades de cada membrana se realizó la caracterización por Raman. En la Figura 9 se observan los espectros para la membrana al 65% de PVAc a cuatro tratamientos térmicos. En la Figura 9a se observa una señal de intensidad baja para las membranas que no se sometieron a pruebas de difusión, dichas señales están en función de la temperatura de tratamiento; la intensidad para la membrana tratada a 40°C es la más baja seguida de la señal a 25°C, 60 y a 80°C la señal de intensidad aumenta ya que el tratamiento térmico acelera la polimerización en un tiempo de tratamiento de 15 horas, también a temperaturas superiores a los 40°C se genera mayor porosidad disminuyendo permitiendo que en los microporos se queden retenidos los compuestos presentes en el aire y el ambiente aunque la membrana no haya sido difundida. En la Figura 9b se presentan las señales de la membrana difundida con gases, en el primer día de tratamiento se le difundieron los gases y la intensidad de la señal aumenta ya que se detecta la señal generada por el tratamiento y agregada a esta la señal, la señal del gas CO₂ atrapado en los microporos y que reacciona con el polímero formando enlaces. En el día 45 y se puede observar que la señal de intensidad permaneció constante.

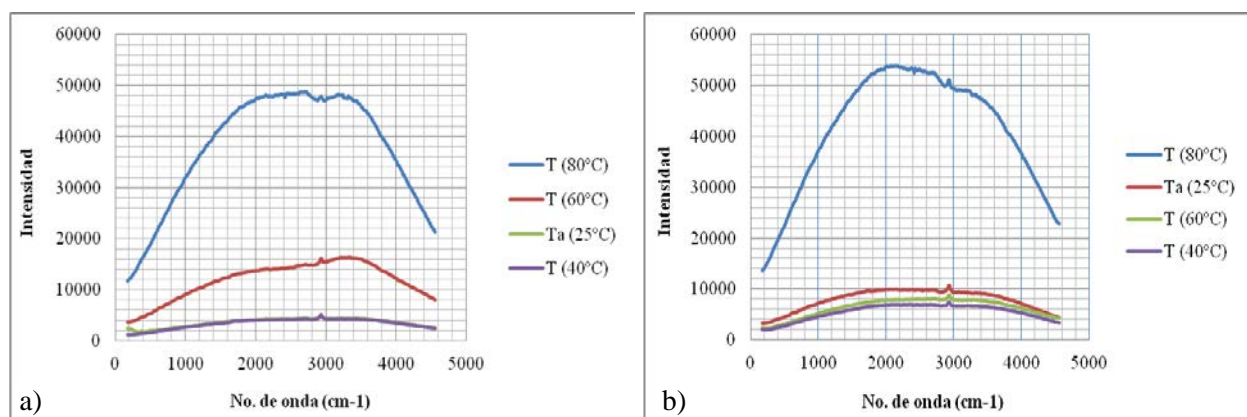


Figura 9. Espectros Raman de las membranas al 65%PVAc-Metanol con tratamiento térmico. a) Sin difusión en el día 1. b) Con difusión del día 1 al día 45.

En la Figura 10 se observan los espectros para la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 10a se presentan una señal de intensidad baja para la película en blanco y al difundirle los gases la intensidad aumenta. En la Figura 10b se presenta la señal de intensidad baja, para la membrana en blanco y conforme pasa el tiempo la señal de intensidad aumenta ya que como a la membrana no se le dio un tratamiento térmico y no se ha expuesto a difusión de gases la película se polimeriza y los microporos atrapan los compuestos presentes en el aire y el ambiente.

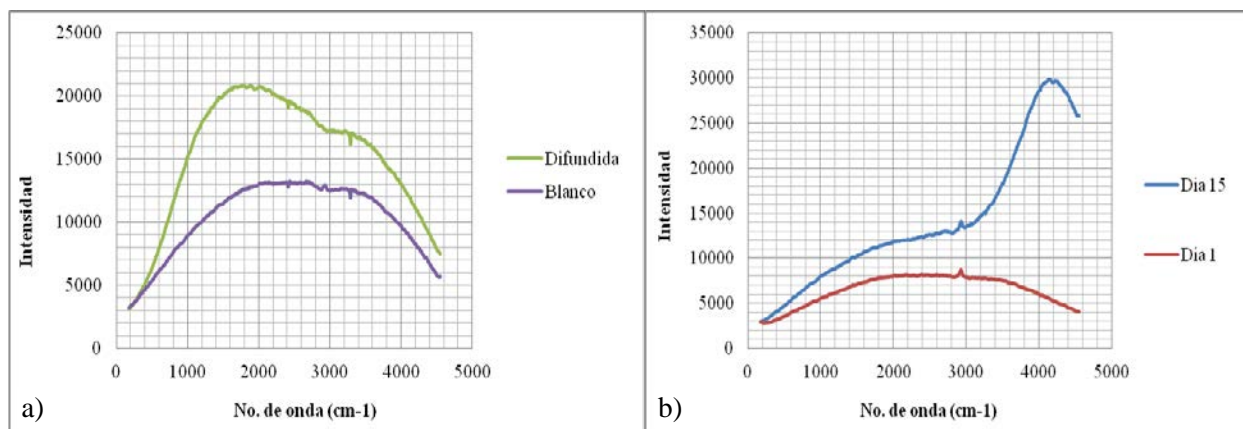


Figura 10. Espectros Raman de las membranas al 65%PVAc-Metanol a temperatura ambiente. a) En blanco y con difusión. b) Sin difusión

Para determinar porque ya no se difunde el gas CO_2 a bajas presiones se analizó la membrana por Raman en tres momentos antes de la difusión de CO_2 , a los 2 min y a los 13 min. La Figura 11 muestra que a los 2 min. se observa un enlace C-H, finalmente a un tiempo de 13 min se presenta otro enlace C-C, por lo que al difundir el CO_2 se llevan a cabo enlaces entre el C del CO_2 y el C de la solución, motivo que origina la baja difusión del CO_2 y el aumento en la eficiencia de la separación para los gases CH_4 y N_2 .

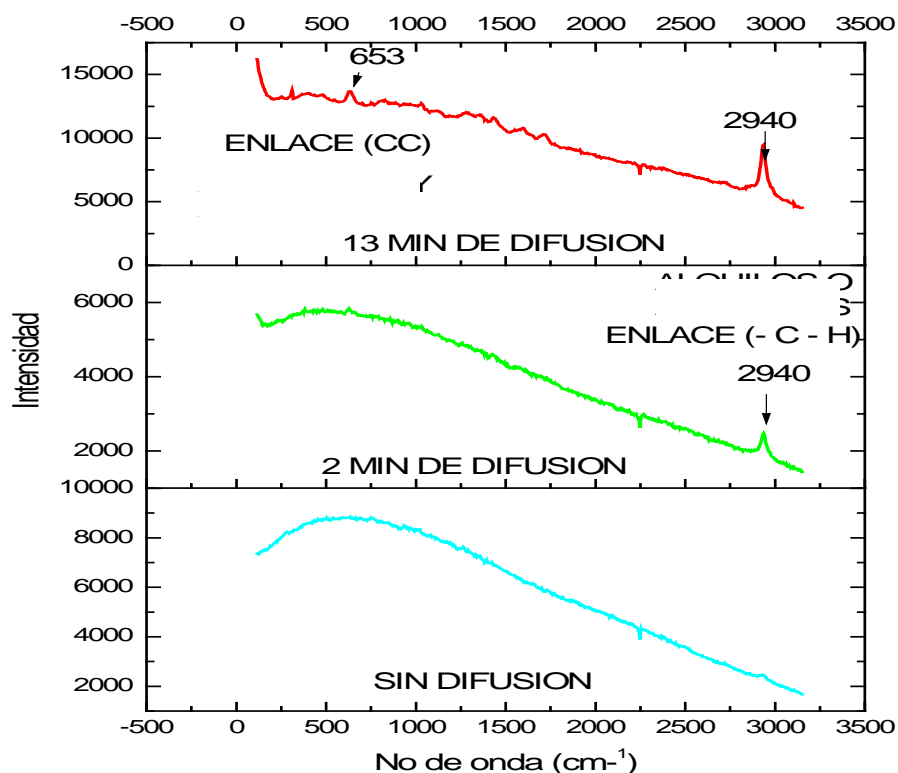


Figura 11. Espectros Raman de la membrana al 65% PVAc - metanol antes, a los 2 y 13 min de difusión del CO_2

4. Conclusiones

El uso de solventes ayuda a generar diferentes porosidades y separar los gases CH_4 y N_2 del CO_2 , obteniendo que el material con el que se logra una mejor porosidad, difusión y selectividad característica a los gases metano (CH_4) y Nitrógeno (N_2), fue el fabricado con 65% de resina y 35% de sílice usando como solvente el metanol llevada a un tratamiento térmico de 40°C .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado, al proyecto FOMIX de clave QRO-2010-01-146489, al Ing. Ma. Carmen Delgado por su apoyo en TGA y DCC, al M. C. Adair Jiménez y al Ing. Francisco Rodríguez por análisis de SEM y Raman.

6. Referencias

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [1] Asim Laeeq Khan, et - al. Mixed - gas CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation with sulfonated PEEK membranes, Elsevier B. V. All rights reserved. Journal of Membrane Science 372, 87 - 96. www.elsevier.com/locate/memsci. (2011).
- [2] Biogas forum – India (BiGFIN), A Registered Society for Promotion of Biogas. Technology in India, E - Newsletter, Volume III, No. 3. (2012).
- [3] C. J. Brinker y G. W. Scherer. Sol - gel Science, Academic Press Inc. (1990).
- [4] EPA Technology Market Summit. Case Study Primer for Participant. Discussion: Biodigesters and Biogas, U. S. Environmental Protection Agency, p. 30, 5 - 6. (2012).
- [5] Fiore Pasquale N., Daniela Cupelli, et – al; Light Responsive Polymer Membranes: A Review, Membranes, 2, 134 - 197. doi:10.3390/membranes2010134. (2012).
- [6] Hans Oonk, Oonkay. Review: Methane from landfills, methods to quantify generation, oxidation and emission. Innovations in Environmental Technology. Netherlands, p 75, 8 – 11. (2010).
- [7] Reza Abedini, Amir Nezhadmoghadam. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms, Petroleum & Coal. 52(2), 69 – 80. (2010).
- [8] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications. 2nd Ed., John Wiley and Sons, Ltd. McGraw-Hill, California, p 545. (2004).
- [9] Mansoori, S. A. A Pakizeh M. Jomekian A. CO_2 Selectivity of a new PDMS/PSf Membrane Prepared at Different Conditions, Membrane Science Technology 1:106 doi:10.4172/2155-9589.1000106., (2011).



“Evaluación de Higuierilla (*Ricinus communis* L.) en condiciones de riego”

A. Olivares-Ramírez^{1-2*}, E.J. Gacía-Herrera², A. Gómez-Gonzalez², A. Amante-Orozco²

¹ Maestría Tecnológica en Producción Sustentable de Bioenergéticos

² Línea prioritaria de investigación “3” Energías Alternas y Biomateriales, Colegio de Postgraduados Campus San Luis Potosí. México.

Agustín de Iturbide No. 73, Salinas de Hidalgo, Salinas, S. L. P. 78622, México. Tel:(496) 96 302 40.

* adalid.olivares@colpos.mx

ABSTRACT

Una alternativa para reducir el efecto del cambio climático es mediante el uso de energías renovables, en este sentido, las políticas se dirigen a fortalecer el uso de bioenergéticos, así se impulsa su obtención a través de cultivos como la salicornia, piñón, sorgo dulce, e higuierilla. Esta última es de nuestro interés, se encuentra distribuida de forma silvestre en el país, aunque recientemente se han establecido plantaciones de higuierilla obtenidas de semillas híbridas importadas. Por las características de distribución, morfología y contenido de aceite, se considera una especie con potencial, sin embargo, no se han desarrollado en México variedades endémicas para su explotación en el mercado de los bioenergéticos. Por tal motivo, es importante evaluar el germoplasma presente en diferentes regiones del país, ya que los híbridos importados han presentado bajos rendimientos de semilla. Ante este panorama se realiza un proyecto interinstitucional de mejoramiento genético, en el cual evaluamos una plantación de higuierilla (*Ricinus communis* L) en condiciones de riego, de una colecta obtenida de cuatro Estados (Aguascalientes, Jalisco, S.L.P. y Zacatecas), de estas se seleccionarán los materiales sobresalientes en desarrollo, los resultados obtenidos son: en follaje la que destaco fue Ranchería de Guadalupe S. L. P., llevo a registrar un total de 92 hojas. En altura Francia Chica, S.L.P. de 12.5 cm. desarrolló 27.5 cm., seguido de Salinas S.L.P., de 16.4 cm. a 23.2 cm., en 5 meses. En floración El Orito, Zacatecas es la que destaca en promedio tuvo 45 flores femeninas y 27 masculinas y un porcentaje 62.50% femeninas y 37.50% masculinas. Salinas S.L.P., presento las semillas de mayor peso, de 100 semillas pesadas registró 46.10 gr., y la que registro el menor fue Ranchería de Guadalupe con 9.20 gr.

1. Introducción

Actualmente nuestro planeta enfrenta grandes problemas sociales, económicos, ambientales y energéticos, una alternativa para tratar de contrarrestar estos retos, es mediante el uso de energías renovables, en este sentido, las políticas públicas se dirigen a fortalecer el uso de los bioenergéticos, así impulsar su obtención a través de cultivos oleaginosos de los que se extraen combustibles líquidos como el biodiesel y bioturbosina, usando semillas obtenidas de salicornia (*Salicornia* L.), sorgo dulce (*Sorghum bicolor*), piñón (*Jatropha curcas*) e higuera (*Ricinus communis* L.)[1][2]. Esta última es de nuestro interés, se encuentra distribuida de forma silvestre en el país, aunque recientemente se han establecido plantaciones de higuera obtenidas de semillas híbridas importadas de India e Israel. Por las características de distribución, morfología y contenido de aceite, se considera una especie con potencial, sin embargo, no se han desarrollado en México variedades endémicas para su explotación en el mercado de los bioenergéticos.

Otra característica que presenta esta planta es el manejo ordinario, bajo requerimiento de agua y un proceso productivo de bajo costo y su aceite se utiliza en diferentes industrias,[3] la proyectan como alternativa de suelos marginales y ambientes extremos, pero hay aspectos básicos desconocidos en capacidad de germinación, desarrollo, adaptación y la riqueza de germoplasma local presente en el país, los cuales son de importantes en los futuros mejoramientos de semilla y con ello impulsarse como una alternativa dentro de la canasta de posibilidades del desarrollo en regiones marginales y ambientes adversos, como la región semiárida del altiplano.

Frente a esta perspectiva de posibilidades, retos y oportunidades el Colegio de Postgraduados y la Universidad Autónoma de Chapingo, juntos realizan un proyecto de investigación, “Mejoramiento genético de la higuera (*Ricinus communis* L.)”, en donde la presente investigación se centra, reportar los datos obtenidos del trabajo de campo y su viabilidad como especie domesticada en condiciones de riego, en el altiplano potosino, dentro de una parcela en la comunidad Vicente Guerrero, municipio de Salinas de Hidalgo, San Luis Potosí, de una colecta de 20 sitios de cuatro Estados del centro del País (San Luis Potosí, Zacatecas, Aguascalientes y Jalisco).

2. Sección Experimental

Los materiales se obtuvieron de una colecta en cuatro Estados del centro del País: San Luis Potosí, Aguascalientes, Jalisco y Zacatecas, con el uso de cartas topográficas se trazaron rutas exploratorias, una vez localizados los puntos de colecta, se registraron en coordenadas UTM con GPS, se midió la altura, se contaron el número de racimos tallos, racimos secos, se desgranaron los frutos para obtener la semilla, una vez obtenidas, se secaron al sol y finalmente ya seleccionadas y separadas se almacenaron.

Siembra:

La siembra fue directa en macetas, el material usado como sustrato fue 33% de tezontle, 33% composta y 33% de arena. La semilla se sembró a una profundidad de 5 centímetros, desde la germinación hasta el trasplante se dieron dos riegos uno en la mañana y otro por la tarde,

Trasplante y diseño experimental:

El terreno se dividió en tres bloques, cada bloque se compone de 20 unidades experimentales haciendo un total de 60 unidades y habrá un tratamiento (colecta) compuesto de seis plantas en cada unidad. El trasplante se realizó a 3 metros distancia por planta y fueron distribuidas completamente al azar.

Riego:

Se utilizó el sistema de riego por goteo, 15 minutos cada tercer día, rendimiento de gotero 4 l/h.

Las variables que se evaluaron fueron las siguientes:

Altura de la planta, numero de hojas, diámetro de tallo, numero de flores femeninas y masculinas.

Descripción geográfica del lugar de establecimiento del experimento:

El experimento se encuentra al norte del municipio de Salinas de Hidalgo, San Luis Potosí en la comunidad Vicente Guerrero, las coordenadas al norte 22° 11', al Sur 22° 28' de latitud Norte, al este 101° 19', al oeste 101° 57' de longitud oeste

Vegetación: Matorral semidesértico en consecuencia las principales especies vegetales son nopal, cardonal, mezquite y huizache, típicas de las zonas semidesérticas

Precipitación: La precipitación promedio anual es de 400 a 500 mm

Orografía: Se presenta un relieve casi plano, como la mayor parte del altiplano potosino, que sin embargo es surcado por pequeñas serranías y elevaciones. Fisiográficamente el territorio pertenece a la Provincia IX Mesa del Centro.

Altitud: 2,100 metros sobre el nivel de mar.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Codificación de las colectas

Para identificar el número de muestra de higuera recolectada se le asignó una codificación de identificación, para su manejo y utilización. En el cuadro siguiente se observa el código asignado.

Tabla 1. Codificación de las colectas, lugar y altitud

No. codificación (colecta)	Estado	Comunidad	MSN
01SLP	S.L.P	Francia Chica	1851
02SLP	S.L.P	Moctezuma	2063
03SLP	S.L.P	San Antonio	2003
04SLP	S.L.P	Capulines	1830
05SLP	S.L.P	Milpillas	1728
06SLP	S.L.P	Las Moras	1773
07SLP	S.L.P	Venado	2083
08SLP	S.L.P	Corte Primero	1955
09SLP	S.L.P	Salinas	1210
10SLP	S.L.P	Ran. Guadalupe	1349
11AGS	Aguascalientes	Tepezala	1851
12AGS	Aguascalientes	San José Gracia	2095
13AGS	Aguascalientes	Frac. Soledad	1819
14JAL	Aguascalientes	Calvillo	1936
15JAL	Jalisco	E. de Díaz	1811
16 JAL	Jalisco	Villa Hidalgo	1920
17JAL	Jalisco	Tecuán	1971
18ZAC	Zacatecas	Orito	2399
19ZAC	Zacatecas	Noria	2040
20ZAC	Zacatecas	Luis Moya	1971

3. Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Altura de la planta

A continuación reportamos los datos obtenidos del desarrollo de altura de las colectas.

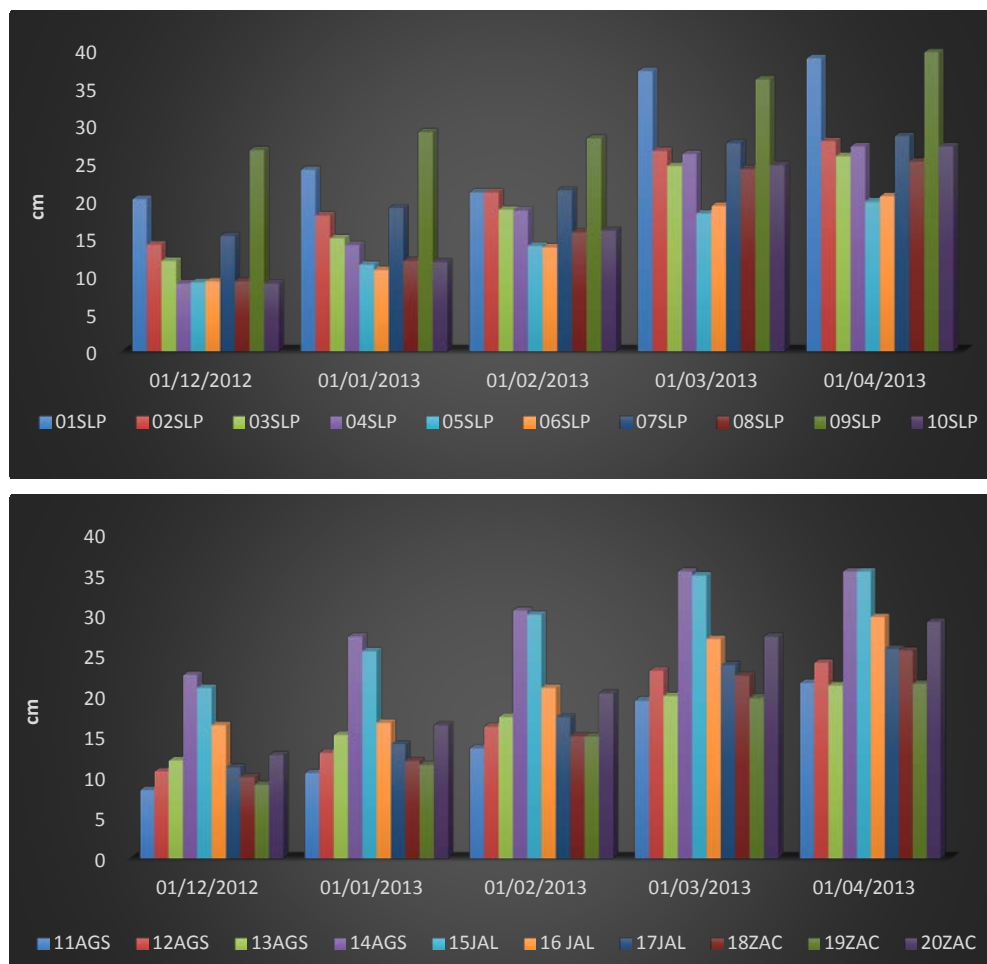


Figura 1. Desarrollo de altura de las 20 colectas

Las colectas que presentaron el porte menor de altura en la muestra general, al hacer la primera evaluación, fue Milpillars S.L.P. con 4.5 cm, creció 15.3 cm desarrollando un total de 19.8 hasta el día 1 de abril, pero la que registro el mayor crecimiento fue Francia Chica con 40.3 cm. al evaluarse el 1 de abril de 2013; seguido de Salinas con 39.6 cm.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Numero de hojas

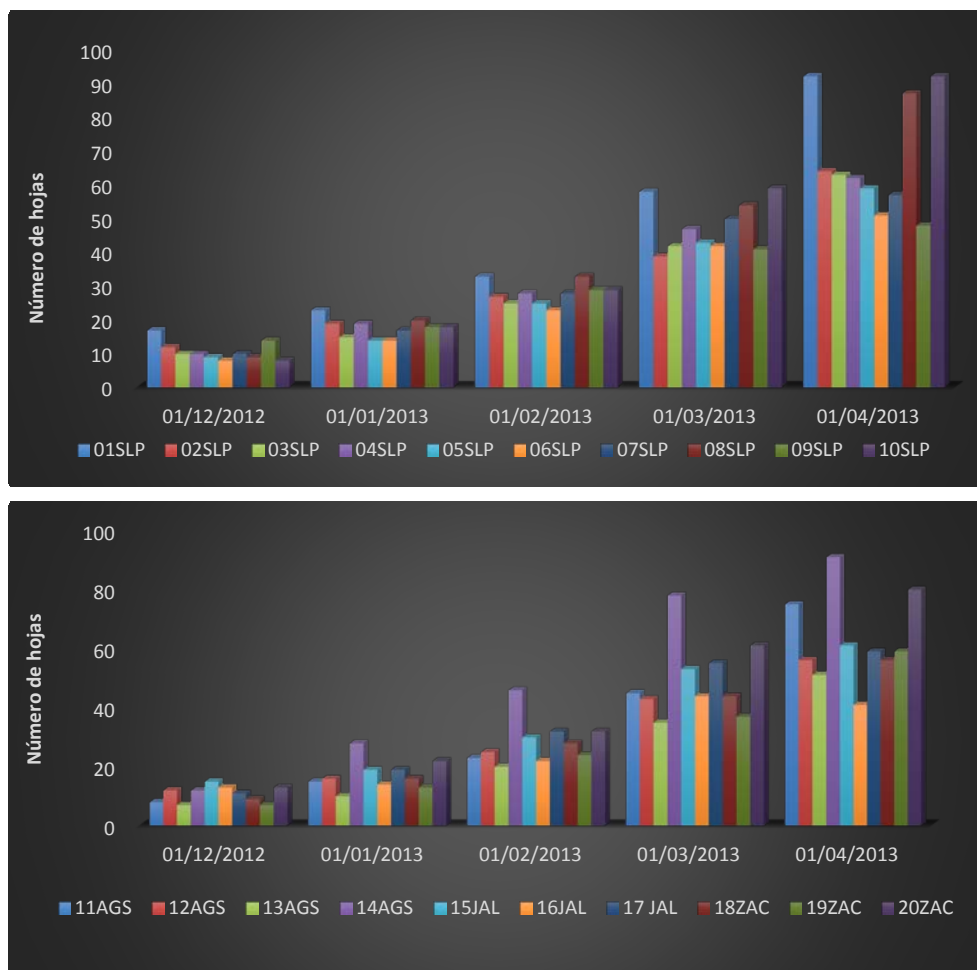


Figura 2. Desarrollo del número de hojas

Las colecta que presento el mayor número de hojas, al realizar la última evaluación, fue Ranchería de Guadalupe, San Luis Potosí con un total de 92 hojas, en contra parte la que presento el menor número de hojas fue Villa Hidalgo, Jalisco con 41 hojas. El promedio de la muestra total de número de hojas es de 26.9, siendo 5.65 el valor más pequeño y el mayor es 65.2.

Diámetro de tallo

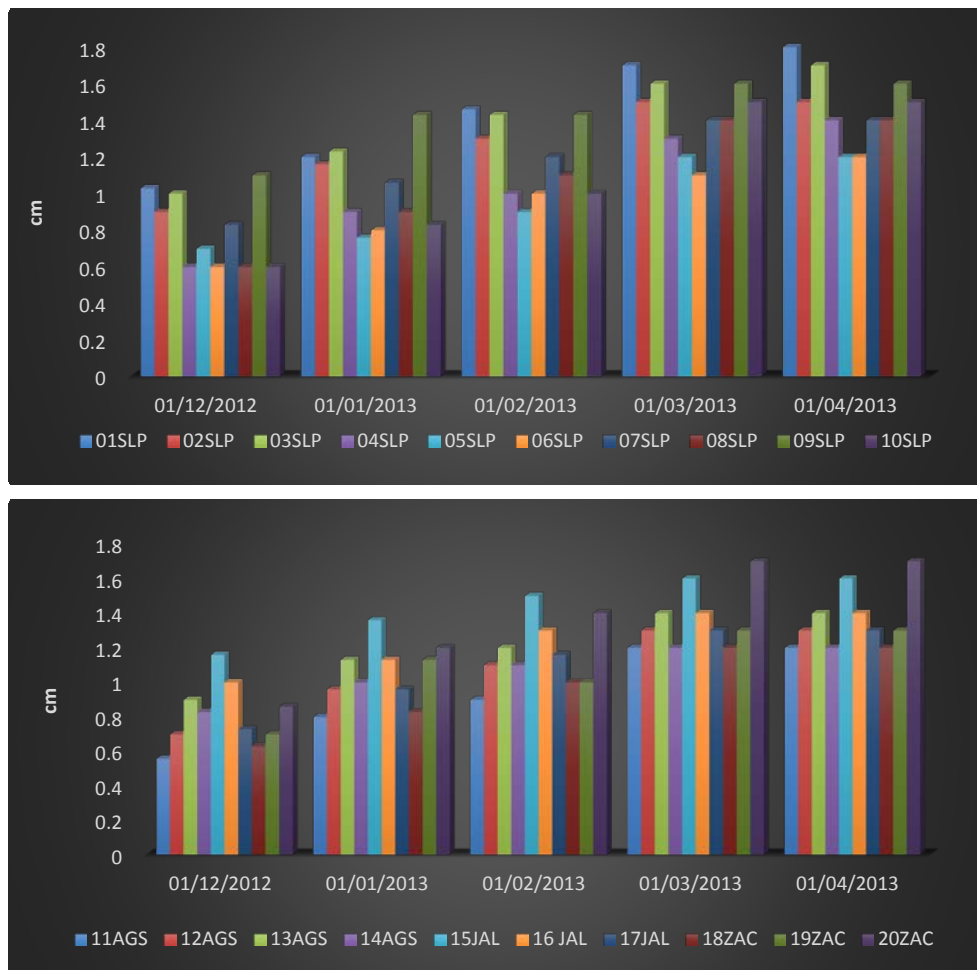


Figura 3. Desarrollo del diámetro de tallo

Las colecta que presento el diámetro más pequeño, al hacer la primera evaluación fueron Corte Primero y Tepezalá con 0.3 cm, por otra parte el mayor desarrollo de diámetro lo presentaron Salinas con 1 cm seguidas de Villa Hidalgo y Francia Chica registrando 0.7 cm.

Al realizar la última evaluación, el valor más grande en diámetro lo presento Francia Chica con 1.8. El promedio total del diámetro de las colectas al hacer la primera evaluación fue de 0.515 cm, registrando un desarrollo promedio de 1.415 cm.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación de flores femeninas y masculinas

Las flores femeninas son de nuestro interés, estas son las que fructifican y de donde se obtiene la semilla oleaginosa, a continuación presentamos los valores de la evaluación en la floración.

Tabla 2. Porcentaje y promedio de flores

Colecta	Femeninas	Masculinas	Promedio de flores	
			Femeninas	Masculinas
01SLP	43.60%	56.40%	27	35
02SLP	48.50%	51.50%	23	31
03SLP	35.40%	64.60%	22	40
04SLP	52%	48%	27	24
05SLP	54%	46%	36	23
06SLP	47%	53%	25	26
07SLP	36%	64%	20	35
08SLP	50.30%	49%	37	36
09SLP	37.50%	62.50%	15	24
10SLP	60%	40%	37	24
11AGS	56.00%	44%	36	28
12AGS	46.80%	53.20%	23	26
13AGS	35.20%	64.70%	14	26
14AGS	42.30%	57.60%	17	24
15JAL	38.30%	61.70%	22	36
16JAL	33.70%	66.20%	20	37
17JAL	53.30%	46.70%	42	36
18ZAC	62.50%	37.50%	45	27
19ZAC	51.40%	48.60%	37	35
20ZAC	52.40%	47.60%	39	35

Las colectas más destacadas en promedio de flores femeninas, son El Orito con 45, además de presentar un promedio bajo de flores masculinas 27, Tecuán con 42, Tepezala con 36 y Corte Primero con 36.7 femeninas. En cuanto al porcentajes de flores. El Orito del Estado de Zacatecas, es la colecta con el valor más alto de flores femeninas con 62.50%, además de presentar el menor valor de masculinas de los 20 sitios con 37.50%, la segunda colecta destacable es Ranchería de Guadalupe con 60% y 40% masculinas, la tercera es Tepezala 56% femeninas contra 44%, por ultimo del Estado de Jalisco, la colecta de Tecuán con 53.30% femeninas y 46.70%.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

4. Conclusiones

Las colectas de (01SLP) Francia Chica y (09SLP) Salinas fueron las que presentaron el mayor desarrollo de altura registrando 38.8 cm. y 39.6 cm. en ese orden.

En cantidad de número de hojas las que presentaron mayor registro fueron (14AGS) Calvillo y (10AGS) Ranchería de Guadalupe llegando a tener más de 90 hojas en una evaluación.

En desarrollo del diámetro del tallo las que presentaron los mayores valores fueron las colectas de (01SLP) Francia Chica y (20ZAC) Luis Moya con 1.7 cm. y 1.8 cm.

En cuanto al porcentaje y promedio de flores de las 20 colectas, El Orito tiene el porcentaje mayor de flores femeninas y el menor de masculinas, además presenta el promedio de 45 flores femeninas es el mayor valor, por tal motivo es la que destaca de la muestra total en cuanto a evaluación de flores.

5. Agradecimientos

A la línea de investigación No. 3 del Colegio de Postgraduados Campus S.L.P., y al Sistema Nacional de Investigación y Transferencia Tecnológica, por el apoyo financiero en el proyecto.

6. Referencias

- [1] Aeropuertos y Servicios Auxiliares. Plan de Vuelo hacia los Biocombustibles Sustentables de Aviación en México. ASA- SCT. Julio 2010 12.
- [2] Reporte anual 2010, ciencia y tecnología para el campo mexicano INIFAP 2010.
- [3] H. Mutlu y M. A. R. Meier, 2010, European Journal of Lipid Science and Technology Special Issue: Oil and fats as renewable resources for the chemical industry, Volume 112, Issue 1, pages 10–30, No. 1 January 2010
- [4] S. Y. A. Arancibia y V.T.A. Calero, 2011. Obtención de biodiesel a partir del aceite de oleaginosas de la provincia de Chimborazo. Tesis de Grado, Ingeniero en Tecnología ambiental. Ríobamba-Ecuador.
- [5] A. J. Martínez, R.O. Montenegro 2008. Higuierilla: alternativa, productiva, energética y agroindustrial para Colombia. Centro de Investigación La Selva. CORPOICA. Rionegro, Antioquia. Pág. 8.
- [6] S. I. Mejía, 2000. Generalidades. La higuierilla. www.unalmed.edu.co/.../HIGUERILLA.htm.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Obtención de biogás en laboratorio con residuos orgánicos mediante biodigestores discontinuos

L. González-Muñoz¹, A. Olivares-Ramírez¹, A. Amante-Orozco^{2,*}

¹Maestría Tecnológica en producción sustentable de bioenergéticos. Colegio de Postgraduados, Campus San Luis Potosí, Iturbide No. 73, Salinas de Hidalgo, San Luis Potosí. C. P. 78600. México.

²Colegio de Posgraduados. Campus San Luis Potosí, Iturbide No. 73, Salinas de Hidalgo, San Luis Potosí. C. P. 78600. México.

*Tel: 01 (496) 9630448, aamante@colpos.mx

ABSTRACT

Los sectores productivos en México son dinámicos, el restaurantero, la ganadería ovina, bovina y porcícola; por ejemplo, juegan un papel no solo en el de servicios y productos, sino también en la generación de residuos y excretas. La acumulación, el manejo inadecuado y la incorrecta disposición final de estos desechos han provocado una contaminación del suelo, agua y aire. Estos residuos y excretas con altos contenidos energéticos y minerales no aprovechados se desperdician, por lo tanto es importante manejarlos, utilizarlos y aprovecharlos de manera integral. Una solución es aprovechar esos residuos orgánicos a través del uso de biodigestores para la obtención de biogás. Por tal motivo, el presente experimento evalúa la cantidad de biogás que se puede obtener con diferentes materiales residuales a nivel de laboratorio, mediante el uso de biodigestores discontinuos a temperatura controlada de 30°C, los tratamientos utilizados fueron: TI: Residuos de comida con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr), TII: Residuos de la poda de nopal con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr), TIII: Residuos del rastro municipal de Salinas, S.L.P. (200gr), y TIV: Estiércol de ganado ovino (200gr). La producción de biogás por tratamiento fué la siguiente, ordenados de mayor a menor: TII (1,890ml), TIII (690ml), TIV (640ml) y TI (465ml).

1. Introducción

En el Altiplano Potosino, donde se ubica el municipio de Salinas, San Luis Potosí, se generan desechos orgánicos de varios tipos, siendo uno de los principales el estiércol del ganado, en especial el de los ovino-caprinos. Estos residuos orgánicos resultan de las granjas, cultivos, rastro municipal, mezcaleras, restaurantes, mercados y hogares, entre otros. La acumulación, el manejo inadecuado y la incorrecta disposición final de esos desechos, en ocasiones representan un alto costo, además de que provocan la contaminación del ambiente [1]. Estas biomásas en forma de residuos tienen altos contenidos energéticos y minerales que no son aprovechados, por lo tanto es importante manejarlos y aprovecharlos de manera integral. Una solución es utilizar esa biomasa mediante el uso de biodigestores, donde ésta es digerida anaeróbicamente para la obtención de biogás.

Por otra parte, el Altiplano Potosino cuenta con comunidades de alta marginación donde el abastecimiento de energía convencional (electricidad, gas y combustibles) prácticamente no existe, y los pobladores se ven obligados a recorrer grandes distancias en caminos en mal estado que generalmente son de terracería. Por tal motivo, en estos casos adquiere mayor importancia la producción local de un combustible como lo es el biogás, a partir de sus residuos orgánicos procedentes de sus actividades diarias y agropecuarias, de tal manera que el biogás lo pueden utilizar como combustible en el hogar, para la preparación de los alimentos, para iluminación y/o para calentar agua, entre otros usos. En los lugares donde la cantidad de residuos orgánicos disponibles es considerable se puede incluso generar electricidad.

2. Sección Experimental

En la realización del presente trabajo se utilizaron los residuos orgánicos que se mencionan a continuación:

TI: Residuos de comida con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)

TII: Residuos de la poda de nopal con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)

TIII: Residuos del rastro municipal de Salinas, S.L.P. (200gr)

TIV: Estiércol de ganado ovino (200gr).

Utilizamos un biodigestor de tipo discontinuo (Figura 1) diseñado por profesores del Colegio de Postgraduados, Campus San Luis Potosí [2], el cual utiliza un matraz Erlenmeyer Kitasato de 1000 ml de capacidad. Este matraz esta sellado en su parte superior con un tapón de goma para evitar la fuga del biogás producido. El biogás generado por cada uno de los residuos es conducido a través de una manguera que va de la salida lateral del matraz hasta el interior de una probeta de 500ml, sumergida en agua de manera invertida, de tal manera que el biogás obtenido desplaza un volumen de agua determinado que se puede conocer por la graduación de la probeta. Las probetas se

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

ubican en un recipiente plástico de 40 x 30 x 70 cm, que contiene el agua y que cuenta con una base, diseñada con tubería de PVC, para sostener las probetas.



Figura 1. Biodigestor discontinuo

Se utilizaron 200gr de cada muestra de residuos orgánicos, los cuales fueron mezclados con 600ml de agua. La mezcla se introdujo en los biodigestores (matraz kitasato). En los casos de los residuos de cocina y del nopal, se llevó a cabo un picado previo antes de someterlos a la digestión anaerobia y se adicionaron 15gr de estiércol ovino como inóculo. En cuanto a los residuos del rastro el material fue molido hasta tener una consistencia líquida; el estiércol se disolvió con agua hasta tener consistencia líquida. Los biodigestores fueron agitados manualmente dos veces por día. El pH de los biodigestores se ajustó constantemente a un valor de 7, para lo cual se utilizó cal, en virtud de que el pH de la mezcla en los biodigestores, siempre tendió a acidificarse durante el proceso de la digestión. Los biodigestores se colocaron en una estufa secadora con la finalidad de trabajar en condiciones controladas de temperatura, siendo ésta de 30 °C. El registro del biogás generado se realizó hasta que ya no hubo producción. Solamente se usaron dos testigos de cada material.

En cuanto al contenido de humedad de los diferentes residuos se colocaron tres testigos de cada muestra nombrándolos de la siguiente manera:

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Tabla 1. Contenido de humedad de los testigos

Testigo		Peso en gr			
		11/03/2013	17/03/2013	19/03/2013	20/03/2013
Temperatura de la estufa		100°C	98°C	98°C	98°C
TI	1'1	95.00	22.15	30.25	21.25
	1'2	84.80	22.40	30.30	22.45
	1'3	65.00	20.95	29.2	20.55
TII	2'1	74.15	22.30	30.70	22.05
	2'2	70.95	20.30	28.80	19.65
	2'3	76.55	22.75	30.95	20.80
TIII	3'1	61.05	25.15	32.8	24.95
	3'2	83.2	28.10	36.60	27.15
	3'3	50.4	24.10	31.75	22.75
TIV	4'1	44.95	26.20	34.80	25.00
	4'2	42.65	24.75	33.30	24.40
	4'3	46.05	25.80	33.75	25.70

A continuación en la Figura 2 se muestra el contenido de humedad en gramos:

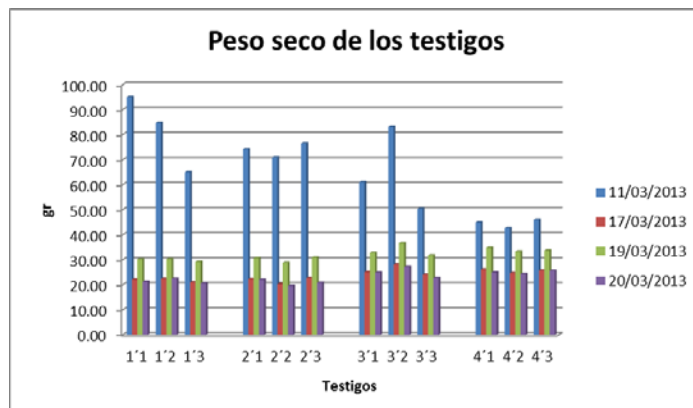


Figura 2. Gráfica del contenido de humedad

3. Resultados y discusión

Descripción de los testigos:

TI: Residuos de comida con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)

TII: Residuos de la poda de nopal con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)

TIII: Residuos del rastro municipal de Salinas, S.L.P. (200gr)

TIV: Estiércol de ganado ovino (200gr).

Descripción del total de producción de biogás en ml

TI: Residuos de comida con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)	130ml
TII: Residuos de la poda de nopal con estiércol ovino como inóculo (140gr y 60gr)	1890ml
TIII: Residuos del rastro municipal de Salinas, S.L.P. (200gr)	375ml
TIV: Estiércol de ganado ovino (200gr).	640ml

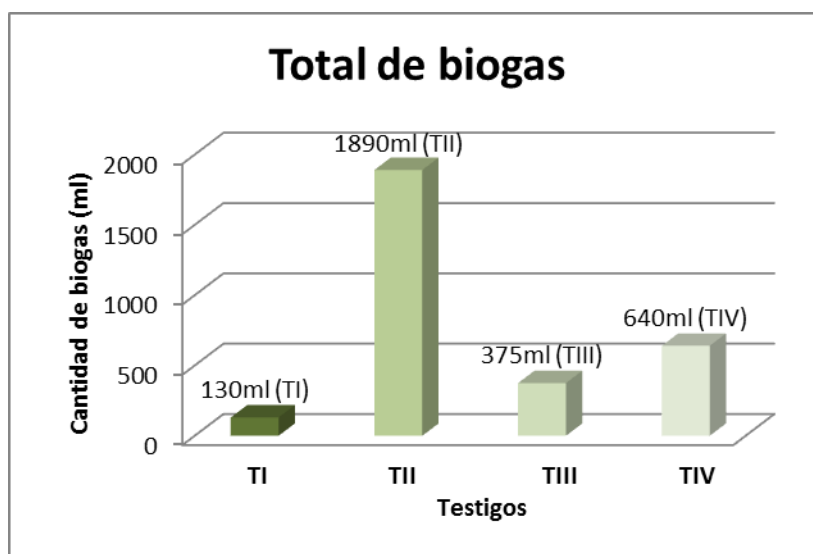


Figura 3. Cantidad de biogás obtenida de las diferentes muestras en ml.

El total de biogás que vemos representado en la Figura 3 corresponde a la suma de biogás producido durante la duración del experimento respectivamente para cada Testigo (TI, TII, TIII y TIV).

4. Conclusiones

Del presente experimento se concluye lo siguiente:

Sobre el objetivo número 1 que fué observar la producción de biogás con los diferentes materiales utilizados (potencial metanogénico) podemos decir que:

- El TII Nopal con estiércol ovino fué el que tuvo mayor producción de biogás durante 11 días con un total de 1890ml.
- El testigo que ocupó el segundo lugar en producción de biogás fue el TIII Residuos de rastro con un total de 690ml.
- El testigo que ocupó el tercer lugar en producción de biogás fue el TIV Estiércol ovino con un total de 640ml.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

- El T1 residuos de alimento del comedor con estiércol ovino fué el que produjo menor cantidad de todos los testigos.
- Sobre el objetivo número 2 que fué observar el tiempo de producción de biogás de los diferentes materiales utilizados (tiempo de retención), podemos decir que:
- El TI Nopal con estiércol que produjo mayor cantidad de biogás comenzó a producirlo al siguiente día del inicio del experimento.

A continuación se muestra el comportamiento de producción durante los días de duración del experimento.

- Durante el primero y segundo día de mediciones fué cuando produjo mayor cantidad de biogás.
- Sobre el objetivo número 3 que fue observar cuál material de los estudiados es el que produce mayor cantidad de biogás de lo que podemos volver a mencionar que el material que tuvo mayor producción de biogás fue el TII Nopal con estiércol ovino 1890ml. durante los once días de duración de la práctica.
- Sobre la hipótesis 1 (Se obtendrá mayor cantidad de biogás del testigo 4) podemos mencionar que del testigo se obtuvo mayor cantidad de biogás fué del TII Nopal con estiércol ovino 1890ml y no así como se supuso del TIV Estiércol ovino ya que fué el tercero en producción de biogás pero con una cantidad mucho menor.
- Sobre la hipótesis 2 que dice que la cantidad obtenida de biogás del TIII Restos del rastro será similar al TIV Estiércol. Podemos concluir que el TIII produjo 375ml, la muestra 3ph produjo 690ml obteniendo el 2do lugar en producción, la muestra 4 produjo 640ml de biogás obteniendo el 3er lugar en producción; por lo tanto podemos concluir que la producción si fue similar en cuanto a dos muestras la 3 y la 4.

5. Agradecimientos

Al COLPOS Campus S.L.P., a la línea 3 del COLPOS, a los Doctores de la Maestría Tecnológica de Producción sustentable de bioenergéticos, al SNITT que apoya la Maestría.

6. Referencias

- [1] B.Weber, M. Rojas, M. Torres, L. Pampillan. Producción de biogás en México. Cuadreno temático No. 5. Red Mexicana de bioenergía. 2012.
- [2] J. Medina. A. Gómez, A. Amante, S. Méndez. Producción de biogás con desechos orgánicos. COLPOS Campus S.L.P.
- [3]Manual de biogás minenergía / PNUD / FAO / GEF. Editado por: Proyecto CHI/00/G32. “Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables”. Ministerio de Energía. Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura Global Environment Facility.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

[4] G. Best, I. Gómez, J. Aguillón, J. Arvizu, R. Díaz, R. Gamiño, V. Berrueta. La Bioenergía en México. CONAFOR. RED MEXICANA DE BIOENERGÍA, A.C. MUNDI-PRENSA. MÉXICO, S.A. DE C.V.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Efecto de parámetros de síntesis del sulfuro de zinc híbrido ($\text{ZnS(en)}_{0.5}$) en la obtención de H_2 a partir de la disociación del agua.

J. M. Alvaro-Ruiz^{1*}, A. Hernández-Gordillo², R. Gómez¹

¹Área de Catálisis, Depto. Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, 096340, México D.F., México. ²Depto. Biociencias e Ingeniería, Instituto Politécnico Nacional, Barrio Laguna Ticoman, México D.F., *Tel: 57296000, mail: juanmanuelalvaro@gmail.com

ABSTRACT

Los recursos energéticos mundiales enfrentan una gran demanda, por ello en los últimos años se han buscado sustitutos como el hidrógeno; debido a sus aplicaciones que van desde transporte vehicular hasta baterías, puede considerarse fuente ideal de energía y clave para la solución de problemas ambientales como la contaminación con CO_2 . El hidrógeno puede producirse a partir de fuentes de energía limpia y renovable como el agua, mediante procesos fotocatalíticos. Algunos materiales semiconductores inorgánicos han sido desarrollados como fotocatalizadores para aprovechar la energía solar para disociar el agua directamente en hidrógeno y oxígeno.

En este trabajo se reporta la síntesis del sulfuro de zinc híbrido ($\text{ZnS(en)}_{0.5}$) preparados por el método convencional de precipitación, en relaciones estequiométricas de $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiourea en una solución de agua; la síntesis se realizó con diferentes contenidos de etilendiamina, además se emplearon tiempos de síntesis de 2 y 6 hrs. La reacción de producción de H_2 se realizó en un fotorreactor de vidrio; colocando una solución de metanol- H_2O con el $\text{ZnS(en)}_{0.5}$; la suspensión se agitó magnéticamente y se irradió con energía UV (lámpara de Hg de alta presión). La cantidad de H_2 generado fue monitoreado mediante un cromatógrafo de gases (Shimadzu G-08).

El material $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ que presenta mejores resultados es el sintetizado con menor porcentaje de etilendiamina (50%) y con 2 hrs de síntesis, obteniendo una producción de 707 μmoles de H_2 en 5 hrs. Los materiales sintetizados con relaciones Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H_2 , sin embargo cuando la relación Zn:S se incrementa (1:5), el material presenta una disminución en la producción de H_2 . Así, los $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ preparados en 50% de etilendiamina a menor tiempo de reacción presentan mejores propiedades fotocatalíticas para generar gran cantidad de H_2 .

1. Introducción

Los recursos convencionales de energía como los derivados del petróleo, son utilizados para satisfacer la mayor parte de las necesidades energéticas del mundo; se están agotando y son altamente contaminantes por la emisión de CO_2 . Por lo que es necesario producir un combustible alternativo. Debido a las propiedades físicas y químicas del hidrógeno (H_2), se ha aceptado como una fuente atractiva ideal de energía limpia y sostenible para el futuro [1, 2, 3].

El hidrógeno puede producirse a partir de fuentes de energía limpia y renovable como el agua mediante procesos fotocatalíticos. El desarrollo de materiales semiconductores (fotocatalizadores) para aprovechar la energía solar es un método atractivo y ecológico que utiliza la luz para disociar el agua directamente en hidrógeno y oxígeno [3, 4, 5].

Algunos de los semiconductores empleados en procesos fotocatalíticos son: SrTiO_3 , Nb_2O_5 , SiC , CdS , GaP . Sin embargo la mayoría de estos materiales no pueden ser potencialmente utilizados por el ancho de la banda prohibida o su poca resistencia a la auto fotocorrosión [1].

Por otro lado el sulfuro de zinc (ZnS) es un semiconductor que tiene aplicaciones en fotocatálisis, y en dispositivos electroluminiscentes, debido a su capacidad de transferencia de fotoelectrones, además posee una estabilidad química notable contra la oxidación y la hidrólisis. Las propiedades electrónicas y de banda prohibida del ZnS se pueden modificar fácilmente mediante el dopaje con varios elementos; además está abundantemente disponible y no es tóxico. Por lo tanto puede jugar un papel importante como catalizador en la protección del medio ambiente a través de la eliminación de contaminantes orgánicos tóxicos del agua. Los nanomateriales de ZnS se han utilizado para la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos como: colorantes, p-nitrofenol, y derivados halogenados del benceno en el tratamiento de aguas residuales. También ha sido mostrado que los fotocatalizadores nanoestructurados de ZnS son muy activos debido a la rápida generación de pares electrón-hueco por fotoexcitación y por los potenciales de reducción altamente negativos de los electrones excitados capaces de llevar a cabo reacciones de fotorreducción [6, 7].

2. Sección Experimental

Síntesis del sulfuro de zinc híbrido $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$

El material fue preparado por el método de precipitación convencional. Se colocaron en relaciones estequiométricas de 1:1, 1:3 y 1:5 cantidades de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y tiourea en una solución de agua desionizada-etilendiamina para su dilución bajo agitación magnética vigorosa a temperatura ambiente. La síntesis se realizó con diferentes contenidos de etilendiamina (50% y 90% Vol.), además se emplearon tiempos de síntesis de 2 y 6 hrs. Después, la solución se calentó a una temperatura de 110°C a condiciones de reflujo. El precipitado obtenido se recuperó por filtración al

vacío y fue lavado con agua destilada y etanol. Los productos finales se secaron para obtener el $\text{ZnS(en)}_{0.5}$ y se realizó la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) mediante Espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. El intervalo de medición se realizó entre 200 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente.

Producción de hidrogeno

La reacción de producción de H_2 se realizó en un fotorreactor de vidrio; se colocaron 200 mL de una solución acuosa de metanol- H_2O con una relación 1:1 en volumen con 50 mg del polvo de sulfuro de zinc híbrido. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética y con una energía de radiación UV emitida por una lámpara de Hg de alta presión; todo el sistema se mantuvo a temperatura ambiente.

La cantidad de H_2 generado por el sistema fue monitoreado mediante cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo Shimadzu G-08 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y con una columna Shincarbon comprimido usando como gas acarreador nitrógeno (N_2).

3. Resultados y discusión

Determinación de la energía de banda prohibida (E_g)

La determinación se realizó con un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis Scan, Varian, equipado con esfera de integración. En la figura 1 se muestra el espectro de los materiales sintetizados con diferentes cantidades de etilendiamina, y tiempo de síntesis (2 y 6 horas). En el gráfico 1 se observa la aplicación de la función de Kubelka-Munk para realizar la determinación de la E_g mostrados en la tabla 1; el valor más alto lo presenta el material sintetizados en 2h con un 90 % de etilendiamina

Tabla 1. Valor de energía de banda prohibida para las diferentes preparaciones de ZnS con etilendiamina

% de etilendiamina	Tiempo de síntesis	E_g
50	2	3.75
50	6	3.70
90	2	4.29

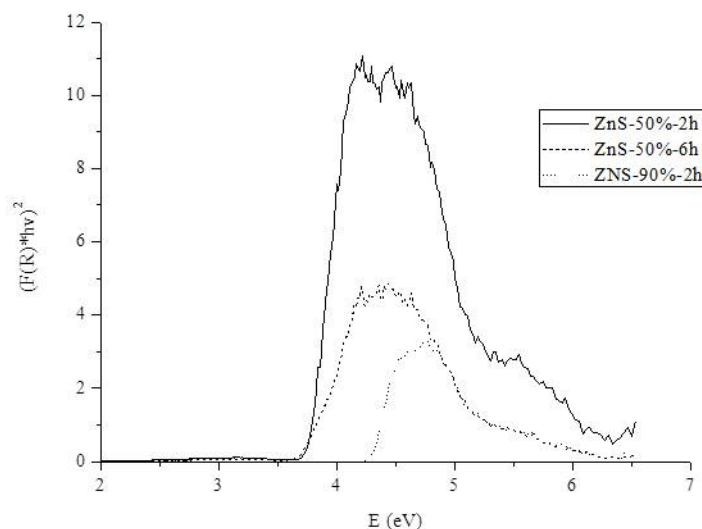


Figura 1. Espectro de absorción UV-Vis de los materiales de ZnS(en) sintetizados preparados con diferentes contenidos de etilendiamina

Producción de H₂ empleando los catalizadores sintetizados de ZnS(en)_{0.5}

La reacción de producción de H₂ se realizó colocando 200 mL de una solución acuosa de metanol-H₂O con una relación 1:1 en volumen con 50 mg del polvo de sulfuro de zinc híbrido en un fotorreactor de vidrio. En la tabla 2, se observa la segunda columna correspondiente a la producción de H₂ sin ningún tipo de catalizador (fotólisis) y las columnas posteriores pertenecen a reacciones con los diferentes catalizadores sintetizados, donde se puede apreciar que el ZnS sintetizado con 50% de etilendiamina y con 2 horas de síntesis presentó el mejor resultado, esto se puede observar más claramente en la figura 2.

Tabla 2. Producción de H₂ empleando los diferentes catalizadores de ZnS(en)_{0.5}

Tiempo	fotólisis	μmoles de H ₂		
		ZnS 50% etilendiamina		ZnS 90% etilendiamina
		2 h síntesis	6h síntesis	2h síntesis
1	43.7	101.2	86.4	94.6
2	97.7	262.4	199.8	221.4
3	152.0	420.2	340.3	352.6
4	207.4	575.7	433.3	505.3
5	244.2	707.2	551.9	658.6

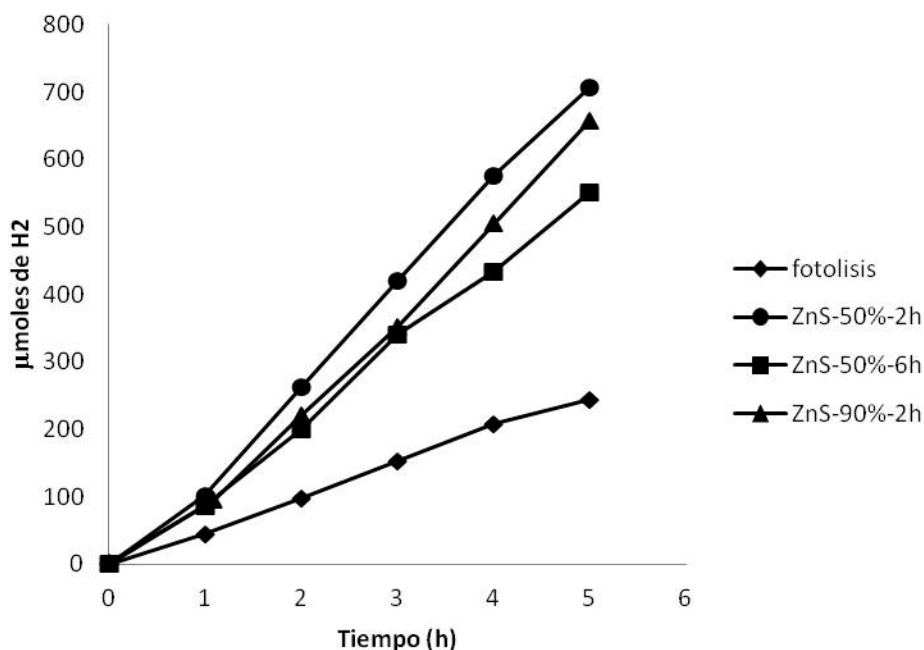


Figura 2. Producción de H₂ en función del tiempo para los diferentes catalizadores

Efecto de la cantidad de tiourea en la producción de H₂

Para analizar el efecto que tiene la cantidad de azufre en los materiales se realizaron síntesis de sulfuro de zinc, en donde se colocaron cantidades en relaciones estequiométricas de 1:1, 1:3 y 1:5 de Zn(NO₃)₂ · 6H₂O y tiourea; posteriormente se probaron los materiales siguiendo la misma metodología para la producción de hidrógeno. En la tabla 3 y figura 3 se observan los resultados obtenidos.

Los materiales sintetizados con una relación Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H₂, sin embargo el catalizador sintetizado con una relación 1:5 muestra una diferencia aproximadamente menor del 24%

Tabla 3. Efecto de la relación estequiométrica Zn:S en la producción de H₂

ZnS 50% etilendiamina			
tiempo	1:1	1:3	1:5
1	109.1	119.3	82.4
2	264.5	252.0	190.3
3	417.5	399.3	300.8
4	556.8	543.9	419.9
5	712.4	656.5	548.2

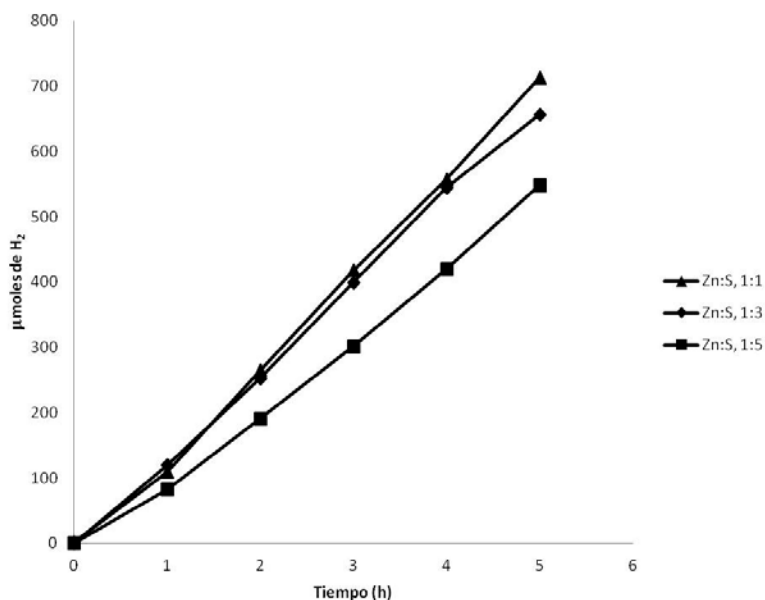


Figura 3. Efecto de la relación estequiométrica Zn:S 1:1, 1:3 y 1:5 en la producción de H₂

4. Conclusiones

El material de ZnS(en)_{0.5} que presenta los mejores resultados es el sintetizado con 50% de etilendiamina y con 2 horas de síntesis, debido a que con este material se logró obtener una producción máxima de 707 μmoles de H₂ en 5 horas.

Los materiales sintetizados con relaciones Zn:S de 1:1 y 1:3 no presentan diferencias significativas en la producción de H₂, sin embargo el catalizador con una relación Zn:S igual a 1:5 muestra una diferencia aproximadamente menor

del 24% comparado con los anteriores, por lo tanto existe un efecto en la cantidad de azufre en los materiales sintetizados, a relaciones superiores a 1:3, la producción de hidrogeno se ve reducida.

5. Agradecimientos

6. Referencias

- [1] Ashokkumar M. Int. J. Hydrogen Energy. 23, 427 (1998)
- [2] Arora M. K., Sinha A. S. K., Upadhyay S. N. Ind. Eng. Chem. Res. 7, 1310 (1998)
- [3] Parida K.M., Biswal N., Das D.P., Martha S. Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5262 (2010)
- [4] Ni M., Leung M., Leung D., Sumathy K. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11, 401 (2007)
- [5] Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. Review. Catalysis Today, 139, 244 (2009)
- [6] Fang X., Zhai T., Gautam U. K., Li L., Wua L., Bando Y., Golberg D. Progress in Materials Science, 56, 175 (2011)
- [7] Li J., Xu Y., Wu D., Sun Y. Solid State Comm., 130, 619 (2004)

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación de distintas estructuras cristalinas de Pd como catalizador para la reacción de eletro-oxidación del ácido fórmico.

E. Ortiz-Ortega¹⁺, R. Carrera-Cerritos², M. Guerra-Balcázar^{1*}, L.G. Arriaga³, J. Ledesma-García¹

¹División de investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76010, Querétaro, México.

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Sanfandila, C.P. 76703, Querétaro, México.

⁺mail: lc_eo@hotmail.com

^{*}Tel: + (442) 192 12 00 EXT 65421, mail: minbalca@yahoo.com.mx

ABSTRACT

El presente estudio, contempla Pd nanoparticulado (NP/C) soportado sobre carbón vulcan sintetizado químicamente, empleado para la electro-oxidación de ácido fórmico a diferentes concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) comparado con el Pd/C comercial, tanto el material catalítico como el combustible son componentes atractivos para la fabricación de ánodos utilizados en celdas combustibles. Las propiedades electro-catalíticas fueron investigadas mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en medio ácido (0.5M H₂SO₄), en tanto que las características morfológicas del material catalítico se caracterizaron vía las técnicas de XRD, TEM y TGA. Se obtuvo desde el punto de vista termodinámico una mejora significativa para NP/C sintetizado en comparación con el Pd/C comercial, ya que los potenciales de oxidación se recorrieron hasta 0.4V hacia valores más negativos, lo cual se traduce en una disminución en la energía de activación involucrada en la reacción de oxidación del ácido fórmico atribuido a la cara cristalina expuesta; también se observó el envenenamiento del material catalítico en altas concentraciones de combustible debido a la saturación de los sitios activos por parte de las especies presentes en solución impidiendo una adecuada transferencia electrónica.

1. Introducción

El empleo de fuentes de energía alternativas que sustituyan a los combustibles fósiles, las celdas de combustibles son un candidato ideal, ya que presentan altas eficiencias y poca o nula contaminación [1]. Dentro de los diferentes tipos de celda de combustible encontramos a las celdas de combustible de ácido fórmico directo, las cuales se caracterizan por generar densidades de potencia razonables a bajas temperaturas [2], facilitan el transporte tanto del protón como del electrón dentro del compartimiento del ánodo y el ácido fórmico es un compuesto que no es tóxico y común en el medio ambiente, debido a sus características, son sistemas prometedores para emplearse en dispositivos electrónicos portátiles [3]. Considerando los costos y la eficiencia de las DFAFC, uno de los mayores desafíos se encuentra en el electro-catalizador empleado [4]. El Pt es el catalizador comúnmente utilizado, pero debido a su alto costo y a que se envenena fácilmente con CO durante la reacción de oxidación del combustible [5]. Los investigadores se han enfocado en la exploración de catalizadores menos costosos o que contengan menor cantidad de Pt, que ofrezcan rendimientos aceptables [6]. En este sentido se ha encontrado que catalizadores en base a Pd han obtenido mejores rendimientos y tienen mayor tolerancia al CO durante la reacción de oxidación del ácido fórmico en comparación al Pt [7], aunado a que es un elemento que se encuentra disponible en mayor cantidad que el Pt en la naturaleza, haciéndolo menos costoso [8]. Para aumentar el rendimiento y mejorar la estabilidad de las DFAFC utilizando catalizadores a base de Pd, existen estudios que determinan la dependencia de la actividad electro-catalítica en función del tamaño y el plano preferencial cristalográfico que muestran las nanopartículas de Pd, reportándose que para nanopartículas esféricas de Pd de aproximadamente 6 nm exhiben la mayor actividad electro-catalítica para la reacción de oxidación del ácido fórmico [9], por otro lado, de acuerdo con el plano preferencial la actividad electro-catalítica aumenta en el siguiente orden, planos 111<110<100 [10].

En el presente estudio, se utilizó el método del polyol para sintetizar Pd nanoparticulado (NP/C) soportado sobre carbón vulcan (C), empleado para la reacción de electro-oxidación del ácido fórmico, tomando como referencia la actividad del Pd/C comercial. Los materiales catalíticos se caracterizaron fisicoquímicamente by Electron Microscopy Transmission (TEM), Thermo-Gravimetric Analysis (TGA) and X-Ray Diffraction (XRD), mientras que la actividad electro-catalítica para la reacción de electro-oxidación de ácido fórmico fue evaluada electroquímicamente en medio ácido utilizando voltametría cíclica en tres concentraciones de ácido fórmico (0.1, 0.5 y 1M).

2. Sección Experimental

2.1 Síntesis del catalizador

El catalizador fue sintetizado utilizando un método ligeramente modificado, que ha sido previamente reportado [11]. Se vertieron 5 ml de etilenglicol (EG, J.T. Baker, Austin, TX, USA, 99.9%) en un matraz de 25 ml de tres bocas

equipado con un condensador de reflujo y una barra de agitación magnética recubierta de teflón. El matraz se calentó en aire estático bajo agitación magnética a 373 °C. Mientras tanto, 0.0486 g de Na_2PdCl_4 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA, 98%) fueron disueltos en 3 ml de agua desionizada y 0.0916 g de polivinilpirrolidona (PVP, Aldrich, St. Louis, MO, USA, $M_w=55,000$) fue disuelta en 3 ml de EG a temperatura ambiente. Las dos soluciones fueron inyectadas simultáneamente dentro del matraz utilizando dos bombas de jeringa (Cole Palmer Instruments Company, Vernon Hills, IL, USA) a una velocidad de 45 ml h^{-1} . La mezcla de reacción fue calentada hasta 373 K mientras 0.037 g de carbón vulcan previamente calentado a 550 K por 3 h fue agregado durante el proceso de reducción. Después de 1 h, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente después el producto fue colectado por filtración y lavado con agua desionizada para remover los residuos de EG y el exceso de PVP. Finalmente, el producto fue secado a 333 K por 12 h.

2.2 Caracterización de los materiales

La cristalinidad de los materiales fue investigado utilizando un Difractómetro de rayos x marca Bruker D8 Advance, operando utilizando radiación Cu- $K\alpha$ a 30 kV y 30 mA sobre 2θ en un rango de 20-130 con un tamaño de paso de 0.009151°. Los análisis de TEM fueron realizados en un aparato Joel JEM-100S que opera a 60 kV para observar la morfología y el tamaño de cristal de los catalizadores. La carga del depósito de Pd fue medida por análisis de TGA del catalizador preparado, se empleó una balanza termogravimétrica (TA Instruments, Q500). El análisis termogravimétrico fue realizado de temperatura ambiente hasta 1073 K a una velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} bajo un flujo de aire a 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

2.3 Mediciones electroquímicas

Todas las mediciones electroquímicas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato de la marca Biologic en una celda convencional de tres electrodos a temperatura ambiente. Se utilizaron $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ [Sat K_2SO_4] y una barra de grafito como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente. El electrodo de trabajo fue preparado empleando una placa de grafito (cm^2). La tinta electro-catalítica se preparó mezclando 1.0 mg de electro-catalizador y 63 μl de isopropanol, agitando bajo ultrasonido por 20 min. Después se agregaron 7 μl de nafion y se agitó bajo ultrasonido por 20 min nuevamente. Una vez preparada la tinta se depositó 1.5 μl de tinta catalítica por cada 0.07 cm^2 por goteo sobre la superficie de grafito y secado en aire a temperatura ambiente. La voltamperometría cíclica fue realizada en una solución acuosa de 0.5 M H_2SO_4 en ausencia y presencia de ácido fórmico a diferentes concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) de 0.02 a 1.4 (V vsNHE) a 0.05 V s^{-1} .

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de los materiales

3.1.1 Análisis de XRD

La Figura 1 muestra los patrones de difracción para Pd/C comercial y NP/C. Las reflexiones de XRD muestran estructuras cristalinas cúbicas centrada en las caras con picos de difracción en ángulos de Bragg de $2\theta = 40.12$, 46.66 , 68.12 , 82.1 , 86.62 y 119.33° , correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (331) correspondientes al Pd metálico (JCPDS tarjeta 46-1043). Mientras que entre $20\sim 25^\circ$ se observa el plano (002) asociado al carbón vulcan y un pico ancho centrado cerca de $20\sim 35^\circ$ debido probablemente a la reflexión principal de $\text{PdO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS tarjeta 09-0254). Este último pico indica que la reducción de los catalizadores fue incompleta o una re-oxidación después de la purificación. El tamaño de cristal promedio fue calculado en base a la ampliación del pico de difracción (111) de acuerdo con la ecuación de Scherrer [12]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B_{2\theta}\cos\theta_{\max}} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo X incidente (0.1542 nm para la radiación Cu-K α); θ es el ángulo del pico máximo y $B_{2\theta}$ es el ancho de la mitad de la altura del pico [12]. El tamaño de cristal promedio para Pd/C comercial fue de 4.9 nm, mientras que para el NP/C fue de 6.4 nm. La relación entre (111) y (200) fue de 2.82 para Pd/C comercial y de 2.94 para NP/C. Para NP/C el plano (111) muestra ser dominante, lo cual es similar a los resultados reportados para el catalizador poliédrico de Pd/C sintetizado utilizando el método del polyol [13].

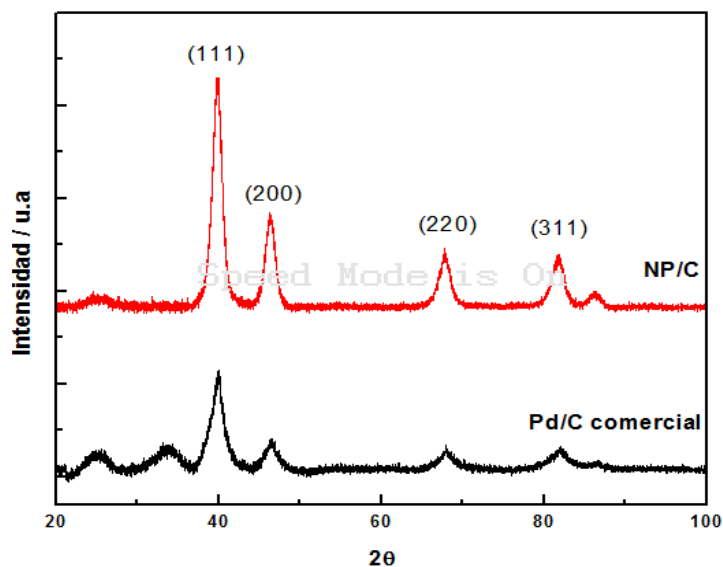


Figura 1. Patrones de difracción del Pd/C comercial y NP/C

3.1.2 Análisis Termogravimétrico

Las curvas de TGA de los catalizadores se presentan en la Figura 2. El comportamiento fue similar para ambos catalizadores y concuerda con lo reportado para otros catalizadores de Pd/C [14]. Las curvas de TGA muestran tres distintas regiones: la primera por debajo de los 600 K la pérdida de peso a esas temperaturas puede ser causado por la evaporación de agua y residuos de solventes orgánicos. La segunda región entre 650-900 K consiste en una pérdida de peso significativa debido a la descomposición de complejos orgánicos, esto indica que el carbón reacciona con el O_2 para formar CO_2 a temperaturas por encima de 850 K. Por lo tanto, en la última región que permanece estable se puede asociar a la carga real del Pd sobre el carbón vulcan, la cual se encontró de 15.4 y 13.7 % en peso para el Pd/C comercial y NP/C, respectivamente.

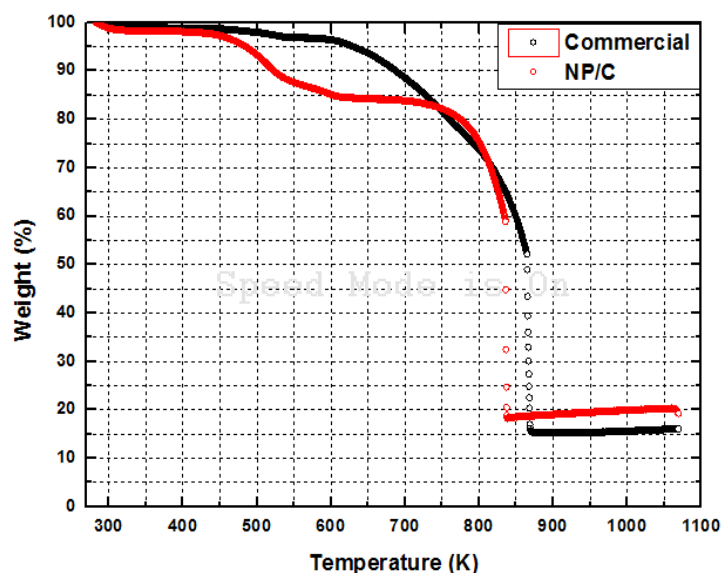


Figura 2. Curvas de TGA para Pd/C comercial y NP/C.

3.1.3 Observaciones TEM

La morfología del Pd soportado sobre carbón vulcan se muestra en la Figura 3. Se observa que el tamaño promedio de partícula para los catalizadores Pd/C comercial fue de 6 nm, mientras que para el NP/C fue de 5 nm; estos resultados concuerdan con los obtenidos en el análisis por XRD. Las imágenes TEM muestran que el Pd comercial está formado por una distribución de partículas con formas irregulares, por otro lado, el NP/C se compone por nanoestructuras poligonales. De acuerdo con el método de síntesis empleado para NP/C reportado por Xion et al, este resultado era de esperarse, ya que se producen nanopartículas de Pd aisladas [11].

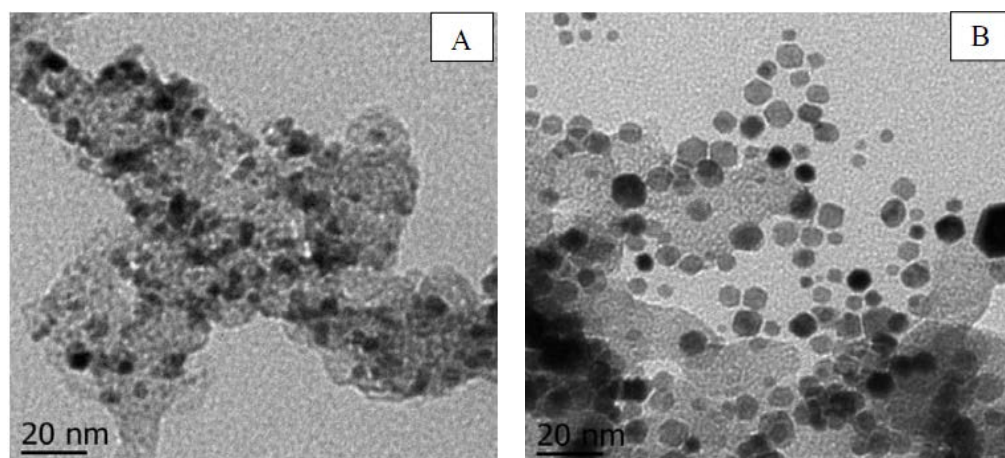


Figura 3. Imágenes TEM para A) Pd/C comercial y B) NP/C.

3.2 Caracterización electroquímica

3.2.1 Voltamperometría cíclica

La Figura 4 muestra las curvas de los voltamperogramas cíclicos de los catalizadores Pd/C comercial y NP/C en una solución 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente. Los voltamperogramas indican un comportamiento similar en ambos catalizadores, los cuales muestran picos que son característicos del perfil del Pd. Dichos picos entre 0 y 0.2 V vs NHE se atribuyen a la absorción y desorción de hidrogeno, entre 0.8 y 1.2 V vs NHE pertenecen a la formación de PdO_x y por último el pico bien definido en 0.65 V vs NHE se debe a la reducción de oxígeno relacionada directamente con la cantidad de Pd soportado en el carbón vulcan.

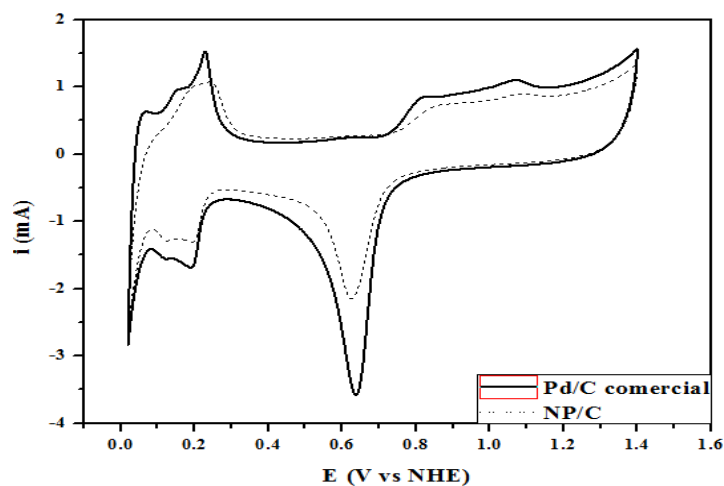


Figura 4. Voltamperometría cíclica para los catalizadores Pd/C comercial y NP/C en 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente.

3.2.2 Voltamperometría cíclica en presencia de ácido fórmico

La electro-oxidación de ácido fórmico en distintas concentraciones (0.1, 0.5 y 1M) en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a temperatura ambiente debida a la presencia de los catalizadores Pd/C comercial y NP/C se muestran en la Figura 5. La secuencia propuesta para la oxidación de ácido fórmico es la siguiente [15]:

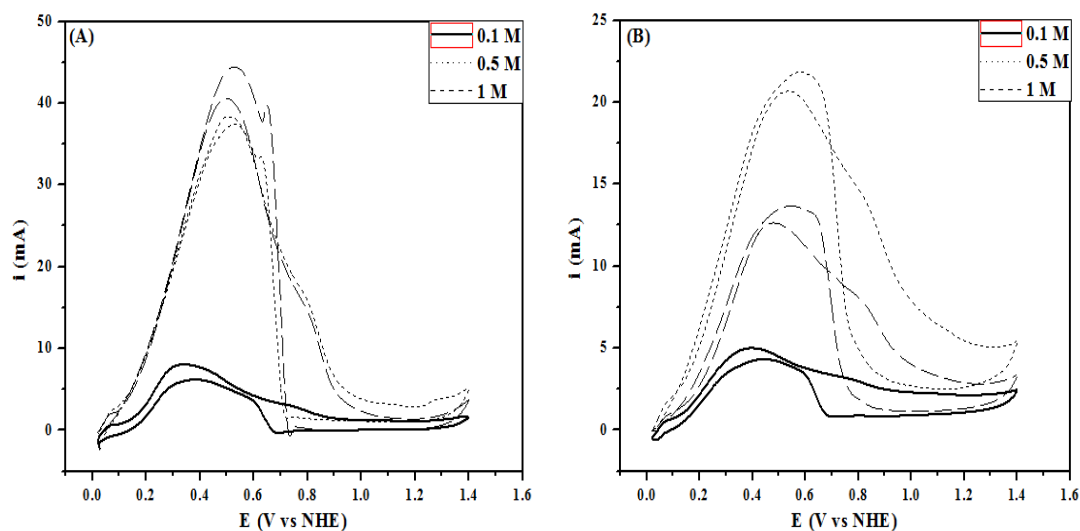


Figura 5. Voltamperometría cíclica en 0.5 M H_2SO_4 en tres concentraciones diferentes de ácido fórmico, (A) Pd/C comercial y (B) NP/C.

Para todos los voltamperogramas de la Figura 5 se observan dos picos definidos tanto para el barrido en sentido anódico como para el sentido catódico. En primera instancia el pico en sentido anódico se atribuye a la absorción del ácido fórmico sobre la superficie del material catalítico y posteriormente su electro-oxidación, mientras que en el sentido catódico se oxidan generalmente los intermediarios generados durante la primera oxidación como el CO (ecuación 2). La generación de CO causa un envenenamiento en el catalizador y por consecuencia una pérdida de su actividad catalítica, esto se puede ver reflejado en altas concentraciones de combustible ya que el segundo pico de oxidación supera al primero. Los potenciales de pico tanto en la primera oxidación como en la segunda oxidación tienden a recorrerse en sentido positivo al aumentar la concentración para ambos catalizadores, estos potenciales de oxidación a una concentración baja de 0.1M se encuentran cerca de 0.3 V vs NHE y para altas concentraciones (0.5 y 1M) en 0.5 V vs NHE para Pd/C comercial y ligeramente más positivo para el NP/C.

4. Conclusiones

Se empleó el método del polyol para sintetizar Pd nanoparticulado soportado en carbón vulcan, el cual exhibió formas poligonales con estructura cristalina cubica centrada en la cara y un tamaño de partícula promedio de 5 nm. Se comparó con Pd/C comercial su capacidad para electro-oxidar ácido fórmico, los resultados no mostraron diferencias significativas en sus actividades catalíticas, hubo una tendencia al envenenamiento conforme la concentración de combustible aumentaba.

5. Agradecimientos

Los autores reconocemos con gratitud el apoyo financiero de SEP-CONACYT (beca 179921) y redes CONACYT 2012 (beca 193974).

6. Referencias

- [1] U. B. Demirci, J. Power Sources, (2007) 169, 239.
- [2] X. W. Yu and P. G. Pickup, J. Power Sources, (2008) 182, 124.
- [3] R. F. Wang, S. J. Liao and S. Ji, J. Power Sources, (2008) 180, 205.
- [4] Wang RF, Li H, Feng HQ, Wang H, Lei ZQ (2010) J Power Sources 195:1099.
- [5] V.Mazumder, Y.M. Lee and S. H. Sun, Adv. Funct.Mater., (2010) 20, 1224.
- [6] Wang XM, Xia YY (2009) Electrochim Acta 54:7525
- [7] E. Antolini, Energy Environ. Sci., (2009), 2, 915.
- [8] Zhang, Z. Y.; Xin, L.; Sun, K.; Li, W.Z., Int. J. Hydrogen Energy, (2011) 36, 12686-12697.
- [9] Y. Suo, I.-M. Hsing, Electrochim. Acta, 55 (2009) 210.
- [10] N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, K. Osada, J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 12480.
- [11] Xiong, Y.J.; Cai, H.G.; Wiley, B.J.; Wang, J.G.; Kim, M.J.; Xia, Y.N.; J. Am. Chem. Soc., (2007) 129, 3665-3675.
- [12] Shen, S.Y.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Li, Y.S. Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. J. Power Sources 2010, 195, 1001–1006.
- [13] Lee, Y.W.; Oh, J.K.; Kim, H.S.; Lee, J.K.; Han, S.B.; Choi, W.J.; Park, K.W. Shape-controlled Pd nanostructure catalysts for highly efficient electrochemical power sources. J. Power Sources (2010), 195, 5896–5901.
- [14] Do, J.S.; Chen, Y.T.; Lee, M.H. Effect of thermal annealing on the properties of Co rich core-Pt rich shell/C oxygen reduction electrocatalyst. J. Power Sources 2007, 172, 623–632.
- [15] Sunghyun Uhm, Hye Jin Lee and Jaeyoung Lee, “Understanding underlying processes in formic acid fuel cells” *Physical Chemistry*, (2009).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Descomposición fotocatalítica del H_2O empleando semiconductores mixtos Bi_2S_3/TiO_2

C.G.Mendoza.^{1,*} R. López^{1,2}, Agileo Hernández Gordillo³ R. Gómez¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, grupo Ecocatal.
San Rafael Atlixco No. 186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C. P. 09340, México D.F.

²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Cunduacán-Jalpa KM. 1 Col. La Esmeralda CP. 86690, Cunduacán, Tabasco, México.

³Depto de Biociencias e Ingeniería, CIIEMAD-Instituto Politécnico Nacional, Barrio la Laguna Ticomán C.P. 07340, México, D.F,

*Tel: 58044669, mail: cinthiagame@hotmail.com.

RESUMEN

El hidrógeno probablemente se convertirá en una fuente de energía cada vez más utilizada debido a que es amigable con el medio ambiente. La generación de hidrógeno por medio de la descomposición del H_2O utilizando fotocatalizadores semiconductores ha atraído considerablemente la atención en varios centros de investigación. Entre los catalizadores (o materiales) más utilizados están los modificados con metales nobles (Pt, Rh) como dopantes, sin embargo su actividad es relativamente moderada, bajo irradiación ultravioleta aunado a que los metales nobles son demasiado caros. Por lo tanto, se deben desarrollar nuevos fotocatalizadores de bajo costo y más activos bajo irradiación de menor energía. En los últimos años, la investigación de sulfuros metálicos ha pasado de su síntesis a aplicaciones ya que pueden ser utilizados, por ejemplo, en reacciones fotocatalítica debido a que su energía de banda prohibida favorece las reacciones con menor energía.

En el presente trabajo se sintetizaron partículas de Bi_2S_3 por el método de precipitación, utilizando CS_2 como fuente de azufre y como soporte TiO_2 en una relación al 10% en peso de Bi_2S_3 . La optimización de los materiales sintetizados, Bi_2S_3/TiO_2 , a través de distintas técnicas de caracterización da como resultado una alta activada en producción de H_2 demostrando un requerimiento de menor energía para fotodisociar la molécula de agua, los resultados son presentados y discutidos.

1. Introducción

A raíz de la publicación del estudio de Fujishima y Honda, se observó la división del agua a partir de un electrodo de TiO_2 bajo irradiación de luz ultravioleta [1], la división fotocatalítica del H_2O en H_2 , que es un combustible renovable, de combustión limpia y es amigable con el medio ambiente, es considerado como una fuente de energía del futuro, ha sido considerado como una solución significativa para resolver la alta demanda de energía y podría resolver en gran medida problemas ambientales. [2-4]. Investigaciones anteriores sobre la división fotocatalítica del H_2O se ha centrado en el desarrollo de semiconductores [5-7]. Actualmente se conocen bastantes fotocatalizadores basados en semiconductores, se cree que el TiO_2 es el fotocatalizador más prometedor por su alta fotorreactividad, su estabilidad a largo plazo y el bajo costo que posee. Como resultado, se han publicado diferentes informes relativos a la producción fotocatalítica de H_2 [8-10]. Sin embargo, la descomposición fotocatalítica del H_2O por el solo hecho de usar como fotocatalizador al TiO_2 es ineficaz. Para mejorar la eficacia fotocatalítica, una de las estrategias es desarrollar co-catalizadores fotocatalizadores modificados [11], como lo son metales nobles (Pt [12-15], Pd [16], Ru [17,18], y Rh [19,20]), óxidos de metales de transición (NiO [21,22]) y sulfuros metálicos (MoS_2 [23,24]). Los co-catalizadores soportados en fotocatalizadores semiconductores desempeñan un papel importante en la producción de H_2 y O_2 . Por lo tanto, la carga adecuada del co-catalizador puede mejorar en gran medida la actividad de los fotocatalizadores. En estudios reportados hasta ahora, se han empleado co-catalizadores como lo son metales nobles o sus óxidos, pero resultan poco accesibles debido a su costo [25]. Aunque se ha demostrado que los sulfuros metálicos tienen una alta actividad en H_2 en reacciones involucradas de catálisis heterogénea, el Bi_2S_3 es un catalizador barato y en este trabajo se ha utilizado como co-catalizador en la producción fotocatalítica de H_2 . En el presente trabajo se sintetizaron $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y Bi_2S_3 y se investigó su aplicación como fotocatalizador para la producción de H_2 , usando una solución de metanol- H_2O 1:1 con una lámpara UV (254 nm, 2.2W).

2. Sección Experimental

2.1. Preparación de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$

La Síntesis de Bi_2S_3 se preparó usando el método de precipitación. Se preparó una mezcla de (CS_2 99% Aldrich) y nitrato de bismuto pentahidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Aldrich) que se usaron como precursores de azufre y nitrato respectivamente. 1 mol de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se disolvió en etilendiamina y H_2O , se añadieron lentamente 3 moles de CS_2 a la solución, se agitó homogéneamente durante 0.30 h. La solución resultante se sometió a un tratamiento térmico con una temperatura de 110°C durante 2 h. El material se recupera por filtración, el precipitado resultante se lavó con agua destilada y etanol después se secó a 90°C durante 1 h. El sulfuro de bismuto sintetizado se añadió a una solución de etanol que contiene TiO_2 con una relación 10% en peso, la mezcla fue puesta en un sonicador por un periodo de 1h. El material resultante se filtró y se lavó con agua y etanol, se secó a

una temperatura de 90 ° C durante 1 h. Tanto el Bi_2S_3 como el $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ fueron utilizados como un fotocatalizador para la producción de hidrógeno.

2.2 Actividad fotocatalítica de Bi_2S_3 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo en un fotorreactor de vidrio de 200 mL con una solución metanol- H_2O 1:1 en volumen y 100 mg de cada catalizador respectivamente. La suspensión se mantuvo bajo agitación constante y es irradiada con una lámpara UV (254 nm, 2.2W) tipo pluma de Hg de alta presión, todo el sistema se mantiene sellado a temperatura ambiente, la cantidad de H_2 obtenido es monitoreado por CG, (TCD, columna Shincarbon, 2m/1mm I.D. 25mm O.D.).

2.3 Caracterización de Bi_2S_3 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con un difractómetro Siemens D500 con radiación $\text{Cu K}\alpha$ un cristal monocromador de grafito con un paso 2θ de $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$. Las propiedades texturales de los sólidos se analizaron por N_2 isotermas de adsorción-desorción utilizando un equipo de Quantachrome Autosorb-3B. Las muestras se desgasificaron 200 °C durante 12 h antes del análisis. Las áreas de superficie específicas se calcularon utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Para la determinación de la energía de la banda prohibida (E_g) se obtuvieron mediciones de reflectancia difusa, utilizando un espectrofotómetro Cary 100 con una esfera de integración, usando el método de Kubelka-Munk.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización de Bi_2S_3 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2

La figura 1 muestra los patrones de XRD de TiO_2 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y Bi_2S_3 . Se puede observar en el difractograma que el Bi_2S_3 sintetizado por precipitación cristaliza en una estructura ortorrómbica estándar, el patrón de XRD muestra sus principales picos 25.5, 29.5, 32.5 39.5 y 45.5 grados que son asignados a sus respectivos planos (d_{130}), (d_{211}), (d_{221}), (d_{141}) y (d_{002}), que son planos característicos del sulfuro de bismuto, número de tarjeta (JCPDS 17-320).

Figura 2. Exhibe los espectros UV visible de Bi_2S_3 , TiO_2 , y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. La absorción de Ti^{4+} aparece aproximadamente 360 nm de TiO_2 puro. En los espectros de los compuesto $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, las bandas de absorción fueron similares a la de TiO_2 puro. En consecuencia, los materiales con una energía de banda prohibida amplia pueden ser fácilmente prorrogados para su utilización en la luz visible, mientras que una brecha de banda más

pequeña podría reducir la fotoactividad por el aumento en la recombinación entre los electrones y huecos. Los máximos de absorción en el $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ están ligeramente desplazados a una longitud de onda más corta en comparación con los de TiO_2 puro. En la Figura 3 se muestran los espectros estimados mediante el método de Kubelka–Munk, la tabla 1 muestra los valores de energía de banda prohibida de Bi_2S_3 , TiO_2 , y $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$.

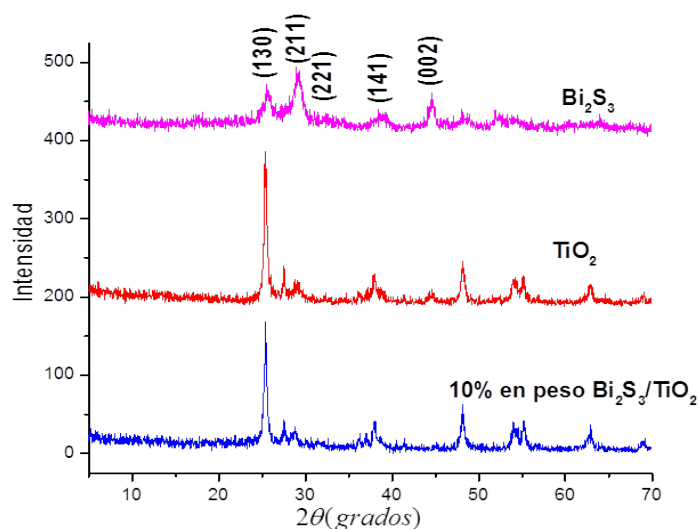


Figura 1. Patrones de XRD de Bi_2S_3 , $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ y TiO_2 , materiales sintetizados por el método de precipitación

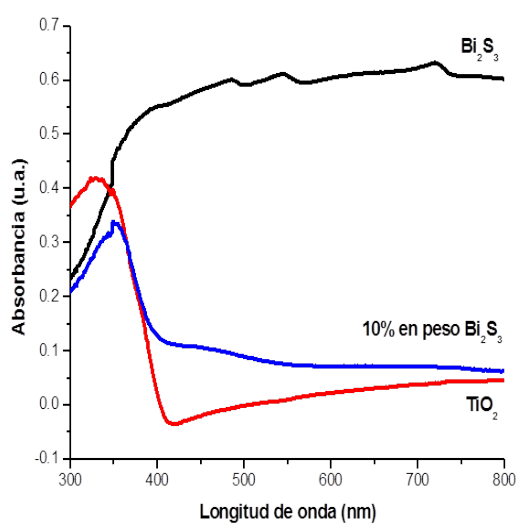


Figura 2. Cálculo de la energía de banda prohibida E_g .

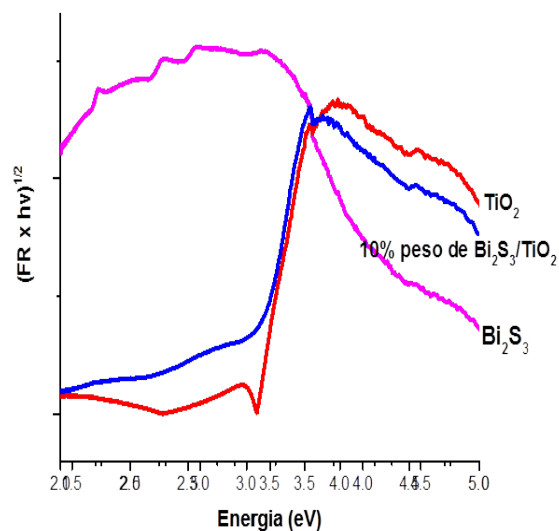


Figura 3. Gráfica de Kubelka-Mun

Tabla 1. Energía de banda prohibida

Muestra	Eg (eV)
TiO ₂	3.149
Bi ₂ S ₃	1.28
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	3.223

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los materiales Bi₂S₃, TiO₂, y Bi₂S₃/TiO₂ se muestran en la Figura 4, de acuerdo con la clasificación IUPAC, los materiales sintetizados presentan las isothermas de tipo IV el cual es característico de materiales mesoporosos. Los loops de histéresis muestran que los sólidos tienen poros hendidura (slit-pores) sin forma y tamaño definidos. El resultado del área superficial específica se muestra en la Figura 8, el volumen de poro y distribución de tamaño de poro se resumen en la tabla 2. El catalizador que contiene 10% en peso Bi₂S₃/TiO₂ tiene una mayor área y como lo muestran los resultados en la actividad catalítica este material muestra una mayor eficiencia para producir H₂.

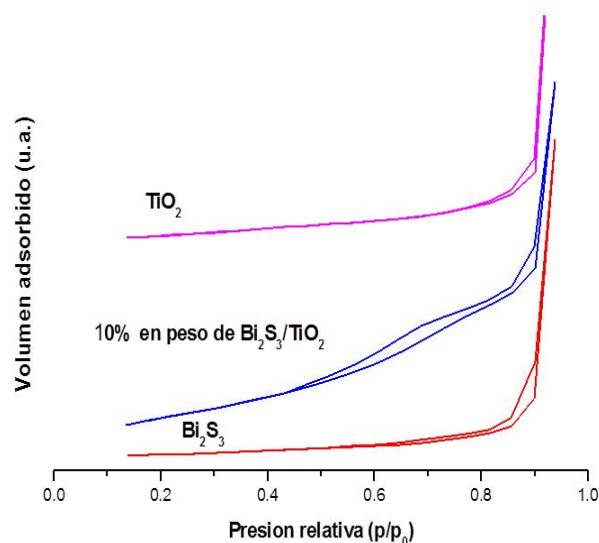


Figura 4. Isothermas adsorción-desorción; TiO₂, 10% en peso Bi₂S₃/TiO₂ y Bi₂S

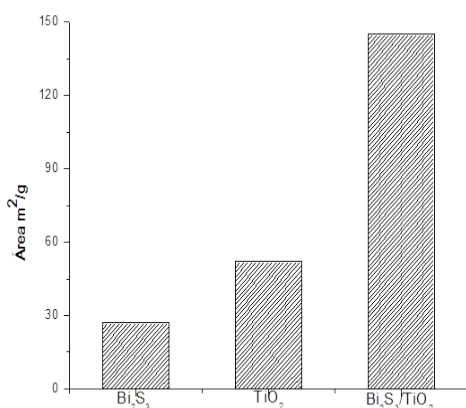


Tabla 2. Propiedades texturales

Muestra	VOL. DE PORO (cm ³ /g)	TAMAÑO DE PORO (Å)
TiO ₂	0.0256	112
Bi ₂ S ₃	0.0129	120
Bi ₂ S ₃ /TiO ₂	0.07038	144

Figura 5. Comparación de áreas de los materiales por el método de BET

La Figura 6 resume la evolución de H₂ a partir de metanol-agua 1:1 usando como catalizador Bi₂S₃, TiO₂ y Bi₂S₃/TiO₂, se observa que hay una cantidad considerable de H₂ producida con el material que contiene 10% en peso Bi₂S₃/TiO₂ durante 8h, produciendo 180 micromoles de H₂, el Bi₂S₃ tiene una banda prohibida pequeña, que permite una mejor absorción de radiación, los electrones se excitan de la banda de valencia a la banda de conducción, a continuación los electrones se mueven a la banda de conducción del TiO₂, y por lo tanto la recombinación entre electrón y hueco en el Bi₂S₃ es retardado en su superficie aumentando la actividad fotocatalítica.

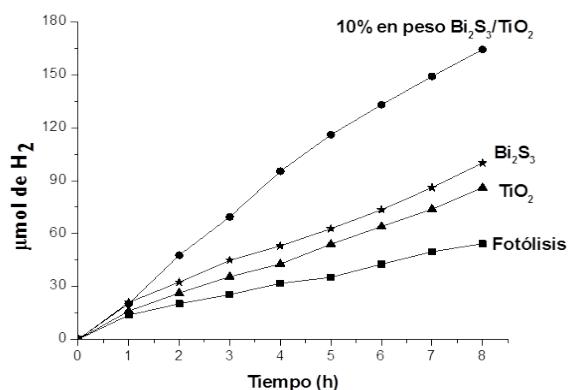


Figura 6. Producción de H₂ a partir de metanol/agua en función del tiempo de reacción, usando los materiales, (a)Bi₂S₃/TiO₂, (b) Bi₂S₃, (c) TiO₂ y usando como referencia la (d) fotólisis.

4. Conclusiones

El sulfuro de bismuto se sintetizó por el método de precipitación usando di-sulfuro de carbono (CS_2) como precursor de azufre, y fue soportado en dióxido de titanio (TiO_2), con la finalidad de evaluar su eficiencia. Se determinó que estos materiales son del tipo mesoporo con un área superficial específica mayor para el catalizador 10% en peso $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$. Se observó en el espectro de UV-Vis de reflectancia difusa la energía de banda prohibida de TiO_2 puro y el que contenía 10% en peso $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ es aproximadamente 3.149 y 3.223 eV, el Bi_2S_3 reporto una energía de banda prohibida de 1.20 eV es decir con el soporte de TiO_2 aumento la energía de banda prohibida. En base a estas propiedades espectroscópicas observamos que con el material que contiene 10% en peso $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ se obtiene una cantidad significativa de H_2 , alrededor de 200 micromoles a las 8 h de reacción.

5. Agradecimientos

A CONACYT por la beca de apoyo (269188) otorgada.

6. Referencias

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 1972, 238:37.
- [2] Wang QZ, An N, Chen W, Wang RF, Yuan J, Lei ZQ, et al. Photocatalytic water splitting into hydrogen and research on synergistic of Bi/Sm with solid solution of Bi-Sm-V photocatalyst. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37(17):12886-92.
- [3] Khan SUM, Al-shahry M, Ingler WB. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science* 2002,297:2243-5.
- [4] Zhang XY, Sun YJ, Cui XL, Jiang ZY. Carbon-incorporated TiO₂ microspheres: facile flame assisted hydrolysis of tetrabutyl orthotitanate and photocatalytic hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2012,37(2):1356-65.
- [5] Yan HJ, Yang JH, Ma GJ, Wu GP, Zong X, Lei ZB, et al. Visiblelight- driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst. *J Catal* 2009,266(2):165-8.
- [6] Wang QZ, An N, Mu RJ, Liu H, Yuan J, Shi JW, et al. Photocatalytic water splitting by band-gap engineering of solid solution $\text{Bi}_{1-x}\text{Dy}_x\text{VO}_4$ and $\text{Bi}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{VO}_4$ (M $\frac{1}{4}$ La, Sm, Nd, Gd, Eu, Y). *J Alloy Compd* 2012,522(5):19-24.
- [7] Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009,38(1):253-78.
- [8] Tan SJ, Feng H, Ji YF, Wang Y, Zhao J, Zhao A, et al. Observation of photocatalytic dissociation of water on terminal Ti sites of TiO₂ (110)-1 \times 1 Surface. *J Am Chem Soc* 2012, 134(24):9978-85.
- [9] Guo Q, Xu CB, Ren ZF, Yang WS, Ma ZB, Dai DX, et al. Stepwise photocatalytic dissociation of methanol and water on TiO₂ (110). *J Am Chem Soc* 2012, 134(32):13366-73.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [10] Tang JW, Durrant JR, Klug DR. Mechanism of photocatalytic water splitting in TiO₂. Reaction of water with photoholes, importance of charge carrier dynamics, and evidence for four-hole chemistry. *J Am Chem Soc* 2008, 130(42):13885-91.
- [11] Yu HG, Liu R, Wang XF, Wang P, Yu JG. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ nanoparticles by Ag₂O cocatalyst. *Appl Catal B-Environ* 2012, 111e112(2):326-33.
- [12] Kandiela TA, Dillert R, Robbenb L, Bahnemann DW. Photonic efficiency and mechanism of photocatalytic molecular hydrogen production over platinized titanium dioxide from aqueous methanol solutions. *Catal Today* 2011, 161(1):196-201.
- [13] Yu JG, Qi LF, Jaroniec M. Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets. *J Phys Chem C* 2010, 114(30):13118-25.
- [14] Sreethawong T, Junbua C, Chavadej S. Photocatalytic H₂ production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst. *J Power Sources* 2009, 190(2):513-24.
- [15] Liu H, Yuan J, Shangguan WF. Photochemical reduction and oxidation of water including sacrificial reagents and Pt/TiO₂ catalyst. *Energy Fuels* 2006, 20(6):2289-92.
- [16] Sreethawong T, Yoshikawa S. Comparative investigation on photocatalytic hydrogen evolution over Cu-, Pd-, and Au-loaded mesoporous TiO₂ photocatalysts. *Catal Commun* 2005, 6(10):661-8.
- [17] Navarro RM, del Valle F, Fierro JLG. Photocatalytic hydrogen evolution from CdSeZnOeCdO systems under visible light irradiation: effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2008, 33(16):4265e73.
- [18] Hara M, Nunoshige J, Takata T, Kondo JN, Domen K. Unusual enhancement of H₂ evolution by Ru on TaON photocatalyst under visible light irradiation. *Chem Commun* 2003, 24:3000-1.
- [19] Yang YZ, Chang CH, Idriss H. Photo-catalytic production of hydrogen from ethanol over M/TiO₂ catalysts (M ¼ Pd, Pt or Rh). *Appl Catal B-Environ* 2006, 67(3e4):217-22.
- [20] Pal B, Torimoto T, Okazaki K, Ohtani B. Photocatalytic syntheses of azoxybenzene by visible light irradiation of silica-coated cadmium sulfide nanocomposites. *Chem Commun* 2007, 5:483-5.
- [21] Jeong H, Kim T, Kim D, Kim K. Hydrogen production by the photocatalytic overall water splitting on NiO/Sr₃Ti₂O₇: effect of preparation method. *Int J Hydrogen Energy* 2006, 31(9):1142e6.
- [22] Kato H, Asakura K, Kudo A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J Am Chem Soc* 2008, 130(42):13885-91.
- [23] Zong X, Yan HJ, Wu GP, Ma GJ, Wen FY, Wang L, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc* 2003, 125(10):3082-9.
- [24] Zong X, Wu GP, Yan HJ, Ma GJ, Shi JY, Wen FY, et al. Photocatalytic H₂ evolution on MoS₂/CdS catalysts under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2010, 114(4):1963-8.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [25] Zong X, Han JF, Ma GJ, Yan HJ, Wu GP, Li C. Photocatalytic H₂ evolution on CdS loaded with WS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2011,115(24):12202-8.
- [26] Zong X, Yan HJ, Wu GP, Ma GJ, Wen FY, Wang L, et al. Enhancement of photocatalytic H₂ evolution on CdS by loading MoS₂ as cocatalyst under visible light irradiation. *J Am Chem Soc* 2008,130(23):7176-7.
- [27] Zhang J, Yu JG, Zhang Y, Li Q, Gong JR. Visible light photocatalytic H₂-production activity of CuS/ZnS porous nanosheets based on photoinduced interfacial charge transfer. *Nano Lett* 2011,11(11):4774-9.
- [28] Yao WF, Huang CP, Muradova Z, T-Raissi A. A novel PdeCr₂O₃/CdS photocatalyst for solar hydrogen production using a regenerable sacrificial donor. *Int J Hydrogen Energy* 2011,36(8):4710-5.
- [29] Li YX, Chen G, Wang Q, Wang X, Zhou AK, Shen ZY. Hierarchical ZnSeIn₂S₃eCuS nanospheres with nanoporous structure: facile synthesis, growth mechanism, and excellent photocatalytic activity. *Adv Funct Mater* 2010, 20(19):3390-8.
- [30] Kim J, Kang M. High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi₂S₃-loaded TiO₂ composites system. *Int J Hydrogen Energy* 2012, 37(10):8249-56.
- [31] Zhang YW, Tian JQ, Li HY, Wang L, Qin XY, Asiri AM, et al. Biomolecule-assisted, environmentally friendly, one-pot synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. *Langmuir* 2012, 28(35):12893-900

Review of Potential Models for Modeling CaCO_3 in the Development of Hydrogen Storage Material

T. Ramírez-Rodríguez¹, F. Castillo-Alvarado¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

*mail: teresa.ramirez7715@gmail.com

ABSTRACT

The use of hydrogen as a carrier fuel or clean energy is limited. At present, the hydrogen is produced by (i) steam methane reforming (SMR) (48%), (ii) gasifying coal (18%), (iii) reformed oil (30%) and, (iv) electrolysis (3.9%). Together, fossil fuel sources paths are needed if the hydrogen becomes a major source of energy for the future.

The main route for the production of hydrogen is by means of catalysis of methane with steam. This leads to a highly exothermic reaction generated from burners that produce and release CO_2 and high CO_2 emission caused by the increasing use of fossil fuels leads to an increase in the atmospheric concentration of CO_2 , causing global warming. CO_2 separation using conventional technologies such as adsorption, absorption, cryogenic distillation and membrane separation causes an increase in the production of electricity from 34-75%. While the efficient capture of CO_2 from these processes is favored at low temperatures and high pressures. An alternative to mitigate CO_2 emissions is through carbon capture and sequestration. Carbonation cycle and calcinations of an absorbent based on calcium oxide (CaO), calcium loop called, is a technology for CO_2 capture. A calcium loop system, CO_2 is a carbonator by the reaction between CaO and CO_2 in the adsorbent, wherein the adsorbent is then regenerated by calcination in the furnace by decomposition of CaCO_3 formed in the carbonation process.

In this work it make a review based on potential models for modeling CaCO_3 , considering a biodegradable material, the chicken eggshell as raw material for hydrogen storage.

1. Introduction

Inorganic chemical composition biomineral is dominated mainly by the calcium carbonate, which is found in biological systems in a number of different forms including the amorphous calcium carbonate (ACC), vaterite, aragonite and calcite. The first polymorphisms are less abundant in nature than the last two.

Polymorphs from calcium carbonate are minerals with the same chemical composition but a different arrangement of the ions in the crystal lattice. Calcium carbonate exists in six forms that are divided into three classes; anhydrous crystalline polymorphic forms (calcite, aragonite and vaterite) [1], hydrated crystalline forms (calcium carbonate monohydrate (MCC), calcium carbonate hexahydrate (ikaite)) and, amorphous calcium carbonate (ACC).

Aragonite is thermodynamically less stable than calcite. It has an orthorhombic crystal structure with the same alternating structure of Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions as calcite. In aragonite, however, the CO_3^{2-} layers are split into layers parallel to the a axis and each Ca atoms surrounded by nine closest oxygen.

Vaterite is metastable with respect to calcite and aragonite and is rare in nature. It has a hexagonal crystal structure and a similar alternating structure with calcite and aragonite. In contrast to aragonite and calcite, the plane of CO_3 is parallel to the c axis.

Calcite is deposited extensively as a biomineral due to its high thermodynamically stability at ambient temperature. It has a rhombohedra crystal structure, consisting of Ca^{2+} ions and planar CO_3^{2-} groups, located in alternative layers and orientated perpendicular to the c axis. Each Ca^{2+} ion has six immediate CO_3^{2-} neighbors, oriented in such a way that one oxygen from each forms the immediate neighbors of calcium. This polymorphism of calcium carbonate is the one for the chicken eggshell [2].

2. Development

To describe the interatomic interactions of a system, a collection of parameters of mathematical functions has been used. In this publication presents a summary of interatomic potential functions. The atomic simulations are based on the Born model of solids, indicated that the interactions between the ions in the system are a combination of long-range electrostatic forces and short-range forces, both the repulsion and the van der Waals attractions between neighboring electron clouds. Known the potential energy of the system is the sum of the interactions between all ions.

$$U(r_{ij}) = \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{ij} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

$U(r_{ij})$, is the long-range electrostatic interactions between the ions, q_i and q_j are charges of the ions i and j respectively, r_{ij} is the distance between ions i and j , and ϵ_0 is the permittivity of free space. The right term represents the short-range forces, which are described and include primarily two-body interactions, for example, a

variation of the interaction of Ca-O in modeling of the CaCO_3 . Bond bending terms to convey the directionality of certain bonds in the crystal, for instance in the modeling of the covalent bonds in the carbonate group of CaCO_3 and four-body interactions such as dihedral terms.

The long-range electrostatic part of the potential energy of the equation of Born model is too slow to converge as a function of r_{ij} in real space. Has been used the Ewald summation method [3] to replaces the summation of potential energies in real space with an equivalent summation in Fourier space.

Each point charge in the system is viewed as being surrounded by a Gaussian charge distribution of equal and opposite sign, charge density is:

$$\rho_i(r_i) = \frac{q_i \alpha^3}{\pi^{3/2}} \exp(-\alpha^2 r_i^2) \quad (2)$$

Which α is a positive parameter that determines the width of the distribution, and r_i is the position relative to the centre of distribution. This introduced charge distribution screen the interaction between neighboring point-charges, effectively limiting them to a short range. Accordingly, the sum over all charges and their images in real space converges rapidly, which is:

$$U_{sr} = \frac{1}{2} \sum_{ij} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \quad (3)$$

$\text{erfc}(x)$ Is defined as the complimentary error function:

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp(-u^2) du \quad (4)$$

A second Gaussian charge distribution of the same sign and magnitude as the original distribution is added in order to maintain the neutrality of charges. The sum is performed in the Fourier space to solve the resulting Poisson's equation.

$$U_{fr} = \frac{1}{2\pi V} \sum_{i,j} q_i q_j \sum_{m \neq 0} \frac{\exp[-(\pi m/\alpha)^2 + 2\pi m \cdot (r_i - r_j)]}{m^2} \quad (5)$$

Where m represent the reciprocal vectors and V is the volume of the unit cell of the crystal. Thereof, the correlation self-terms needs to be subtracted in order to cancel out the interaction of the introduced artificial counter-charges with itself. Then, the total electrostatic energy per unit cell can then be calculated:

$$\Phi_{ij} = U_{sr} + U_{fr} - \frac{\alpha}{\pi^{1/2}} \sum_i q_i^2 \quad (6)$$

Electronic polarisability is one way to include the electronic polarisability of the atoms is to use the core-shell model [4], where the polarisable ion is represented by a mass less shell connected to a core containing all the mass. The total charge of the ion is the sum of the charges of the core and shell. The position of the core represents the position of the ion in the crystal lattice and the position of the shell shows the electronic polarisability of the atom. The core and shell are connected by a harmonic spring. The spring constant K and the charge of the shell Ye determine the polarisability of the ion.

$$\alpha_p = \frac{Ye^2}{4\pi\epsilon_0 K} \quad (7)$$

Both K and Ye can be fitted empirically to reproduce experimental properties, such as dielectric and elastic constants. The short-range forces are assumed to act between the shells while the Coulombic forces act between all shells and cores, except between the core and shell of the same ion. The core-shell model has been successful in modeling various properties and it has been used in all static energy minimization calculations to describe the polarisability of the oxygen in the CO_3^{2-} group and water.

Short-range potential functions. The two-body potential functions act between neighboring charge clouds, the shells of the polarisable anions and the cores in the case of cations. They come in a number of analytical forms, all describing the potential energy as a function of inter-ionic separation. These potential functions act without taking into account directionality of any bonds. Three-body potential function acts between three ions and is used when covalent bonds are present in the system. The terms define angles and dihedrals between the ions and as such convey directionality to the bonds.

The Buckingham potential [5] is one of the most used functions for the interaction of two bodies which are not directly bonded.

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (8)$$

Where A_{ij} , ρ_{ij} and C_{ij} the parameters to describe the interaction between two atoms are i, j and r_{ij} is the inter-atomic distance. A_{ij} and ρ_{ij} are related to the number of electrons and the electron density respectively. The first term of the function describes the short-range repulsive interaction between the atoms, which originates from the Pauli Exclusion Principle, while the second represents the attractive van der Waals forces. Since, the exponential term converges to a constant as the distance r_{ij} approaches to zero, while the second term diverges, it runs the risk of

an un-physical “Buckingham catastrophe”, when used in simulation of charged systems. This occurs when the electrostatic attraction artificially overcome the repulsive barrier [6]. Minimizing the energy of a structure which accidentally has a very short distance between two atoms will thus result in “nuclear fusion”.

Morse potential function [7] is used for modeling covalent bonds and capable of modeling harmonicity. As such interatomic distances away from the equilibrium bond distance can be simulated reliably with this potential function, the carbon-oxygen bond in the CO_3^{2-} .

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left(1 - e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right)^2 \quad (9)$$

Where D_{ij} is the depth of the potential well, i.e. the thermodynamic dissociation energy of the bond, r_0 is the equilibrium bond length, and α is a constant controlling the “width” of the potential. The form of the Morse potential function ensures that at infinite separation of the two atoms the potential energy is zero while the potential energy is at a minimum at the equilibrium bond distance. Sometimes the Morse potential is used with subtraction of the Coulombic interaction and as such it is the only potential function describing a bond between two nearest neighbors. Interactions between second and further nearest neighbors can be described by Coulombic interactions and another short-range potential function.

The Lennard-Jones potential [8], the commonest form is also referred to as the 6-12 potential, is one of the most used potential functions to approximate the interaction between a pair of atoms.

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \quad (10)$$

Taking $A = 4\epsilon\sigma^{12}$ and $B = 4\epsilon\sigma^6$, with ϵ is the depth of the potential well and σ is the finite distance where the interparticle potential is zero. The repulsive part is dependent on r^{-12} and thus acts at close range, while the attractive part is proportional to r^{-6} and becomes dominant at longer range. The parameters can be fitted to reproduce experimental data or accurate quantum chemistry calculations. Due to its computational simplicity, the Lennard-Jones potential is used extensively in computer simulations even though more accurate potentials exist.

Many body potential function. The three-body harmonic potential is used to describe the partial co-valence in the CO_3^{2-} group and maintain the bond angle between two carbon-oxygen bonds.

$$\Phi_{ijk}(\theta_{ijk}) = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (11)$$

Tacking k_{ijk} is the force constant and $(\theta_{ijk} - \theta_0)$ is the deviation from the equilibrium angle θ_0 . The function acts between a central ion i and two ions j and k bonded to i making the bond angle θ_{ijk} .

The four-body out of plane potential is applied to planar arrangements of three bonds or torsional angles. The four-body potential function for the CO_3^{2-} group is described as said Pavese et al. [9].

$$\Phi_{ijkl} = k_{ijkl}[1 - s \cos(N\theta)] \quad (12)$$

Tacking k_{ijkl} is the force constant s is ± 1 and N is an integer which gives the periodicity of the torsion, which to be 2 in the case of the planar CO_3^{2-} group. The above functional form means that the energy has a minimum vale when θ is 0 or π radians and all atoms lie the same plane in the CO_3^{2-} group.

3. Conclusions

The potential parameters of calcite that will be used have been derived empirically from Pavese et al., in a study of the thermal dependence of structural and elastic properties of calcite. The oxygen-oxygen and, calcium-oxygen interactions will be modeled by Buckingham potential. The co-valence within the CO_3^{2-} group modeled by a Morse potential plus a three-body potential and torsional potential function to restrain the planar CO_3^{2-} group from folding.

4. References

- [1] N. H. de Leeuw and S. C. Parker, J. Phys. Chem. B, 102 (1998).
- [2] A. Iwasawa, M. Uzawa, M.A. Rahman, Y. Ohya and N. Yoshizaki, Poultry Science, 88 (2009).
- [3] P. Ewald, Annals Physics, 369 (1921)
- [4] B. G. Dick and A.W. Overhauser, Physical Review, 112 (1958).
- [5] A. Buckingham, Procceding of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 198 (1938).
- [6] D. N. J. White, Journal of Computer-Aided Molecular Design, 11 (1997).
- [7] P. M. Morse, Physical Review, 34 (1929).
- [8] J. E. Lennard-Jones, Proceedings of the Royal Society, A, 106 (1924).
- [9] A. Pavese, M. Catti, S. C. Parker and A. Wall, Physics and Chemistry of Minerals, 23 (1996).

A novel multilevel boost converter for Fuel Cell applications

Victor M. Sanchez^{1,*}, Juan M. Ramirez², Antonio Valderrabano³, R. Barbosa¹

¹Depto. Ingeniería, Universidad de Quintana Roo,
Blvd. Bahía s/n E. I. Comonfort, 77019, Chetumal, Q. Roo, México.

*Tel: 98350300, vsanchez@uqroo.mx

²CINVESTAV – Unidad Guadalajara, Av. Científica 1145,
Col, El Bajío, Zapopan, Jal., México

³Universidad Panamericana – Campus Guadalajara,
Calzada Nueva 49, Ciudad Granja, 45010 Zapopan, Jal., México

ABSTRACT

Fuel Cells (FCs) technology is one of the most promising options of alternative energy sources due to its high energy efficiency, extremely low indexes of polluting emissions and high power density. FCs can be an ecological solution to the demand of portable power sources. However, without considering their high costs; there are some technological challenges to solve yet. One of them concerns to the voltage magnitude generated by a fuel cell which has a low value so that it has to be elevated in order to feed electrical loads. To solve this issue, power converter topologies based on power transformers are used. However, power transformers increase the cost and size of the power converters. This work proposes a novel topology of a high gain power converter without power transformer. Moreover, the input current of the proposed converter has a low current ripple which contributes to increase the Fuel Cell lifetime as well as exhibits a high efficiency of energy conversion too. Operating principle, analysis and co-simulation results of a 250 W prototype are shown.

1. Introduction

The main challenges in the design of a power conditioning system for FCs, it is to provide a high gain voltage as well as an input current with a low ripple. The DC voltage produced by a fuel cell ranges between 50-100% of their nominal value as well as it has a low magnitude too. Typically, DC-DC converters based on high frequency transformers are commonly used in order to provide a voltage gain. However, power transformers increase the cost and size of the power conditioning stage [1]. On the other hand, when a high level of current ripple is drawn to the FC, it accelerates the aging of the electrodes [2]. Usually, power converter topologies with input inductor are used in order to reduce the FC's current ripple. The input inductor provides a trade-off between input current ripple and the converter dynamic response. To solve these issues, a novel DC-DC converter topology which has a high gain voltage and low ripple at the input current is proposed. The power converter is comprised by an interleaved boost converter cascaded with a voltage multiplier based on a multilevel converter.

Two parallel boost converters integrate the stage of the interleaved boost converter. This arrangement reduces the current stress in the converter switches. The input inductors of each one of the boost converters are coupled and they operate in Discontinuous Current Mode. This strategy is used in order to get a uniform current distribution between each converter, without the requirement of a current sharing control [3].

The multilevel stage provides an additional gain that multiplies the input stage's voltage gain. This converter is based on a multilevel voltage configuration, which multiplies the input voltage as well as it maintains a balance in the voltage of the output capacitors too. Moreover, the voltage gain of this stage is obtained by low voltage switches. Additionally, the multilevel converter provides the following advantages: (i) low harmonic distortion, (ii) low emission of electromagnetic noise, (iii) high efficiency, (iv) not uses power transformers [4].

This paper is organized as follows. Section II describes the power converter topology and it explains the operating principle of the high-gain converter. Section III presents the co-simulation results and finally in section IV the conclusions of this work are presented.

2. Multilevel-interleaved boost converter

The topology of the multilevel-interleaved boost converter is shown in Figure 1.

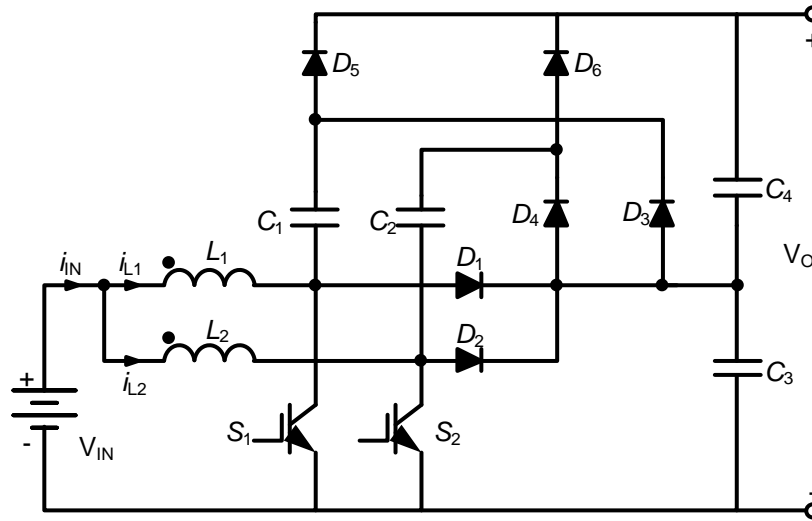


Figure 1. Multilevel-interleaved boost converter.

The converter consists of two DC-DC converters in cascade, as it is described in the block diagram on Figure 2.

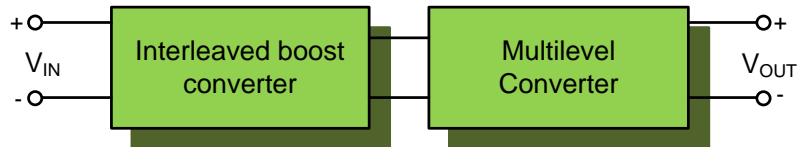


Figure 2. Block diagram of novel power converter.

The DC-DC converter operation can be explained by analyzing separately of both converters, and then by combining their input-output relationships.

2.1 Input stage

The interleaved boost converter provides an initial voltage gain as well as it has a low ripple in the input current. The total input current is divided between the two boost converters. The input inductors are magnetically coupled. The coupling of the input inductors allows an equal current sharing in each converter despite of the boost converters'

duty cycle variations. In order to simplify the power converter analysis, the coupling inductors can be represented by an equivalent circuit of three decoupled inductors', as it is showed in Figure 3.

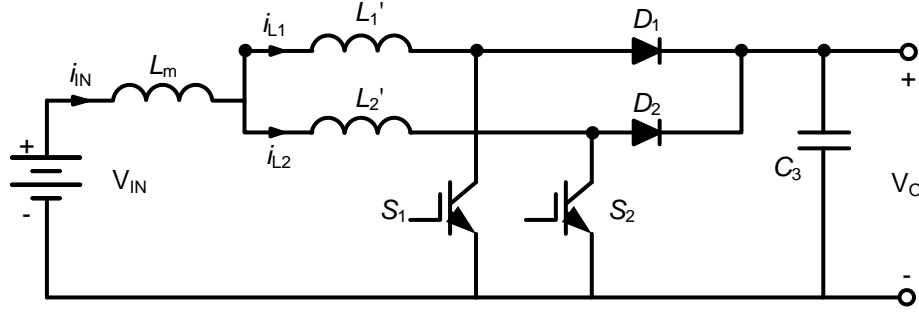


Figure 3. Equivalent circuit of the interleaved boost converter

The relationship between the coupled inductors becomes:

$$L'_1 = L_1 - L_m \quad (1)$$

$$L'_2 = L_2 - L_m \quad (2)$$

$$L_m = k\sqrt{L_1 L_2} \quad (3)$$

Where L_1 and L_2 are the inductance values of the two inductors, k is the coupling coefficient, L'_1 and L'_2 are the leakage inductances, and L_m is the mutual inductance.

The interleaved boost converter operation consists of six different switching states. Figure 4 illustrates the equivalent circuits during each switching state.

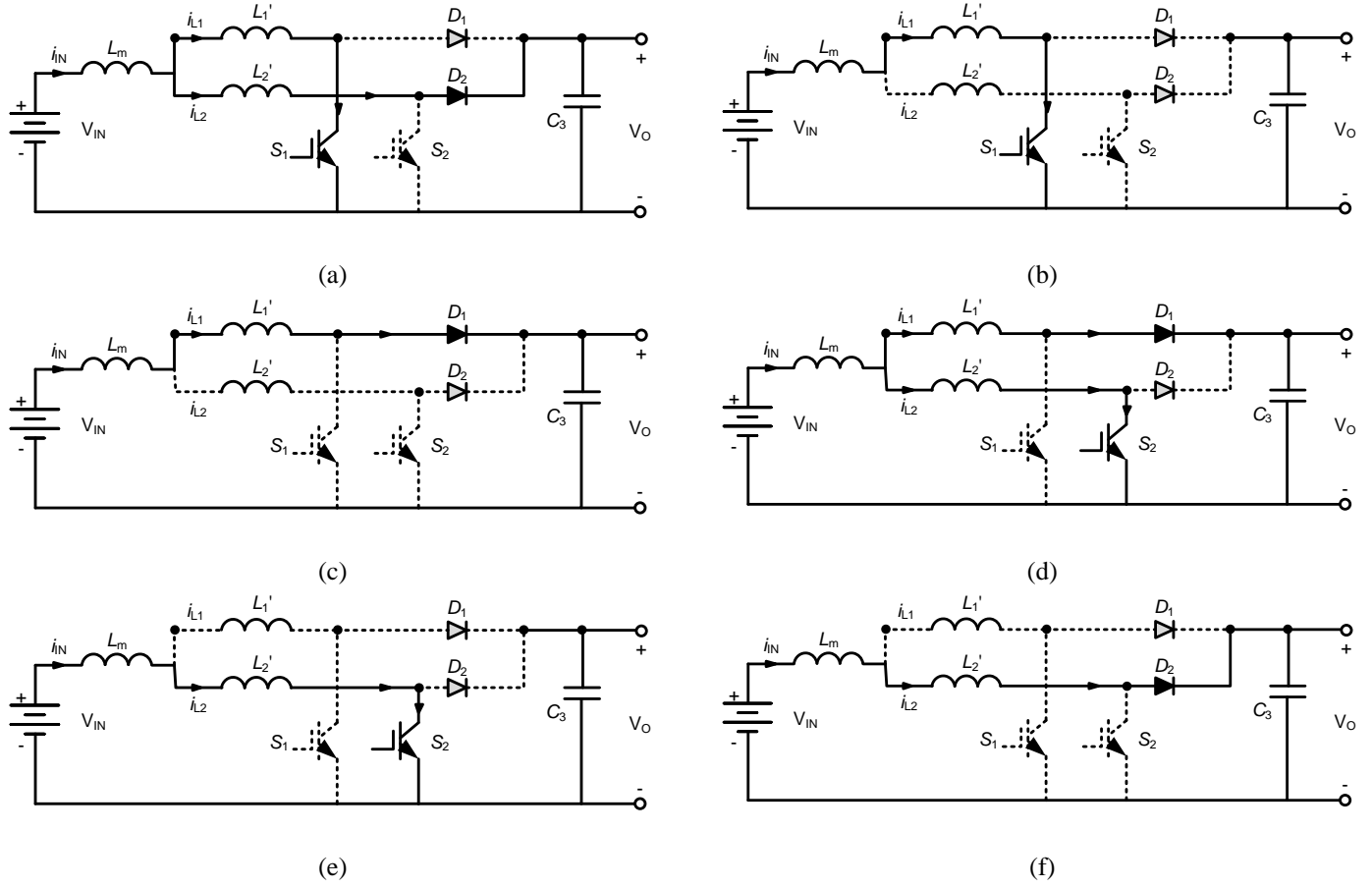


Figure 4. Equivalent circuits during the switching states of the interleaved boost converter.

The converter operation is explained for each switching state as follows:

Interval $t_0 - t_1$, Figure 4(a)

At time t_0 , it's assumed that the remaining power in L_2' acquired in the previous switching cycle. D_2 is assumed *on* during this state. At time t_0 the switch S_1 is closed, then the current in the inductor L_1' begins to rise while the current in L_2' drops with a rate of change given by:

$$\frac{di_{L_2}}{dt} = \frac{-V_o}{L_1' + L_2'} \quad (4)$$

Interval $t_1 - t_2$, Figure 4(b)

At time t_1 , i_{L_2} drops to zero while that i_{L_1} continues rising with a rate of change,

$$\frac{di_{L1}}{dt} = \frac{V_{IN}}{L'_1 + L_m} \quad (5)$$

Interval $t_2 - t_3$, Figure 4(c)

At t_2 , S_1 opens. The energy stored in the inductor L_1 is transferred to the output capacitor through D_1 . i_{L1} current begins to decrease with a rate change determined by (6):

$$\frac{di_{L1}}{dt} = \frac{-(V_o - V_{INPUT})}{L_1} \quad (6)$$

Interval $t_3 - t_4$, Figure 4(d)

In this interval, S_2 is closed at t_3 . The current in the inductor L'_2 begins to increase, while L'_1 continues to discharge with a rate of change given by (7):

$$\frac{di_{L1}}{dt} = \frac{-V_o}{L'_1 + L'_2} \quad (7)$$

Interval $t_4 - t_5$, Figure 4(e)

At time t_4 , the current i_{L1} reaches zero while i_{L2} continues to increase with a rate given by (8):

$$\frac{di_{L2}}{dt} = \frac{V_{INPUT}}{L'_2 + L_m} \quad (8)$$

Interval $t_5 - t_6$, Figure 4(f)

At t_5 , S_2 opens and the inductor L'_2 begins to discharge. The discharge reason in $i_{L'_2}$ is expressed by (9):

$$\frac{di_{L2}}{dt} = \frac{-(V_o - V_{INPUT})}{L_2} \quad (9)$$

Figure 5 shows the main waveforms of the interleaved boost converter.

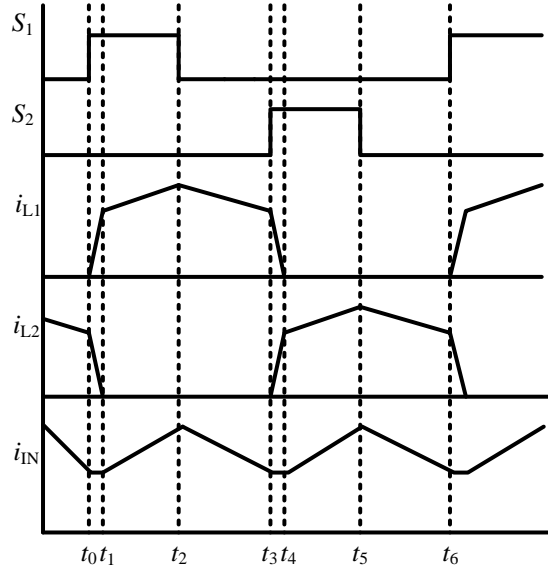


Figure 5. Main waveforms of the Interleaved boost converter.

In order to get the output voltage relationship, it is assumed that converter's power losses are negligible. Hence, the output power P_o is equal to the input power P_i , as is established by:

$$P_i = P_o \quad (10)$$

$$V_i(I_1 + I_2) = \frac{V_o^2}{R_L} \quad (11)$$

It is also assumed that,

$$D_1 = D \quad (12)$$

$$D_2 = D + \Delta D \quad (13)$$

$$L_1 = L_2 = L \quad (14)$$

In this way the output voltage is given by (15).

$$V_o = \frac{[1+2(1-k)(0.5+D)(A)] + \sqrt{[1+2(1-k)(0.5+D)(A)]^2 - 4(1-k)(1-\Delta D)\left[\frac{4L(1-k)}{R_L T}\right] + A}}{2\left[\frac{4L(1-k)}{R_L T} + A\right]} V_{IN} \quad (15)$$

where:

$$A = 1 - 2D - \Delta D \quad (16)$$

2.2 Output converter.

The basic operating principle of multilevel converter depends on the conduction states of the switches S_1 and S_2 of the input stage. Basically, it involves the transfer of energy to the capacitor C_4 through the capacitors C_1 and C_2 . The output voltage is doubled due to the sum of the voltages of the capacitors C_3 and C_4 .

When S_1 is on, the capacitor C_1 is charged to the voltage of C_3 , at the intervals $t_0 - t_1$ and $t_1 - t_2$ thus, neglecting the voltage drop of the diode D_3 results in:

$$v_{C1} = v_{C3} \quad (17)$$

Figure 6 shows the converter configuration that allows charging C_1 from C_3 .

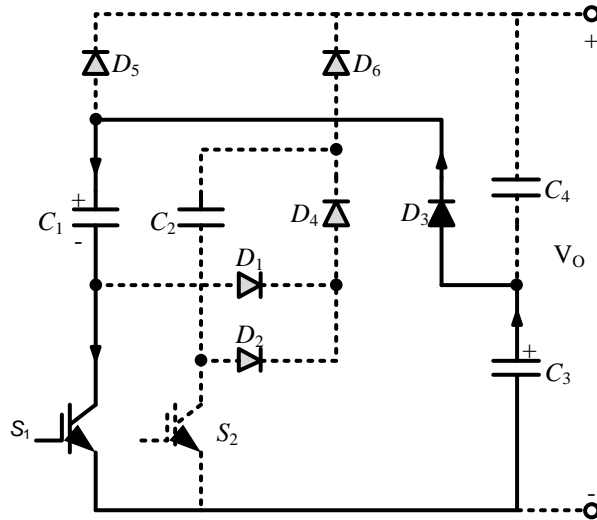


Figure 6. Charging process of capacitor C_1 .

Similarly, during intervals $t_3 - t_4$ and $t_4 - t_5$, when S_2 is on, the capacitor C_2 is charged to the output voltage of the interleaved boost converter through C_3 , Figure 7.

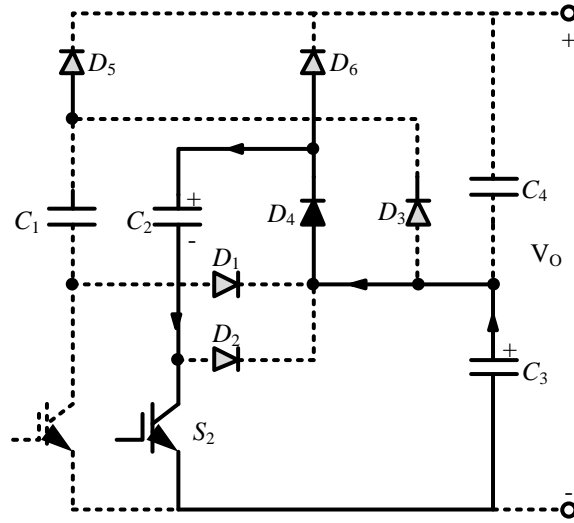


Figure7. Charging process of capacitor C_2 .

Neglecting the voltage drop in D_4 , the voltage in C_2 is determined by,

$$v_{C2} = v_{C3} \quad (18)$$

The capacitor C_4 is charged during the time intervals while inductors L_1 y L_2 are discharging due to S_1 or S_2 are *off*, respectively.

2.2 Multilevel-Interleaved boost converter.

The proposed converter integrates the interleaved boost converter and the multilevel converter in order to get a high-gain converter. The output voltage is the sum of capacitors' voltage C_3 and C_4 . Figure 8 illustrates the capacitor's C_4 charging process, when L_1 y L_2 are discharging.

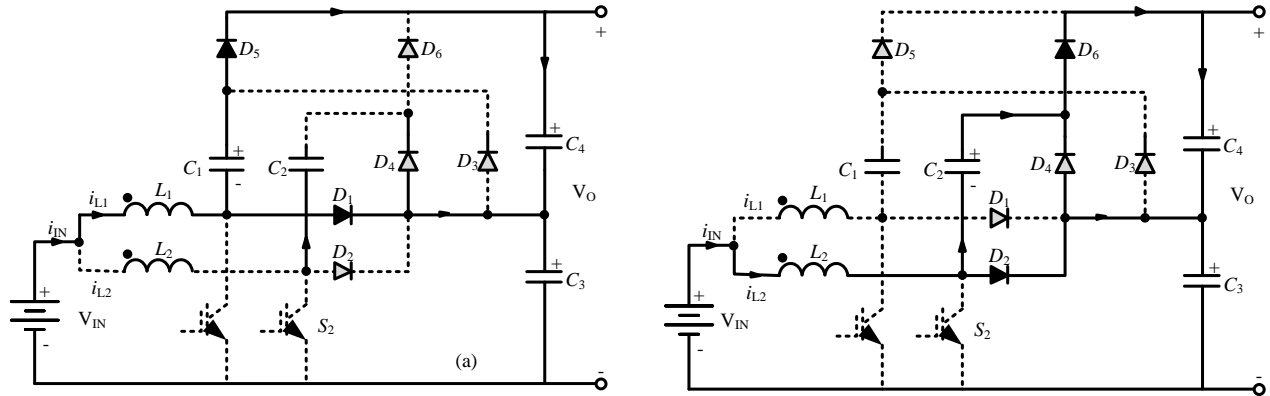


Figure 8. Charging process of the capacitor C_4 since L_1 . (b) Charging process of C_4 since L_2 .

The output voltage of the multilevel-interleaved boost converter is the result of to multiply the output voltage of the interleaved boost converter n times the output voltage of the multilevel converter:

$$V_{IN} = 2 * v_o \quad (19)$$

The advantage of the multilevel converter is the possibility to add levels in order to increase the output voltage.

Figure 9 shows the gain of the proposed converter. It is noteworthy that the multilevel-interleaved boost converter gain is almost twice the gain of a conventional boost converter operating in Continuous Conduction Mode (CCM), for the same duty cycle.

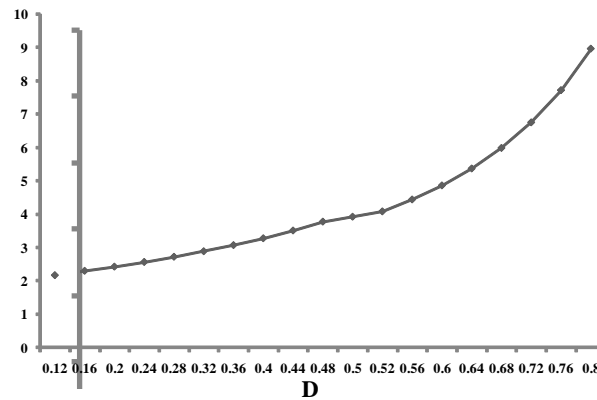


Figure 9. Estimated gain of the proposed converter

The estimated efficiency of the proposed converter, Figure 10, has been evaluated through co-simulation, where an inductor resistance of 10 mΩ and on-resistance of 50 mΩ in the switches were taken into account.

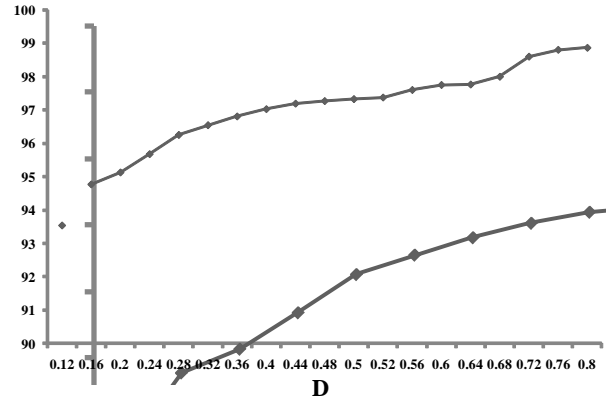


Figure 10. Estimated efficiency of the proposed converter.

A comparison of the proposed converter respect to a conventional boost converter is illustrated in Table 1.

Table B.I Comparison of the characteristics between the proposed converter and a conventional boost converter

	Conventional boost converter in CCM	Proposed converter
RMS current in input inductor	Normalized to 1 (1 winding)	0.707 (2 windings)
Ripple in the output voltage	Large	Small
Number of switches	1	2
Number of diodes	1	6
Average current in the switches	Normalized to 1	0.5
Average current in the diodes	Normalized to 1	0.5
Gain	Normalized to 1	≈ 2

2.3 Design example.

In this section, a 250 W prototype is designed. Assuming an input voltage of 30 VDC and assuming that the application requires an output voltage of 120 VDC, a gain voltage of 4 is required. Therefore, if the multilevel gain voltage is 2, then the interleaved boost converter gain must be 2.

Since interleaved boost converter operation is similar to that of the conventional boost converter, assuming a duty cycle of 50 %, the inductance value for the input inductors becomes:

$$L_1 = L_2 = \frac{D \cdot V_{OUTPUT}}{2 \cdot f_{sw} \cdot \Delta I} \quad (20)$$

where f_{sw} is the switching frequency and ΔI is the current ripple in the input inductors. Assuming a 10 % of current ripple to full load, the inductance values become $L_1 = L_2 = 75 \mu H$.

The capacitance is calculated by,

$$C = \frac{I_{INPUT} * (1-D) * D}{f_{sw} * \Delta v_{OUTPUT}} \quad (21)$$

where I_{INPUT} is the average input current and ΔV_{OUTPUT} is the output voltage ripple. Thus, assuming a voltage ripple minor than 1 % of the nominal output voltage, the capacitance obtained is 20 μF .

3. Results and discussions.

Results of co-simulation of the 250 W prototype designed are exposed in this section. The proposed converter was simulated in Multisim®, for the power stage simulation, and Labview® for the control stage. Ideal diodes and switches with an on-resistance of 50 m Ω are utilized. Power converter parameters are shown in Table 2.

Table 2. Converter's Parameters

Parameter	
Input voltage (V_{INPUT})	30 VCD
Input inductor ($L = L_1 = L_2$)	75 μH
Coupling factor (k)	0.95
Capacitances, $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$	20 μF
Load (R_L)	57.6 Ω
Switching frequency (f_{sw})	100 kHz

Figure 11 shows the co-simulation results for the case when the duty cycle for S_1 and S_2 are identical ($D = D_1 = D_2 = 0.25$).

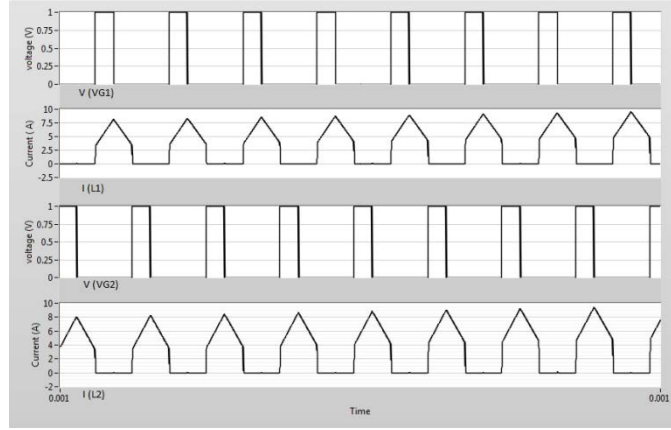


Figure 11. Co-simulation results of the proposed converter. From top to down: gate signal for S_1 , current waveform in L_1 , gate signal on S_2 , and current waveform in L_2 .

The waveforms of Figure 11 show that the input current is distributed uniformly between each phase. Furthermore, while each one of the phases operates in MCD (i_{L1} , i_{L2}), the current taken from the FC is a continuous waveform, with two times the switching frequency f_{sw} of the switches S_1 and S_2 . Moreover, the ripple of the input current in the converter proposed is maintained within the design range.

Figure 12 shows the output voltage for the case where the duty cycles of S_1 and S_2 are equal to 0.25.

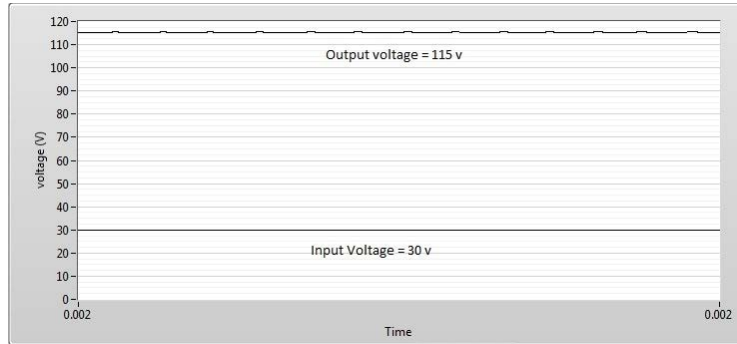


Figure 12. Output and input voltage of the multilevel-interleaved boost converter.

As shown in Figure 12, the gain of the output voltage is almost four times the input voltage. The gain in a boost converter with a single stage work cycle of 0.25 would theoretically be 1.33. This demonstrates that the proposed converter has a gain greater than the boost converter of a single stage.

4. Conclusions

In this paper we have presented a new topology of boost converter for fuel cell applications. The main advantages of the converter proposed are:

- Low ripple in the current that is demanded to the fuel cell.
- High gain of the output voltage of the converter.
- Uniform distribution of the input current between the converter phases, despite of variations on its duty cycles.
- No current sensors or current control loop are required in order to maintain the equal current sharing between the phases of the power converter
- It is feasible to increase the levels of the multilevel converter in order to increase the gain of the output voltage.

5. Acknowledgments

The authors wish to thank to PROMEP for the support for this project under grant UQROO-EXB-072

6. References

- [1] L. Palma, M.H. Todorovic and P. Enjeti , “A high gain transformer-less DC-DC converter for fuel cell applications”, *Proc. IEEE Power Electronics Specialists Conference*, Jun. 2005, pp. 2514.
- [2] G. Fontes, C. Turpin, R. Saisset, T. Meynard and S. Astier, “Interactions between fuel cells and power converters influence of current harmonics on a fuel cell stack”, *Proc. IEEE Power Electronics Specialists Conference*, Jun. 2004, pp. 4729.
- [3] O. García, P. Zumel, A. de Castro, J.A. Cobos, “Automotive DC-DC bidirectional converter made with many interleaved buck stages”, *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 22, no. 4, pp. 578, July 2007.
- [4] J.C. Rosas-Caro, J.M. Ramirez, F.Z. Peng and A. Valderrabano, “A DC-DC multilevel boost converter”, *Power Electronics IET*, vol. 3, no. 1, pp. 129, January 2010.
- [5] P.W. Lee, Y.S. Lee, K.W. Cheng, X.C. Liu, “Steady-state analysis of an interleaved boost converter with coupled inductors”, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 47, no. 4, pp. 578, August 2000.

**Real time control of air feed system in a PEM fuel cell
by means of an adaptive neural-network**

Victor M. Sanchez^{1,*}, Juan M. Ramirez², L.G. Arriaga³, R. Barbosa¹

¹Depto. Ingeniería, Universidad de Quintana Roo,
Blvd. Bahía s/n E. I. Comonfort, 77019, Chetumal, Q. Roo, México.

*Tel: 98350300, vsanchez@uqroo.mx

²CINVESTAV – Unidad Guadalajara, Av. Científica 1145,
Col, El Bajío, Zapopan, Jal., México

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,
Pedro Escobedo, Querétaro, 76703, México

ABSTRACT

Fuel Cells (FCs) are electrochemical devices which convert chemical energy into electrical and thermal energy. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) FCs are one of the most technology researched due to its high power density, solid electrolyte and low corrosion. Moreover, these FCs operate at low temperatures (50 °C – 100 °C) which allow fast start-up. However, their use and research is limited due to their high costs, the complex control task required and the lack of proper electronic converter for the power conditioning produced by the FCs. In steady state, the generating process of the PEMFC is generally fast and depends on the replacing speed of the gases consumed in order to meet the demanded energy. However, when an important power transient arises an oxygen starvation may happen in the FC, due to the slow transient response of the mechanical devices used for the hydrogen and oxygen supply. The adequate replenishment of the depleted oxygen avoids the oxygen starvation phenomenon and extends the FC's life time. This paper proposes an adaptive B-spline neurocontroller (B-SNN) for the optimal oxygen supply into the PEMFC. The B-SNN is proposed due to its simple structure, adaptability, and robustness, taking into account the PEMFC's nonlinearities. Furthermore, B-SNN has the capabilities of on-line learning and real time operation. The proposed neurocontroller is tested on a PEMFC hardware-in-loop emulator. The FC emulator is based on a detailed nonlinear simulator taken from the open literature. Real time results of the PEMFC system emulator and the neurocontroller obtained by the hardware-in-the-loop strategy are exhibited.

1. Introduction

The PEMFCs have become popular as alternative power source due to its environmental and high efficiency properties. These qualities make of the PEMFCs the best option in applications of transport and mid-sized distributed generators in which fast dynamic responses over time are required. Even with the advantages of the PEMFCs as portable power sources, their use is limited due to their high costs and complex control task required.

PEMFC uses hydrogen and oxygen in order to generate energy. The hydrogen is get from a storage medium of hydrogen, usually pressurized tanks. This fact does more easily the hydrogen supply to the PEMFC due that hydrogen flow is controlled through some valves.

Oxygen supply is different due to it is taken from the environment and it is introduced to the PEMFC through a compressor driven by an electric motor. However, the oxygen amount in the air varies with the geographic location where the PEMFC application is implemented. During a power transient, the PEMFC consumes hydrogen and oxygen, but if the depletion of these reagents is important, a starvation condition could occur and the PEMFC could suffer an irreversible damage. Oxygen supply during a power transient becomes the main control problem for the PEMFC system due to the slow transient response of the mechanical devices used for its supply.

For this reasons, the oxygen supply is a critical point in the FC's safety. The oxygen supply is made through a compressor, driven by an electrical motor, which regulates the air supply. The motor may be fed from the FC. Thus, during its starting, the PEMFC requires a rapid increment of air supply, in order to avoid the oxygen starvation condition. Thus, the PEMFC's air management plays an important role in the overall performance since it absorbs around 25% of the fuel cell energy [1]. Likewise, this fact is a great challenge to obtain an efficient control for the air management system, due to the nonlinear interactions among the different FC's auxiliary systems.

The interaction among the auxiliary systems and the PEMFC stack originates several unknown parameters that should be considered in the controller's design for an optimal and safety operation condition of the PEMFC system.

The use of artificial neural networks (ANNs) offers an attractive alternative for controlling the oxygen supply. ANNs are able to model and control on-line nonlinear and non-stationary systems. A neuro-controller considers the practical systems complexity, and provides a realistic control model, with less computation time over a wide range of operating conditions [5].

There are several references to the PEMFC system control based on ANNs [2-5]. However, the ANNs algorithms used in these works are trained off-line, or based in a linear model of the PEMFC. In this paper a B-Spline Neural Network (B-SNN) is employed for the oxygen supply control. B-SNN is able to learn on-line the nonlinear PEMFC dynamic. Hardware-in-loop results obtained from a PEMFC system emulator driving linear and nonlinear loads are shown.

This paper is organized as follows. Section 2 presents the fuel cell model, the B-spline neural network and the control strategy. Section 3 discusses results obtained by a hardware-in-the-loop emulation. Finally, section 4 summarizes some conclusions.

2. Design of the B-spline neuro-controller.

2.1 Fuel Cell system model

Different auxiliary components are required for the PEMFC operation. These components provide the reactant gases, regulate the temperature and humidity, and guarantee the PEMFC safety. Figure 1 depicts the schematic diagram of a fuel cell system, which includes one stack and three subsystems: (i) hydrogen supply, (ii) air supply with humidification, and (iii) thermal management system.

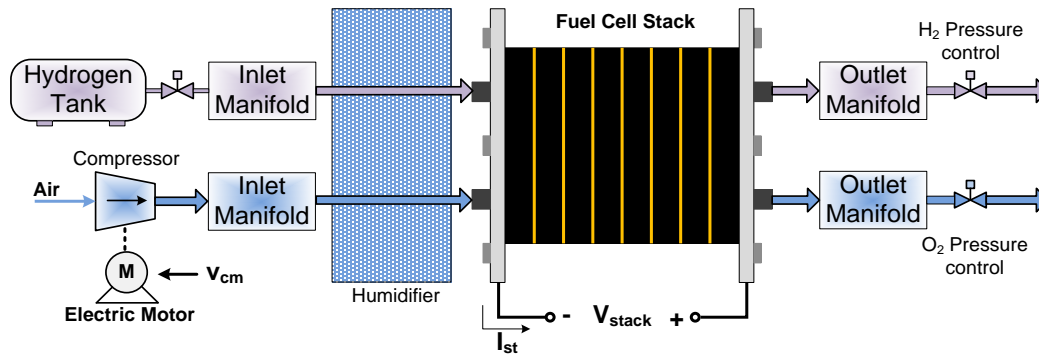


Figure 1. PEM Fuel Cell system model.

The auxiliary components presented in the Figure 1 may be merged in two sub-systems: (i) air feed system, which provides oxygen and humidity to the cathode; and (ii) the hydrogen supply system for the anode. The first one is constituted by an electric motor, an air compressor, the air cooler, and the humidifier. The mathematical models of the auxiliary systems and PEMFC stack are taken from the detailed model presented in [6]. This PEMFC system model was selected due to that includes the behavior of the PEMFC stack model as well as its auxiliary systems. The corresponding mathematical model has been exposed and validated in [7-9].

The assumptions for the stack's modeling are: (i) gases obey the ideal gas law; (ii) the temperature of the flow inside the cathode flow channel is equal to the stack temperature (80°C); (iii) there is a constancy in the gases' volume (input-through-output). The proper performance of the auxiliary systems contributes to the FC's efficient operation. Among these systems, the air feed system is used to control the power generated by the FC system.

2.1.1 Air feed system

The air feed system consists of a compressor driven by an electrical motor, so that the compressor's output can be controlled by the voltage fed to the motor.

The air mass flow rate produced by the compressor, W_{cr} , is a function of the ratio between the atmospheric pressure, the inlet manifold pressure, and the compressor's speed. Thus, the corresponding nonlinear flow's characteristic is approximated by a map data, where a linear function is obtained through curve fitting techniques proposed by Jensen-Kristensen [10]. The method consists in determining the normalized compressor flow rate through a least square fit on experimental data, by the following relationship:

$$\varphi = \frac{k_3\Psi - k_1}{k_2 + \Psi} \quad (1)$$

where φ is the normalized compressor flow rate, k_1, k_2, k_3 are coefficients determined through least square fit and Ψ is the dimensionless head parameter. Based on (1) the air mass flow of the compressor (W_{cr}) is calculated using:

$$W_{cr} = \varphi p_a \frac{\pi}{4} d_c^2 U_c \quad (2)$$

where d_c is the compressor diameter, p_a is the air density and U_c is the compressor blade tip speed. Likewise, the electro-mechanical equation is taken into account,

$$J_{cp} \dot{\omega}_{cp} = \tau_{cm} - \tau_{cp} \quad (3)$$

where J_{cp} is the compressor inertia, ω_{cp} is the compressor angular speed, τ_{cm} and τ_{cp} are the compressor motor torque and compressor load torque, respectively. The air flow of the compressor is controlled by the motor voltage, which is a function of the current drawn from the stack. The compressor motor torque is calculated as a function of the motor's voltage v_{cm} (4).

$$\tau_{cm} = \eta_{cm} \frac{k_t}{R_{cm}} (v_{cm} - k_v \omega_{cp}) \quad (4)$$

where k_t, R_{cm} and k_v are motor's constants and η_{cm} is its mechanical efficiency. The control objective in the cathode is to control the oxygen supply through the motor voltage control. Oxygen excess ratio, λ_{O_2} , is a FC performance parameter to evaluate the oxygen supply and it is described by (5).

$$\lambda_{O_2} = \frac{W_{O_2,in}}{W_{O_2,react}} \quad (5)$$

where $W_{O_2,in}$ is the oxygen mass flow rate entering to the cathode, and $W_{O_2,react}$ is the rate of reacted oxygen.

2.2 B-spline neurocontroller design

The ANN-based controllers major advantages are their design simplicity, and their tradeoff between complexity and performance. The B-SNN is a particular case of neural networks that are able to adaptively control a system, with the option of carrying out such tasks on-line, taking into account the non-linearities [11-13]. Additionally, through B-SNN there is a possibility to limit the input space by the basis functions definition. The most important feature of the B-spline strategy is its output smoothness that is due to the basis functions. Their size, shape, and overlap determine how the network generalizes into the m -dimensional input space. Some parameters have to be specified, such as the basis functions and the learning rate. The B-SNN can adaptively be updated to follow changes of the system operation state and to compensate external disturbances. This is due to the weighting vector, which is updated on-line within each data sampling.

In this paper, the oxygen excess ratio must attain a reference value through the B-spline adaptive control. That is, the neurocontroller must drive the compressor voltage, v_{cm} , to the desired value in order to regulate the fed oxygen to the PEMFC cathode. The B-spline neural network output is [14],

$$y = \sum_{i=1}^p a_i w_i \quad (6)$$

where w_i and a_i are the i^{th} weight and the i^{th} B-spline basis function output, respectively; p is the number of weights. Let us define

$$\mathbf{w} = [w_1 \ w_2 \ \dots \ w_p]^T, \quad \mathbf{a} = [a_1 \ a_2 \ \dots \ a_p]^T$$

Thereby, eqn. (6) can be rewritten as

$$y = \mathbf{a}^T \mathbf{w} \quad (7)$$

The input space is normalized by a lattice on which the basis functions are defined. The transformed input vector, \mathbf{a} , is generally sparse, which means that the knowledge is stored and adapted locally. That is, only a fixed number of basis functions participate in the network output. Therefore, the weights are not necessarily calculated each time step, thus reducing the computational effort and time execution, making the B-spline NN suitable for on-line adaptive control. The basis functions are defined by the following recurrent relationship:

$$N_k^j(x) = \left(\frac{x - \lambda_{j-k}}{\lambda_{j-1} - \lambda_{j-k}} \right) N_{k-1}^{j-1}(x) + \left(\frac{\lambda_j - x}{\lambda_j - \lambda_{j-k+1}} \right) N_{k-1}^j(x) \quad (8)$$

$$N_1^j(x) = \begin{cases} 1 & \text{if } x \in I_j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (9)$$

where λ_j is the j^{th} knot and $I_j = [\lambda_{j-1}, \lambda_j]$ is the j^{th} interval. In this paper, the B-SNN neurocontroller is constituted by four-univariate order-two basis functions, Figure 2.

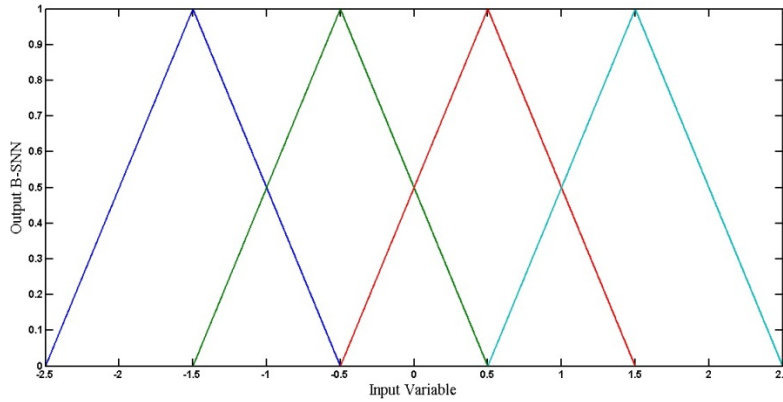


Figure 2. B-spline basis functions of order-two.

The neurocontroller's output is the compressor voltage, v_{cm} , which compensates the error between the reference oxygen excess ratio and the measured value (e_y), Figure 3.

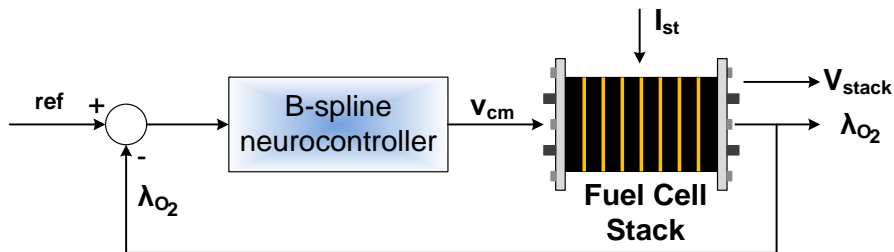


Figure 3. B-SNN control scheme.

In this paper, the basis functions are evaluated as a function of the oxygen excess ratio error, and were bounded within $[-2.5, 2.5]$, Figure 2. The control objective is to maintain $\lambda_{O_2} = 2$, because this value prevents oxygen starvation condition and it is close to a high efficiency range [8]. The neural controller's weights are estimated on-

line using the following instantaneous learning rule [15],

$$w_i(t) = w_i(t-1) + \frac{\eta e_i(t)}{\|a(t)\|_2^2} a_i(t) \quad (10)$$

where: η is the learning rate and e_i is the instantaneous output error.

The learning rate has to be elected for obtaining a smooth response and its value can be: $0 < \eta < 2$, [14]. Weights converge, if and only if, the learning rate satisfies the previous condition. The learning rate is adjusted by trial-and-error, in this application it is tuned in 1.8. Hence, the B-SNN training process is carried out continuously on-line, while the weights' values are updated using the feedback variable. The neural network output is calculated by (7).

PEMFC model system and the air management control are implemented on a dSPACE® platform. A dSPACE1104 board is utilized. Due to the complexity of the whole system a sampling frequency of 500 Hz is used to the hardware-in-the-loop evaluation. Sampling frequency is less than the constant time of the auxiliary subsystems so that it does not affect the behavior of the PEMFC system. Figure 4 displays the comparison between simulation obtained by Simulink and the results of the dSPACE® platform for the stack voltage.

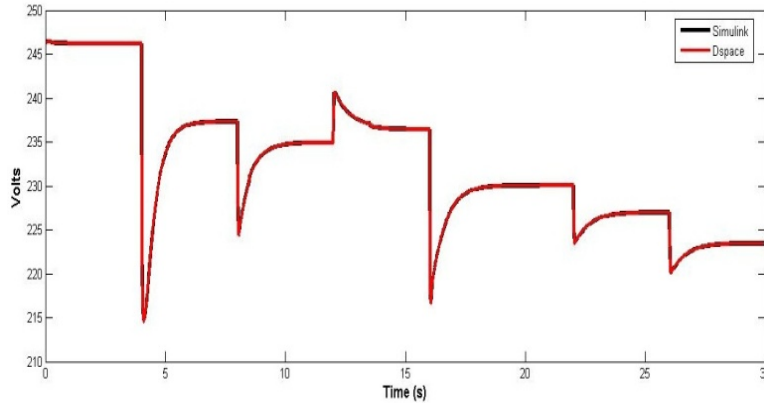


Figure 4. Comparison between Simulink® and the dSPACE® platform for the stack voltage

3. Results and discussions.

In order to illustrate the B-SNN performance, a comparison with a static feed-forward and Proportional-Integral (PI) feedback controllers is carried out. The results presented in this section have been calculated from hardware-in-loop setup based on dSPACE® platform. A series of load-current steps, ranging from 100 A to 300 A, have been tested in

order to evaluate the performance of the three controllers: Feed-forward, PI, and B-SNN. Figure 9 shows the current profile applied to the PEMFC system.

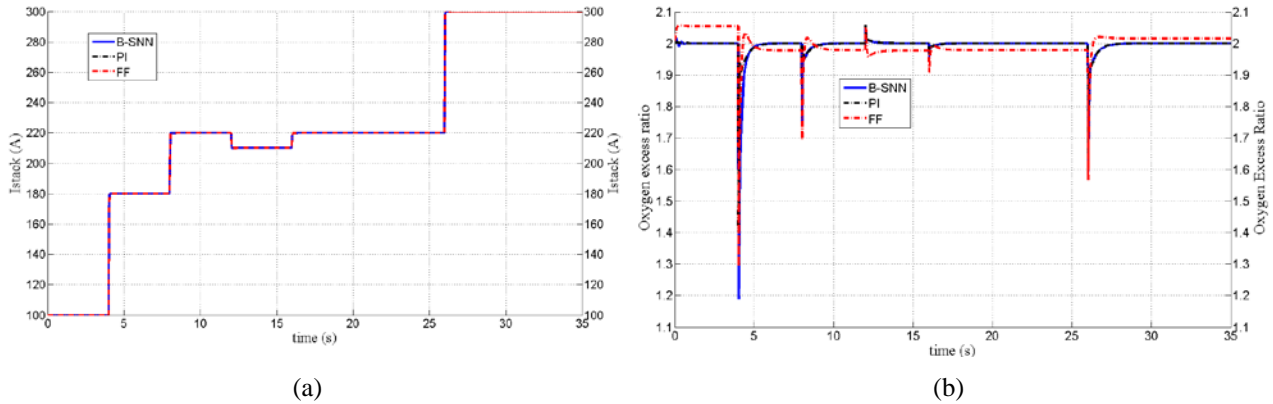


Figure 9. Comparison of the B-SNN controller with feed-forward and PI controllers. (a) Load current profile. (b) PEMFC system response with feed-forward, PI and B-SNN controllers.

The B-SNN and PI controllers exhibit a better performance than the one achieved with the feed-forward controller because this latter presents an offset in steady-state. Feed-forward offset makes that the compressor motor consumes power in excess, which decreases the net PEMFC's power. Also, the feed-forward offset leads to higher consumption of hydrogen and oxygen. In addition, the feed-forward controller's overshoots are disadvantageous because bigger power is required from the compressor. On the other hand, the B-SNN and PI controllers can maintain the oxygen excess ratio within the desired value; however, the B-SNN controller shows the biggest overshoot in the first current-step. In order to notice the controllers' transient response, Figure 10 shows a zoom at $t = 4$ s, when one 80 A current-step happens.

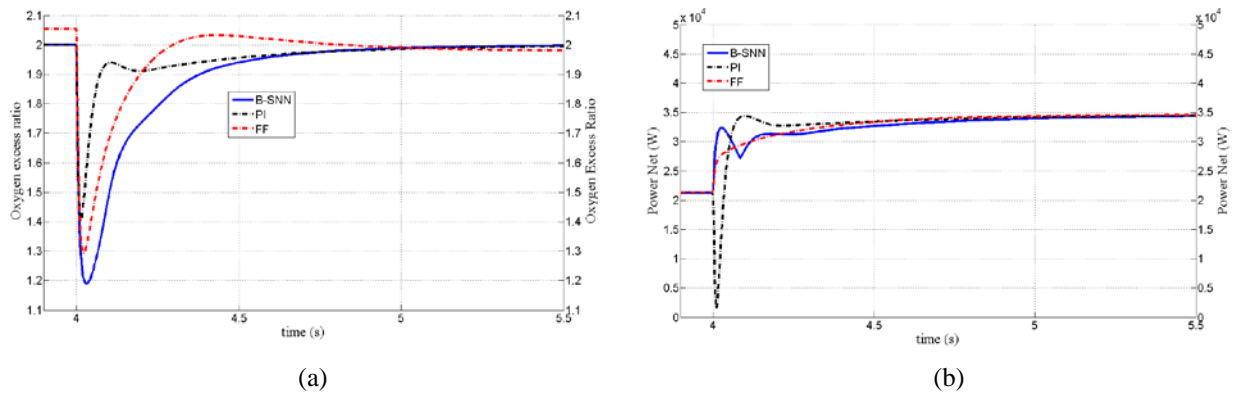


Figure 10. Detail of step load current in $t = 4$ s. (a) Oxygen excess ratio. (b) Power net of the PEMFC system during the transient.

According to Figure 10(a), the PI response shows a better performance than that of the B-SNN and feed-forward controllers because of it exhibits less overshoot and fastest response. However, this PI response produces an important decrease of the PEMFC net power due to an over-demand of the compressor, as it is detailed in Figure 10(b). During the transient, the compressor requires additional power, which is taken from the PEMFC system. The PI controller commands the compressor to respond quickly in order to replenish the oxygen depleted during the transient; however, the compressor consumes an important power amount that almost consumes all the energy generated by the PEMFC stack. This power drop can compromise the global performance of the PEMFC system. On the other hand, the B-SNN controller exhibits a soft response that avoids that the PEMFC system falls in a starvation condition ($\lambda_{O_2} < 1$), at the same time that avoids an excess power consumption of the compressor.

Detail of the compressor's power in $t = 4$ s is shown in Figure 11(a), where the power-overshoot produced by the PI controller during the current transient of 80 A is noticed. Figure 11(b) shows the voltages provided by the controllers to the compressor motor, where the biggest voltage-overshoots during transients are produced by the PI controller

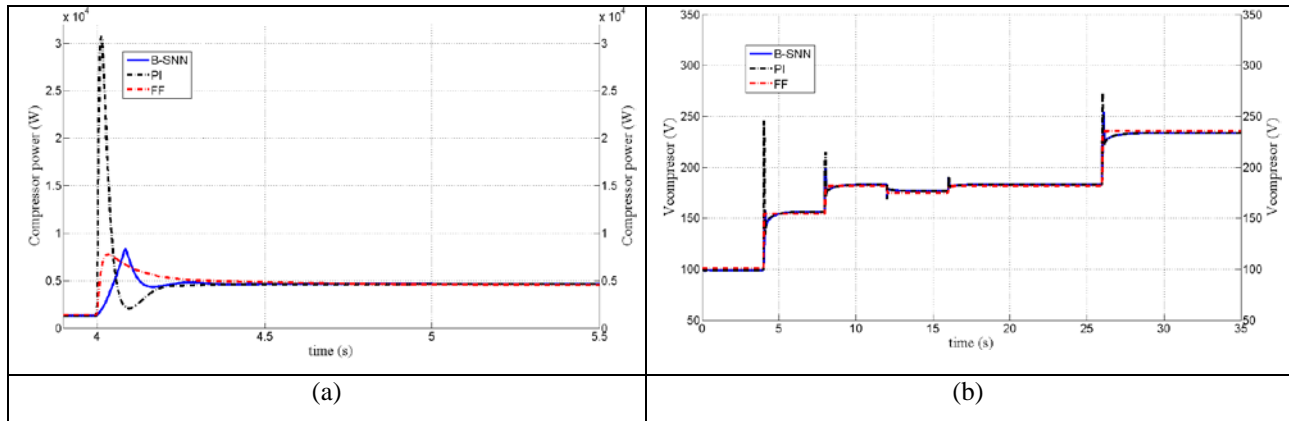


Figure 11. (a) Zoom of the compressor power in $t = 4$ s. (b) Compressor motor voltage

These results demonstrate that the B-spline neural network controller may be an interesting choice to regulate the PEMFC. The main advantages of this neuro-controller are the on-line learning and its adaptive control, without a previous training.

4. Conclusions

In this work, B-SNN neurocontroller is synthesized and assembled in order to supply an adequate oxygen flow to the PEMFC stack. By the proposed neural control the possibility to implement the on-line control is potential due to it has learning ability and adaptability, as well as robustness, simple control algorithm and rapid calculations. These are desirable characteristics for practical hardware implementation on the power systems environments.

The B-spline NN control exhibits adaptive behavior since the weights can be adapted on-line responding to inputs and error values as they take place. Also, it may take into account non-linearities, non-modeled dynamics, and non-measurable noise. Hardware-in-loop results under load current steps demonstrate the effectiveness and robustness of the neurocontroller. Likewise, they show the appropriate performance of the controller, while rapid reference tracking is achieved as well as a satisfactory transient response is attained.

5. Acknowledgments

The authors wish to thank to PROMEP for the support for this project under grant UQROO-EXB-072

6. References

- [1] S. Pischinger, C. Schonfelder, O. Lang, "Development of fuel cell system air management utilizing HIL tools," *in Proc. Fuel Cell Power Transp.*, 2002, pp. 109-117.
- [2] Marsala G., Bouquin D., Pukrushpan J., Pucci M., Cirrincione G, Vitale G, et. al., "A neural inverse control of a PEM-FC system by the generalized mapping regressor (GMR)", *IEEE industry application annual meeting*, 2008, pp. 1-12.
- [3] Hatti M., Tioursi M., "Dynamic neural network controller model of PEM fuel cell system," *International Journal of Hydrogen Energy* 2009 (34), pp. 5015-21.
- [4] Bao C., Ouyang M. Yi B., "Modelling and control of air steam and hydrogen flow with recirculation in a PEM Fuel Cell system-II Linear and adaptive nonlinear control," *International Journal of Hydrogen* 2006 (31), pp. 1897-913.
- [5] Chen Q., Quan S. and Xie C., "Nonlinear predictive control for oxygen supply of a fuel cell system," *in Proc. of International Joint Conference on Neural Networks* 2009, pp. 518 - 521.
- [6] Pukrushpan J., Stefanopoulou A. and Peng H., "Modelling and control for pem fuel cell stack system," *Proc. of the American Control Conference* 2002, vol. 4, pp. 3117-3122.
- [7] Pukrushpan J., Stefanopoulou A. and Varigonda S., "Control oriented model of fuel processor for hydrogen generation in fuel cell applications," *IFAC Symposium in Advances in Automotive Systems* 2004.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [8] Pukrushpan J., Stefanopoulou A. and Peng H., "Control of Fuel Cell Power Systems," *Springer Verlag London*, 2005.
- [9] Gelfi S, Stefanopoulou A. Pukrushpan J and Peng H, "Dynamics of low pressure and high pressure fuel cell air supply systems," *Proc. of the American Control Conference* 2003, vol. 3 pp. 2049-2053.
- [10] Moraal P. and Kolmanovsky I., "Turbocharger modeling for automotive control applications," *SAE paper* 1990-01-0908.
- [11] Shuang Cong, and Ruixiang Song, "An Improved B-Spline Fuzzy-Neural Network Controller", *Proc. 3rd World Congress on Intelligent Control and Automation* 2000, pp. 1713-1717.
- [12] K. W. E. Cheng, H. Y. Wang, and D. Sutanto, "Adaptive directive neural network control for three-phase AC/DC PWM converter", *IEEE Proc. Electr. Power Appl.* 2001, vol. 148, pp. 425-430.
- [13] D.S. Reay, "CMAC and B-spline Neural Networks Applied to Switched Reluctance Motor Torque Estimation and Control", *IEEE Industrial Electronics Society 29th Annual Conf.* 2003, pp. 323-328.
- [14] Brown, and C. Harris, Neurofuzzy Adaptive Modelling and Control, *Prentice Hall International*, 1994.
- [15] David Saad, "On-line learning in neural networks," *Cambridge University Press* 1998.

Evaluation and isolation of natural anaerobic consortia for hydrogen production from wheat straw

M. Pérez-Rangel¹, J. González-Castañeda¹, C. Molina-Guerrero¹, A. Sánchez Carmona², I. Valdez-Vazquez^{1*}

¹Lab de Bioprocesos Ambientales y Biocombustibles, Depto. de Ciencias Ambientales, Universidad de Guanajuato
Km. 9. Carr. Irapuato-León. Ex Hacienda El Copal s/n, C.P.36500, Irapuato, Gto., México. Tel.: 01(462)6241889,

²CINVESTAV, Unidad Guadalajara de Ingeniería Avanzada
mail: valdez_idania@yahoo.com

ABSTRACT

Hydrogen production via fermentation has great interest because the possibility to use a wide range of organic substrates such as lignocellulosic substrates derived from the agricultural sector. The anaerobic fermentation of cellulose rich substrates by microbial consortia has the main advantage of using untreated lignocellulosic materials in non-sterile conditions. The objective of this work was to evaluate the hydrogen production from wheat straw utilizing different types of natural anaerobic consortia, as well as to characterize the cultivable members of the consortia. Different reactors were inoculated with cow rumen, garden soil, sludge from an anaerobic digester, and the native microflora present on the substrate. The reactors with the higher hydrogen production were used for isolating of the members of the microbial consortia using selective media. The results showed that the highest hydrogen production was reached with the reactors inoculated with the anaerobic digester (175.6mLH₂/L) followed by the reactors with the native microflora (123mLH₂/L). The highest diversity of cultivable anaerobic microorganisms was found in the reactors with the native microflora present on the wheat straw isolating a total of 35 strains most of them growing on xylose as sole carbon source, some of the isolates shows a microscopy morphology similar to *Clostridium*. From the fermentations with the sludge from anaerobic digesters as inoculum, a total of 14 cultivable anaerobic microorganisms were obtained growing on cellulose, carboxymethylcellulose, glucose and wheat straw. These microorganisms will be identified and used to enhance the hydrogen yield from wheat straw.

Keywords: *Clostridium*, microbial consortia, wheat straw.

1. Introduction

Hydrogen is one of the options for renewable clean energy [1], its theoretical combustion only generates water therefore its use can reduce the green gases emission [2]. The hydrogen production via fermentation has an increasing attention because the high production rates and the possibility to use as raw matter different kind of organic wastes [3]. The agricultural wastes or lignocellulosic materials have a high potential for obtaining biohydrogen since they are abundant and widely distributed. In Mexico, already 150 million tons of dry matter are produced derived from agricultural wastes such as cornstover, sorghum straw, sugarcane baggasse and wheat straw [4]. The chemical composition of the lignocellulosic material shows a high content of fermentable carbohydrates in

form of cellulose and hemicellulose strongly bounded to lignin. The conversion of these sugars typically requires a pre-treatment and hydrolysis of the substrate before the fermentation is performed. The reported pre-treatments include acid or alkali hydrolysis, as well enzymatic hydrolysis [5, 6]. However, the use of these pre-treatments and/or enzymes increases the cost of the process [7]. As alternative, it is possible to utilize mixed cultures or microbial consortia that in natural way have the capacity to metabolize lignocellulosic substrates into hydrogen and soluble metabolites [8].

Diverse types of microbial consortia are present in the ecosystems interacting and performing complex functions that a single microorganism cannot [9]. For example, anaerobic microbial consortia carry on the mineralization of the organic matter to methane and carbon dioxide by the action of 5 different microorganism groups. The main characteristics of a microbial consortium are stability, interdependency and autoregulation [10]. The microbial consortia used as inocula for fermentative hydrogen production include those obtained from sludge from wastewater treatment plants, sludge from anaerobic digesters, compost, soil, cow cattle, silage, hot springs, among others [11-17]. These consortia are manipulated to select only those microorganisms with the capacity of produce hydrogen. For instance, the heat-shock treatment is the most common methods; the inoculum is boiled in a Maria bath already 60 min which kills the vegetative cells (some of them hydrogen consumers) and only survive the sporulating microorganisms as *Clostridium* and *Bacillus*, both hydrogen producers [18]. Other pre-treatment include alkalis, acids, chemical inhibitors, freezing, reactor acidification by substrate overloading, high dilution rates to wash out those hydrogen-consuming microorganisms [10]. However, in a premeditate way these pre-treatments decrease the microbial diversity which from an ecological point of view this fact could decrease the stability of the consortia and therefore the hydrogen production process. In this way, the objective of this work was to evaluate the hydrogen production from a lignocellulosic substrate utilizing different types of natural anaerobic consortia, as well as to characterize the cultivable members of the consortia.

2. Methodology

Four types of fermentations were performed utilizing as inocula cow rumen, sludge from an anaerobic digester, garden soil and the native flora present in the lignocellulosic substrate. Untreated wheat straw (*Triticum aestivum* L.) was used as substrate at a particle size of 2mm. The chemical composition was: 419g C/Kg, 4.4 gN/Kg, 86% SV, 8.6% ash, 38.7% crude fiber and 30g/kg protein. The reactors consisted in 250 mL glass flasks with a working volume of 200 mL and with an airtight seal. The reactors were loaded with 20% of each inocula, 20 g/L of unsterilized wheat straw and the volume was adjusted with mineral medium. The reactors were incubated at 37 ± 1.0 °C and samples for analysis were taken at 0, 7, 14, 21 and 28 days for each type of fermentation by triplicate.

The pH was determined with a potentiometer, microbial growth was determined by means protein with the Bradford method. The biogas accumulation was measured daily by a lubricated syringe placed and the hydrogen content was determined with gas cromatograph Clarus 580 Perkin Elmer with a TCD equipped with an Elite-GC GS Molesieve column. The temperatures of the injector, detector and column were 150, 200 and 50 °C, respectively. Ar was used

as carrier gas. The hydrogen production results were analyzed statistically with Statgraphiscs Centurion 15.2.1, with an ANOVA.

At the end of the incubation, each fermentation was used for the microorganism isolations. Petri dishes were prepared under anaerobic conditions using a sole carbon source: crystalline cellulose, carboxymethylcellulose (CMC), xylose, glucose or wheat straw. The composition of the media was: peptone 1g/L, KH_2PO_4 4.4g/L, K_2HPO_4 0.7g/L, MgCl_2 0.1g/L, NaCl 2.0 g/L, CaCl_2 0.5g/L, KCl 0.1g/L, L-cysteine 0.5g/L and resazurine 0.001g/L). The Petri dishes were spread with the effluents of each fermentation and incubated in an anaerobic glove chamber at 37°C during 96h.

3. Results and Discussion

3.1 Hydrogen production

The type of inoculum had a significant effect on the hydrogen production during the natural fermentations ($p < 0.05$, Figure 1). At 14 days of incubation, the higher hydrogen production were displayed by the reactors inoculated with the anaerobic digesters ($145.5 \text{ mLH}_2/\text{L}_{\text{reactor}}$) followed by the fermentation with the native microflora ($116.6 \text{ mLH}_2/\text{L}_{\text{reactor}}$). It is important to highlight that in the fermentation inoculated with the anaerobic digester, the hydrogen production continued until day 25 unlike the rest of fermentations that stops the accumulation. So, the hydrogen production utilizing sludge from anaerobic digesters as inoculum can reach the highest hydrogen production of $175.6 \text{ mLH}_2/\text{L}_{\text{reactor}}$ at day 25.

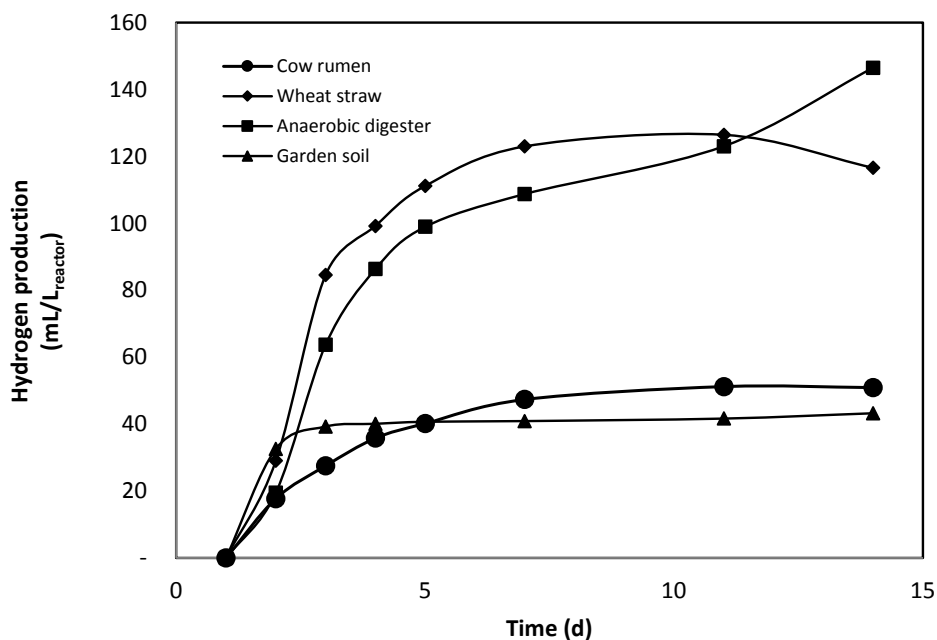


Figure 1. Kinetics of hydrogen production by different types of natural inocula.

Many investigations on hydrogen production have been conducted using refined substrates such as glucose, sucrose, starch and cellulose [19-22]. However, in recent years the use of lignocellulosic materials is increasing due to their high content of sugars and availability. To this respect, microbial consortia have the natural ability to convert directly these materials into hydrogen without a previous pre-treatment, this could reduce dramatically the operation costs at industrial scale. The results obtained in the present work shows that the type of inocula had a significant effect on the hydrogen yield (Table 1). The maximum yield was 9.0 obtained by using sludge from an anaerobic digester as inoculum. This results is close to that reported with heat-shocked anaerobic sludge and higher than those from other studies.

Table 1. Comparison of studies of batch hydrogen production from untreated wheat straw by microbial consortia.

Inoculum	Pretreatment (inoculum)	Temperature (°C)	Hydrogen yield (mL H₂/g VST)	Ref.
Cow dung compost	Infrared	36	1	[23]
CSTR H ₂ sludge	None	35	6.4	[24]
Anaerobic sludge	Heat-shock	37	10.5	[25]
Sludge from a anaerobic digester	None	37	9.0	This study
Native microflora of wheat straw	None	37	5.9	This study
Cow rumen	None	37	3.5	This study
Garden soil	None	37	2.9	This study

3.2 Isolation of anaerobic microorganisms

From the natural fermentations, it were selected those with the higher hydrogen accumulation, i.e., those inoculated with the anaerobic digester, native microflora and cow rumen. Table 2 shows the number of anaerobic isolates obtained from each type de natural fermentation.

Table 2. Anaerobic isolates obtained from the natural fermentations.

Carbon source	Type of inocula		
	Cow rumen	Anaerobic digester	Wheat straw
Cellulose	1	3	4
CMC	0	5	9
Wheat straw	1	3	8
Xylose	1	0	11
Glucose	2	3	3
Total	5	14	35

A total of 54 anaerobic strains were obtained. The most strains were isolated from the fermentation with the native microflora on the wheat straw. These microorganisms were naturally presents and could be better adapted for the substrate degradation and conversion into hydrogen. Also, an anaerobic fungus was isolated from the fermentation with the native microflora growing on media with CMC, xylose, wheat straw and cellulose (Figure 2).



Figure 2. Anaerobic fungus isolated from the fermentation with native microflora.

The isolated strains were observed under the optical microscope finding that some of them have spores which are distinctive of the genera *Clostridia*, microorganisms producers of H_2 (Figure 3).

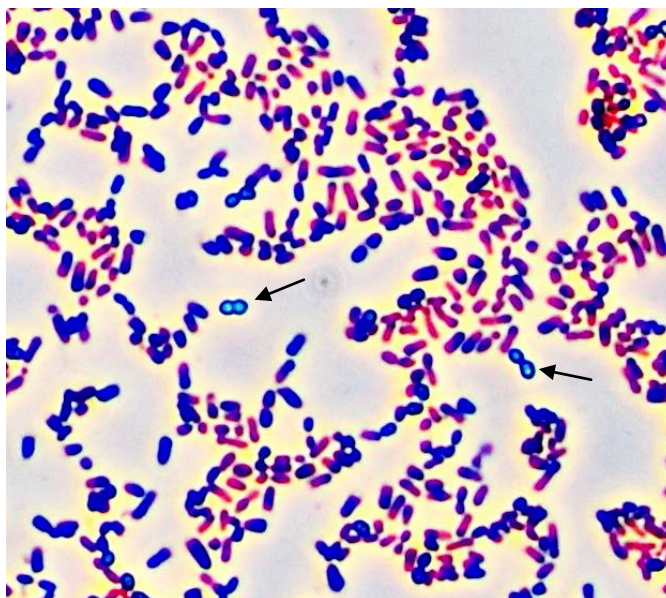


Figure 3. Microscopic morphology of strain isolated from the fermentation with native microflora.

4. Conclusions

The type of inoculum has a very significant effect on the hydrogen production and yield from lignocellulosic materials. The higher hydrogen yields were obtained by using sludge from an anaerobic digester and the native microflora present on the substrate. These inocula were better adapted to grow and convert the substrate into hydrogen. The highest diversity of cultivable microorganisms was found in the fermentation with the native microflora, a fungus and several bacterial strains were obtained.

5. Acknowledgements

Financial support from the CONACYT projects N° 150001 from Fondo Sectorial “CONACYT-SENER – Sustentabilidad Energética” and N° 188432 from “Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica”. Also, M.P.R. is grateful to CONACYT for MSc scholarship.

6. Referencias

[1]. Lay J.J. 2000. Modeling and optimization of anaerobic digested sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnol Bioeng.* 68:269-278

- [2]. Ren N. Q., Wang D. Y., Yang C. P., Wang L. U., Xu J. L., and Li Y. F. 2010. Selection and isolation of hydrogen-producing fermentative bacteria with high yield and rate and its bioaugmentation process, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 7, pp. 2877–2882
- [3]. Qin Z., Ren N. Q., Li J. Z. Li, Yan and X. F. 2003. Superacid state of acidogenic phase and control strategy for recovery, *Journal of Harbin Institute of Technology*, vol. 35, no. 9, pp. 1105–1108
- [4]. Valdez-Vazquez I, Acevedo-Benítez JA, Hernández Santiago C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14 (7):2147–2153.
- [5]. Marianne Quéméneur, Marine Bittel, Eric Trably, Claire Dumas, Laurent Fourage, Gilles Ravot, Jean-Philippe Steyer, Hélène Carrérea. 2012. Effect of enzyme addition on fermentative hydrogen production from wheat straw. *International journal of hydrogen energy* 37, 10639-10647
- [6]. Alex C.C. Chang, Ying-Hsuan Tu, Ming-Hsiang Huang, Chyi-How Lay, Chiu-Yue Lin. 2011. Hydrogen production by the anaerobic fermentation from acidhydrolyzed rice straw hydrolysate. *International journal of hydrogen energy*. 36, 14280-14288.
- [7]. Sánchez A, Sevilla Guitrón V, Gutierrez L, Magaña G. 2013. Total costs and energy efficiency of 2G exymatic ethanol production in medium-scale agriculture sector. II Congreso Iberoamericano sobre Biorrefinerías. Jaén, España.
- [8]. Taguchi, F., Mizukami, N., Saito-Taki, T. and Hasegawa, K. Hydrogen production for continuous fermentation of xilose during growth of clostridium sp. strain No. 2. *Can. J. 1995. Microbiol.* 41: 536-540
- [9]. Keller, L. and Surette, M.G. (2006) Communication in bacteria: an ecological and evolutionary perspective. *Nat. Rev. Microbiol.* 4, 249–258
- [10]. Valdez-Vazquez I, Poggi-Varaldo HM. (2009). Hydrogen production by fermentative consortia. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 13(5):1000-1013.
- [11]. Hasyim Rafiani, Imai Tsuyoshi, O-Thong Sompong, Sulistyowati Liliek. 2011. Biohydrogen production from sago starch in wastewater using an enriched thermophilic mixed culture from hot spring, *International journal of hydrogen energy*, 4162-4171.
- [12]. Fang HH, Zhang T, Liu H. 2002. Microbial diversity of a mesophilic hydrogen-producing sludge. *Appl Microbiol Biotechnol.* 58:112-8
- [13]. Ohnishi A, Bando Y, Fujimoto N, Suzuki M. 2010. Development of a simple bio-hydrogen production system through dark fermentation by using unique microflora. *Int J Hydrogen Energy.* 35:8544-53.
- [14]. Chun-Feng Chu, Yoshitaka Ebie, Kai-Qin Xu, Yu-You Li, Yuhei Inamori. 2010. Characterization of microbial community in the two-stage process for hydrogen and methane production from food waste. *International journal of hydrogen energy.* 35, 8253-8261.
- [15]. Li Y., Nissila M., Wu S., Lin C., Puhakka J. 2012. Silage as source of bacteria and electrons for dark fermentative hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 1-7

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [16]. Jui-Jen Changa, Chia-Hung Choub, Cheng-Yu Hoa, Wei-En Chena, Jiunn-Jyi Layb, Chieh-Chen Huang. 2008. Syntrophic co-culture of aerobic *Bacillus* and anaerobic *Clostridium* for bio-fuels and bio-hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*. 33, 5137-5146.
- [17]. Van Ginkel S, Sung SW, Li L, Lay JJ. 2001. Role of initial sucrose and pH levels on natural, hydrogen producing, anaerobe germination. In: *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-30535*.
- [18]. Sungwan Kansa, Kajohnpong Dasri, Suriya Tingthong, Ramida Yuwadee, Watanapokasin. 2011. Diversity of cultivable hydrogen-producing bacteria isolated from agricultural soils, waste water sludge and cow dung. *International journal of hydrogen energy*. 36, 8735-8742.
- [19]. Koskinen, P.E.P., Kaksonen, A.H., Puhakka, J.A., 2007. The relationship between instability of H₂ production and compositions of bacterial communities within a dark fermentation fluidised-bed bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* 97, 742–758
- [20]. Lin C., Wu S., Lin P., Chang J., Hung C., Lee K, Lay C., Chu C., Cheng C., Chang A., Wu J., Chang F., Yang L., Lee C., Chun Y. 2011. A pilot-scale high-rate biohydrogen production system with mixed microflora, *International journal of hydrogen energy*, 8758-8764.
- [21]. Hasyim Rafiani, Imai Tsuyoshi, O-Thong Sompong, Sulistyowati Liliek. 2011. Biohydrogen production from sago starch in wastewater using an enriched thermophilic mixed culture from hot spring, *International journal of hydrogen energy*, 4162-4171.
- [22]. Hniman A., Prasertsan P., O-Thong S. 2011. Community analysis of thermophilic hydrogen-producing consortia enriched from Thailand hot spring with mixed xylose and glucose, *International journal of hydrogen energy*, 4217-4226.
- [23]. Fan Y-T, Zhang Y-H, Zhang S-F, Hou H-W, Ren B- Z. Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost. *Bioresource Technology* 2006;97:500e5.
- [24]. Nima Nasirian, Morteza Almassi, Saeid Minaei, Renatus Widmann. 2011. Development of a method for biohydrogen production from wheat straw by dark fermentation. *International journal of hydrogen energy*. 36, 411-420.
- [25]. Marianne Quéméneur, Marine Bittel, Eric Trably, Claire Dumas, Laurent Fourage, Gilles Ravot, Jean-Philippe Steyer, Hélène Carrère. 2012. Effect of enzyme addition on fermentative hydrogen production from wheat straw. *International journal of hydrogen energy*. 37, 10639-10647.

Efecto de la relación C/N y C/P sobre la producción de biohidrógeno a partir de la fermentación de paja de trigo en reactores lote

G. Torres-Aguirre¹, A. Lara-Vazquez¹, C. Molina-Guerrero¹, A. Sánchez Carmona², I. Valdez-Vazquez^{1*}

¹ Departamento de Ciencias Ambientales, División de Ciencias de la Vida, Universidad de Guanajuato, Campus Irapuato – Salamanca, Ex Hacienda El Copal Km. 9, Carretera Irapuato-Silao, C.P. 36500, A.P 311, Irapuato, Guanajuato, México. Mail: valdez_idania@yahoo.com

² CINVESTAV, Unidad Guadalajara de Ingeniería Avanzada

RESUMEN

Guanajuato es uno de los estados de la República Mexicana con mayor generación de paja de trigo, un residuo agrícola con suficientes carbohidratos para su fermentación a biohidrógeno. Sin embargo, de acuerdo con la composición química de la paja de trigo, ésta no posee los nutrientes necesarios para su eficiente conversión biológica por lo que es importante ajustar el contenido de nitrógeno y fósforo. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la relación C/N y C/P sobre la producción de biohidrógeno mediante la fermentación de paja de trigo utilizando la metodología del diseño central compuesto. Los niveles para la relación C/N (factor A) fueron 2, 31, 101, 171 y 200 C/P (factor B) fueron 5, 77, 253, 428 y 500. Los resultados muestran que ambos factores tuvieron un efecto significativo sobre la producción de hidrógeno ($p < 0.5$) teniendo una interacción altamente significativa ($p < 0.0001$). Es decir, a una relación C/N de 200 el máximo de producción de hidrógeno se logró a una relación C/P de 5, y por el contrario a una relación C/N de 2 el máximo de producción de hidrógeno se obtuvo a una relación C/P de 500. De esta forma, el diseño muestra dos máximos de producción de hidrógeno (60 mL H₂/L) localizados a una alta relación C/N y baja relación C/P o bien a una baja relación C/N y una alta relación C/P.

Palabras clave: C/N, C/P, paja de trigo.

1. Introducción

Entre los sustratos que pueden ser utilizados para la producción de H₂ vía fermentación oscura se encuentra la paja de trigo la cual tiene una composición química de 29-35% de celulosa, 26-32% de hemicelulosa y 16-21% de lignina [1]. Este sustrato es una fuente barata, la cual tiene una importante producción en México con 10 millones de toneladas de materia seca anuales y particularmente en el Estado de Guanajuato se estima se generan entre 280,320 a 560,640 toneladas de materia seca/año [2]. La paja de trigo es una fuente rica en biopolímeros (azúcares) los cuales pueden ser degradados por microorganismos como hongos y bacterias a través de complejos enzimáticos extracelulares que rompen el biopolímero en segmentos hasta obtener monosacáridos (pentosas y hexosas) que posteriormente puedan ser asimilados por la célula para sus funciones metabólicas [3-5].

La fermentación anaerobia de la glucosa para la producción de H_2 está acompañada de otros productos principalmente ácidos acético y butírico, según las ecuaciones 1 y 2 [6].



Uno de los retos de la producción de H_2 a partir de la fermentación de paja de trigo es maximizar su conversión en H_2 . Para ello, es imprescindible la presencia de macro y micronutrientes esenciales para el crecimiento microbiano. Los principales macronutrientes son el nitrógeno y fósforo que deben estar en cantidades suficientes para que los microorganismos puedan realizar sus funciones metabólicas básicas. Los niveles de carbono, nitrógeno y fósforo (C:N:P) deben guardar una relación óptima en la cual los microorganismos pueden aprovechar al máximo el sustrato [7-8]. Por otro lado, según la composición química de la paja de trigo podría tener una deficiencia de estos nutrientes lo que tendría como consecuencia una baja conversión en H_2 [9]. Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo fue ajustar las relaciones C/N y C/P mediante la adición de una fuente externa de nitrógeno y fósforo para incrementar su conversión en biohidrógeno.

2. Sección Experimental

2.1 Sustrato modelo

Se utilizó como sustrato paja de trigo (*Triticum aestivum* L.) recolectado en el municipio de Irapuato, Guanajuato. La paja de trigo fue secada al sol, molida en un molino de martillos y tamizada con una malla de 3 mm. La composición química de la paja de trigo se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la paja de trigo.

Componente	
Carbono (g/Kg)	419
Fósforo (g/Kg)	0.46
Nitrógeno total Kjeldahl (g/Kg)	4.4
Sólidos volátiles (% ST)	86
Cenizas (%ST)	8.6
Contenido de fibra (% ST)	38.7
Proteína (g/Kg)	30.6

2.2 Inóculo

El inóculo se tomó de un reactor metanogénico el cual fue tratado térmicamente a 92°C en baño María por 60 min. Este inóculo fue utilizado al 25% en una pre-fermentación con un volumen útil de 1 L con medio mineral (composición por litro: 10g $NaHCO_3$, 10g peptona, 0.1g L-cisteína) y 30 g/L de paja de trigo a pH 5.5.

2.3 Procedimiento experimental.

Los experimentos se realizaron en reactores de 250 mL de capacidad con 200 mL de volumen útil. Los reactores fueron cargados con paja de trigo (20 g/L), 170 mL de medio mineral pH 6.5 (composición por litro, 10g $NaHCO_3$,

0.1g MgCl_2 , 0.02g CaCl_2 , 0.015g MnSO_4 , 0.025g FeSO_4 , 0.005g CuSO_4 y 0.000125g CoCl_2) y 30 mL del pre-inóculo. Los reactores se incubaron a 37°C sin agitación.

2.4 Diseño experimental.

Para estudiar el efecto del nitrógeno y fosforo sobre la producción de H_2 a partir de paja de trigo, se tomaron como variables independientes la relación C/N (X1) y C/P (X2). El contenido de nitrógeno fue ajustado con urea y el contenido de fósforo con fosfato monopotásico de acuerdo al diseño experimental. El contenido de N y P en la paja de trigo no se consideró en el ajuste de nutrientes. Se utilizó una de las metodologías de superficie de respuesta, el diseño central compuesto DCC [10]. Para el DCC, los dos factores (A y B) fueron estudiados a 5 niveles cada uno, incluyendo 5 repeticiones del punto central y dos repeticiones en el resto de puntos experimentales teniendo un total de 21 experimentos (Tabla 2).

Tabla 2. Diseño experimental del diseño central compuesto.

Corrida	Factor A C/N	Factor B C/P
1	2	253
2	171	428
3	101	253
4	200	253
5	171	77
6	101	5
7	171	428
8	200	253
9	101	253
10	101	253
11	31	77
12	31	77
13	101	500
14	101	500
15	101	253
16	101	5
17	101	253
18	31	428
19	31	428
20	171	77
21	2	253

Se utilizó la versión de prueba del programa Design-Expert 8.0.7.1 para el análisis de los resultados y el análisis de varianza ANOVA con un nivel de significancia de $p < 0.05$. Como controles se tuvieron: a) medio mineral con inóculo, b) medio mineral con sustrato sin ajuste de C o P.

2.5 Métodos analíticos.

El volumen de biogás se midió diariamente mediante el desplazamiento del émbolo de una jeringa lubricada. El contenido de H_2 en el biogás se determinó en un cromatógrafo de gases modelo Perkin Elmer Clarus 580 con un detector de conductividad térmica equipado con una columna capilar Elite-GC GS Molesieve.

3. Resultados y discusión

La Figura 1 muestra la cinética de producción de hidrógeno en los tratamientos réplicas centrales (C/N de 101 y C/P de 253). La producción de hidrógeno alcanza un valor máximo de 61 ml/l a los 18 días de incubación, y de acuerdo a lo observado en la Figura 1 encontrándose aún en fase exponencial.

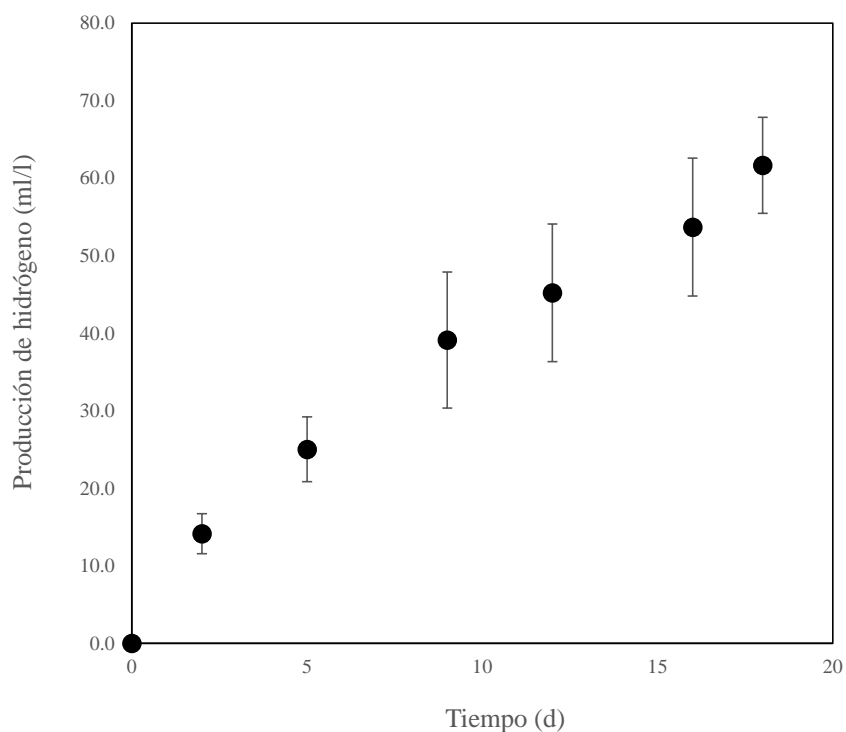


Figura 1. Cinética de producción de hidrógeno por la fermentación de paja de trigo (C/N=101 y C/P=253).

A los 18 días de incubación, los valores de hidrógeno de todos los tratamientos fueron analizados para determinar el efecto de la relación C/N y C/P sobre la producción de H₂ (Figura 2). Para el ajuste de los datos experimentales se utilizó una ecuación cuadrática con un R² de 0.7.

$$H_2 \text{ (ml(l))} = -43.6 + 0.33 * C/P + 0.84 * C/N - 1.86 \times 10^{-3} * C/P * C/N - 2.63 \times 10^{-4} * C/P^2 - 1.64 \times 10^{-3} * C/N^2 \quad (3)$$

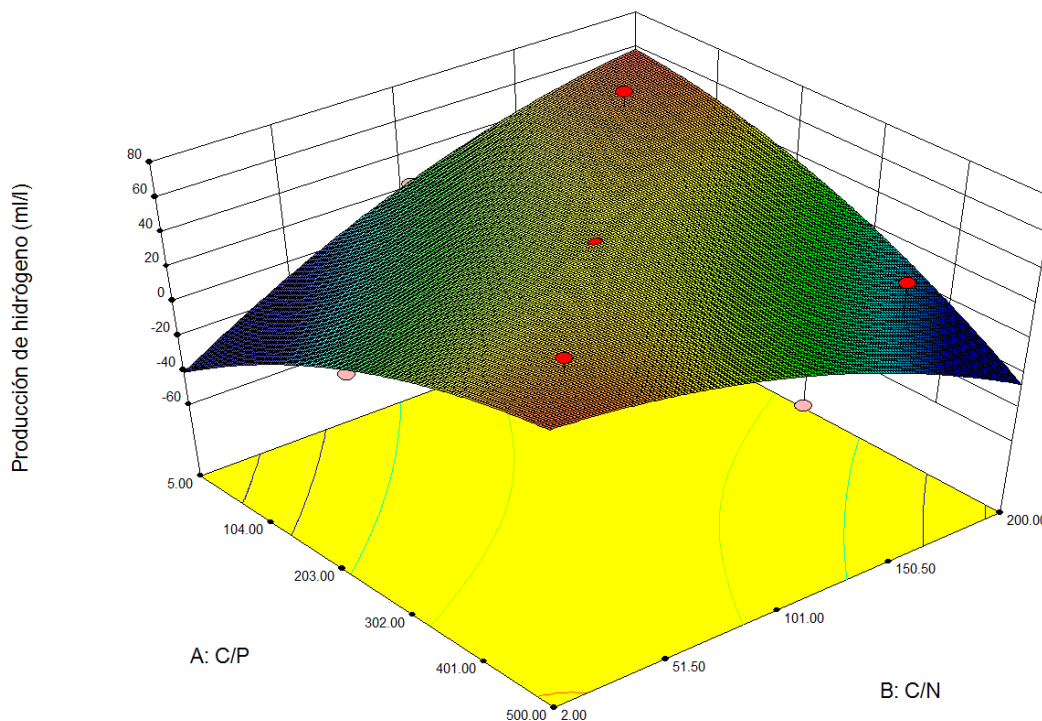


Figura 2. Variación de la producción de hidrógeno a diferentes relaciones C/N y C/P.

De acuerdo con el análisis de ANOVA tanto la relación C/P como C/N tuvieron un efecto significativo sobre la producción de hidrógeno ($p < 0.5$), teniendo una interacción altamente significativa ($p < 0.001$). De la Figura 2, se observa que existen dos máximos de producción de hidrógeno localizados en los extremos correspondientes a una alta relación C/N y baja relación C/P y por el contrario a una baja relación C/N y alta relación C/P. Esto pudiera deberse a que la deficiencia de uno de los nutrientes es recompensada por el exceso de la concentración del otro nutriente. Mientras que los mínimos estuvieron localizados a elevadas concentraciones de nitrógeno y fósforo (correspondientes a bajas relaciones C/N y C/P) o bien, a bajas concentraciones de nitrógeno y fósforo (correspondientes a altas relaciones C/N y C/P).

4. Conclusiones

Se encontró que la relación C/N y C/P tuvieron un efecto significativo sobre la producción de hidrógeno, presentando una interacción altamente significativa. La mayor producción de hidrógeno se logró a una alta concentración de uno de los nutrientes pero en deficiencia del otro nutriente (ya sea N o P). El exceso o deficiencia de ambos nutrientes ocasionó bajos valores de producción de hidrógeno.

5. Agradecimientos

El presente proyecto fue financiado por CONACYT mediante los proyectos N° 150001 del Fondo Sectorial “CONACYT-SENER – Sustentabilidad Energética” y N° 188432 del Fondo para el “Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica”.

6. Referencias

- [1] Sánchez C. (2009). *Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi*. Biotechnology Advances 27, 185-194.
- [2] Valdez-Vazquez I, Acevedo-Benítez JA, Hernández-Santiago C. (2010). *Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico*. Renew Sustain Energy Reviews 14(7): 2147–2153.
- [3] Beg QK, Kapoor M, Mahajan L, Hoondal GS (2001). “*Microbial xylanases and their industrial applications: a review*”, Applied Microbiology and Biotechnology, 56(3): 326-338.
- [4] Lynd LR, Weimer PJ, Van-Zyl WH y Pretorius IS (2002). “*Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology*”. Microbiol Mol Biol Rev. 66: 506-577
- [5] Rojas-Rejón OA, Poggi-Varaldo HM, Ramos-Valdivia AC, Martínez-Jiménez A, Cristiani-Urbina E, de la Torre M, Ponce-Noyola MT (2010). “*Production of cellulases and xylanases under catabolic repression conditions from mutant PR-22 of Cellulomonas flavigena*”. Ind Microbiol Biotechnol. En prensa.
- [6] Kapdan IK, Kargi F (2006). *Bio-hydrogen production from waste materials*. Enzyme Microbiol Technol. 38: 569-582.
- [7] Lin CY, Lay CH (2004). *Carbon/nitrogen ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora*. International Journal of Hydrogen Energy. 29: 41-45.
- [8] Argun H, Kargi F, Kapdan I.K, Oztekin R (2008). *Biohydrogen production by dark fermentation of wheat powder solution: Effects of C/N and C/P ratio on hydrogen yield and formation rate*. International Journal of Hydrogen Energy. 33: 1813 – 1819.
- [9] Kaboneka S., Nivyiza J.C., and Sibomana L. *Effects of Nitrogen and Phosphorus Fertilizer Addition on Wheat Straw Carbon Decomposition in a Burundi Acidic Soil*. 152-162.
- [10] Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., (1978). *Statistics for experiments*, Chap. 15. Wiley, New York.

Generando Tecnología, Energía y Salud mediante Electro-ciclismo

O. Flores-Ramírez¹, R. González-López¹, J. J. C. Medrano-Gálvez¹, G. Calderón-Pérez¹, H. Sandoval-Morales¹.

¹Universidad Politécnica de Amozoc

A. Postal 72980 Puebla, México.

¹Tel: (222)1688567 Ext. 105, mail: oscar.flores@upamozoc.edu.mx

ABSTRACT

Este proyecto permite que se pueda visualizar la generación y el uso de métodos alternos en la producción de energía eléctrica desde una perspectiva tecnológica de un nivel superior, que vinculará algo tan cotidiano y benéfico como hacer ejercicio en una sesión de spinning, con uno de los servicios básicos como lo es el uso de la energía eléctrica que se genere para abastecer un laboratorio de computo de la Universidad Politécnica de Amozoc. Para obtener este resultado se desarrolla, adapta y/o diseña el proceso de transferencia mecánico-eléctrico para la transmisión de energía al generador. Censado la distribución de señales en cada una de las bicicletas para la medición de diferentes variables. De esta forma aplicamos un método de generación de energías sustentables y ayudamos a la conservación del planeta.

1. Introducción

En este trabajo se utiliza la conversión electromecánica para obtener una corriente eléctrica mediante un proceso mecánico, para lograr este objetivo se diseñó un sistema a través de una bicicleta de spinning, la cual se modificó y se le implemento un generador, una batería y un inversor para finalmente obtener un voltaje de 120 volts a 60 Hz y a través del inversor poder conectar las cargas como las computadoras, pantallas planas, celulares, Laptops, etc. Se ha implementado un área de spinning donde los estudiantes hacen ejercicio y la vez se genera corriente para su uso posterior.

La conversión electromecánica de la energía comprende todos aquellos fenómenos relativos a la transformación de energía eléctrica en energía mecánica y viceversa. La importancia de estos procesos es indudable, dado que la electricidad es una forma de energía que resuelve convenientemente los problemas básicos de transmisión, distribución y utilización en innumerables aplicaciones.

En términos básicos, los dispositivos de conversión electromecánica se pueden clasificar en dos tipos dependiendo del tipo de conversión que realicen:

- i) Motor: Es un dispositivo que convierte energía eléctrica en energía mecánica.
- ii) Generador: Es un dispositivo que convierte energía mecánica en energía eléctrica.

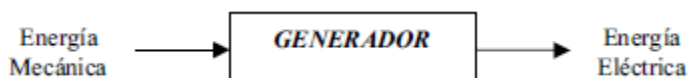


Figura 1. Clasificación máquinas eléctricas.

2. Sección Experimental

En el año 1820, Oersted descubrió que una corriente eléctrica origina un campo magnético a su alrededor, lo que constituyó un hecho clave para el desarrollo de dispositivos de conversión electromecánica de la energía.

En efecto, como es sabido, la presencia del campo magnético es imprescindible para la conversión de energía eléctrica en energía mecánica y viceversa:

- En un motor, la energía eléctrica (corriente) crea un campo de fuerza (campo magnético) bajo el cual otro elemento de corriente produce una fuerza que, bajo ciertas condiciones, genera movimiento (energía mecánica).
- En un generador, la variación en el tiempo de la geometría de un circuito magnético (energía mecánica) produce una variación en el tiempo del flujo magnético que induce voltajes en los circuitos eléctricos que lo enlazan (energía eléctrica).

En la bicicleta se hace uso de los músculos más fuertes del ser humano; los de las extremidades inferiores, mediante un movimiento circular y velocidad (60 y 100 revoluciones por minuto), cuando se desplaza en bicicleta se consumen alrededor de 0.15 calorías por gramo por kilómetro [1].

El ciclista provee cierto grado de potencia (W) a los pedales, esta potencia se transmite a través de la cadena hacia la rueda con la banda con cierta eficiencia de transmisión; luego con esta potencia transmitida ($W \times N$), se genera una velocidad a la que viaja la bicicleta (V). La ecuación que representa la potencia para una bicicleta es:

$$W = \frac{V}{100} [M(8.258 + 106.3a)38.716V^2] \quad (1)$$

Donde

W= Potencia (Vatios)

V= Velocidad (m/s)

a = Aceleración (m/s^2)

El ciclista transmite la potencia mediante la aplicación de una fuerza a los pedales, con una velocidad rotacional r_A de acuerdo a la siguiente relación:

$$W_S = \frac{2\pi(9.8)Flr_A}{6000} \quad (2)$$

Dónde:

W_S = Potencia suministrada (vatios)

F = Fuerza ejercida sobre el pedal (kg)

r_A = Velocidad rotacional de los pedales (RPM)
 l = Radio de giro del pedal (cm)

La velocidad rotacional de los pedales r_A origina la velocidad rotacional de la polea del alternador r_E mediante un sistema de poleas. Esta relación de velocidades rotacionales es inversamente proporcional a la relación de diámetro de las poleas.

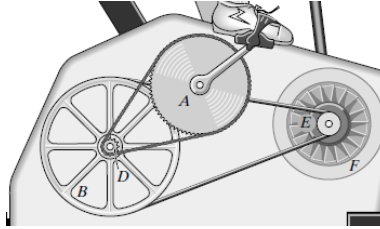


Figura 2. Esquema de la bicicleta de spinning.

Haciendo uso del estudio de los cuerpos rígidos podemos obtener la velocidad de la polea del alternador r_E , conociendo la velocidad rotacional de los pedales de la bicicleta r_A , r_D es la velocidad del spro de la llanta y r_B es la velocidad de la rueda de la bicicleta, D_2 es el diámetro de la estrella de la bicicleta, D_1 es diámetro del spro, D_3 es diámetro de la rueda y D_4 es el diámetro de la polea del alternador [3], [5].

$$\frac{r_D}{r_A} = \frac{D_2}{D_1} \text{ entonces } r_D = \frac{D_2}{D_1} r_A; r_D = r_B \quad (3)$$

$$r_B D_3 = r_E D_4 \text{ entonces } r_E = \frac{D_3}{D_4} r_B \quad (4)$$

Esto significa que el rango de velocidades r_E que pueda demandar la polea del alternador debe suministrarse cambiando los valores de la velocidad de rotación de los pedales r_A .

Generador Eléctrico

En un generador eléctrico la salida es una variación de la energía eléctrica, producida gracias a la variación de energía mecánica en la entrada. Sin embargo, para que se produzca esta conversión electromecánica de energía, como ya se ha dicho, es imprescindible que exista campo magnético, el campo es proporcionado por el imán permanente que constituye la pieza móvil, de modo que al desplazarse esta varía el flujo enlazado por la bobina de la pieza fija, y se induce un voltaje en ella dado por la ley de Faraday.

Los generadores usuales para aplicaciones de potencia son rotatorios y emplean bobina de campo, ya sea en el estator o en el rotor. En los cuales la entrada mecánica es proporcionada por el torque externo, en este caso se logra a través de la banda que va colocada en la rueda de la bicicleta y al eje del alternador.

En una bobina cualquiera, la relación entre el voltaje en sus terminales y el flujo enlazado por el mismo está dado por $v = \frac{d\lambda}{dt}$ [4].

En el caso lineal en que $\lambda = Li$, siendo L su inductancia propia e i la corriente por la bobina, se tendrá:

$$v = \frac{d(Li)}{dt} = L \frac{d(i)}{dt} + i \frac{d(L)}{dt} \quad (5)$$

Donde $\frac{dL}{dt} = \left(\frac{dL}{d\theta}\right) \left(\frac{d\theta}{dt}\right)$, considera la variación de la inductancia con la posición, y a la vez se esta proporcionando una velocidad $\omega_r = \frac{d\theta}{dt}$ al eje del rotor mediante la banda que va colocada en la rueda de la bicicleta y al eje del alternador.

Batería

La batería de plomo es una fuente de corriente continua que se basa en un proceso químico; está formada por varios elementos acumuladores que se conectan formando una batería.

La energía eléctrica, que se encuentra almacenada en forma de energía química, puede transformarse en energía eléctrica, proceso que tiene lugar durante la descarga. Mediante el suministro a la batería de corriente eléctrica, tiene lugar en su interior el proceso inverso, con lo que es posible cargarla de energía eléctrica de nuevo.

Cuando la batería se halla completamente cargada cada acumulador se encuentra a una tensión de 2,2 voltios, por lo que una batería de 12 voltios de tensión nominal, su tensión real cuando está cargada alcanza los 13,2 voltios.

La batería LTH, mod L31T-900 de 12 VCD, fue la que utilizamos con las siguientes características: 12 V - 104 Ah - 115 A. El alternador Alt Bosch Nissan Tsuru III, pick-up D21 12V 70A tipo Orig. fue el que utilizamos para cargar a la batería., y utilizamos el inversor de voltaje 12VCD a 120 VCA /1000W para alimentar nuestros aparatos electrónicos.



Figura 3. Batería y alternador utilizados.

Se modificó la bicicleta de spinning, primero se mandó la rueda al torno para que la dentaran de acuerdo a la forma de la banda automotriz, se implementaron bases a la bicicleta para colocar la

batería, el alternador, el inversor y todo el sistema eléctrico para energizar al alternador y de esta forma cargar a la batería y esta alimenta a su vez al inversor para que al final tengamos 120 V y 1000 W de potencia para utilizarlos en nuestros equipos electrónicos. Como se muestra en la siguiente figura.

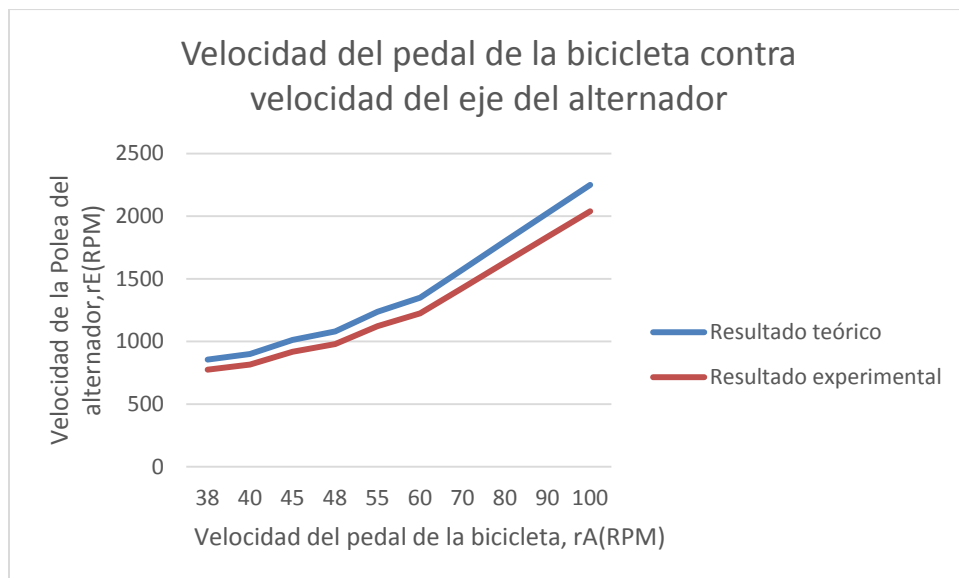


Figura 4. Esquema del electro-ciclismo.

3. Resultados

El ciclo para cargar la batería se inicia cuando se energiza el alternador con este proceso se genera corriente en las bobinas del estator; corriente que va aumentando progresivamente a medida que aumentan las revoluciones en los pedales de la bicicleta y posteriormente en la polea del alternador mediante la banda y la rueda de la bicicleta.

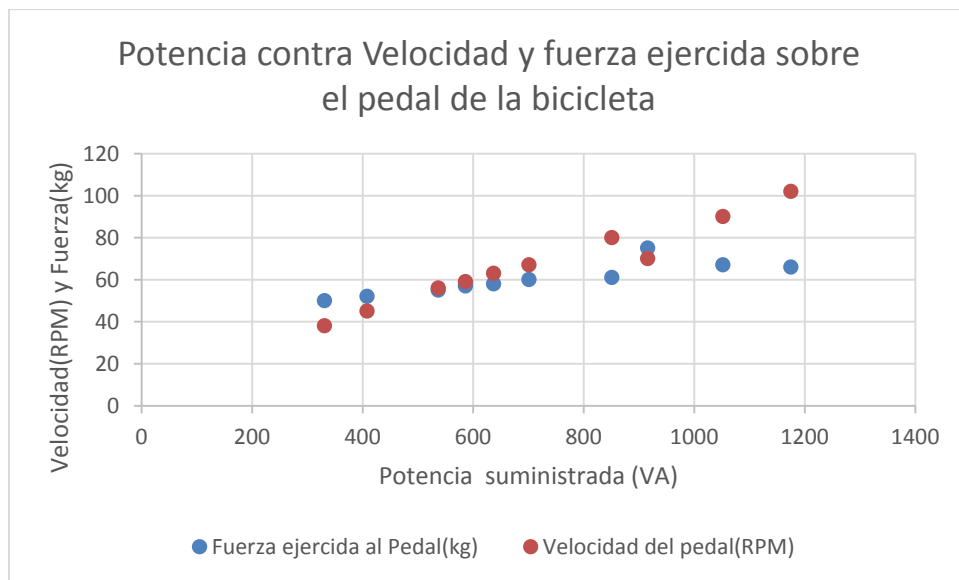
Como la velocidad en cualquier punto de la cadena de la polea del pedal y la polea de la estrella de la bicicleta es la misma, podemos aplicar la ecuación (3) y (4) para obtener la velocidad angular de la polea del alternador, donde $D_1 = 3$ pulgadas, $D_2 = 8.5$ pulgadas, $D_3 = 18$ pulgadas y $D_4 = 2.5$ pulgadas y el radio de giro $l = 17$ cm. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 1.



Grafica 1. Velocidad del pedal contra velocidad del eje del alternador.

Como se observa en la gráfica los resultados teóricos tienen una diferencia del 10 % con respecto a los resultados experimentales esto se debe a la fricción que existe entre los componentes que forman el sistema de transmisión así como a los errores de medición, también se observa que a mayor velocidad en los pedales de la bicicleta también mayor velocidad en la polea del generador y por lo tanto la batería se carga mas rápido.

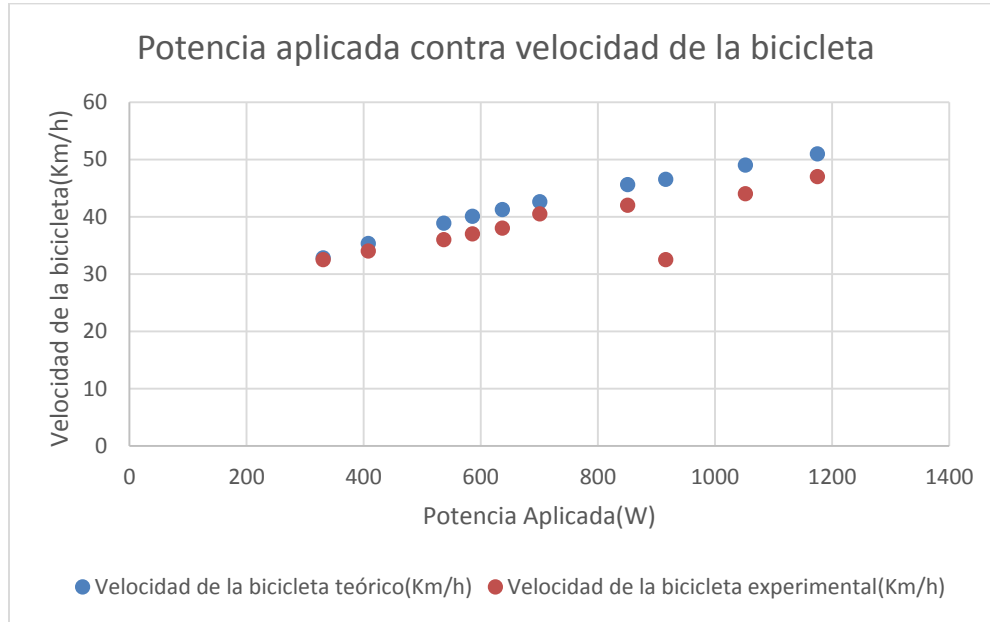
Aplicando la ecuación (2) podemos obtener la potencia que el ciclista le aplica a la bicicleta, como se muestra en la grafica 2.



Grafica 2. Relación de la potencia de entrada con Velocidad y fuerza ejercida sobre el pedal de la bicicleta

Como se observa en la gráfica el hecho de que el alumno tenga mayor peso no garantiza que ejerza mayor potencia de entrada y mucho menos genera mayor energía para cargar la batería, hay estudiantes de menor peso que obtienen mayor velocidad del pedal y por lo tanto generan más energía para cargar a la batería en menos tiempo y esto se debe a su mayor resistencia física.

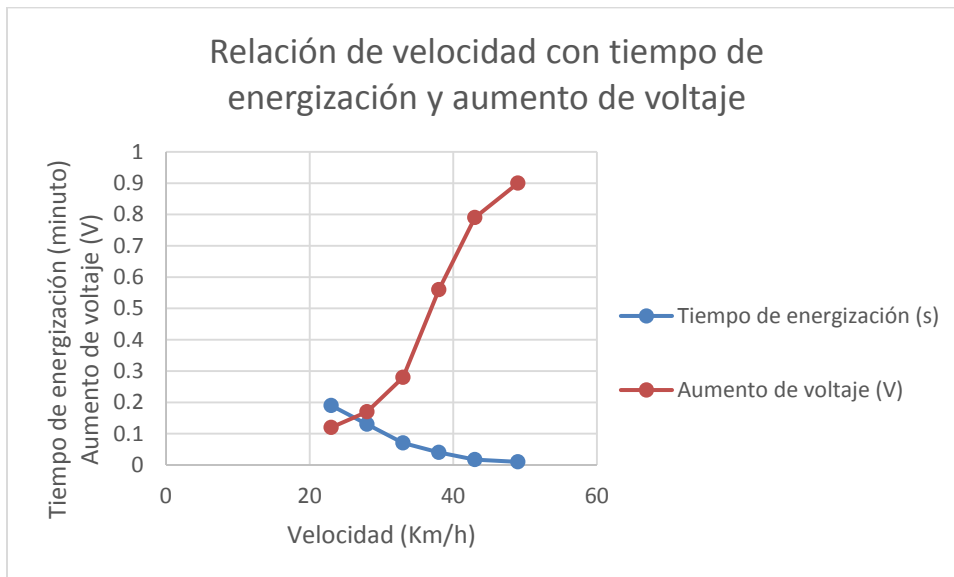
Aplicando la ecuación (1) podemos obtener la velocidad a la que viaja la bicicleta, conociendo la potencia de entrada, como se muestra en la grafica 3.



Grafica 3. Relación de la potencia de entrada con velocidad de la bicicleta

Como se observa en la gráfica los resultados teóricos tienen una diferencia del 8 % con respecto a los resultados experimentales esto se debe a la fricción que existe entre los componentes que forman el sistema de transmisión así como a los errores de medición, también se observa que a mayor potencia de entrada mayor velocidad por lo tanto mayor RPM del pedal haciendo que el generador produzca mayor energía y se cargue en menos tiempo la batería. El tiempo requerido para que la batería se carga completamente esta entre 40 – 50 minutos, cuando está completamente descargada, claro esto depende de la velocidad que alcanza la patea del alternador.

Para energizar el alternador se necesita mínimo una velocidad de 23 Km/h, para velocidades menores no se genera energía y por lo tanto no se carga la batería. Se realizaron pruebas para observar que tiempo se tarda el estudiante en energizar el alternador y como varia el voltaje cuando se conectan dos computadoras de escritorio al inversor. Esto se muestra en la figura 4.



Grafica 4. Relación de la velocidad de la bicicleta con la energización del alternador y la descarga de la batería.

Para estos datos la batería estaba cargada a 13 V, y cuando se conectaron las dos computadoras de escritorio al inversor el voltaje se reducía 0.01 volts cada 15 segundos. De la gráfica se observa que a mayor velocidad menor tiempo de energización, para velocidades mayores de 40 km/h la energización del alternador es casi instantánea.

En la siguiente figura se muestran los estudiantes realizando las actividades para obtener los resultados anteriores.



Figura 5. Estudiantes probando el sistema de electro-ciclismo.

3. Conclusiones

En este trabajo de electro-ciclismo obtuvimos energía eléctrica a partir de energía mecánica, desarrollamos este sencillo sistema pero que tiene bases científicas, logrando la obtención de energía eléctrica para alimentar un centro de cómputo de la Universidad Politécnica de Amozoc, los estudiantes se divierten realizando ejercicio y a la vez crean energía. Observamos como los componentes del sistema, alternador e inversor influyen para tener la energía suficiente para el funcionamiento del equipo de cómputo. Cuando el sistema tiene elementos que están consumiendo carga el pedal se pone más tenso y el estudiante realiza mayor esfuerzo físico y el voltaje de la batería se reduce un porcentaje. También notamos que los estudiantes de terapia física no tienen la resistencia física suficiente para energizar el alternador para cargar a la batería, y el hecho de que se tenga un estudiante de mayor peso no asegura que tenga mayor fuerza para energizar al alternador. Con este proyecto ayudamos a que todo el personal de la Universidad Politécnica de Amozoc se integrara a una rutina de ejercicio para cuidar su salud. Este proyecto es base para la realización de otros proyectos con otras carreras de la Universidad.

4. Agradecimientos

Agradezco los apoyos financieros que me brindo la Universidad Politécnica de Amozoc para la realización de este proyecto.

6. Referencias

- [1] Wilson, S. S., Bicycle Technology, Scientific American Vol. 228, No. 3,
- [2] Whitt, F. R., and Wilson, D. G., Bicycling Science, 2nd. Edition, The MIT Press 1982.
- [3] Ferdinand P. Beer, E. Russell Johnston, Jr, Phillip J. Cornwell, Mecánica Vectorial para Ingenieros, Dinámica, Novena edición. Editorial Mc Graw Hill.
- [4] Luis Vargas D, Conversión electromecánica de la energía, Apuntes El42C, Julio 2003.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[5] R. C. Hibbeler, Ingeniería Mecánica Dinámica, decimosegunda edición, Editorial Pearson, 2010.

Effect of the Mixed Inocula and the pH During the Dark Fermentation Process for the Production of the Hydrogen Using Molasses as Substrate.

M. E. Hernández-Rojas^{1*}, A. Alemán-Ruiz², C. Fajardo-Ortiz³, S. Baéz-Pimiento⁴, J. A. Dávila-Gómez²

¹Dpto. Recursos de la Tierra, UAM-Lerma,
A. Postal 52006, Estado de México.

²Dpto. Energía, UAM-Azcapotzalco
A. Postal 02200 Ciudad de México, Distrito Federal

³Dpto. Biotecnología, UAM-Iztapalapa
A. Postal 09340 Ciudad de México, Distrito Federal

⁴Dpto. Materiales, UAM-Azcapotzalco
A. Postal 02200 Ciudad de México, Distrito Federal

*Tel: (728) 282-7002, mail: m.hernandez@correo.ler.uam.mx, mariahrojas@hotmail.com

ABSTRACT

In the present work, the effect of the origin of the inoculum is determined in the biological production of hydrogen through the performance of a series of experiments by batches. To do so, three different mixed inocula were tested consisting of an aerobic sludge, a methanogenic anaerobic one, and an acidogenic anaerobic one. On the other hand, the cumulative hydrogen production was quantified after selection of the best mixed inocula with a heat treatment with 70° C and 120°C per 30 min, and without treatment. As a result, it was observed that the heat treatment during the hydrogen production does not present any additional effect compared to the inoculum without heat treatment. With regard to the origin of the inoculum, the methanogenic sludge produced a higher volume of hydrogen with a performance of 225 mLH₂, unlike the acidogenic anaerobic sludge which produced 45 mLH₂. Even though the methanogenic sludge produced a higher cumulative volume of hydrogen, methane was produced during the first 15 hours, unlike the acidogenic sludge where methane was produced during the whole experiment at concentration less of 8%. It was also studied the effect of the initial pH with values of 4, 4.5, 5, 5.5 and 6.5. The results showed that at 5 pH the biogas production, and the hydrogen cumulative volume was higher with values of 815 mL and 265 mL respectively, and with a performance of 76 mLH₂/g of consumed sucrose.

1. Introduction

Hydrogen is a renewable energy source and has a high-energy content of 122 kJ/g, which is 2.75 fold greater than traditional fossil fuels. Biological systems offer a wide variety of ways to generate renewable energy. Among them, fermentative bacteria consume mainly carbohydrates in the anaerobic digestion, generating hydrogen and organic acids of small molecular weights. The theoretical maximum hydrogen production from the fermentation of pure carbohydrates is 4 mol of H₂ by hexose oxidized by and acetic acid as a byproduct of the fermentation. In practice, the production is lower due to the production of biomass and other byproducts as butyric, propionic and alcohols. Though hydrogen production via dark fermentation by pure cultures with higher hydrogen yields (2–4 mol H₂/mol

glucose) has been reported [1], mixed culture fermentation is more practical compared to pure culture process since non-sterile conditions are applied. However, one of the difficulties associated with hydrogen production using mixed communities is the coexistence of hydrogen-consuming microorganisms, such as methanogens. Various pretreatment methods including heat, acid, base, chloroform, sodium 2-bromoethanesulfonate (BESA), aeration and loading-shock have been conducted on the mixed inocula to enrich hydrogen-producing bacteria [2,3,4]. Despite the results are inconsistent from one study to another, several studies have used heat pretreatment of the inoculum used to seed the reactor as method to inactivate or eliminate these microorganisms. The pretreatment conditions reported vary in terms of temperature and time of exposure, ranging from 70 °C to 120 °C for 15 min to 2 hour. [4,5,6]. A general review shows that heat pretreatment is most widely used. Although in more recent studies it has been proposed to use the fresh inoculum without pretreatment [7]. In this study we propose the evaluation of different inocula for the production of hydrogen using the heat pretreatment to enrich the hydrogen-producing bacteria thus also determine the effect of pH on the system operation to inhibit the production of methane and its effect on yield and H₂ concentration in biogas.

2. Experimental section

Physicochemical characterization of molasses

The medium used for this experiment was molasses from a sugar factory in the center of Mexico, without any supplement. In table 1 the composition of molasses is presented. The analyses of concern were determined according to Standard Methods.[8]. These include total volatile solids VS, pH, total nitrogen and alkalinity. Sucrose was determined by the phenol sulphuric acid method [9].

Table 1. Composition of the normal Molasses

TKN	0.2-2.8 % w/w
TS	78-85% w/w
Sucre	48-58% w/w
TOC	28-34% w/w

Inocula and conditioning

A total of three sources were tested as inocula for hydrogen fermentation as it follows: activated aerobic sludge from a secondary settling tank of Municipal Wastewater Treatment Plant, anaerobic sludge from a UASB reactor of wastewater treatment plant of fruits and vegetables canning. The acidogenic sludge from a UASB pilot reactor fed with leached, operated at pH 5.5 and 35°C. The leached was obtained from a municipal landfill. The inocula were

thermally pretreatment a method commonly applied for removing hydrogen-consuming microorganisms. The inocula were incubated at 70 °C and 120°C for 30 min and also the inocula were tested without pretreatment.

Experiment in batch for hydrogen production with a variety of inocula

Batch experiments were performed in 125 mL serum bottles with 80 mL of liquid volume containing molasses and inoculum. The initial amount of biomass used in the batch experiments was approximately 2 g/L VS and the molasses concentration was 30 g/L. The initial pH of the batch experiments were adjusted to 5.5 with HCl and sprayed with nitrogen gas for 5 min to generate anaerobic conditions. The cultures were set in a controlled incubator at 33 °C.

Effect of pH on hydrogen production

To determine the effects of the initial pH values on hydrogen production, kinetic assays were performed with anaerobic sludge without heat treatment, by setting the initial pH with HCl at 4.0, 4.5, 5.0, 5.5 to perform the experiment at 6.5, the pH was controlled with NaOH concentrated solution. The pH value of fermentation solution in series changed naturally with prolonged time. The SV and molasses concentration were identical to those described in the preceding paragraph.

Biogas and liquor analyses

The amount of biogas produced in each reactor was recorded by the water displacement method. The biogas contents were analyzed by a gas chromatograph (GC) (Model 580 GOW-MAC) equipped with a thermal conductivity detector and a 2-m stainless column packed with Molecular Sieve Carbosphere (80/100 mesh). Injector, detector and column temperature were kept at 120°C the first two, and 140 °C respectively. Nitrogen gas was the carrier gas at a flow rate of 40 mL/min at a pressure of 40 psi. The liquid samples taken from the batch culture reactor were centrifuged at 5000 rpm for 15 min, and then the supernatants were filtered through 0.45 µm cellulose acetate membranes for the analysis of the volatile fatty acids (VFAs) and ethanol. The filtered samples were acidified with 50 mL of a 1:1 (V/V) HCl solution. The concentration(VFA in the liquors was determined by a gas chromatograph (HP-5890II) equipped with a flame ionization detector and a stainless AT-100 column (0.53 mmØ 1.2mm x 10m) at a temperature ramp T_{ini} 80 °C, 25 °C/min, T_{fin} 200°C.

3. Results and discussion

Effect of the inoculum's type in the hydrogen fermentation

Several types of inocula have been used in the studies of hydrogen production via anaerobic fermentation, such as anaerobic sludge, agricultural waste, and isolated bacteria, employing different methods of inoculum's conditioning, like acid pretreatment, alkaline, temperature, among others. These studies have been developed using ideal and

simple substrata like glucose, sucrose and synthetic culture media. Sometimes the results applied with more complex samples or actual substrata, like waste from the sugar industry, are different from the obtained with pure samples; therefore to apply the scale hydrogen production is necessary to experiment in real conditions of substrate and inoculum. In this study, experiments in batch are presented using different inocula, such as acidogenic anaerobic sludge, anaerobic sludge and activated aerobic sludge with or without thermal treatment. These were performed employing molasses as substratum at an initial concentration of 30 g/L without adding any other nutrients.

Fig. 1 shows the accumulated hydrogen yield inoculate with different inoculum without any pretreatment during the fermentation period. There was a remarkable difference in the hydrogen production yield among different inocula. The anaerobic sludge produced the highest volume with 227 mL, but surprisingly the acidogenic anaerobic sludge only produced 45 mL and the aerobic sludge produced a minimum volume of hydrogen. With concern to the biogas production, the anaerobic sludge was also the one that produced the most, and the acidogenic and activated aerobic sludge produced a biogas composed almost completely of carbon dioxide. In relation to the presence of methane in the biogas, the yield of the methane production was decreased gradually in the anaerobic sludge until it got inhibited completely. However, for the acidogenic sludge the yield remained low and steady throughout the experiment with an average value of about 5% of methane in the biogas.

The hydrogen contents in the headspace of the reactors, inoculated with anaerobic sludge, were between 0% and 55% maintaining an average of 35%. When the production of hydrogen began to be important, methane production was inhibited in the anaerobic sludge. Unlike the acidogenic sludge, the hydrogen content was less, between 0% and 20%, without inhibiting methanogenesis. And for the aerobic sludge the hydrogen content in the biogas was never significant as Fig. 1(C) shows. Unlike the results reported by Watanabe [10], which present a complete inhibition of methanogenesis with a leached as an inoculum, with no pretreatment used for the leachate in that study. It was expected that an inoculum from an acidogenic reactor, fed with leachate and operating under conditions of an acidic pH of 6, it would be prone to present a lack of methanogenic activities. But our results show the anaerobic sludge as the best producers of hydrogen above acidogenic sludge. After that, the anaerobic sludge was selected to experiment with thermally pretreated sludge at 70°C and 120 °C for 30 min.

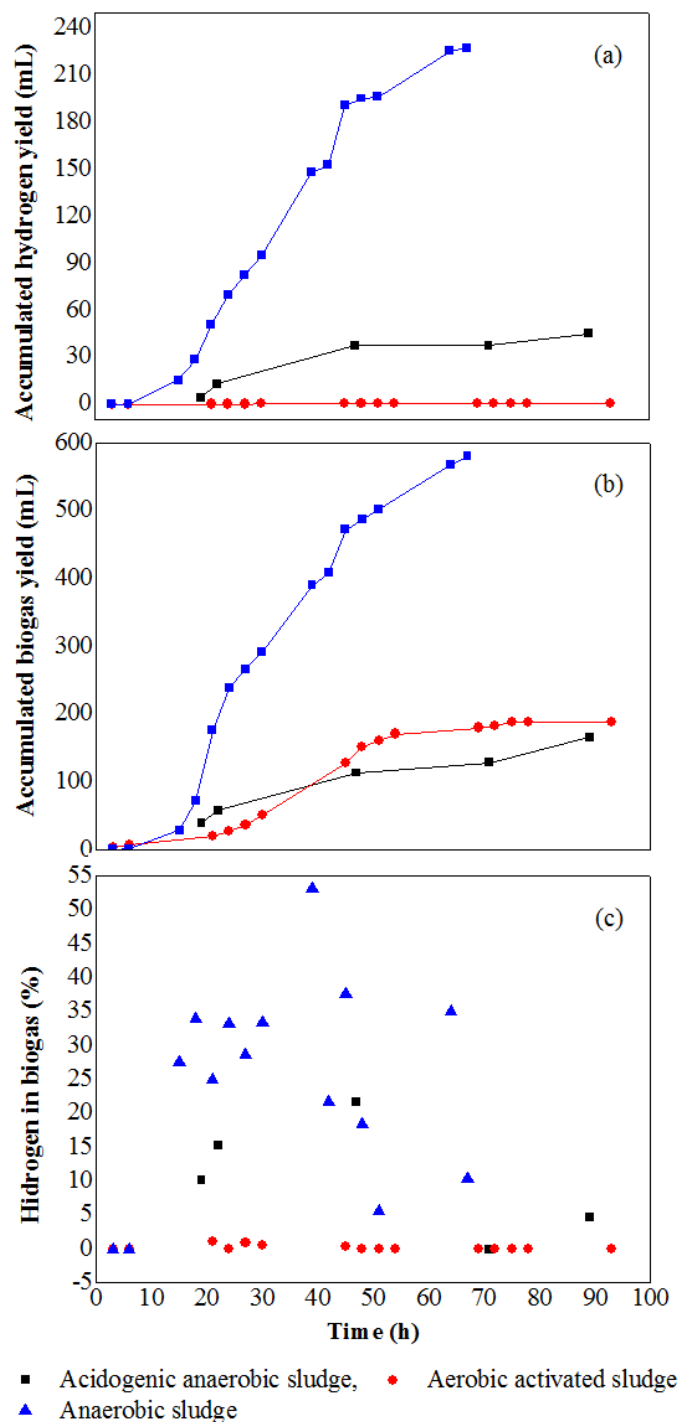


Figure1. Accumulated (a) hydrogen production and (b) biogas production without pretreatment (c) Hydrogen concentration in biogas

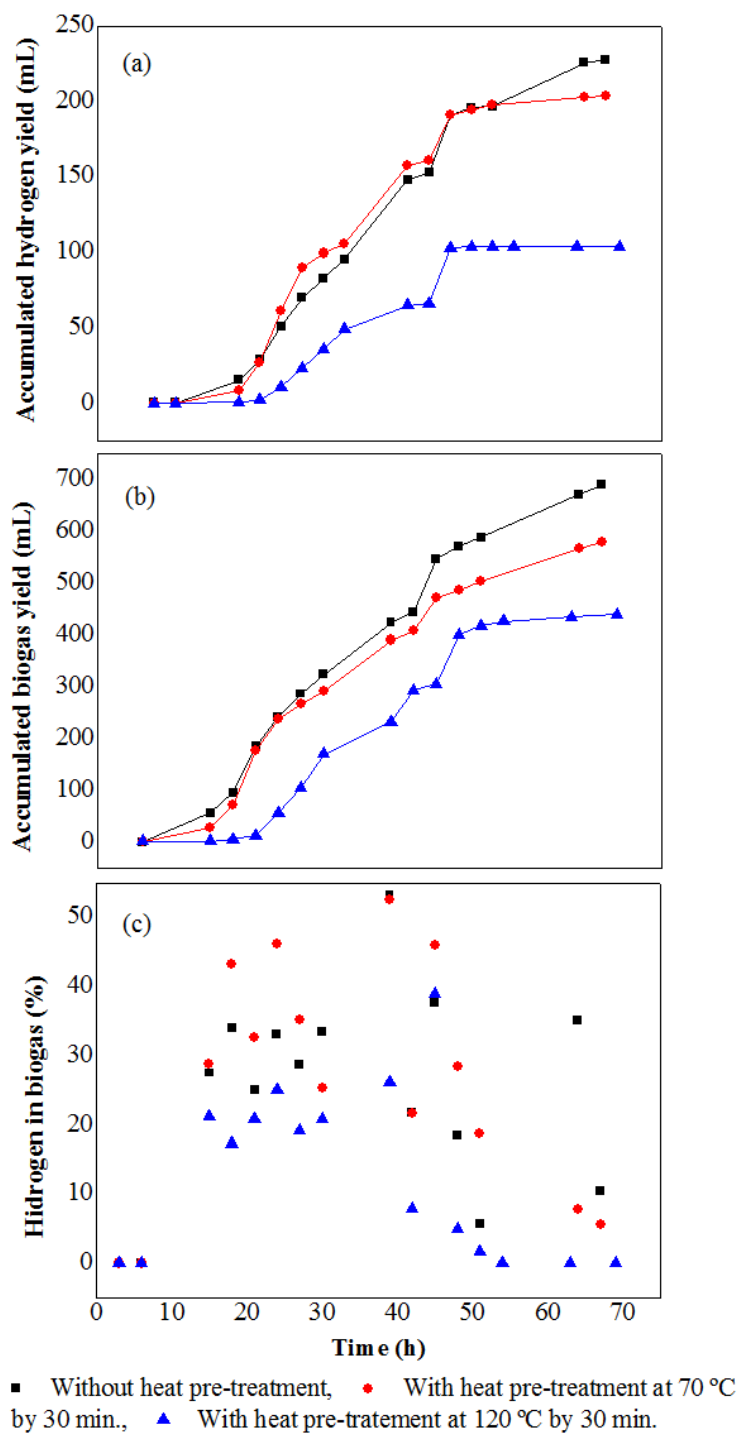


Figure2. Accumulated (a) hydrogen production and (b) biogas production by heat pretreatment (c) Hydrogen concentration in biogas

Figure 2 illustrates the cumulative hydrogen for different conditions of heat pretreatment. It is quite interesting to notice that the untreated anaerobic sludge gives the highest cumulative hydrogen production of 227 mL, while the heat treated sludge at 70°C gave relatively low hydrogen production with a volume of 203 mL, and a further heating of the inoculum at 120°C gave the lowest production of hydrogen with a volume of only 103 mL. Several authors have reported the heat treatment as the most efficient method to enrich the inoculum in hydrogen producing microorganisms [4]. However, it was reported in this study that the highest hydrogen yield was achieved with fresh inoculum and that a higher pretreatment temperature has a negative effect on the production of hydrogen and biogas. Reported conditions to perform the pretreatment vary between 70 and 120°C for 30-60 min., and some authors when comparing different pretreatment methods like alkaline, acids, and thermal show that the thermal treatment is the most adaptable for the conditioning. However, they worked with pure substrata, and they did not compare the conditions of temperature and time to pretreat the inoculum. From our results we can conclude that it is not necessary a pretreatment to enrich the inoculum, whereas from a treatment of 70°C for 30 min, and without treatment, volumes of hydrogen production practically the same are obtained, and on the contrary, if the conditioning temperature is increased, it is detrimental to the production. Previous studies carried out with other substrata have shown that the different methods to inhibit methanogenesis can affect hydrogen production. Although the heat pretreatment has been the most widely used method to condition the hydrogen-producing inoculum, there are conflicting reports in the literature about the effects of temperature over hydrogen production. The hydrogen yields and rates increase as the temperature increases. However, the increase of increasing temperature can also have detrimental effects over hydrogen production. The results obtained in this study suggest that inoculum pretreatment is not always effective in enhancing hydrogen productivity, and it will depend the particular characteristics of the inoculum. In this case, a pretreatment was not necessary, because the inoculum was costumed to a substratum with a high concentration of carbohydrates, such as fruits and vegetables waste.

Effect of initial pH value

Accordingly, the effects of acclimation and pH on hydrogen production were investigated by subculture experiment at different pH conditions. Figure 3 shows the cumulative hydrogen amount and sucrose consumption rate for every batch culture with no pretreatment of the anaerobic sludge at each pH condition. The initial pHs of 4.0, 4.5 5.0 and 5.5, were adjusted, and 6.5 pH was constant. The corresponding average H₂ production rate and total H₂ yield are summarized in table 2. It is apparent from figure 3 that the pH values of fermentation molasses decreased with increasing time due to the production of acids derived from accelerated metabolism of carbohydrate-rich substrata. For pH 4 and 4.5, the sucrose was rapidly removed within 25 h, and then it was consumed slowly. The hydrogen production fellow the opposite tendency, due to that in the first 25 h it was produced and then this production increased slowly.

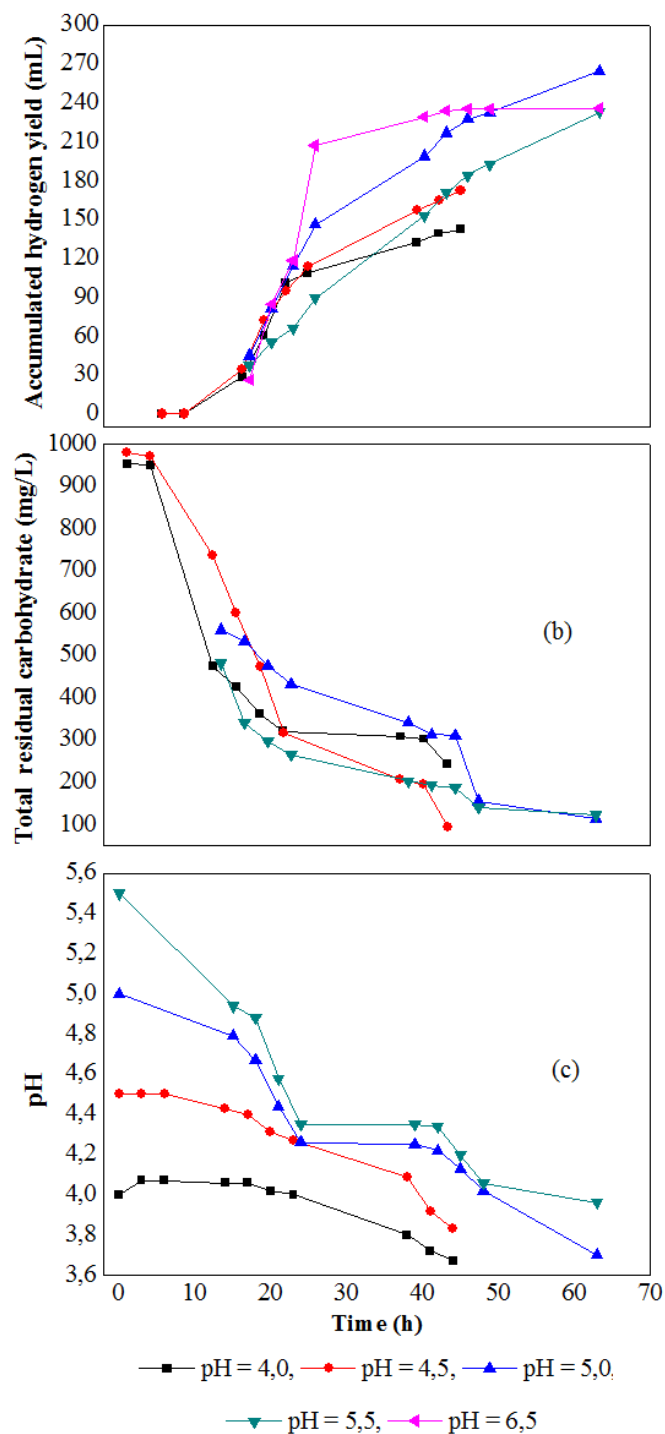


Figure 3. a) Biogas production in every bath culture with no pretreatment anaerobic sludge at different conditions. The initial pH was not controlled, except 6.5 pH was controlled through the experiment. (b) carbohydrate consumption through time. (c) Evolution of pH.

In case of pH, it decreased in a short time, and about 45 h, it reaches the value of hydrogen production inhibition, whose value is below 4 units of pH. For 5.0 and 5.5 initial pH, the carbohydrate consumption occurred in the first 25 hours after consumption was slowly but continues gradually, and at the same time the hydrogen production continuous producing a maximum volume of 265 and 232 ml, respectively, until reaching the limit value of pH after of 69 h. Curiously for adjusted 6.5 pH, the maximum value of hydrogen production (236 ml) was reached in a short time, about 25 h, after that the biogas production increased indicated biological activity, but not towards H₂ production, given that the biogas was formed almost by CO₂. This decrease in the concentration of hydrogen in the biogas with pH adjusted culture has been reported by Li.[11]. They reported inhibition in the hydrogen production with the addition the NaOH to control the pH at 7. They hey explain an inhibitory effect of NaOH in the production of hydrogen and recommend pH adjustment with bicarbonate.

In table 2 Total H₂ yield and the Average hydrogen production rate at different initial pH values were presented. Based on the best experimental result obtained of maximum H₂ production rate (76.11 ml H₂/ g sucrose) and H₂ percentage of biogas (36%), the optimal operational condition for initial pH value and complex substrate was at pH 5.0. It has both better yield and faster production rate of hydrogen. However these values obtained are lower compared with the reported studies where molasses is supplemented with nutrients.

Table2. Total H₂ yield and the Average hydrogen production rate at different initial pH values

pH	Hydrogen yield	Average hydrogen production Rate
	(ml H ₂ /g sucrose consume)	(mlH ₂ /h)
4.0	41.26	3.6
4.5	49.49	4.4
5.0	76.11	4.4
5.5	66.94	4.2
6.5	69.02	4.0

4. Conclusions

From these results, we demonstrated that depending on the source of inoculum the pretreatment is not necessary. We also demonstrate that an excessive thermal pretreatment may generally affect the bacterial flora, including the hydrogen producing bacteria. Moreover, the optimum pH value for the hydrogen fermentation is 5.0, and even without adjusting, the system itself can regulate, and can be improved by using a buffer, NaCO₃ is recommended at pH 6.5.

Working at a pH near neutrality is not beneficial for the production of hydrogen, because the accelerated metabolism of carbohydrate consumption and subsequent production of acid compounds require constant adjustment of pH with NaOH, which causes negative effect to produce a biogas composed almost exclusively of CO₂. In effect at pH 6.5 the metabolism of microorganisms is not inhibited, but if the production of hydrogen.

5. Acknowledgements

The author gratefully acknowledges the financial support granted to María Elena Hernández Rojas through the project PROMEP for new PTC. Armando López Valencia for his technical support.

6. References

- [1] N Kumar, AGhosh, D Das. *BiotechnolLett* 23:537–541. (2001)
- [2]W. Wan, JianlongWang*Int J Hydrogen Energy* 799-811. (2009).
- [3]S. O-Thong, P. Prasertsan, NK Birkeland.*BioresourceTechnol* 100:909–918. (2009).
- [4]N. Ren, W. Guoa, X. Wangb, W. Xiangb, B. Liua, X. Wanga, J. Dinga, Z. Chena. *Int J Hydrogen Energy* 33:4318–4324 (2008)
- [5] A.S. Danko, F. Pinherio, A. Abreu, M.M. Alves. *Environmental Engineering and Management Journal* 7:5:531-536 (2008)
- [6] Y. Kawagoshi, N. Hino, A. Fujimoto, M. Nakao, Y. Fujita, S. Sugimura K. Furukawa. *J. of Bioscience and Bioengineering*. 100:5:524-530. (2005)
- [7] G. Luo, L. Xie, Z. Zou, W. Wang, Q. Zhou. *Bioresource Technology* 101 959–964. (2010)
- [8] Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed. New York (USA): American Public Health Association; (1995).
- [9] M, Dubois, KA Giles, JK Hamilton, PA Rebers, F.Smith. *Anal Chem*. 28:350–6. (1956)
- [10]H. Watanabe, H. Yoshino. *Renewable Energy* 35:921–924.(2010)
- [11] Z. Li, H. Wanga, Z. Tanga, X. Wanga, J. Baib. *Int J Hydrogen Energy* 33:7413–7418. (2008)

Síntesis Electroquímica de Au, Pd y la Mezcla Au-Pd y su evaluación para la reacción de electro-oxidación de D-(+)-Glucosa

N. Arjona¹, M. Guerra-Balcázar², L. Álvarez-Contreras³, J. Ledesma-García², L. G. Arriaga^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703 Querétaro, México

² División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

³ Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Complejo Industrial Chihuahua, 31109 Chihuahua, México

Autor de correspondencia: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

Mediante el empleo de la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica se han sintetizado los materiales electrocatalíticos de Au, Pd y su mezcla (Au-Pd). La caracterización fisicoquímica consistió en difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y fluorescencia de rayos X (XRF). La caracterización electroquímica consistió en experimentos de voltamperometría cíclica en medio ácido (0.5 M H₂SO₄). Mediante XRD se ubicaron los planos cristalográficos de los materiales, presentando el Pd una baja cristalinidad. El plano (111) del Pd se ubicó a 39.97°, del Au a 38.23° y de la mezcla Au-Pd a 39.17°; observándose un corrimiento de la posición para el caso de la mezcla, así como una modificación en los parámetros de red. Se evaluó su actividad electrocatalítica para la reacción de electro-oxidación de glucosa.

1. Introducción

Las celdas de combustible microfluidicas se encuentran en desarrollo para posibles aplicaciones en dispositivos portátiles como laptops, celulares, tabletas y reproductores de música [1]. Este tipo de celda opera mediante un flujo laminar tanto del combustible como del oxidante para crear una interface de manera natural. Esta interface hace posible que las celdas microfluidicas no requieran de membranas de intercambio iónico, lo cual puede interpretarse en una reducción de componentes [2].

La tecnología tienen una tendencia a la miniaturización. En este sentido, las celdas de combustible deben de miniaturizarse para estar en concordancia con las tecnologías actuales. La disminución de tamaño presenta algunos retos como lo es la micro-fabricación de componentes, el estudio del fluido a escalas más pequeñas, y en el sentido práctico el depósito de materiales electrocatalíticos en espacios confinados (escalas mili o micrométricas). En el presente trabajo se explora la fabricación de electrodos usando técnicas electroquímicas para la síntesis de materiales electrocatalíticos.

2. Sección Experimental

La síntesis electroquímica de Au, Pd y la mezcla Au-Pd fue llevada a cabo mediante una celda electroquímica típica de 3 electrodos usando un potenciostato/galvanostato AutoLab PGSTAT 302. Se empleó una placa de vidrio recubierta con una película de Ti, Ni, Au masivo [3] y carbón Vulcan como electrodo de trabajo. El electrodo de calomel saturado y un alambre de platino como electrodos de referencia y auxiliar, respectivamente. La solución electrolítica estuvo conformada de 2 mM HAuCl_4 como fuente de iones Au, 3 mM Na_2PdCl_4 como fuente iones Pd, y la mezcla para el caso del Au-Pd. Se utilizó 0.5 M ácido sulfúrico como electrolito soporte. La síntesis de los tres materiales fue realizada a través de la técnica de voltamperometría cíclica. Las condiciones de depósito fueron para el caso del Au una ventana de potencial de 0.283 a 1.683, -0.067 a 1.383 para el caso del Pd y -0.067 a 1.683 V vs. ENH, para la mezcla Au-Pd. La velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-1} durante 20 ciclos para los tres casos.

Los materiales electrocatalíticos basados en Au, Pd y Au-Pd fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante difracción de rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés) utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance operado a 30 KV y 30 mA. Se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido usando un microscopio de emisión de campo JEOL JSM-7401F operado a una distancia de 3 mm y una potencia de 5 KV. Se realizó un análisis elemental empleando dos métodos uno mediante EDS incorporado al SEM marca OXFORD modelo INCA. El otro método fue mediante fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés) usando un equipo marca Bruker S2 PICOFOX a un voltaje de 50 kV y a una corriente de 600 μA empleando Fe como referencia interna.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se ilustra los Voltamperogramas cíclicos para la síntesis electroquímica de Au, Pd y Au-Pd (únicamente se muestra el ciclo vigésimo). Para el caso del paladio se observan las tres regiones típicas: la región atribuida a la adsorción/desorción de hidrógeno (0 a 0.2 V vs. ENH), la zona capacitiva (0.2 a 0.4 V vs. ENH) y la zona atribuida a la electro-reducción de iones Pd (0.4 a 0.8 V vs. ENH) [4]. Para el caso del oro se observan 2 señales de oxidación y 2 de reducción, atribuidas a la electro-reducción y la electro-oxidación de los iones Au^{4+} . Para el caso de la mezcla Au-Pd se observan las mismas señales atribuidas al Au y al Pd.

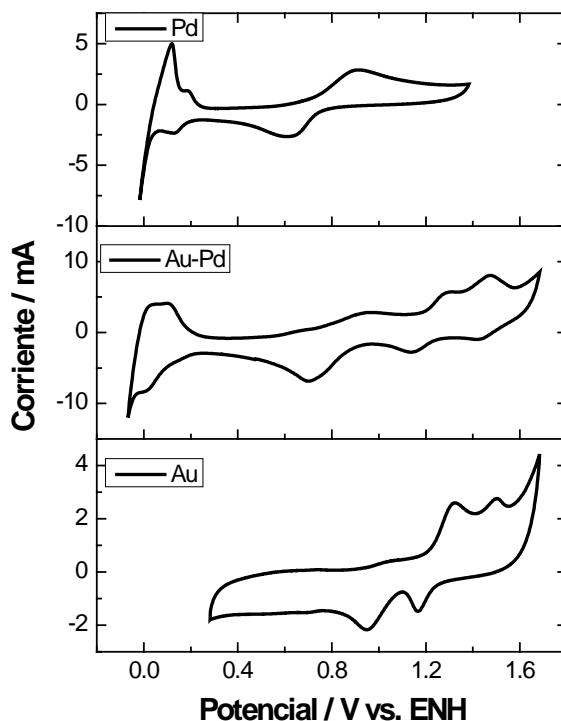


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de la síntesis electroquímica de Au, Pd y Au-Pd (se muestra el ciclo 20).

Los difractogramas para los tres materiales se muestran en la figura 2. En este caso se utilizó grafito como sustrato para evitar observar los picos característicos del oro masivo. Para los tres casos se observaron las señales características de un material cubico centrado en las caras. El plano (111) fue el único que presentó alta intensidad. Para el Au se ubicó a 38.24° , para el paladio a 40.04° y para la mezcla a 39.15° , ubicándose entre el Pd y el Au. Se determinaron los parámetros de red mediante el plano (111) utilizando la ecuación de Bragg resultando en 3.83, 4.03

y 3.94 Å, para el Au, Pd y Au-Pd, respectivamente. Se observa una modificación de los parámetros de red para la mezcla, la cual de acuerdo a Toda et al. [5], podría deberse a la formación de una aleación. Sin embargo, hace falta experimentación para corroborarlo. También mediante el plano (111), se determinaron los tamaños de cristal usando la ecuación de Scherrer, resultando en tamaños de 44, 16 y 33 para el Au, Pd y la mezcla Au-Pd, respectivamente.

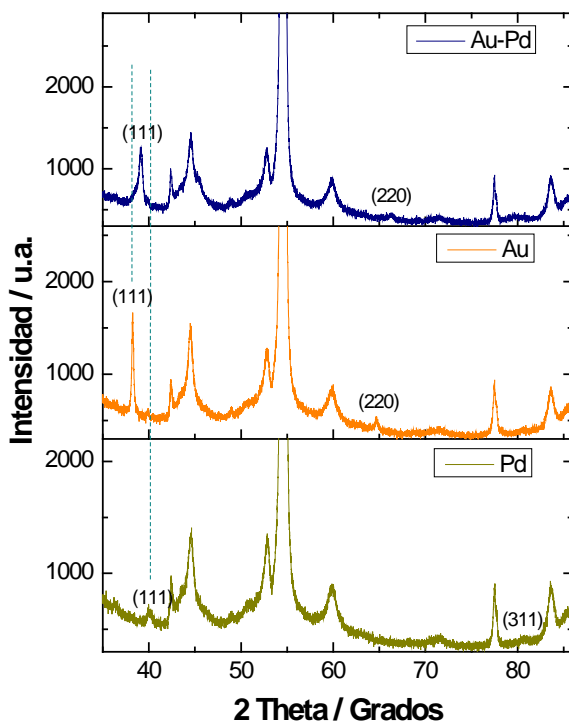


Figura 2. Difractogramas para los diferentes materiales electrocatalíticos

La morfología de los diferentes sistemas es mostrada en la figura 3. Para el caso del Au y del Pd se observan depósitos uniformes con partículas semi-esféricas homogéneas. La mezcla Au-Pd exhibe la formación de aglomerados de tamaño variable, sin embargo la película es uniforme. El análisis elemental se muestra en la figura 4 utilizando una placa de carbón vítreo como soporte en un porta muestra de silicio. Se encontró que la mezcla Au-Pd muestra un porcentaje en masa de aproximadamente 60% Au y 40% Pd.

En la figura 5 se muestran los Voltamperogramas cíclicos en medio ácido (0.5 M H_2SO_4) de los tres materiales bajo estudio; los cuales confirman la presencia tanto de Pd y Au como la presencia de estos en la mezcla Au-Pd. Para el

caso del paladio se observan las tres regiones típicas: la región de adsorción/desorción de hidrógeno, la región capacitiva y la región de la formación de óxidos de Pd como su respectiva reducción. Para el caso del oro se observan las señales características a la formación de óxidos de Au y su respectiva reducción. Para la mezcla se observan las señales tanto del Au como del Pd, de las señales de reducción se observa que la carga para el Au es mayor que para el Pd, lo cual está en concordancia con el análisis elemental.

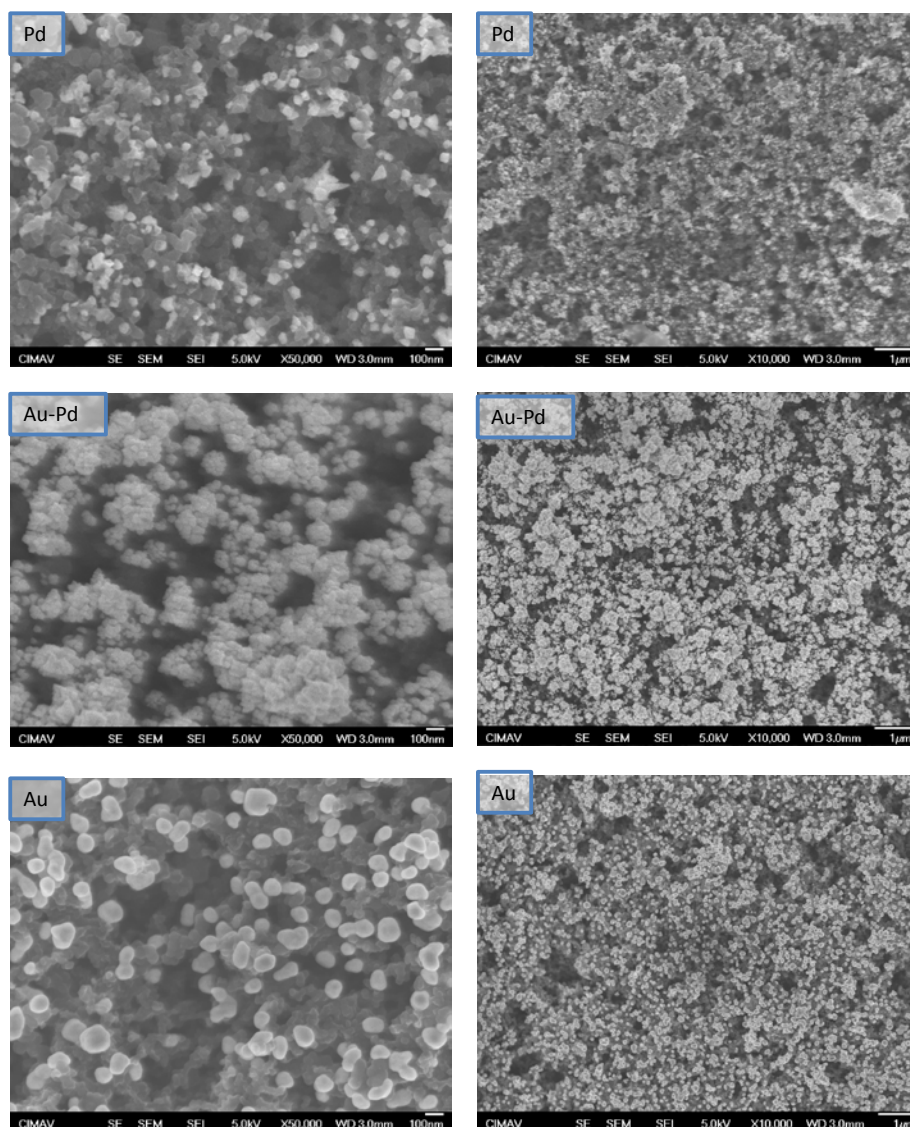


Figura 3. Micrográficas de los materiales electrocatalíticos sintetizados por vía electroquímica

En la figura 6 se presentan los resultados de la evaluación de la actividad electrocatalítica para la reacción de electro-oxidación de la D-(+)-glucosa a una concentración de 10 mM empleando la técnica de voltamperometría cíclica. Para el caso del Pd se observa que no presenta actividad. Para el caso del Au se observa cierta resistencia la cual es atribuida a problemas en la conducción eléctrica del electrodo de trabajo. Finalmente, para la mezcla Au-Pd se observa un incremento en la densidad de corriente en relación al Au, el cual se atribuye al efecto de la mezcla. El potencial permanece constante para el Au y Au-Pd.

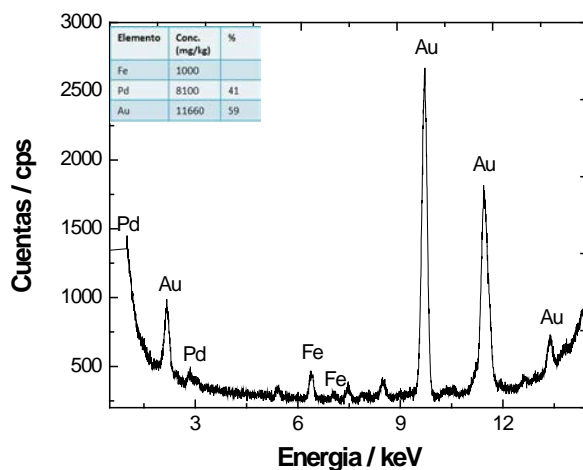


Figura 4. Análisis elemental por XRF.

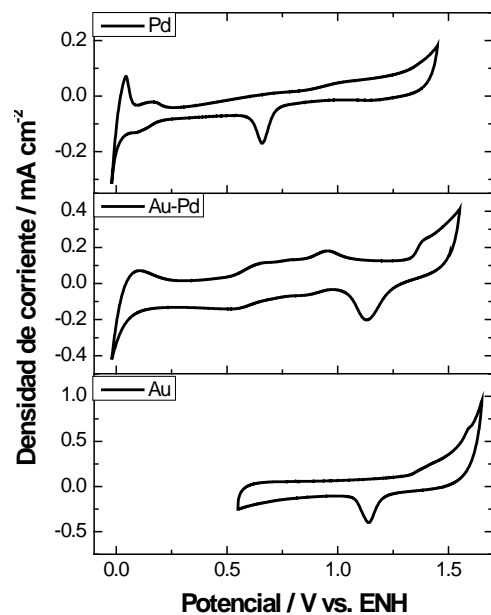


Figura 5. Voltamperogramas cíclicos en medio ácido (0.5 M H_2SO_4).

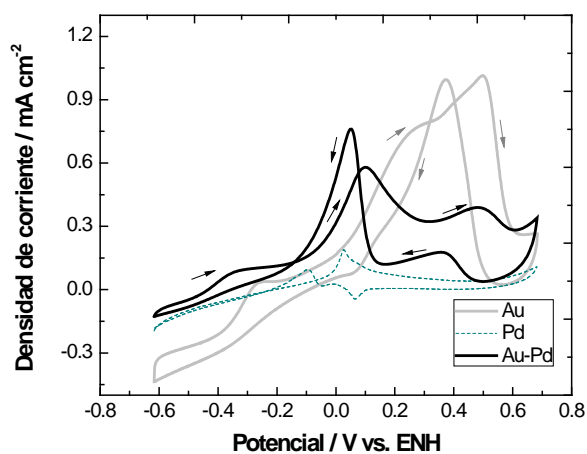


Figura 6. Voltamperogramas cíclicos de la evaluación electrocatalítica del Au, Pd y Au-Pd para reacción de electro-oxidación de glucosa (10 mM glucosa).

4. Conclusiones

Se ensambló exitosamente un electrodo empleado como ánodo mediante la microfabricación de un portaobjeto cubierto con una tricapa de Ti, Ni y Au usando voltamperometría cíclica como técnica de depósito de materiales electrocatalíticos basados en Au, Pd y de la mezcla de ambos. El electrodo basado en Au-Pd exhibió un incremento en la actividad electrocatalítica en términos de densidad de corriente empleando una menor cantidad de Au.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento de Redes CONACYT 2012 (Grant 193974).

6. Referencias

- [1] J. Ryu, H.S. Kimb, H. Thomas, D. Lashmore, Biosens. Bioelectron., 25, 1603 (2010).
- [2] E. Kjeang, N. Djilali, D. Sinton, J. Power Sources, 186, 253 (2009).
- [3] A. Déctor, J. P. Esquivel, M. J. González, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, N. Sabaté, L. G. Arriaga, Electrochim. Acta, 92, 31 (2013).
- [4] J. Tkac, J.J. Davis, J. Electroanal. Chem., 621, 117 (2008).
- [5] T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, J. Electrochem. Soc., 146, 3750 (1999).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación de Electrocatalizadores de Aleaciones de Ni para Evolución de H₂ y O₂ en Medio Alcalino.

L. Diaz¹, G. Abuin^{1,*}

¹ INTI, Centro de Procesos Superficiales, Avenida General Paz 5445, B1650WAB, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

*Tel/fax: 541147246333, fax 541147246313, mail: gabuin@inti.gob.ar

ABSTRACT

La electrólisis de agua en medio alcalino es una tecnología establecida y comercializada para producir hidrógeno a partir de combustibles no fósiles. En nuestro país y también en Brasil, se inició el desarrollo de electrolizadores prototipo, de gran aplicación potencial para la producción de hidrógeno de alta pureza a partir de fuentes de energía renovable.

El níquel es el material más utilizado como electrocatalizador para la reacción de evolución de H₂ (REH) en el cátodo, por sus buenas propiedades electrocatalíticas y razonable durabilidad. Sin embargo, existe un potencial de mejora a través del desarrollo de nuevos materiales, que permitan reducir el requerimiento energético de la reacción REH, y por lo tanto el costo de operación del equipo.

El desempeño de los electrocatalizadores depende de la composición química, el área específica y la microestructura (densidad de sitios activos para la reacción HER).

En este trabajo se prepararon recubrimientos electrodepositados de NiMo y de NiZn. En el caso de los recubrimientos de NiZn, se realizó un lixiviado posterior de Zn para obtener una microestructura de alta área específica. Se prepararon asimismo recubrimientos compuestos de NiZn mediante el agregado de partículas suspendidas en el baño de electrodeposición.

La actividad electrocatalítica se evaluó con técnicas potenciodinámicas en electrolito KOH 25% a temperatura ambiente y se realizan ensayos de estabilidad en las mismas condiciones.

Se estudió asimismo el comportamiento de los materiales preparados como electrocatalizadores de la reacción de evolución de O₂ (REO), en relación a la posibilidad de utilizar el mismo material como cátodo y ánodo del electrolizador, lo cual simplificaría la fabricación de electrodos, en particular en los electrolizadores que emplean celdas de configuración bipolar.

1. Introducción

Los electrolizadores alcalinos tradicionales utilizaron cátodos de acero, pero éste material no presenta una resistencia a la corrosión aceptable en alta concentración de álcali a alta temperatura. Actualmente se utiliza generalmente níquel aunque su costo es mayor, ya que es un material que presenta una actividad razonable para la reacción HER con una mayor estabilidad que el acero en las condiciones de operación del electrolizador [1].

El níquel experimenta una desactivación debida a la absorción de H_2 en la red, aunque el aumento del sobrepotencial es menor a alta temperatura [1].

Varios materiales están siendo considerados como electrocatalizadores de la reacción HER en medio alcalino, y algunos de ellos presentan mejores propiedades en cuanto a actividad y estabilidad que el níquel. Los que se encuentran entre los más activos son RuO_2 , NiMo y el llamado “Ni Raney”, que se prepara disolviendo el componente menos noble de una aleación NiAl ó NiZn, obteniéndose de este modo una estructura porosa, de alta área específica. Los procedimientos de preparación más empleados son el prensado y tratamiento térmico de precursores en polvo, la electrodeposición y la deposición por plasma [2-4].

En el presente trabajo se estudiaron electrocatalizadores de NiZn preparados por electrodeposición, por tratarse de un material de bajo costo obtenido con un proceso utilizado corrientemente en la industria para otros usos. Por otro lado se estudiaron recubrimientos de NiMo, por ser uno de los materiales que demuestra una mayor actividad catalítica para la reacción HER.

2. Sección Experimental

Se prepararon de recubrimientos de aleación NiZn y NiMo de 10 μm de espesor, electrodepositados a densidad de corriente constante sobre acero, con un recubrimiento intermedio de Ni de 30 μm de espesor, electrodepositado desde un baño de base sulfamato. En el caso de los recubrimientos compuestos las partículas se suspendieron en el baño de electrodeposición por agitación magnética.

La composición y condiciones de operación de los baños de electrodeposición se muestran en la Tabla 1.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 1: Composición y densidad de corriente de operación de baños de electrodeposición de recubrimientos electrocatalíticos.

Recubrimiento	Composición de baño	Densidad de corriente
NiZn	Ni ₂ SO ₄ 62% p/p; Zn ₂ SO ₄ 38% p/p	3 A dm ⁻²
NiZn-CSi	Ídem anterior + partículas cerámicas de CSi Øm 9 µm	3 A dm ⁻²
NiZn-Al ₂ O ₃	Ídem anterior + partículas cerámicas de Al ₂ O ₃ Øm 5 µm	3 A dm ⁻²
NiMo	NiSO ₄ ·6H ₂ O 52 g l ⁻¹ ; Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O 73 g l ⁻¹ ; Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O 88 g l ⁻¹ ; NH ₄ OH en exceso; pH 10,5	16 A dm ⁻²

A fin de promover una disolución selectiva de Zn, aumentando así el área específica de los recubrimientos NiZn, los electrodos se trataron por inmersión en una solución de Na(OH) 20% p/p por 24 hs.

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un equipo Potenciostato / Galvanostato / ZRA marca Gamry, modelo Referente 3000 y una celda de acrílico no dividida, utilizando contraelectrodo de Pt, electrodo de referencia Hg/HgO y K(OH) 25% p/p como electrolito, a temperatura ambiente.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las curvas potenciodinámicas obtenidas mediante la aplicación de sobrepotenciales catódicos a los electrodos estudiados, mientras que la figura 2 muestra el comportamiento de los mismos materiales en condiciones anódicas, a fin de analizar la posibilidad de utilizar un material similar como ánodo y cátodo, especialmente conveniente en equipos que emplean celdas de configuración bipolar.

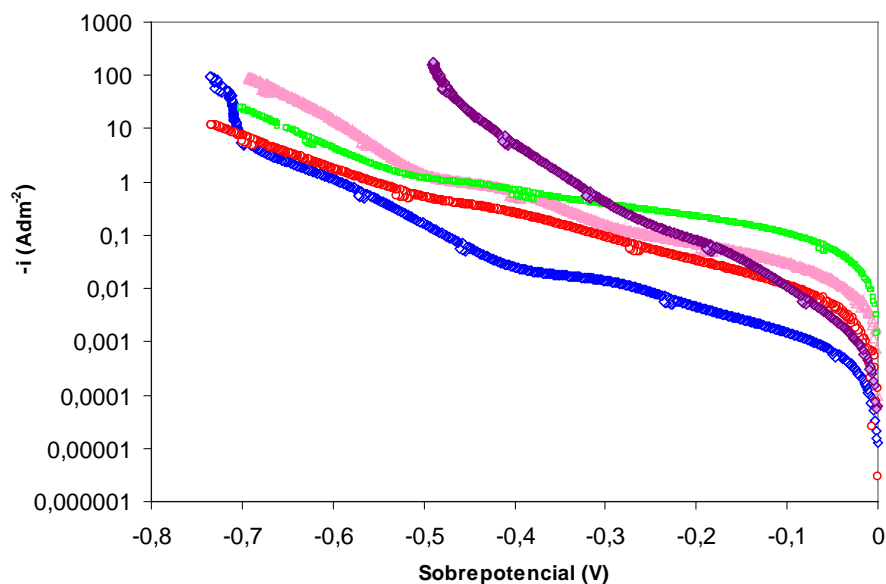


Figura 1: Curvas potenciodinámicas catódicas de níquel (azul); NiZn (verde); NiMo (violeta); NiZn-CSi (rosado) y NiZn-Al₂O₃ (rojo). Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

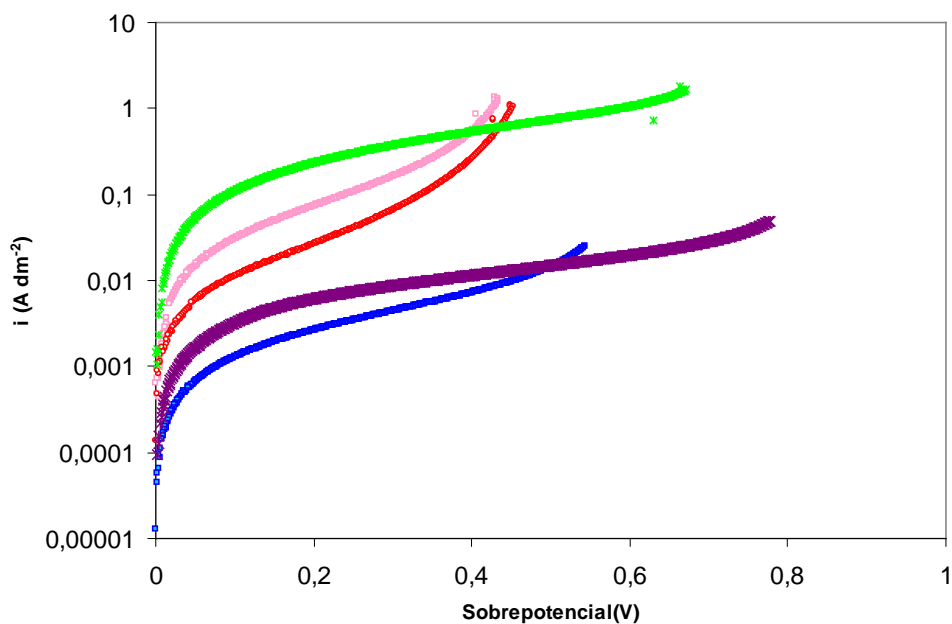


Figura 2: Curvas potenciodinámicas anódicas de níquel (azul); NiZn (verde); NiMo (violeta); NiZn-CSi (rosado) y NiZn-Al₂O₃ (rojo). Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

Puede observarse en la figura 1 que todos los materiales estudiados presentan una actividad catódica superior al Ni, siendo el recubrimiento de NiMo el que presenta una mayor actividad electrocatalítica para la reacción HER. En cuanto al comportamiento de los mismos materiales como ánodo, puede observarse en la figura 2 que una vez más todos los materiales analizados presentan una actividad superior al Ni, siendo el NiZn (con disolución química de Zn) el material que presenta una mayor actividad para la reacción REO, posiblemente por ser un material de base níquel de alta área específica, que es uno de los electrocatalizadores de buenas propiedades para ser utilizados como ánodo en electrolizadores en medio alcalino [1].

En la figura 3 se observa el comportamiento del recubrimiento NiZn-CSi, sometido a condiciones galvanostáticas, con una densidad de corriente catódica de 20 Adm^{-2} , con interrupciones periódicas de 15 horas en la alimentación de corriente. El estudio de la respuesta del recubrimiento ante la interrupción de la corriente eléctrica está relacionado con la desactivación por disolución oxidativa que suelen experimentar los electrocatalizadores catódicos al interrumpirse la operación del electrolizador [1].

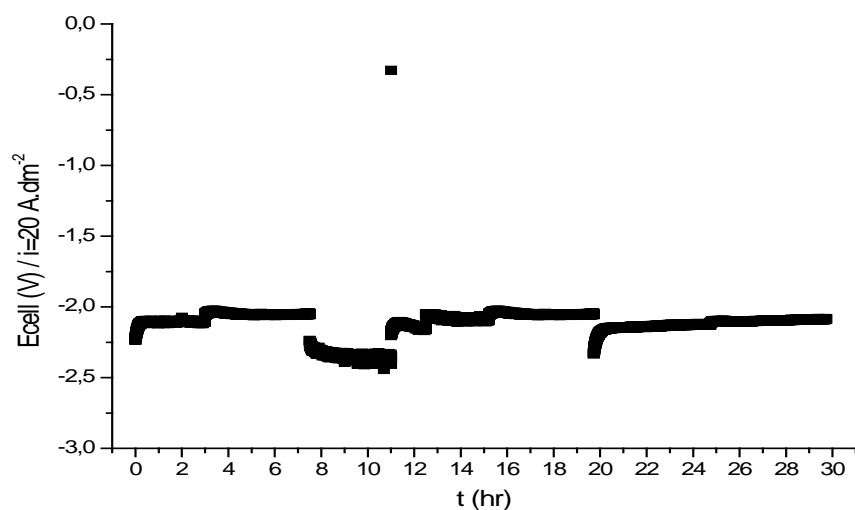


Figura 3: Curva galvanostática del recubrimiento NiZn-CSi. Densidad de corriente aplicada: 20 Adm^{-2} .
Electrolito: K(OH) 25% p/p. Temperatura ambiente.

Puede observarse que el material analizado no presenta desactivación, luego de 30 horas de ensayo.

4. Conclusiones

Se obtuvieron materiales catódicos que comparados con níquel masivo presentaron una actividad catalítica superior.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

El recubrimiento NiMo es el que presenta mayor actividad catalítica catódica para la reacción HER, siendo el recubrimiento NiZn con posterior lixiviación de Zn el que presenta mejor comportamiento como electrocatalizador anódico para la reacción REO.

El recubrimiento NiZn-CSi no presentó desactivación luego de 30 horas de ensayo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) por el apoyo recibido.

6. Referencias

- [1] D. Pletcher, X. Li, International Journal of Hydrogen Energy; 36, 15089 – 15104 (2011).
- [2] A.C. Tavares, S. Trasatti, Electrochimica Acta; 45, 4195 – 4202 (2000).
- [3] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; 226, 179–197 (2005).
- [4] M.J. Giz, S.C. Bento, E.R. Gonzalez, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 621 – 626 (2000).

Modeling and simulation of novel modified single-serpentine flow-field design in bipolar plates for Direct Ethanol Fuel Cells

W. J. Pech-Rodríguez¹, D. González-Quijano¹, J.I. Escalante-García¹, G. Vargas-Gutiérrez¹, F.J. Rodríguez-Varela^{1,*}

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo,
Av. Industria Metalúrgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.
*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

This paper presents the design and modeling of a novel modified single-serpentine flow field design, proposed to enhance the flow of ethanol in the anode bipolar plate of a Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC). A three-dimensional flow-field model is simulated by computational fluid dynamics (CFD) with the aid of the Comsol software, to emulate the liquid velocity distribution along an 8-parallel channels bipolar plate. The comparison between the novel design and the conventional serpentine flow-field reveals that the reduction of the cross sectional area leads to a higher liquid velocity and a more homogeneous velocity distribution along the flow channels. Such enhancement in distribution is directly related to a better mass transfer of ethanol from the flow channels to the electrode, improving the performance of the fuel cell. Consequently, their use in DEFCs can lead to higher fuel cell efficiencies.

1. Introduction

In the past few decades, the use of alcohols in direct alcohol fuel cell (DAFC) has been extensively studied as power sources for electric vehicles and for both stationary and portable applications [1]. Compared with hydrogen fed polymer electrolyte fuel cell (PEMFCs) they offer some advantages. They use liquids as fuel (i.e., their production, storage and distribution are simple), and their theoretical mass energy density is rather high [2, 3].

Despite these advantages, the DAFCs show lower efficiencies than PEMFCs, due to slow oxidation kinetics of fuel alcohols and the fuel crossover through the membrane from the anode to the cathode side [4]. To circumvent these problems, intense studies have been carried out for evaluating and optimizing the anode compartment.

Several investigations have been carried out on the design and modeling of anode flow fields of DAFCs and their influence on their electrochemical performance. Various types of channel configuration have been used for fuel flow field in the bipolar plate. Arico et al. [5] investigated the effects of serpentine and interdigitated flow fields on the DMFC performance. Their experimental results showed that the power densities are influenced by the channel configuration. Miaomiao proposed the use of non-equipotent serpentine flow field to remove the CO₂ bubbles from a micro Direct Methanol fuel Cell (μ DMFC), leading to a significant promotion of the μ DMFC performance [6]. Computational fluid dynamics (CFD) techniques have been used to study the flow and mass transport phenomena in fuel cells, reducing the costs of bipolar plates production and optimizing mass transport [4].

In this work, we investigated the effect of the single serpentine and modified single serpentine in the velocity distribution, pressure drop and Reynolds number of a DEFC flow channel.

2. Methodology

We used three dimensional computational simulation to investigate ethanol flow, pressure drop, and velocity gradient in two different flow field design. The modeling and simulation were performed by using Comsol Multiphysics 4.3a. The numerical model is steady state and the flow distribution was described by Navier-Stokes and continuity equations.

The base channel geometry for flow field used in this work was a simple serpentine flow field. One prototype is the Simple Serpentine Flow Field (SSFF) having 0.6 mm width and 0.4 mm deep channels and 0.6 mm ribs. This model was composed by 7 channels and 6 ribs. The behavior of the SSFF was compared to the second prototype, i.e., the Modified Serpentine Flow Field (MSFF) having the channel width gradually changing along the channel length. The MSFF had 0.4 mm deep channels and 0.6 mm ribs. Figure 1 shows the SSFF (fig. 1a) and MSFF (fig. 1b) flow fields, each with a total length of 59.5 mm.

A comparison of the behavior of the SSFF and MSFF flow channels in the fuel compartment was performed on the basis of the same channel depth. The open ratio (the ratio of the channel area or the exposed portion of the membrane electrode assembly, MEA) for SSFF and MSFF were 56 and 50%, respectively. The experiments were carried out by keeping the inlet at atmospheric pressure, room temperature and the fuel flow rate at 1 mL min⁻¹. An ethanol concentration of 1M was considered for the experiments. The boundary conditions were slip (zero flux) for the walls and others such as inlet and outlet of the flow channels. The model used pressure/no viscous stress boundary conditions for inlet and laminar outflow for outlet. The solver used Direct Umpack method with a mesh of 386629 and 367913 degrees of freedom for SSFF and MSFF, respectively. The computation time to resolve the geometry was around 10 minutes on a 2.5GHz and 6 GRAM PC. The result of drop pressure, velocity fields and Reynolds number was evaluated.

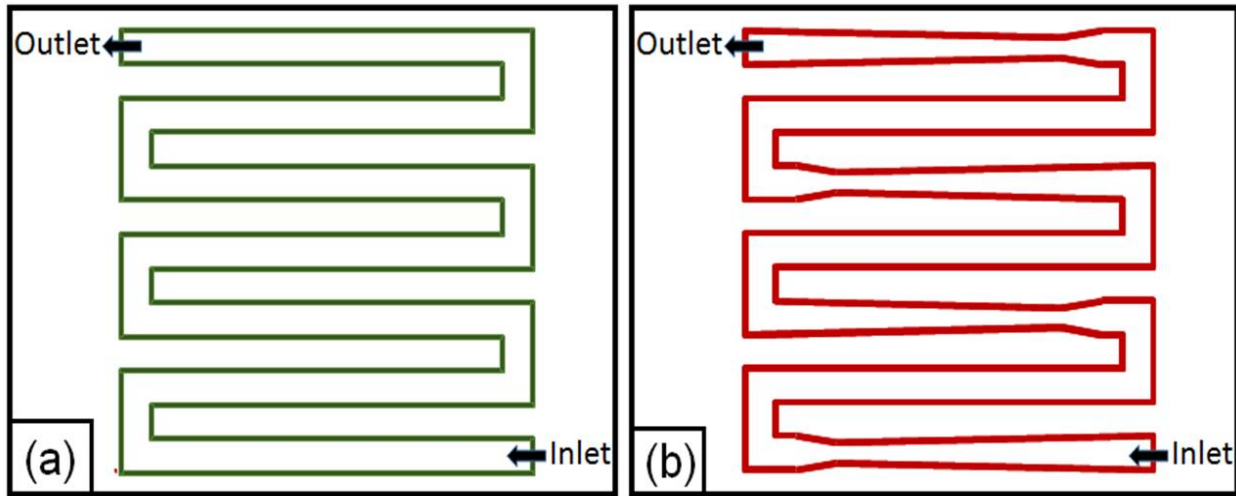


Figure 1 Designs of the anode flow field: a) Serpentine flow field, SSFF; b) Modified serpentine flow field, MSFF.

In this study, the flow of ethanol in the anode compartment was evaluated by the Reynolds number defined as [5, 7]:

$$Re = \frac{\rho Q_{in} D}{\mu A} \quad (1)$$

where Q_{in} is the ethanol solution flow rate at the inlet of flow channel, D is the hydraulic diameter, and A the cross section area of flow channels. The Reynolds number was useful to characterize the flow regimes in the liquid flow channel of DEFC.

3. Results and discussions

The specifications of the two prototype flow channels are summarized in table 1. From this data it can be observed that in both prototypes the Reynolds number is lower than 2100, indicating that the fuels has a laminar flow in the channels.

Table 1 Geometry of the flow field

Flow Field	Channel depth/mm	Channel lenght/mm	Rib width/mm	Open ratio/%	Re
SSFF	0.4	60	0.6	56	4.7
MSFF	0.4	60	0.6	50	5.3

Figure 2 and 3 show pressure drop through the flow field channel (flow of fuel: 1 mL min^{-1}). The pressure drop for SSFF is 552 Pa. Meanwhile, the pressure drop for MSFF is 716 Pa. The pressure difference between the SSFF and MSFF flow channels is 164 Pa. This difference in pressure drop is due to the gradual change along the channel length of MSFF, which results in decrement in its cross section area.

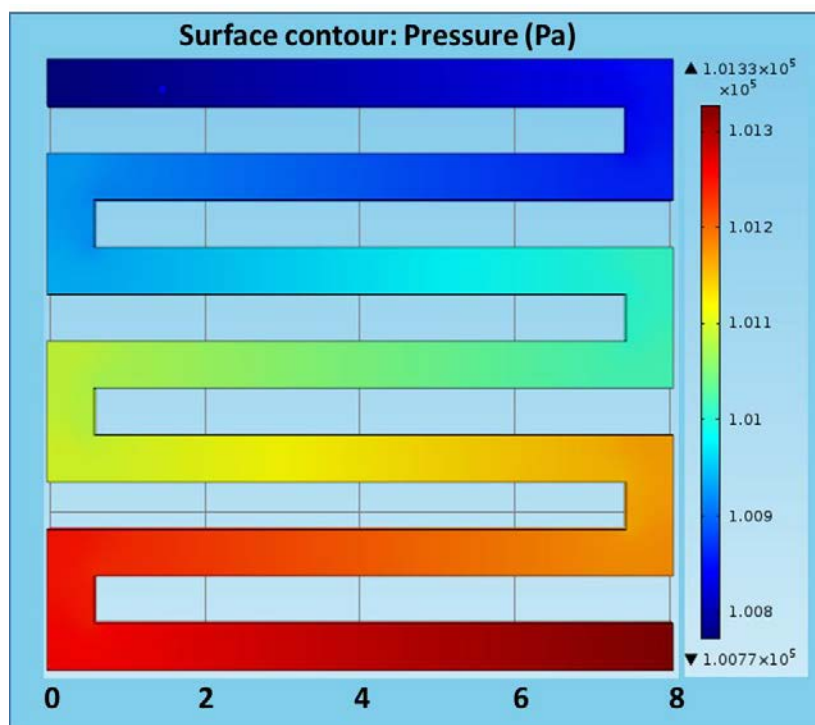


Figure 2. Contour of pressure distribution of SSFF

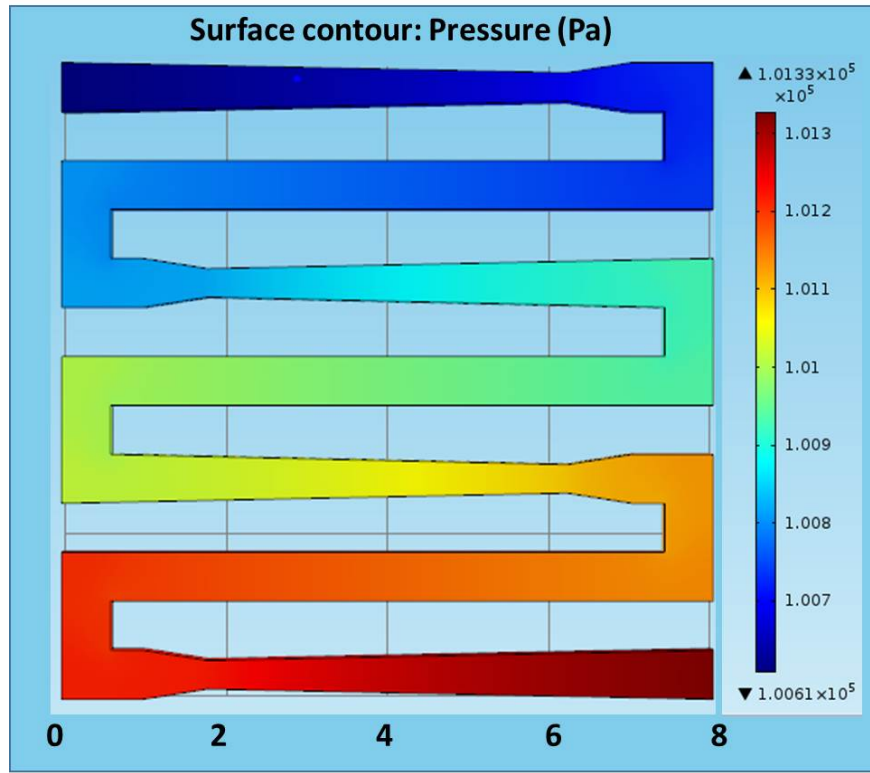


Figure 3. Contour of pressure distribution of MSFF

Figure 4 and 5 show the velocity distribution along the channels of SSFF and MSFF, respectively. In the case of SSFF, the maximum velocity is 0.14 m s^{-1} and the minimum is 0.132 m s^{-1} with one average of 0.1342 m s^{-1} . Meanwhile, for MSFF the highest velocity is 0.19 m s^{-1} and the lowest value is 0.131 with one average value of 0.1601 m s^{-1} . The velocity difference between the SSFF and MSFF is about 19.2%. This difference in the average ethanol velocity can attributed to the change in cross sectional area of the MSFF flow channel. The velocity inside the channel is given as:

$$u = \frac{Q_{in}}{A} \quad (2)$$

where u is fluid velocity, Q_{in} is the volumetric flow rate (1 mL min^{-1}) and A is the cross sectional area of the channel. It is known that the diffusion is the predominant mechanism of mass transport in the porous diffusion, although it has been recognized recently that convection in the porous diffusion layer is significant when serpentine flow fields are adopted [8]. One way for evaluated the ratio of convective to diffusive mass transport is determining the Peclet number, this number can be calculated according to the relationship:

$$Pe_x = u \cdot \frac{L}{D} \quad (3)$$

where D is mass diffusivity and L is the characteristic length.

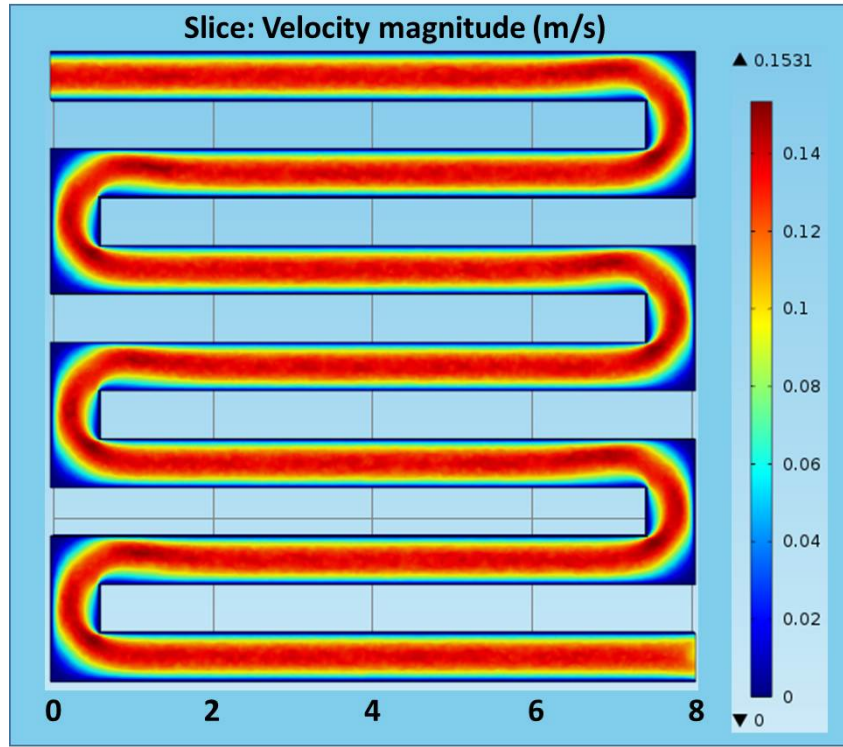


Figure 4 Contour of velocity distribution in Simple Serpentine flow field

The mass transfer coefficient of ethanol from the flow field to the gas diffusion layer is given by the Sherwood number, and it can be written as [9]:

$$Sh_x = Pe_x \int_0^{H_x} \frac{\partial C}{\partial X} dY \quad (4)$$

Where C is the ethanol concentration, H_x upper boundary region and L is the characteristic length. From equation 4 we can see that Sh_x increase with an increase in the local Peclet number. Therefore, a decrement in the cross sectional area give an increase in Sherwood number, enhancing the mass transport of ethanol to the catalysis layer.

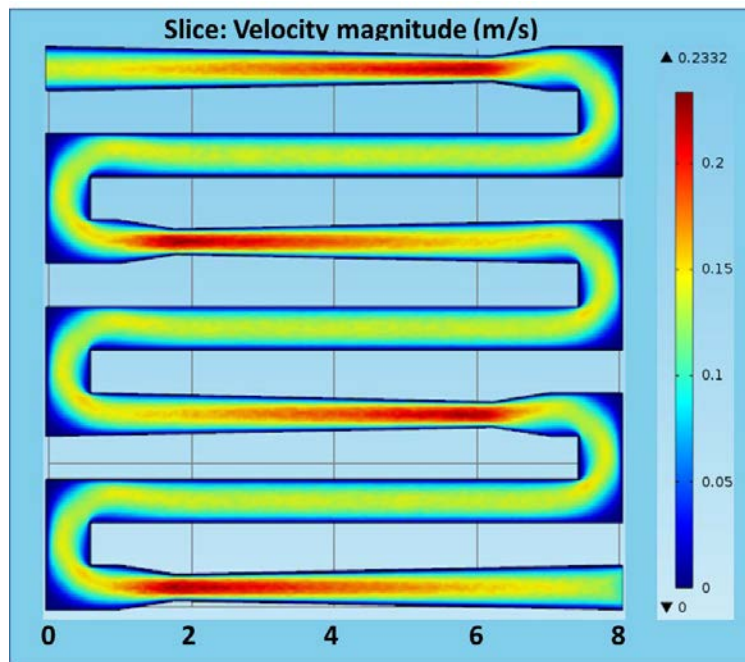


Figure 5 Contour of velocity distribution in Modified Serpentine flow field

4. Conclusions

We conducted CFD analysis to study properties such as Reynolds number, pressure drop and velocity distribution for liquid ethanol along two different flow channels configurations: SSFF and MSFF. The results showed that the MSFF has higher velocities compared to SSFF. The highest velocities increased the Peclet number and the Sherwood number. Therefore, the mass transfer coefficient of ethanol from the flow field to the gas diffusion layer was considered to be high and may produce better performance in DEFC. On the other hand, the high velocities of ethanol in DEFC can enhance the pressure gradient at high current densities, because these operations conditions help to remove CO_2 bubbles accumulated along the channels.

5. Acknowledgments

The authors wish to thank Conacyt for financial support through grant 164251.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

6. References

- [1] Sen Gupta, S. and J. Datta. J. Chemical Sciences, 117, 4 (2005).
- [2] Fabrice Vigier, Séverine Rousseau, Christophe Coutanceau, Jean-Michel Leger, and Claude Lamy. Topics in Catalysis, 40 1-4 (2006).
- [3] S. Rousseau, C. Coutanceau, C. Lamy, J.-M. Léger. J. Power Sources, 158, 1 (2006).
- [4] U. Krewer, Y. Song, K. Sundmacher, V. Johnb, R. Lubkeb, G. Matthies, L. Tobiska. Chemical Engineering Science, 59, 1 (2004).
- [5] Yang, H. and T.S. Zhao. Electrochimica Acta, 50, 16-17 (2005).
- [6] Miaomiao Li, Junsheng Liang, Chong Liu, Gongquan Sun and Gang Zhao. Sensors, 9, 5 (2009).
- [7] Griskey, R.G., h, Transport Phenomena and Unit Operations: A Combine D Approach, 1 ed. John Wiley & Sons Australia, 2003.
- [8] Ye, Q., T.S. Zhao, and C. Xu. Electrochimica Acta, 51, 25 (2006).
- [9] Yang, H., T.S. Zhao, and Q. Ye. Electrochemistry Communications, 6, 11 (2004).

Functionalization of Vulcan XC-72 via a soft chemical route by intermittent microwave heating and its use as support of Pt/C electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction

W. J. Pech-Rodríguez¹, D. González-Quijano¹, J.I. Escalante-García¹, G. Vargas-Gutiérrez¹,
P. Bartolo Pérez², F.J. Rodríguez-Varela^{1,*}

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo,
Av. Industria Metalúrgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.
CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida,
Departamento de Física Aplicada, A.P. 73, Cordemex, Mérida, Yucatán 97310, México
*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

The catalytic activity for ethanol oxidation reaction (EOR) in acid media of Pt/C electrocatalysts supported on functionalized Vulcan has been investigated. The functionalization was carried out by submitting the carbon support to intermittent microwave heating using different soft chemical agents, namely acetic acid (ACA), citric acid (CA) and ethylene glycol (EG). Pt nanoparticles were dispersed on the functionalized Vulcan with the aid of the microwave-assisted polyol process, by applying radiation pulses to the sample. XRD analysis showed the formation of crystalline Pt with an average particle size of nearly 2 nm. The nanosized feature was confirmed by HR-TEM evaluation. The characterization of the electrochemical performance of the anodes indicated an enhanced catalytic activity for the EOR of the Pt/C electrocatalysts supported on Vulcan functionalized with EG. This material, labeled Pt/C-EG showed a peak current density on the positive scan of 31.2 mAcm⁻² at 0.93 V. The catalytic activity of Pt/C-EG was followed by that of Pt/C-CA (Vulcan functionalized with citric acid), with a peak current density of 31.44 mAcm⁻² at 1.03 V. The results showed that functionalization of Vulcan with EG and CA is one effective way to enforce the interaction between Pt and carbon support.

1. Introduction

During the last decade Direct Alcohol Fuel Cells (DAFCs) have been widely investigated because of their energetic features that make such systems attractive as power sources for small scale stationary and portable applications. [1, 2]. Recently, it has been shown that ethanol is both more convenient and efficient (due it can be easily produced in large amount by the fermentation of sugar containing raw materials and has very good energy density, 8kWhkg⁻¹) compared with other alcohols [3, 4]. Some of the most important technological problems of DAFC are related to their low durability and high cost of electrocatalysts used in anodes and cathodes [2]. Pt-based electrocatalysts are used for the electrochemical oxidation of ethanol in Direct Ethanol Fuel Cell (DEFC). However, the abundance of this noble metal in the earth is limited and, therefore is an expensive material. For these reasons, different materials have been used as electrocatalysts support for DAFCs. They provide access to a much larger number of catalytically active atoms than in the corresponding bulk metal [5]. The support material used in fuel cells applications must have a high electrical conductivity and a high corrosion resistance [6]. So far, Vulcan is the most widely used carbon support because of its physicochemical properties which make it adequate for such applications. It has been reported that the catalytic activity, selectivity and stability of fuel cells electrocatalysts are highly influenced by surface microstructure and chemical property of this carbon [7]. Nevertheless, Vulcan that has not being submitted to any surface modification treatment may have a relatively high ash content and has a large hydrophobic surface, which may result in a poor capability to anchor Pt nanoparticles [7]. Therefore, surface chemical modification of Vulcan is necessary in order to enhance a favorable interaction with catalysts nanoparticles. Sunday et al. [8] have studied the performance of Pt/C materials using Vulcan modified by sulphonic acid group. The authors found an enhanced

activity for the methanol electrooxidation of the catalysts dispersed on the sulphonic acid modified Vulcan, compared to the anodes supported on unmodified Vulcan. Shibin Yin et al [2] modified CNT by combining Hydrofluoric acid (HF) treatment and intermittent-microwave assisted H_2O_2 treatment and found that this material exhibits a significantly higher electrochemical surface area and higher Pt utilization efficiency compared with Pt/CNT-HF, Pt/CNT- H_2O_2 and Pt/CNT.

In this work we present the electrochemical evaluation of Pt electrocatalysts, supported on Vulcan XC-72 functionalized by different solutions, namely acetic acid (ACA), citric acid (CA) and ethylene glycol (EG). The functionalization has been carried out by intermittent microwave heating. These materials were evaluated as anodes for the EOR. The results show that the catalytic performance for EOR is highly dependent of carbon functionalization.

2. Methodology

2.1 Carbon Vulcan XC-72 functionalization

300 mg of Vulcan (Cabot Corp.) were dispersed separately in a round bottom flask containing each of the chemical agents used for functionalization (ACA, CA, EG). The solution was sonicated for 15 min, and stirred for 15 min at room temperature. Afterwards, the flask was placed in the center of a modified household microwave oven in order to be submitted to 25s-on/25s-off pulsed heat treatment for 4 min, with microwave power of 700 W. Then carbon suspension was filtered through a polycarbonate filter membrane (pore size $0.45\ \mu\text{m}$) and thermally treated at 300 K for 1 hour, to remove the adsorbed chemical agent and water. Figure 1 shown the steps followed for the Vulcan treatment with different solutions used.

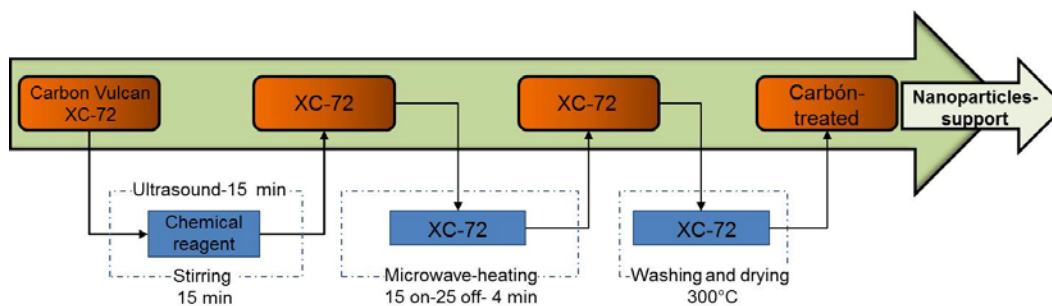


Figure 1 Experimental procedure for carbon functionalization, functionalized Vulcan was labeled C-ACA, C-CA and C-EG, according to the chemical agent.

2.2 Deposition of Pt nanoparticles on Vulcan

The dispersion of Pt nanoparticles on functionalized carbon (20% metal content) was carried out by the intermittent-microwave assisted polyol process as follows: 80 mg of carbon were dispersed by ultrasound in 45 mL of ethylene glycol and water (V/V= 90/10) and to this mixture 4 mL of chloroplatinic acid at 0.026 M (dissolved in an EG/ H_2O solution) were added drop by drop. The mixture was stirred for 1 hour and the pH adjusted to around 12 by adding 3 mL of 0.5 M NaOH/EG solution. Thereafter, the solution was placed in the microwave oven and heated by applying 700 W for 20 s, followed by pulses 17s-on/165s-off for 16 min. The solution was allowed to cool down to room temperature and left overnight with continuous stirring. Afterwards, 1.2 mL of 0.5 M H_2SO_4 was added to the mixture to adjust the pH to 3. The obtained mixture was stirred for another 20 hours. The final products was filtered, washed, and dried at 85°C for 14 h.

2.3 Physical and chemical characterization

XRD patterns were obtained in a scan range from 10° to 100° (2θ) with a Phillips-X'pert diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation source. The average particle size of the Pt/C anodes was obtained analyzing the (220) reflection of each sample. The morphology, particle size and distribution of Pt nanoparticles were obtained from HR-TEM images. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analysis the functional groups in the electrocatalysts.

2.4 Electrode preparation and electrochemical measurements

The catalytic activity of the Pt/C electrocatalysts for the EOR was evaluated in a three electrode glass cell, using a Voltalab Potentiostat/galvanostat. The electrodes were silver/silver-chloride (Ag/AgCl) and platinum foil as the reference electrode and the counter electrode, respectively. The support electrolyte was a 0.5 M H_2SO_4 solution. Ethanol electrooxidation was carried out in N_2 saturated electrolyte containing 1M ethanol. A thin porous film on a glassy carbon was used as the working electrode. The working electrode (with an area of 0.196cm^2) was prepared by deposition of a catalytic ink composed of 5mg of electrocatalysts dispersed in 0.5mL of isopropyl alcohol and 25 μL of Nafion® solution (5 wt%). Then, 10 μL of the ink was spread onto the surface of the glassy carbon. Each electrocatalysts was activated by performing 40 cycles in the potential range between -0.175 and 0.975 V vs Ag/AgCl with a scan rate of 50 mVs^{-1} . Then, cyclic voltammograms were acquire at the scan rate of 20 mVs^{-1} and reported in this work (all potential reported in this paper are referenced to the EEH).

3. Results and discussions

3.1 Physical and chemical characterizations

The XRD patterns of synthesized electrocatalysts are shown in figure 2. The diffraction peak at $2\theta = 25^\circ$ is attributed to the carbon support (graphite structure). Others peaks at $2\theta = 39.7, 46.2, 67.4$ and 81.2° correspond to crystalline FCC Pt reflections (111), (200), (220), and Pt (311), respectively. The average crystallite size of Pt nanoparticles is calculated by determining the Full Width at Half Maximum (FWHM) for (220) reflection and using the Scherrer equation:

$$d = \frac{0.9\lambda_{k\alpha}}{B_{2\theta}\cos\theta} \quad (1)$$

Where d is the average crystallite size, 0.9 is the shape factors for spherical crystallites, λ the radiation wavelength (1.5406\AA), $B_{2\theta}$ the Full Width at Half Maximum, and θ the angle at maximum intensity of the Pt (220). The crystallite sizes obtained are 1.3, 1.8, 2.2 and 2.3 nm for Pt/C-untreated, Pt/C-ACA, Pt/C-CA and Pt/C-EG, respectively.

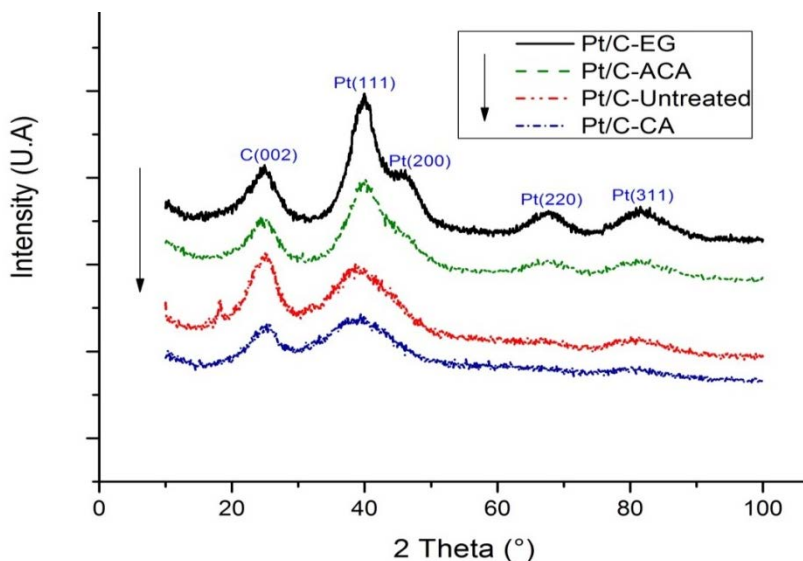


Figure 2 XRD patterns of prepared electrocatalysts, Pt/C

Figure 3 (a y b) shows HR-TEM images of Pt/C-EG and Pt/C-CA electrocatalysts. In both cases, the morphology shows homogeneous dispersion of the nanoparticles on the carbon support. From these images, it can be concluded that the materials have nanosized characteristics. This is important because such properties are key factor for enhancing the electrocatalytic activity of the anodes for EOR.

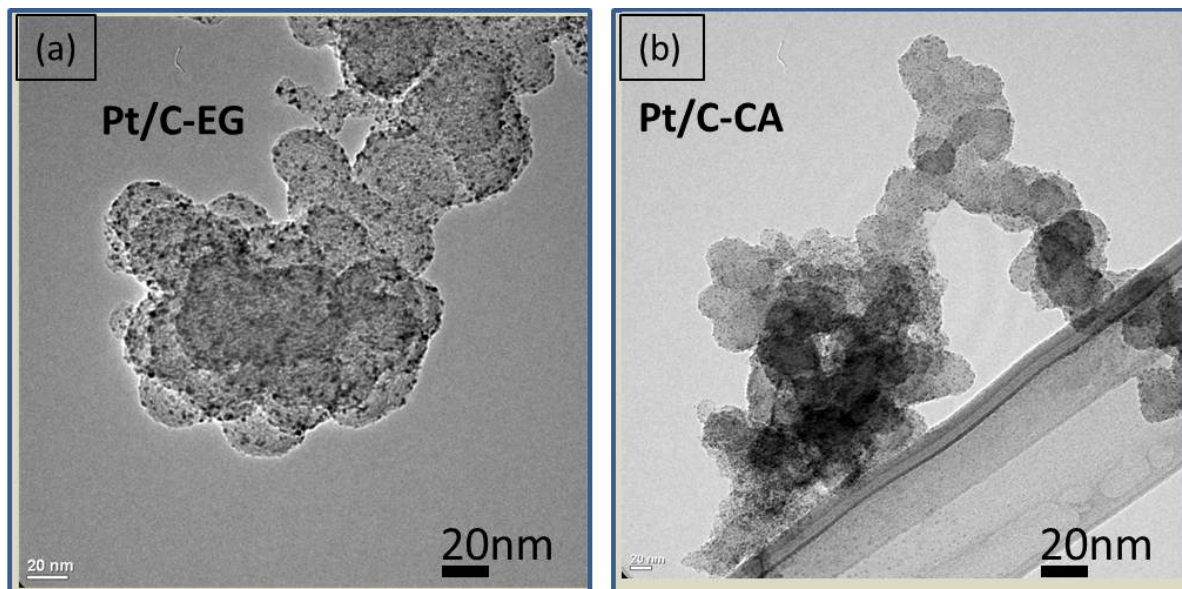


Figure 3 HR-TEM micrograph of the Pt/C electrocatalysts a) Pt/C treated with ethylene glycol, b) Pt/C treated by citric acid

The mass fraction of Pt in Pt/C electrocatalysts prepared by microwave assisted polyol process is measured by EDX and the loads of Pt for the electrocatalysts are 5, 6.8, 2 and 4.5 % for Pt/C-untreated, Pt/C-ACA, Pt/C-CA and Pt/C-EG, respectively. Has can be seen any materials synthesized had the desired metal loading; this can be due to the process of synthesis performed, that it's the irradiation time, dispersion time.

3.2 Surface Characterization

Figure 4 shows the O 1s, C 1s and Pt 4f XPS spectra for Pt/C electrocatalysts (figure 4 a-f). The results confirm the existence of functional groups on modified carbon. The XPS studies clearly demonstrated that the carbon treated with CA, ACA and EG led to the formation of large amounts of oxygen-containing functional groups (highly O1s signal compared with the untreated carbon, see figure 4(a, b)). On the other hand, the C1 s peaks of the electrocatalysts are shown in figure 4(c-d) and its observed changes as shift in the binding energy for O 1s and changes in the amplitude of the signal for O1s, that depends on the functionalization of carbon support. The peak corresponding to Pt/C-CA has the highest intensity, while the Pt/C-untreated has the lowest one. The regional Pt 4f spectra of the electrocatalysts are shown in figure 4(e-f), showing the Pt 4f7/2 and Pt 4f 5/2 peaks (71.4 and 74.7 eV, respectively). The deconvolution of the Pt 4f spectrum corresponding to Pt/C-EG is shown in figure 4(f). Two pairs of doublets are formed after fitting of the experimental data. The first doublet contains a low energy band centered at 71.6 and high energy band at 74.8 eV, indicating that the Pt is present in its metallic Pt, i.e., Pt⁰ [9]. The second, less intense doublet is composed of two peaks at higher binding energy positions (72.7 and 76.1) revealing the existence of Pt²⁺, i.e., Pt-oxides species. Table 1 presents a comparative of percentage of Pt⁰ and Pt²⁺ calculated for the electrocatalysts.

Table 1 Pt species observed from XPS analysis for Pt/C electrocatalysts synthesized

Catalysts	Pt(0) species (%)	Pt(II) species (%)
Pt/C-CA	77.3	22.6
Pt/C-ACA	79.1	20.88
Pt/C-EG	77.1	22.8
Pt/C-Untreated	87.1	12.8

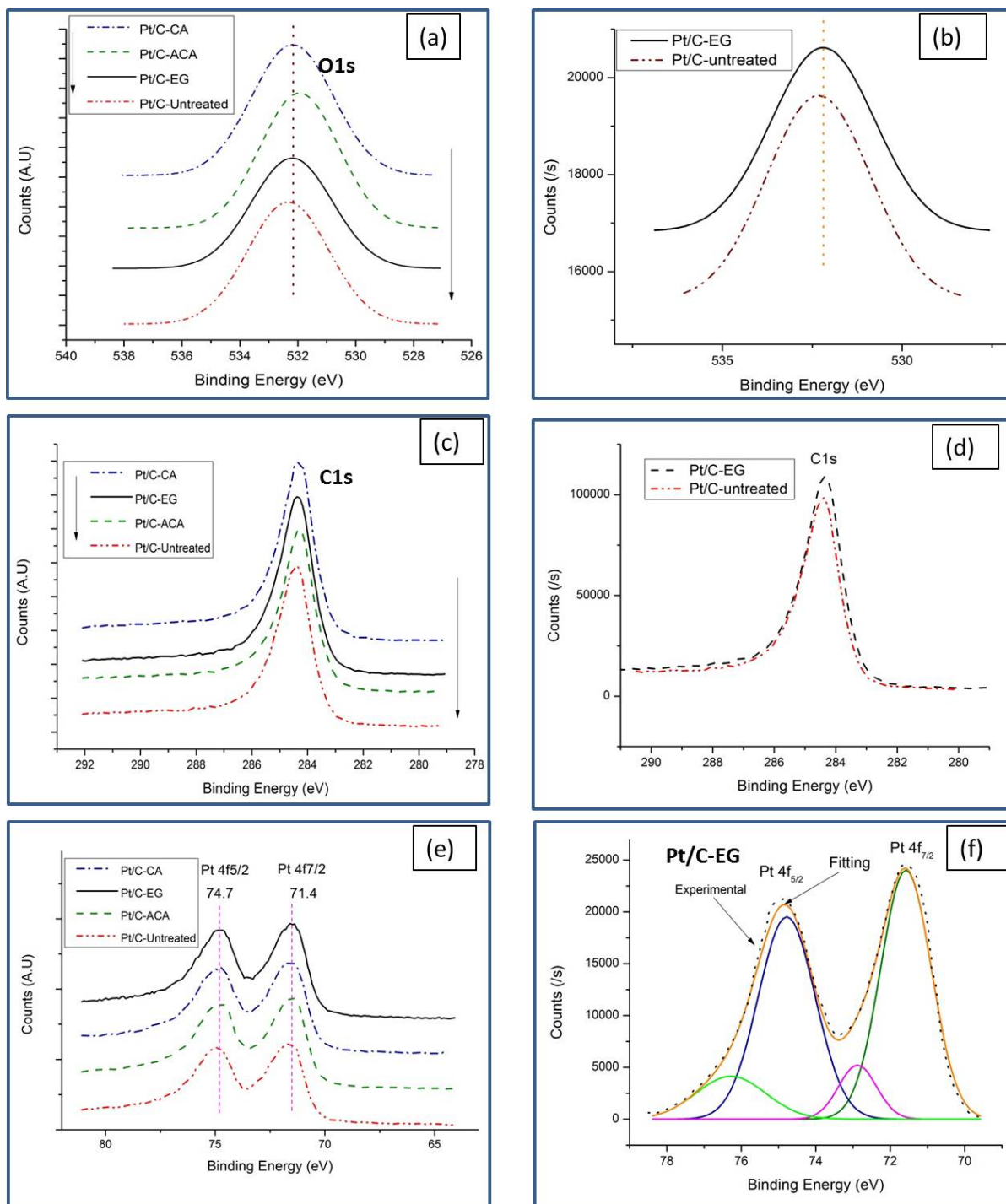


Figure 4 XPS spectra of Pt/C electrocatalysts. A,B) Species O1s; C,D) species C1s and E,F) Pt4f

3.3 Electrochemical characterization

Figure 5 shows the CVs of the Pt/C electrocatalysts in N₂-saturated electrolyte at the scan rate of 20 mVs⁻¹. The Electrochemically Active surface area (ESA) of Pt/C electrocatalysts can be determined by integrating the charge associated with the peak area in the hydrogen desorption region and using the well-known equation (2):

$$S_{ESA} = \frac{\text{charge } [\mu\text{Ccm}^{-2}]}{Q_0[\mu\text{Ccm}^{-2}\text{Pt}] \times \text{Ptloading}[\text{mgcm}^{-2}]} \times 10^4 \quad (2)$$

Where the charge correspond to the integrated charge in the hydrogen adsorption-desorption peak area in the CV curve; Q_0 is the charge constant of 210 μCcm^{-2} for hydrogen adsorption on poly-crystallite Pt [10]; and Pt loading is the amount of Pt on the working electrode.

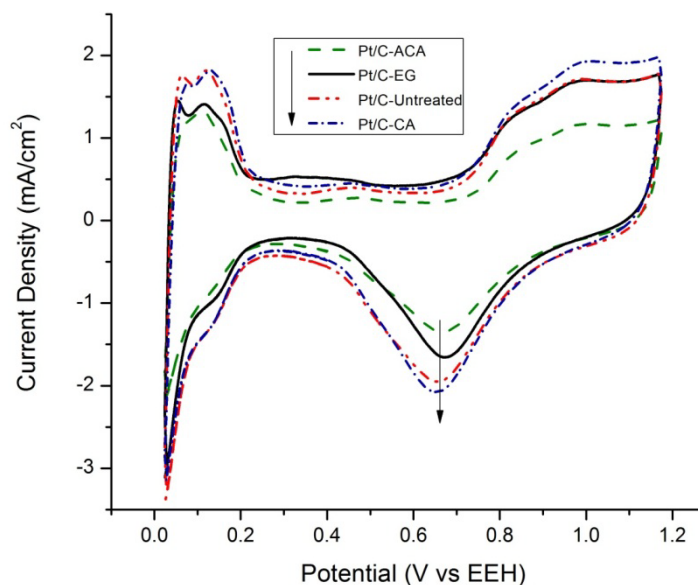


Figure 5 Cyclic voltammograms for Pt/C-AAC, Pt/C-EG, Pt/C-untreated and Pt/C-AC. Scan rate of 20mVs⁻¹ at room temperature in 0.5 M H₂SO₄, disk electrode area 0.196 cm²

The Chemical Specific Surface Area (CSA) of the electrocatalysts was calculated using the following equation, based on the assumption of a spherical morphology:

$$S_{CSA} = \frac{6 \times 10^4}{\rho d} \quad (3)$$

Where ρ is the density of platinum metal (21.4 gcm⁻³) and d is the diameter of the particle determined from XRD analysis. The ratio between S_{ESA} AND S_{CSA} gives the Pt utilization factor:

$$\text{Pt utilization efficiency (\%)} = \frac{S_{\text{ESA}}}{S_{\text{CSA}}} \times 100 \quad (4)$$

The SESA, SCSA and Pt utilization values for the different electrocatalysts are summarized in table 2. It can be seen that Pt/C-EG and Pt/C-EG present the highest Pt utilization, 35.14 and 30.42, respectively. Pt/C-untreated and Pt/C-ACA have lower Pt utilization: 20.73 and 22.59, respectively.

Table 2 Physico-chemical and electrochemical characterization for the Pt/C electrocatalysts

Pt/C	Particle size/nm	Pt loading rate %	SESA m ² g ⁻¹	SCSA m ² g ⁻¹	Pt utilization %
Pt/C-untreated	1.3	13.1	48.73	215.67	22.59
Pt/C-ACA	1.8	6.8	32.29	155.76	20.73
Pt/C-CA	2.2	2	44.78	127.44	35.14
Pt/C-EG	2.3	4.5	37.8	121.90	30.42

The polarization curves of the EOR at the Pt/C electrocatalysts are shown in figure 6. The anodes delivering higher ethanol oxidation with values of 31.44 and 31.2 mAcm⁻² are Pt/C-CA and Pt/C-EG, respectively. This increase in performance for ethanol electrooxidation may be due by an increase in the number of surface hydroxyl group, during the chemical treatment, that facility the removal of CO intermediate, that is adsorbed on Pt surface [11]. Figure 6-b shown the onset potential for the four electrocatalysts. From this figure we can see that all electrocatalysts have the same onset potential, about 0.3 V. So, we analyze the onset potential for a current density of 6 mAcm⁻². Pt/C-EG present the lowest onset potential (0.61 V), meanwhile the Pt/C-ACA has the greatest potential (0.64 V) at the same current density.

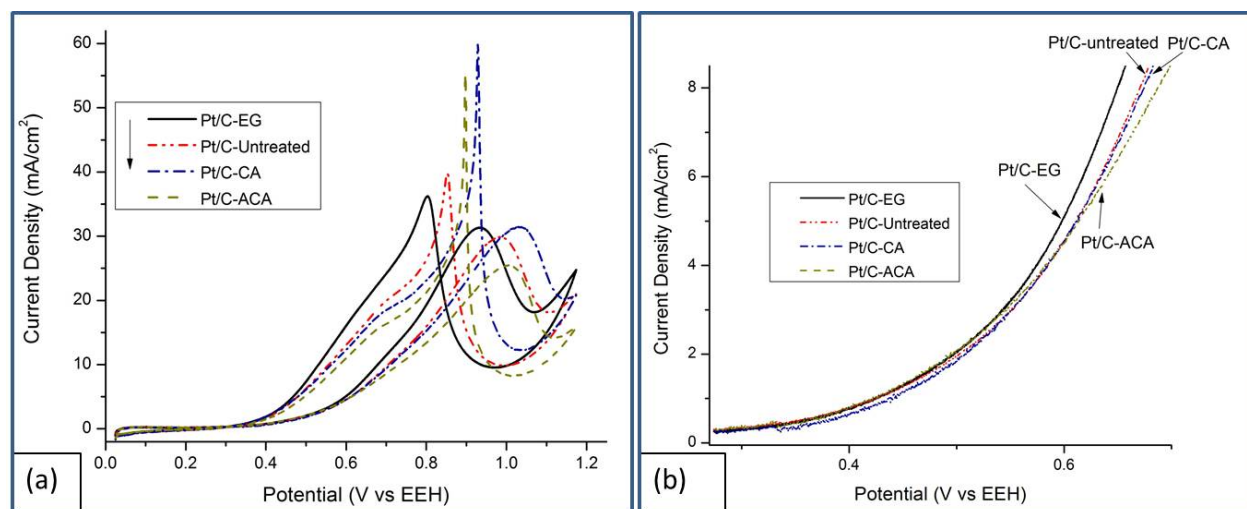


Figure 6 Cyclic voltammograms of ethanol electrooxidation in N₂-saturated solution of 0.5 M H₂SO₄+1M C₂H₆O at 25°C.

The chronoamperometric curves at a constant potential of 0.87 V in an N₂-saturated solution of 0.5 M H₂SO₄+1M C₂H₆O at 25°C are showed in figure 7. The final current density at 600 s is 13.92, 13.35, 12.3 and 11.96 mAcm⁻² for Pt/C-AC, Pt/C-EG, Pt/C-AAC and Pt/C-untreated, respectively. It is clear that the Pt/C-AC electrocatalysts has de maximal current density in accordance with the results of ethanol electrooxidation. This high stability along the time may be due to the better interaction between the Pt particles and the carbon.

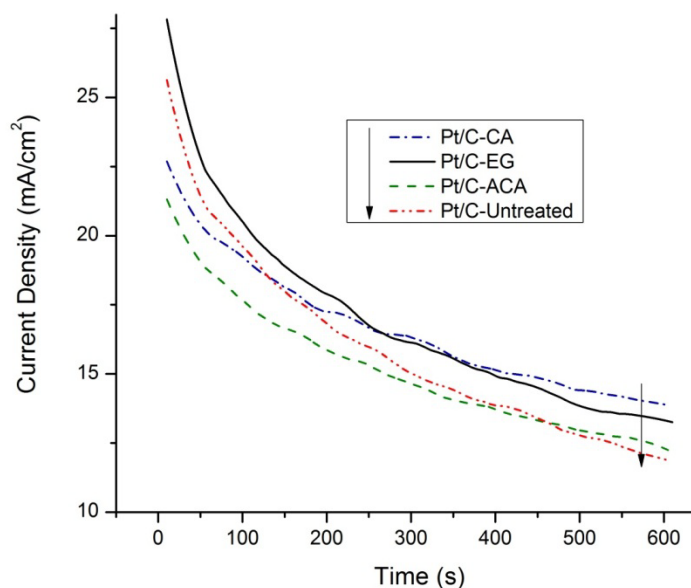


Figure 7 chronoamperometric curves of ethanol electrooxidation on the Pt/C electrocatalysts prepared on functionalized supports.

4. Conclusions

Carbon Vulcan XC-72 was functionalized by using different chemicals reagent assisted by intermittent microwave irradiation. The influence of this chemical modification on the physicochemical and electrochemical properties of catalysts was investigated. The XPS spectra showed an increase of O1s and C1s species due to chemical modification of carbon support and modified the Pt state in the electrocatalysts. The electrochemical measurements indicated that Pt/C-CA exhibits a significantly higher Pt utilization efficiency in comparison with Pt/C-untreated, Pt/C-EG and Pt/C-ACA. The Pt/C-EG has a significantly enhanced in EOR in comparison with the other samples. Therefore, the results indicate that EG and CA functionalization is one of effective ways to enforce the interaction between Pt and carbon support.

5. Acknowledgments

The authors wish to thank Conacyt for financial support through grant 164251.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

6. References

1. Michele Brandalise, M.M.T., Ricardo Marcelo Piasentin, Marcelo Linardi, Estevam Vitorio Spinacé, Almir Oliveira Neto*, Int. J. Electrochem Sci., 39, 5 (2010).
2. Yin, S., Lin Luo, Cheng Xu, Yulong Zhao, Yinghui Qiang, Shichun Mu, J. Power Sources, 1, 198 (2012).
3. Pramanik, H., A.A. Wragg, and S. Basu, J. Applied Electrochem., 1321, 38 (2008).
4. Song, S. and P. Tsiakaras, Applied Catalysis B: Environmental, 187, 63 (2006).
5. E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Applied Catalysis A: General, 2592, 173 (1998).
6. Wenzhen Li, Changhai Liang, Weijiang Zhou, Jieshan Qiu, Zhenhua Zhou, Gongquan Sun and Qin Xim, J. Physical Chemistry B, 6929, 107 (2003).
7. Jilei Ye, Jianguo Liu, Yi Zhou, Zhigang Zou, Jun Gu, Tao Yu, J. Power Sources, 683, 194 (2009).
8. Chandravathanam, S.K., B Viswanathan, Balasubramanian Thangam, Y Yesu, Indian Journal of Chemistry 704, 51A (2012).
9. Lei Shen, Q. Z.J, Tao Gan, Min Shen, F.J. Rodriguez Varela, A.L. Ocampo and Zi-Feng Ma, J. of New Mat. Electrochem. Systems, 205, 13 (2010).
10. Shibin Yin, Pei Kang Shen, Shuqin Song, San Ping Jiang, Electrochimica Acta, 6954, 54 (2009).
11. Chee Kok Poh, San Hua Lim, Hui Pan, Jianyi Lin, Jim Yang Lee, J. Power Sources, 70, 176 (2008).

Equilibrium composition in the reaction of steam reforming of ethanol to produce H₂

J.L.Contreras^{1,*}, C. Tapia Medina.¹, A. Figueroa¹, H. Puebla¹, G. Fuentes², L. Nuño-Licona¹, B. Zeifert³, J. Salmenes³, B. Quintana-Díaz¹.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CBI-Energía, Av. Sn. Pablo 180,
Col. Reynosa, C.P. 02200, México D.F., México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CBI- Depto. de IPH, A.P.55-534, 09340, México, D.F.

³Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

*Tel: 53189065 Ext 116, mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

ABSTRACT

In order to compare the equilibrium composition of the reaction products in the steam reforming of ethanol to produce H₂ at various temperatures using the catalysts of Ni-hydrotalcite, Pt/hydrotalcite and Co/hydrotalcite, it was carried out the calculation of equilibrium composition of the reaction products. The equilibrium constants were calculated from thermodynamic properties in function of the temperature at 1 atm. The main reaction products were: H₂, CO₂, CH₃CHO, CH₄ and CH₂ = CH₂. These catalysts showed very low selectivity to CO. All the catalytic experiments were made at 450°C using a molar ratio H₂O/ethanol of 4. This study demonstrates as a first approximation, if we are choosing a good catalyst for this reaction by the calculation of the equilibrium composition of six basic reactions.

1.- Introduction.

The reaction of ethanol with steam is strongly endothermic and it only produces H₂ and CO₂ if the ethanol reacts in the most desirable way. However, other undesirable products such as CO and CH₄ are also in general formed during the reaction [1]. Other reactions occur such as ethanol dehydrogenation to CH₃CHO, dehydration to CH₂=CH₂, decomposition to CO and CH₄ or CO₂, CH₄ and H₂. The CH₃CHO and the CH₂=CH₂ are intermediary products that could be formed during the reaction at relatively low temperatures before the formation of H₂ and CO₂ and finally the formation of coke over the surface of the catalyst.

For this reaction, some authors [2-3] have demonstrated that an increase in temperature leads to an increase in H₂ and CO concentration and to a decrease in CH₄ at equilibrium [4]. They examined the thermodynamic equilibrium of this system and suggested operating temperatures greater than 650K, atmospheric pressure and a molar ratio of ethanol/steam of 10 in the feed to maximize the production of H₂, minimize the formation of CO and CH₄ and avoid deposition of coke on the catalyst. Other authors [1] have also carried out a thermodynamic analysis of the system. They demonstrated that an increment in the total pressure led to decrease of H₂ and CO while the composition of the CH₄ in the equilibrium increased. However the system of H₂ production and its purification has been operated at low pressure when the level of CO is reduced and the gas is rich in H₂ using a metallic membrane of Pd.

Some authors carried out a thermodynamic analysis of the ethanol-water system applied to a fuel cell and suggested that a high water-to-ethanol ratio in the feed reduced the yield of undesirable products such as CO, CH₄ and carbon [5].

The catalytic process has been studied by developing catalysts where different metals such as: Rh, Pt, Ni, Co, Zn, Fe, Cu, Au, Pd and Ru have been proven, with diverse supports of metallic oxides such as Al₂O₃ [6] CeO₂ [7], MgO [8], ZnO [9], SiO₂, Sm₂O₃, TiO₂, V₂O₅ [10] La₂O₃, Y₂O₃ [11], CeO₂-ZrO₂ [12] among other, some alkaline promoters as K, Na and Li have been proven [13].

From many investigations, it could be deduced that the activity and the distribution of products depended on the type and concentration of used metal, of the support type and the preparation method. The biggest interest is to find active catalysts that inhibit coke formation and especially of the CO that is harmful for fuel cells [14]. Catalysts containing Co have showed a significant enhancement of the catalytic performance in the steam reforming of ethanol [10].

Some studies of the chemical composition for this reaction in the equilibrium have been done [15-17].

The aim of this work is to compare the calculated chemical composition in the equilibrium using two approaches (i) considering only the main reaction and (ii) considering six basic reactions versus experimental chemical compositions obtained from the catalysts: Ni, Pt and Co / Hydrotalcite-WOx [18-20].

2.- Experimental

2.1- Composition of Ni, Pt and Co Catalysts

Three series of Ni, Co and Pt supported on Hydrotalcites varying the concentration of WOx were studied previously [18-20]. In those studies, the best catalysts (Table 1), have been compared with the equilibrium mole fractions calculated from: (a) considering only the main reaction and (b) considering six basic reactions.

Table 1. Composition and surface area of the selected Ni, Pt and Co/hydrotalcite-WOx catalysts [18-20]

Catalysts	Ni (wt%)	Pt (wt%)	Co (wt%)	W (wt%)	Surface Area (m ² /g)
HTN0.5W	1	0	0	0.5	197
HTP0.5W	0	0.35	0	0.5	227
HTC 1W	0	0	1	1	173

2.2. - Catalytic evaluation

For the three series of catalysts, the catalytic evaluation was the same [18-20]. The catalytic ethanol steam reforming was made in a U-shaped stainless steel fixed bed reactor (7 mm internal diameter). The catalyst (1g, 100 US mesh) was charged for each of the reaction tests. The feed of the reactants comprised of a gaseous mixture of ethanol (Aldrich), water as steam and N₂ (purity 99.99%, Infra-Air Products) was supplied by a micrometric needle valve (1

ml/s). A constant mixture H_2O and $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (molar ratio of 4:1) in a N_2 stream was supplied in gas flow using two glass saturators and this mixture was vaporized and kept at 92°C before it was feed to the reaction chamber.

The temperature of the catalyst was raised at 450°C in flow of N_2 for 30 min to activate the catalyst and then the flow of reactants started at this temperature. The catalyst was held at that temperature for 30 min in order to have three analyses and for deactivation tests the catalysts were evaluated during 300 min.

The analysis of the reactants and all the reaction products was carried out online by gas chromatography. Inside an automated injection valve, the sample was divided into two portions which were then analyzed in a different way in order to obtain accurate, complete quantification of the reaction products. One of the portions was used to analyze H_2 , CO , CO_2 and CH_4 , using a packed column of silica gel 12 grade 60/80 (18'x 1/8") with a thermal conductivity detector (Gow-Mac 550 apparatus). The second portion was used to analyze $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , CH_3COCH_3 , CH_2O and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ with a capillary column (VF-1ms, 15m x 0.25 mm) in a Varian chromatograph CP-3380 with a flame ionization detector (FID). Response factors for all products were obtained and the system was calibrated with appropriate standards before each catalytic test. The conversion (X) was calculated using the ethanol composition before and after of the reaction.

3.- Results and discussion

3.1.- Catalytic Product Distribution.

Ethanol steam reforming for Ni/hydrotalcite- WO_x catalysts (Figure 1), Pt/hydrotalcite- WO_x catalysts (Figure 2) and Co/hydrotalcite- WO_x catalysts (Figure 3) produced: H_2 , CH_3CHO , CO_2 , CH_4 and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. These catalysts did not

produce another products and reaction 1 (see reactions below) was considered the main reaction.

In the case of CH_3CHO we found this product in all the catalytic analyses. The presence CH_3CHO suggested that these catalysts acted as dehydrogenation catalysts following the reaction (2). In accordance with the reaction mechanism proposed by Frusteri et al. [8]. CH_3CHO is an intermediate product in reactions to produce CH_4 , CO_2 and H_2 . The presence of CH_3CHO has been reported in ethanol steam reforming using several catalysts. For example in Ni-Mg-Al layered double hydrotalcites the selectivity was of 4% at 450°C [21], in Rh/MgO, Pd/MgO, Co/MgO and Ni/MgO reported among 5 and 19 %vol. [8]. The CH_3CHO selectivity was 4% and 3% on Ni/ Y_2O_3 , and on Ni/ La_2O_3 respectively [11]. Also similar selectivities of CH_3CHO have been observed in our catalytic results (average of 5%). If we choose the reaction mechanism proposed by Frusteri et al. [8], ethanol is firstly dehydrogenated to CH_3CHO which subsequently decomposes into CH_4 and CO . These last ones by steam reforming of CH_4 and water gas shift reaction of CO give rise to the formation of H_2 , CO_2 and CO . Frequently, H_2 , CO_2 and CH_4 are reported as final products which are favored through the excess of water in the system [22].

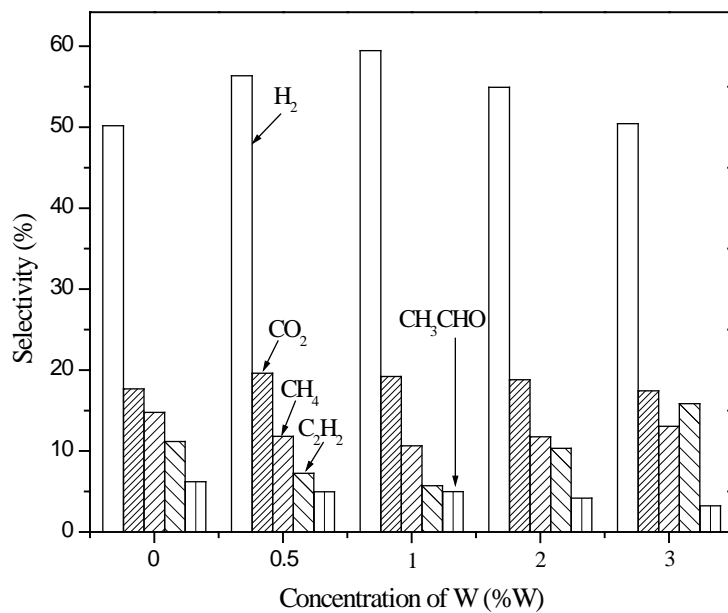


Figure 1. Reaction products from Ni/Hidrotalcite-WOx/catalysts at 450°

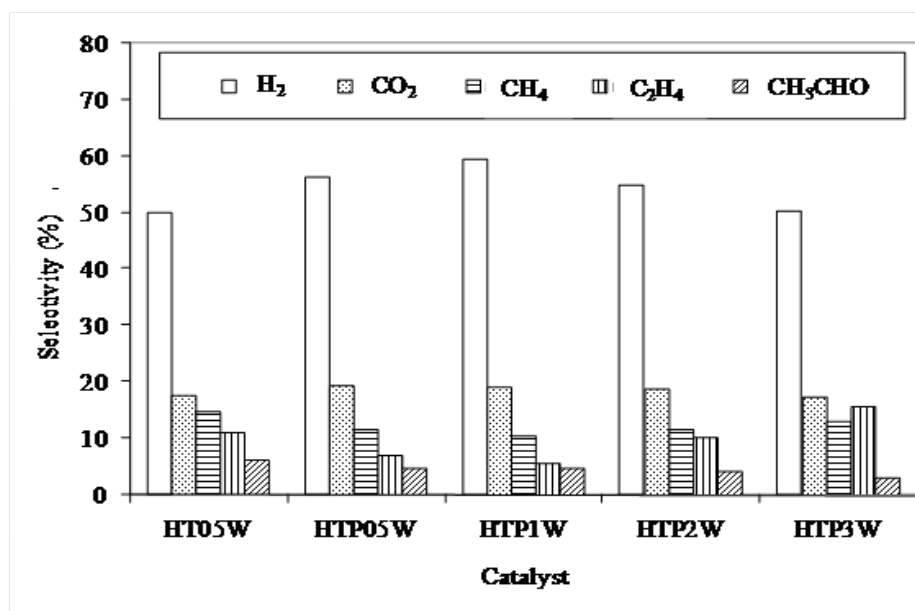


Figure 2. Selectivity of reaction products from ethanol steam reforming over Pt/WOx-Hydrotalcite catalysts at 450°C.

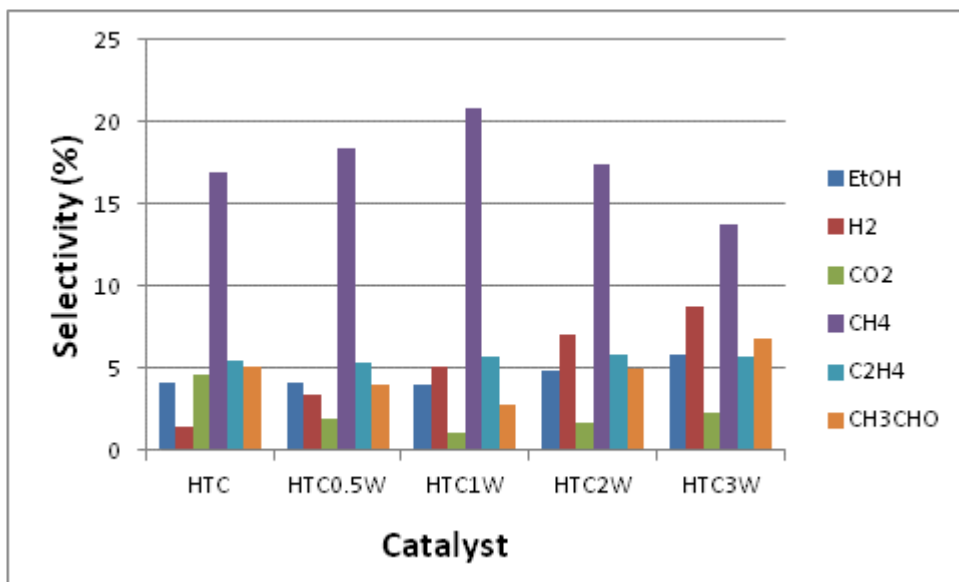


Figure 3. Selectivity of reaction products from ethanol steam reforming over Cot/WO_x-Hydrotalcite catalysts at 450°C.

We did not find CO in the products distribution. CO formation is not negligible during the steam reforming of ethanol and under our reaction conditions (450°C). The presence of 16 % of CO selectivity has been reported in the homogeneous (non-catalytic) reaction Laosiripojana [23]. Using several catalysts the presence of CO has been reported by Comas et al. [24], these authors obtained 14% using a Ni/Al₂O₃ catalyst. Another example was made by Homs et al. [9], using the Co-Cu-ZnO₂ catalyst (at 723K). They obtained a CO selectivity of 1%. Another example using noble metals (Ir, Ru, Pd, Pt) supported on Al₂O₃ and CeO₂ was made by Erdoheily et al. [25]. They reported CO selectivities between 5 and 11%.

The ethanol dehydration to the olefin, (see the reaction 4) was affected by the presence of Pt. In accordance with Frusteri et al.[8], ethylene and acetaldehyde are intermediate products formed from ethanol dehydration and dehydrogenation respectively, reaction (4) and reaction (2). These products can promote coke formation [26].

The difference in H₂ selectivity between the HTP05W catalyst and the others was very small. It is known, that the H₂ production comes from several reactions; dehydrogenation, water-gas shift conversion of CO and decomposition of oxygenated compounds. In this way, infrared studies have showed that dehydrogenation of molecularly adsorbed ethanol was proposed as a key reaction step [25].

Also it was found that presence of water lowered the temperature at which the acetate species appeared and increased the stability of monodentate ethoxide species and the dehydrogenation of ethanol proceeded on the Pt metal producing H₂ and carbonyl-hydride surface species.

3.2.- Selected reactions.

These catalysts produced the following products of reaction: H_2 , CH_3CHO , CO_2 , CH_4 and $CH_2=CH_2$. The presence of CH_3COOH , $CH_3CH=CH_2$ or other oxygenates was not confirmed. For the all the catalysts, the presence of CO was very small or was not detected using the conductivity detector. Therefore we have selected the reactions that include only the chemical products detected in our experiments. The fewest number of reactions were:



3.3.- Equilibrium calculations

In order to get the first approach to equilibrium mole fraction, we performed calculations considering only the reaction (7) which represents the equilibrium constant of the main reaction. Also this constant in function of the reaction temperature was calculated for the 6 reactions as it is shown in Figure 4.

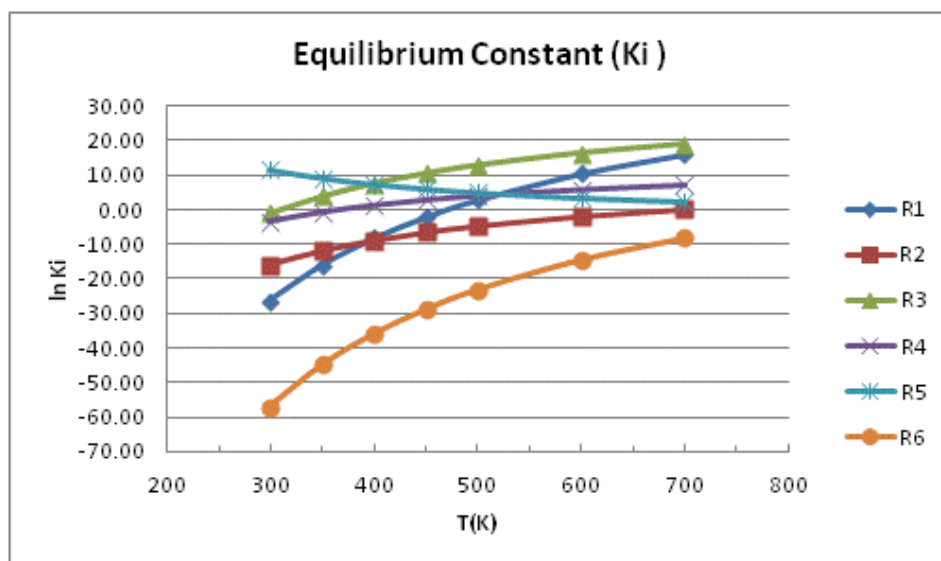


Figure 4. Calculated equilibrium constant K_i in function of temperature for the reactions that were proposed (equations from 1 to 6)

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

The Figure 5 shows the equilibrium mole fractions calculated from equation 7. We considered a molar flow ratio of water to ethanol 4:1, where $N_{OH}^{\circ} = 1$ mol (moles of ethanol fed to the reactor).

$$K = \frac{y_{CO_2}^2 y_{H_2}^6}{y_{H_2O}^3 y_{OH}} \quad (7)$$

The mole balance of the reaction (1) where X is conversion as follows:

$$N_{OH} = (N_{OH}^{\circ} - N_{OH}^{\circ} X) \quad (\text{moles of ethanol not converted}) \quad (8)$$

$$N_{CO_2} = N_{OH}^{\circ} 2X \quad (\text{moles of CO}_2 \text{ produced}) \quad (9)$$

$$N_{H_2} = N_{OH}^{\circ} 6 X \quad (\text{moles of H}_2 \text{ produced}) \quad (10)$$

$$N_{H_2O} = (N_{H_2O}^{\circ} - N_{OH}^{\circ} 3X) \quad (\text{moles of water produced}) \quad (11)$$

$$N = \text{Total moles} = N_{OH}^{\circ} + 4N_{OH}^{\circ} X + N_{H_2O}^{\circ} \quad (12)$$

The mole fractions were:

$$y_{OH} = (N_{OH}^{\circ} - N_{OH}^{\circ} X) / N \quad (13)$$

$$y_{CO_2} = (N_{OH}^{\circ} 2X) / N \quad (14)$$

$$y_{H_2} = (N_{OH}^{\circ} 6 X) / N \quad (15)$$

$$y_{H_2O} = (N_{H_2O}^{\circ} - N_{OH}^{\circ} 3X) / N \quad (16)$$

The second approach to the calculation of the composition in the equilibrium has been made considering the six above mentioned basic reactions. We have calculated the K_i and made the six equilibrium equations as follows:

$$K_1 = \frac{[y_{CO_2}]^2 [y_{H_2}]^6}{[y_{OH}] [y_{H_2O}]^3} P^{\Delta n} \quad (17)$$

$$K_2 = \frac{[y_A] [y_{H_2}]}{[y_{OH}]} P^{\Delta n} \quad (18)$$

$$K_3 = \frac{[y_{CO_2}] [y_{H_2}]^2 [y_M]}{[y_{OH}] [y_{H_2O}]} P^{\Delta n} \quad (19)$$

$$K_4 = \frac{[y_{Et}] [y_{H_2O}]}{[y_{OH}]} P^{\Delta n} \quad (20)$$

$$K_5 = \frac{[y_{CO_2}] [y_{H_2}]}{[y_{CO}] [y_{H_2O}]} P^{\Delta n} \quad (21)$$

$$K_6 = \frac{[y_{CO}] [y_{H_2}]^3}{[y_M] [y_{H_2O}]} P^{\Delta n} \quad (22)$$

Where $\Delta n = \Sigma(\text{stoichiometric coefficients of products}) - \Sigma(\text{stoichiometric coefficients of reactants})$

P = total pressure of the reaction (atm).

y_A = mole fraction of acetaldehyde

y_{Et} = mole fraction of $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

y_M = mole fraction of CH_4 .

y_{CO} = mole fraction of CO

The calculated mole fractions for two temperatures at 177 and 450°C were made (Table 2) and we can distinguish the temperature effect on the molar composition. The mole fraction for H_2 , CO_2 , CH_4 and $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ were almost the same.

Table 2. Calculated mole fractions evaluated at 177°C and 450°C, P = 1 atm and $N_{OH}^\circ = 1$ mol (mole of ethanol fed to the reactor) and a molar flow ratio of water to ethanol of 4:1.

Temp.(°C)	y_{OH}	y_{H_2}	y_{CO_2}	y_A	y_{Et}	y_{CO}	y_M	y_{H_2O}
177	0.002	0.509	0.148	0.0239	0.024	0.0000006	0.00005	0.291
450	0.009	0.496	0.145	0.0214	0.024	0.0002	0.0003	0.30

3.4.- Experimental and calculated mole fractions

The experimental and equilibrium mole fractions for H_2 , CO_2 , and H_2O were compared for the Ni/hydrotalcite-WOx catalysts (Table 3) for 78% of conversion. The calculated mole fractions for the products H_2 and CO_2 were higher than the experimental fractions. The reason could be related with the other experimental mole fractions of CH_3CHO ,

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ and CH_4 that were not included. In the case of water, the differences between experimental and calculated mol fractions were small, because this reactant was in excess with respect to ethanol.

In the case of Pt/ hydrotalcite-WOx the experimental and equilibrium mole fractions for H_2 , CO_2 , and H_2O were compared (Table 4). The calculated mole fractions for the products H_2 and CO_2 were higher than the experimental fractions in a similar manner than the previous catalysts. Again the reason could be the same as it was previously mentioned because other experimental product mole fractions (CH_3CHO , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ and CH_4) were not included.

Finally in the case of Co/hydrotalcite-WOx catalysts the experimental and calculated mole fractions for H_2 , CO_2 , H_2O were compared (Table 5) and small differences were found among the catalysts. These results suggested that these catalysts had high selectivity to H_2 and CO_2 and their composition values were very close to the equilibrium concentrations.

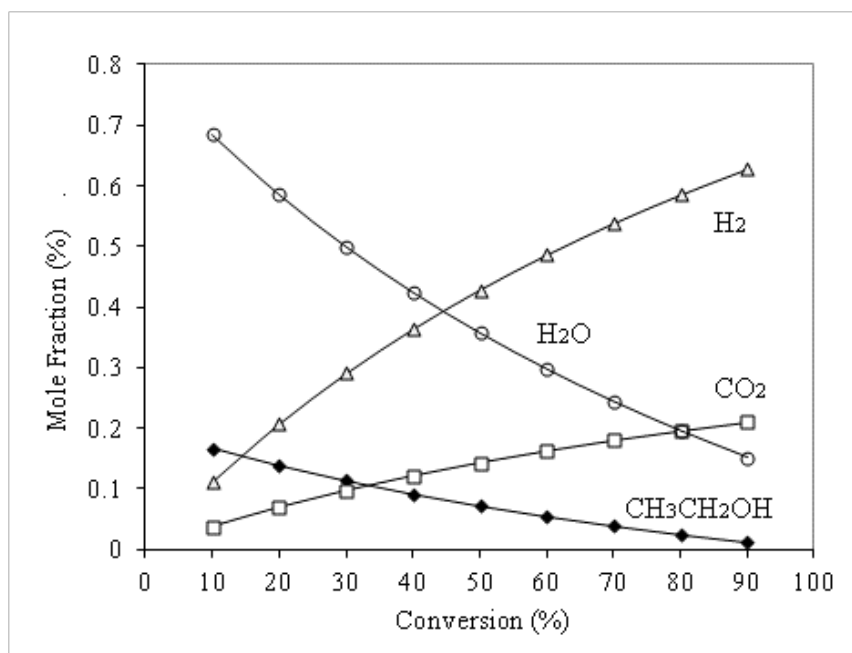


Figure 5. Mole fractions y_i for each reaction product in the equilibrium calculated from Equation (9).

Table 3. Experimental mole fractions of the ethanol steam reforming over Ni/hydrotalcite-WOx-catalysts at 450°C

Catalyst	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		H_2		CO_2		H_2O	
	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated
HT05W	0.026	0.04	0.50	0.592	0.17	0.20	0.14	0.20
HTN05W	0.033	0.04	0.56	0.592	0.19	0.20	0.15	0.20
HTN1W	0.042	0.04	0.59	0.592	0.19	0.20	0.17	0.20
HTN2W	0.051	0.04	0.54	0.592	0.18	0.20	0.17	0.20

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

HTN3W	0.068	0.04	0.50	0.592	0.17	0.20	0.21	0.20
-------	-------	------	------	-------	------	------	------	------

¹ The experimental mole fractions of the CH₃CHO, C₂H₄ and CH₄ were not included.

Table 4. Experimental and equilibrium mole fractions of some reaction products over Pt/WOx-hydrotalcite catalysts at 78% conversion at 450°C. (considering only products of reaction (1))

Catalyst	C ₂ H ₅ OH		H ₂		CO ₂		H ₂ O	
	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated	Exper.	Calculated
HT05W	0.118	0.04	0.337	0.58	0.046	0.20	0.149	0.20
HTP05W	0.109	0.04	0.375	0.58	0.068	0.20	0.148	0.20
HTP1W	0.089	0.04	0.397	0.58	0.106	0.20	0.160	0.20
HTP2W	0.085	0.04	0.379	0.58	0.096	0.20	0.159	0.20
HTP3W	0.074	0.04	0.371	0.58	0.095	0.20	0.176	0.20

Table 5. Experimental and calculated mole fractions of the reaction products for the Co/Hydrotalcite/WOx catalysts at 78% of conversion at 450°C.

Catalyst	C ₂ H ₅ OH	H ₂	CO ₂	H ₂ O
	Experimental	Experimental	Experimental	Experimental
HTC	0.054	0.51	0.16	0.216
HTC05W	0.055	0.56	0.16	0.22
HTC1W	0.051	0.59	0.16	0.204
HTC2W	0.050	0.47	0.16	0.20
HTC3W	0.034	0.37	0.15	0.136
Calculated	0.040	0.58	0.20	0.20

Table 6. Difference between experimental and calculated mole fractions of the reaction products of the selected catalysts of Ni, Pt and Co/Hydrotalcite/WOx.(First approach, only the main reaction) at 450°C

Catalysts	C ₂ H ₅ OH	H ₂	CO ₂	H ₂ O	Average
HTN0.5W	0.007	0.032	0.01	0.03	0.0197
HTP0.5W	- 0.069	0.205	0.132	0.052	0.080
HTC 1W	- 0.011	- 0.01	0.04	- 0.004	0.0037

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Table 7. Difference between experimental and calculated mole fractions of the reaction products of the selected catalysts of Ni, Pt and Co/Hydrotalcite/WOx.(Second approach, the six basic reactions) at 450°C

Catalysts	C ₂ H ₅ OH	H ₂	CO ₂	H ₂ O	Average
HTN0.5W	0.024	0.064	0.045	0.15	-0.004
HTP0.5W	0.10	-0.121	-0.07	-0.15	-0.062
HTC 1W	0.042	0.094	0.015	-0.096	0.061

The difference of molar fractions between the calculated and the experimental values (Table 7) showed that Ni/hydrotalcite catalyst was closer to the equilibrium.

4. Conclusions

For six ethanol steam reforming reactions the equilibrium constants were calculated depending on temperature using the thermodynamic concepts. Calculated mole fractions of H₂, CH₃CHO, CO₂, CO, CH₄, H₂O and CH₂=CH₂ were calculated by stoichiometric mass balance using six conversions.

By comparison, it was chosen six basic reactions of H₂ production and their equilibrium constants to calculate the mole fraction of each component versus the experimental mole fraction. The difference in molar fraction between the calculated and experimental values showed that the catalyst made of Ni achieved mole fractions near to the equilibrium ones. The catalysts made with Co and Pt produced similar differences with the equilibrium mole fraction however their average differences were larger than those found for the Ni catalysts.

Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support of the Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, UAM-Iztapalapa, Mexican Institute of Petroleum and the Instituto Politécnico Nacional all of México.

6.- Nomenclature

Si (%) = Selectivity to product i

X = Conversion

Ni = Moles of product i

Nj = Moles of each product (included i)



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

K = Equilibrium constant

y_{CO_2} = Mole fraction of CO_2

y_{H_2} = Mole fraction of H_2

y_{H_2O} = Mole fraction of H_2O

y_{OH} = Mole fraction of Ethanol

N_{OH} = Moles of ethanol during reaction

N_{OH}° = Initial moles of ethanol

N_{CO_2} = Moles of CO_2 during reaction

N_{H_2} = Moles of H_2 during reaction

N_{H_2O} = Moles of H_2O during reaction

$N_{H_2O}^{\circ}$ = Initial moles of H_2O

N = Total moles

K_i = Equilibrium constant of the reaction “i”

7.- References

- [1] F. Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, D.Casanave.D. Uzio, J. Catal. 233, 464(2005).
- [2] E.Y. García, M. A. Laborde, Int. J. Hydrogen Energy 16,(5), 307(1991).
- [3] K. Vasudeva, N. Mitra,P., S. Umasankar, C.Dhingra, Int. J. Hydr.Energy 21(1), 13(1996).
- [4] I. Fishtik,R. Alexander, R. Datta, R.,D. Geana, Int. J. Hydrogen Energy 25,31(2000).
- [5] S.Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, J. Power Sources, 62, 67(1996).
- [6] J.P.Breen, R.Burch, , H.M. Coleman, Appl. Catal. B: Environ 39,65(2002).
- [7] N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat. Appl. Catal. B: Environ 669,29(2006).
- [8] F. Frusteri, S. Freni, V.Spadaro, Chiodo, G. Boura, S. Donato, S. Carvallo, Catal.Comm. (5) 611(2004).
- [9] N. Homs, J. Llorca, P.Ramírez de la Piscina, Catal. Today 116,3, 361-366 (2006).
- [10] J. Llorca, N. Homs, J. Salts, P.Ramírez de la Piscina, J. of Catal. 209, 306(2002).
- [11] J. Sun, P. Xin- W Q. Feng., Int. J. Hydrogen Energy 30, 437(2005).
- [12] C.Diagne, H.Idriss, A. Kiennemann, Catal. Communications 3, 565-571 (2002).
- [13] C. L. Hernández and V. Kafarov. Proceedings of Simposio Iberoamericano de Catálisis Anais do XXSICAT, FISOCAT, Gramado Brazil, Sept 17-22. p1-8,(2006).
- [14] V Mas, M. L.Dieuzeide, R.Tejada, M. Jobbagy, G. Baronetti, N. Amadeo, M. Laborde, Proceedings of Simposio Iberoamericano de Catálisis. Anais do XX SICAT –FISOCAT, Gramado, Brazil, Sept. 17-22, (2006).
- [15] E. Y. García and M. A. Laborde Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 16, No. 5, pp. 307-312, (1991),
- [16] V. Mas, R. Kipreos, N. A.M. Laborde, Intern. J. of Hydrogen Energy 31 21 – 28(2006).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [17] K. Vasudeva, N. Mitra, P. Umasankar and S. C. Dhingra, Intern. J. of. Hydrogen Energy, Vol. 21, No. I, pp. 13-18, (1996).
- [18] J.L. Contreras, M.A. Ortiz, G.A.Fuentes, M. Ortega, R. Luna, M.Gordon, J. Salmones, B. Zeifert, L. Nuño and T. Vázquez. J. New Mat. Electrochem. Systems, 15, 157-163 (2012).
- [19] J.L. Contreras, M.A. Ortiz, R. Luna, G.A. Fuentes, M. Autié, J. Salmones, B. Zeifert, M. Gordon and T. Vázquez. J. New Mat. Electrochem. Systems, 15, 215-223 (2012).
- [20] J.L. Contreras, J. Salmones, L. A. García, A. Ponce, B. Zeifert and G. A. Fuentes. J. New Mat. Electrochem. Systems, 11, 109-117 (2008).
- [21] C. Resini, T. Montanari, L. Barattini, G. Ramis, G. Busca, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, M. Sisani, F. Marmottini, U. Costantino, Appl. Catal. A: General, 355, 83-93 (2009).
- [22] H. Vieira F., L.F. Dias P., Appl. Catal. A: General 306, 134-141 (2006).
- [23] N. Laosiripojana and S. Assabumrungrat, Appl. Catal. B: Environmental 66, 29-39 (2006).
- [24] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo. Chem Eng. J. 98, 61-68 (2004).
- [25] A. Erdohelyi, J. Rasko, T. Kecskes, M. Toth, M. Dömök, K. Báán, Catal. Today V. 116, 3, 367-376 (2006).
- [26] J.R. Rostrup-Nielsen, N. Hojlund in: J. Oudar, H. Wise (Eds.), Deactivation and Poisoning of Catalyst, Marcel Dekker, New York, Basel, p. 57, (1985).

**Human Photosynthesis or the Astonishing Capacity Previously Unknown
Of Human Body to Dissociate and Re-form the Water Molecule**

Arturo Solís Herrera¹, María del Carmen Arias Esparza¹, Martha Patricia Solís Arias¹, Carlos Häubi Segura²

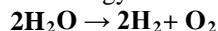
¹ Human Photosynthesis Study Center, Av. Aguascalientes Norte 607, Pulgas Pandas Sur. Aguascalientes, México.

CP 20138, Tel. 014499160048, e-mail: comagua2000@yahoo.com Universidad Politécnica de Aguascalientes.

² Universidad Autónoma de Aguascalientes, Posta Zootécnica. haubi_vila@yahoo.com
haubi_vila@yahoo.com.mx

ABSTRACT

Photosynthesis means make things with light. The best known example is in plants, where Chlorophyll, in presence of purple and red light and water, dissociate irreversible the water molecule giving oxygen and hydrogen diatomic. The principal product of this reaction, considered the most important of the world because is the beginning of the food chain, is the Hydrogen due to be the energy carrier by excellence in the entire Universe. The reaction can be schematized as follows:



This energy is indispensable for plants to impel the consequent reactions allowing the fusion among CO₂ and H₂O forming C₆H₁₂O₆ (glucose).

So far this type of process was considered virtually non-existent in human beings; however, in 1990s, we found the first clues of it in human retina during a study about the three main causes of blindness, because are the same diseases in all the world since 60 years or more, therefore available treatments are not working at all. Finally, in February 2002; we could be able to identify the complete reaction (Solís-Herrera Cycle) that can be schematized as follows:



Astonishingly, our body has the extraordinary capacity to dissociate and re-form the water molecule, being a conceptual revolution of biblical proportion. Briefly, the human photosynthetic system is composed by: Light visible and invisible/ Melanin/ Water arranged in order of abundance in the Universe. Our finding, by analogy with plants, was termed Human Photosynthesis.

1. Introduction

The energy, which is defined as anything that produces a change, whatever it may be, is essential to both life and economic development of the countries. Currently, the world is in a period of energy crisis, and that within a few years, global production of conventional oil will decrease, having now reached the limit of production, while global demand continues to grow.

The resulting crash of the oil famine along with the decrease of production is unavoidable, because of the importance of our economies dependence cheap oil. As alternatives are being considered many options, from alternative or renewable energy to nuclear energy, but none of them has a full feasibility.

The major energy alternatives with which we have today are the following:

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

☐ Natural gas is the most rapidly increasing use, constituting 24% of energy consumption, and has many advantages, but its operation also contributes to the greenhouse effect and, like oil is also nearing its decline.

☐ Fuel Coal is a very heavy, very efficient, with little versatility and great cost of extraction and transportation. It is very polluting (both its mining and combustion) and is the cause of acid rain and contributes to the greenhouse effect.

☐ Nuclear fusion, which are produced inside the Sun and gives us the energy that comes from the star, is the source of energy that is said to solve all energy problems in the future, but the technological complexities overcome are of such magnitude that since initially raised already warned that he would not be available at least before last about 50 years, and so continues today, although it has been more than 30 since.

☐ Nuclear fission has many difficult to establish large-scale and short-term: the huge cost (economic and energy) of the construction and dismantling of each nuclear power plant, the absence of solutions to the treatment and storage of hazardous waste, which emit radioactivity for thousands of years, the risk of nuclear accidents and terrorist attacks, conflicts between countries fear the possible use of nuclear energy for military purposes, the great environmental impact generated by uranium mining.

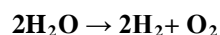
☐ Renewable energies (solar, wind, tidal, geothermal ...) represent only 0.5% of the world total, and its early development has been made possible by the availability of oil, which is used both as a raw material power for the manufacture of costly materials required, and the construction of infrastructures rigged. The energy supplied is difficult to transport and store and its amount varies according to external agents, in addition to not very high yields. If successfully exploited any wind power, higher performance, the Earth in the 100 meters closer to the ground, something not feasible, the amount of energy would be only 75% of primary energy that humans currently consume. If we did this equivalence with solar PV, we would need to get it all over a surface like Spain.

This global energy framework just described necessitates research into new forms of energy that do not contribute to environmental problems that currently exist and can be implemented on a large scale worldwide.

The search for a source of clean, safe and able to supply the world's energy consumption may have come to an end with the discovery of human Photosynthesis, whose study has taken place in just the last 23 years. The chemical reaction we found during a study of the three leading causes of blindness in Mexico can be outlined as follows:



In other words the human retina has the amazing ability to use water as an electron source, something never seen, as the only living things that knew they could do it are those that contain chlorophyll. And in them, the reaction is the same but limited, and can be expressed as follows:



When comparing the two processes can be seen that our photosynthesis is much more efficient, as in plants, water dissociation is irreversible, since oxygen ejected into the atmosphere, but our system is thousands of times more efficient, as not only capable to dissociate the water molecule, but also re-form it¹. Something unique in nature. Also, the plant chlorophyll is capable of using only the ends of the visible spectrum, namely red and purple light as the energy source for dissociating the water molecule, whereas we can absorb the visible and invisible spectrum. This means that melanin serves as the ideal fuel cell thus generates its own water and recycles hydrogen that is produced as a final product.

This process represents a revolution over current known energy sources, as the substance responsible for the generation of energy (melanin) is not dangerous or poses a risk to health or the environment. Also, during power generation, there are no waste contaminants and their production is continuing.

The current problem in getting this technology presents performance electrical production that permits direct application to real processes, such as lighting a large scale. Achieving the desired energy efficiency systems and apply short term may be marketed is the immediate goal of this project forward.

Background:

The economy from fossil fuel burning is in crisis due to the depletion of the same and CO₂ emissions by greenhouse gas effect contribute significantly to climate change.

The various options used trying to correct the path that has led to the energy crisis have shown significant deficiencies and secondly that its dangers are huge enough to mention Chernobyl, which will require 900,000 years to decontaminate.

The search for new sources of renewable energy, capable of sustaining economic needs seems to have come to an end with the discovery of human photosynthesis.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Knowledge is acquired by reading, but the wisdom is obtained by observing nature. It is necessary to look closely to nature so that we can understand how they get the energy the many forms of life we know. The dogma that the energy source of the eukaryotic cell comes from the oxidation of glucose is broken into pieces.

There are many inconsistencies in the raised metabolic pathways in order to sustain glucose as the energy source par excellence of living things. A food is considered raw fuel to glucose that is obtained from them is considered as the average fuel refining and fuel ATP as refined². But the amount of ATP that is theoretically generated from glucose does not meet the metabolic needs of the organism.

Only putting aside the laws of thermodynamics can accept that from the amount of food we eat daily, ranging at around 600 grams, can generate 180 kilograms per day of ATP. On the other hand this hypothesis holds that the body stores the energy in the high energy bonds of ATP. When we know that energy cannot be preserved, for or used or lost. Furthermore, the amount of protons required for the Krebs cycle is 24 and glucose only has twelve. And this regardless of the so named in oxidative phosphorylation an electron goes missing. Finally, if the energy source was glucose, diabetic patients should be able to fly.

And nothing makes sense in biology except in the light of evolution, let's begin with a question: What was the very first spark of life? which, according to Darwin, had to have been in a completely sterile, i.e., without any other form of life present, it otherwise would have been absorbed or swallowed instantly.

Looking at nature we know that all life on earth originated and depends entirely on the energy emanating from the sun or space, but light or photonic energy is not susceptible of being used by the eukaryotic cell, therefore must be transformed, inevitably, in free chemical energy.



The battery bank that was used in the tests described below is similar to the one shown in the picture.

2. Experimental Section:

The manipulability of new knowledge is an important criterion of validity [³].

The first stage consisted of analyzing needs, to define the methodology to follow. To verify the behavior of the electric voltage of the batteries uses cookies to support one data acquisition card NI USB-6009 model from National Instruments (NI). It connected to DAQ to monitor the electrical tension that occurred when the batteries had charging.

Through LabVIEW program in which data were obtained both voltage and electric current, like the time, saving them for later analysis.

3. Results and discussion***

Test 1)

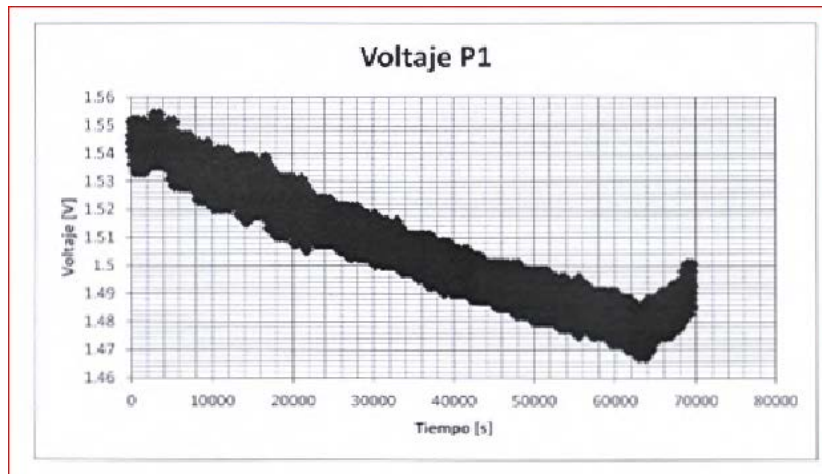
The first test consisted of monitoring the voltage and current with respect to time on a single charge which consisted of a single LED, obtaining data every 20 seconds for a period less than 24 hours.

Load conditions:

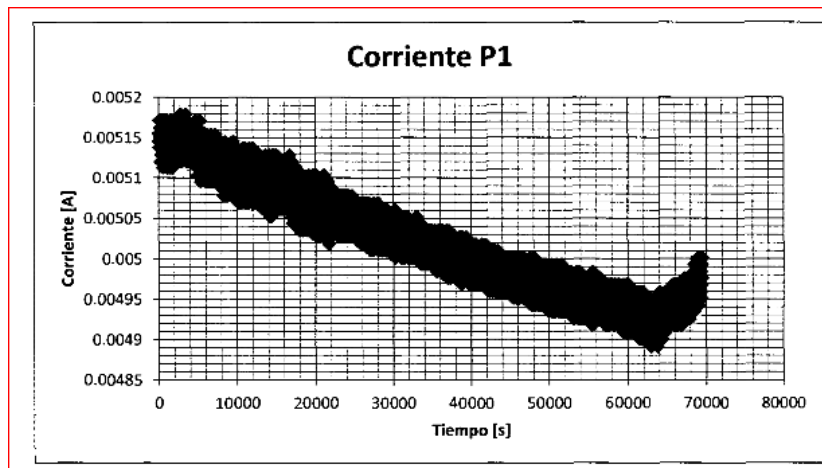
Light Emitting Diode (LED) 1.7 [V], 10 [mA]

Resistance 330 [Ω]

Elapsed time: 19.20 hours.



Graphic No. 1, test 1: simple load, tension versus time,.



Graphic No. 2, test 1: simple load current vs. time

Test 2)

The second test consisted of performing the monitoring of voltage, current and time but with a load Maori, obtaining a better visualization of the behavior of the battery bank, the data collection interval was 60 seconds for a period of three days.

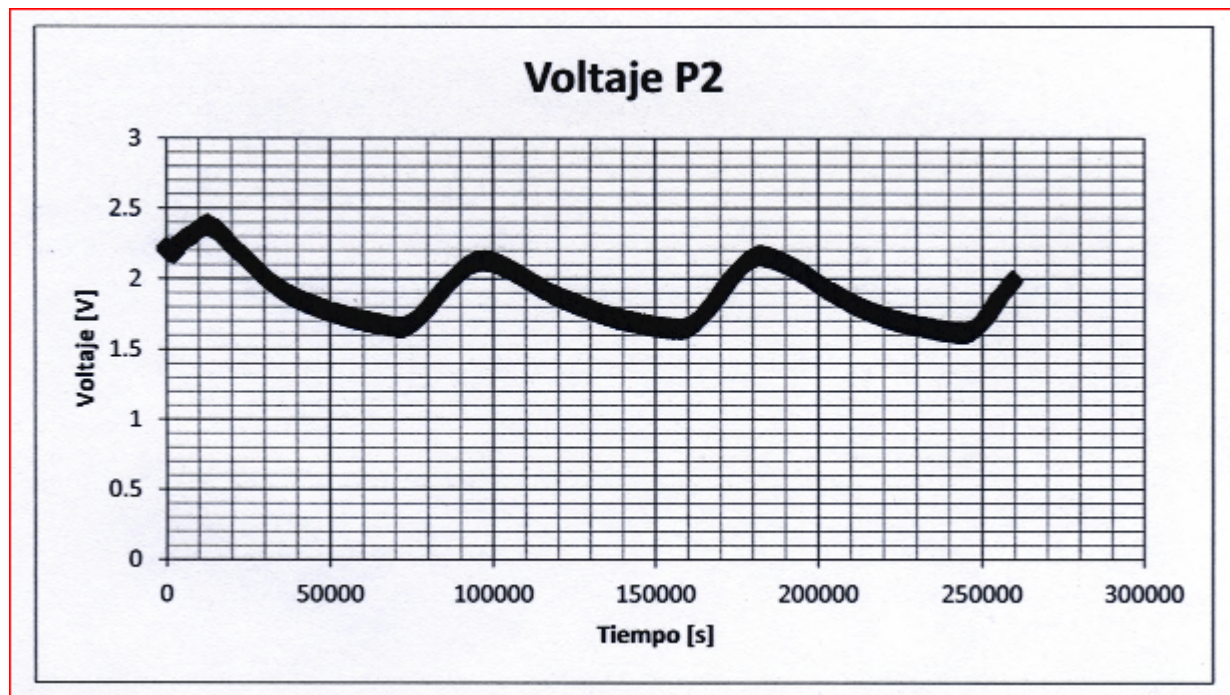
Loading conditions: double burden.

2 LED's 1.7 [V], 10 [mA], connection in series.

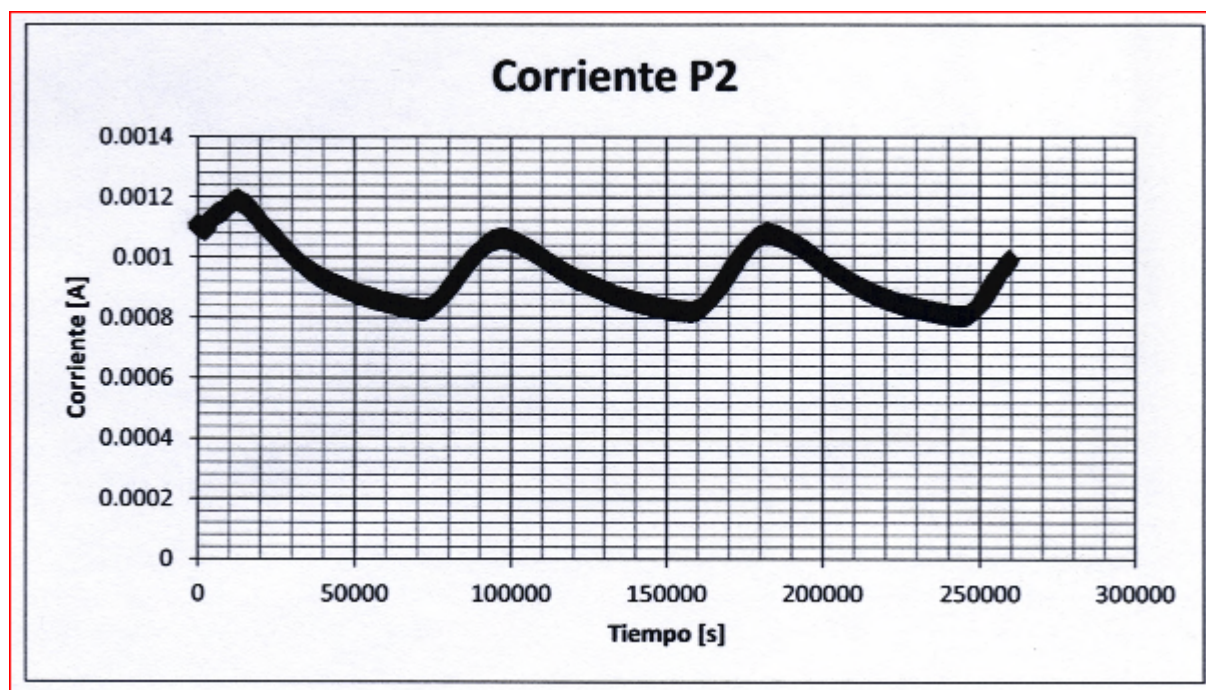
Resistance 2[Ω], ½ [W]

Time: 3 days, 0 hours with 5 minutes.

Loading conditions: double burden.



Graphic No. 3:, Test 2; Double burden, Tension vs time.



Graphic 4, test 2: Double burden, Current vs Time.

Test 3.-

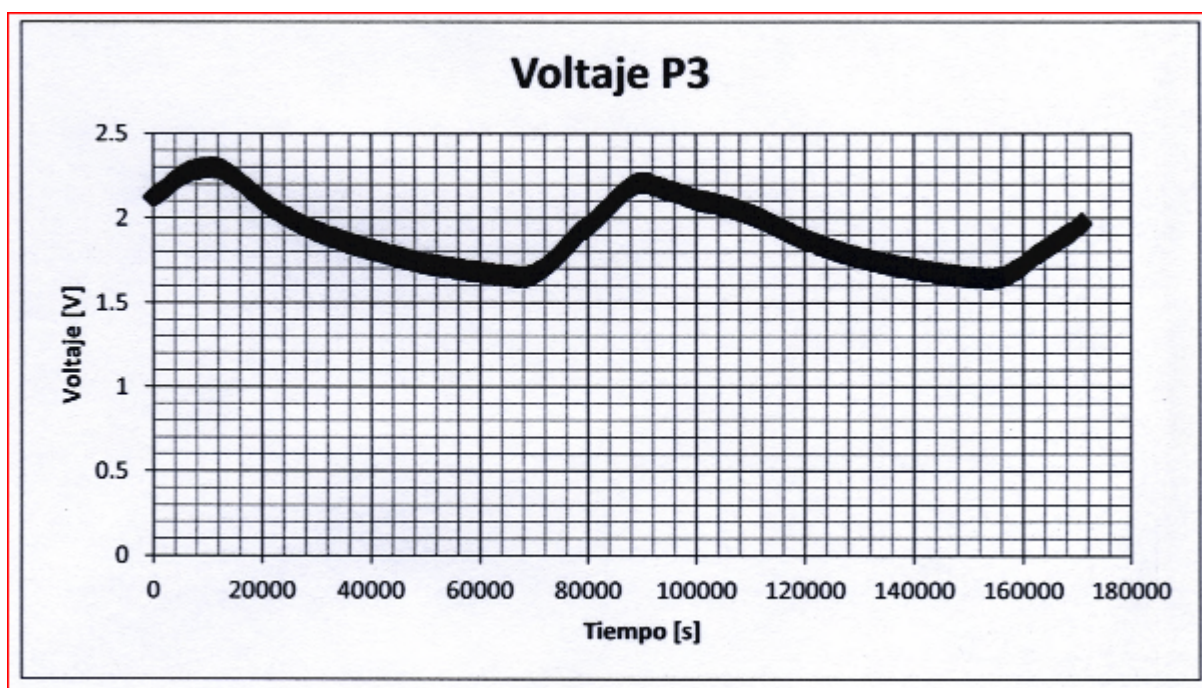
The last test was conducted so similar to the second with the difference that resistance was implemented to check if the ambient light intensity relationship had on the behavior of battery. To work with the photoresist is defined voltage 5V passage through the same; depending on the resistance value that gave the photoresist is related to the intensity of light incident thereon, this caused variations in our defined voltage of 5 V.

Loading conditions: double intensity, ambient light intensity

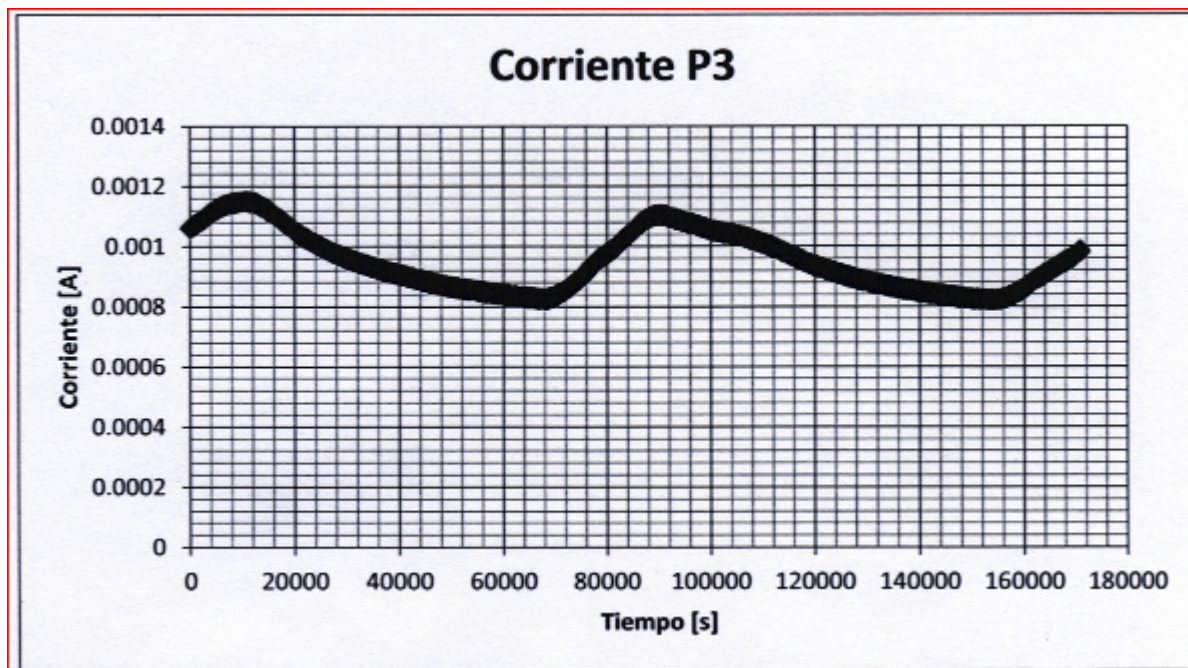
2 LED's 1.7 [V], 10 [mA]. Series connection.

Resistance 2 [k Ω], $\frac{1}{2}$ [W]

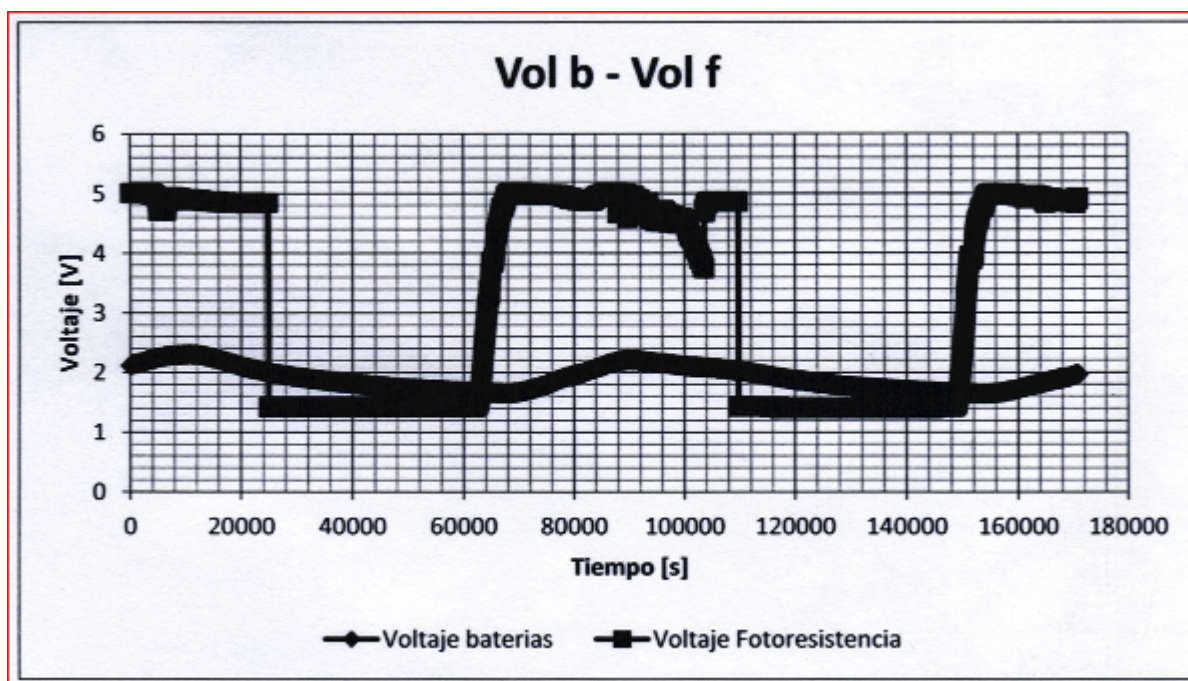
Time: One day, 23 hours 30 minutes.



Graphic 5, Test 3: Tension vs. time



Graphic No. 6, Test 3: Current vs. time



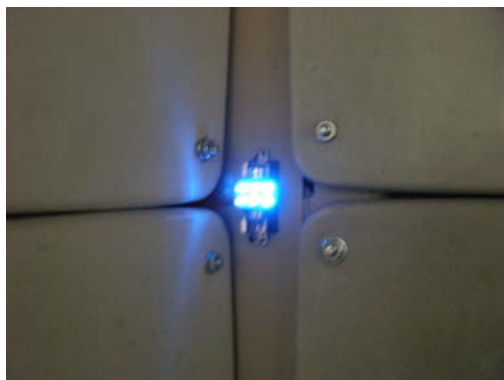
Graphic No. 7 Test 3: Battery Voltage and Voltage Photo-resistance vs. time.

To analyze the data obtained during the tests verify that the behavior of the voltage and electric current varies with time as it is not constant. The battery bank that was studied is recharged by the sun which is proven because the voltage increases again in the morning and decreases as the day progresses.

In the graphs shows that, during the discharge stage, it has a slope much lower than shown as it passes through the stage of recharge. This indicates that it takes more time to reach the minimum value of voltages compared with that used to reach the maximum value of voltage.

It was thought that the performance of the batteries was also influenced by ambient light intensity, but I cannot check since existed many shocks on ambient light as shadows, the light striking a focus when turns on and off.

The battery voltage while maintaining the load is applied is in an average of 1.8 [V] with a variation of ± 0.5 [V] although this remains for a long time, voltage and current are small values.



Light emitting diodes (LEDs) energized with melanin batteries.

4. Conclusions:

The battery bank to apply a load, shows a stable behavior since the voltage variations found in a range of ± 0.5 [V], although it is important to mention that the values we get are small voltage which is not suitable for applications where a high voltage is required, such as LED's. But if required for applying higher voltage applications such as starting an engine of 12 [V], 1 [A]; would require a larger set of batteries and still could not ensure that the battery bank provides tension and current necessary to start the engine, maybe just to keep going.

The intrinsic property of melanin to dissociate and re-form the water molecule undoubtedly marks a watershed in the search for renewable energy. The scientific principle already given now follows the development of the technology so that it can answer the question: What is the best geometry so as to increase the efficiency of the design?

5. Acknowledgements

***We thank the Mechatronics Laboratory Project, Department of Mechatronics, Faculty of Engineering, National Autonomous University of Mexico, and especially to Mr. Juan Carlos Reyes Godinez conducting these tests.

We thank the Center for the Study of Human Photosynthesis, SC, his continued and selfless support for our research projects whose main objective is the development of the applications of our findings about the intrinsic property of melanin to dissociate and re-form the water molecule.

6. Referencias

[¹] Solis Herrera Arturo. The Human Photosynthesis. Infinity Publishing Ed. 2013.

[²] Solis-Herrera Arturo, Arias Esparza MC, Solis-Arias RI et al. The unexpected capacity of melanin to dissociate the water molecule fills the gap between the life before and after ATP. Biomedical Research 2010; 21 (2): 224-226

[³]Hunger Johannes: As classical models fail to explanation in chemistry approach. The case of molecular modeling. Chapter VII of the book: Phylosophy of Chemistry. Synthesis of a new discipline. *Springler*, 2005.

Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores Bimetálicos Pt-M/C (M= Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para la Oxidación de Etanol en Medio Alcalino.

P.C. Meléndez González¹, Sagrario M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez Varela^{2,3*}

¹Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, V. Carranza s/n, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25280.

²Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

³Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo

*E-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Se desarrollaron nanocatalizadores 20% Pt-M/C (M=Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para su aplicación como ánodos para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE) en medio alcalino (NaOH, 0.5M). La síntesis de los nanocatalizadores bimetalicos fue realizada usando NaBH₄ como agente reductor, a una temperatura de 5°C. Como comparación, se sintetizó también un catalizador 20% Pt/C. La relación Pt:M de los bimetalicos fue de 80:20 (%P). Los resultados de la caracterización por XRD mostraron la formación de materiales cristalinos, con un tamaño promedio de partícula entre 1.6 y 5 nm. La evaluación electroquímica mostró una actividad catalítica mayor de los sistemas bimetalicos en relación al Pt/C. En términos de densidad de corriente de la ROE, se pudo determinar que el ánodo Pt-Pd/C tiene un mejor desempeño comparado con el resto de los bimetalicos. Por ejemplo, la densidad de corriente máxima en el barrido positivo fue de 33 y 17 mA cm⁻² para Pt-Pd/C y Pt-Ru/C, respectivamente. Es decir, un valor dos veces mayor sobre el ánodo Pd-Pt/C. Sin embargo, el pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo apareció a potenciales más negativos (cerca de 300 mV) cuando se empleó Pt-Ru/C, comparado con Pd-Pt/C. Además, el potencial de inicio de la reacción fue aproximadamente 100 mV más bajo en el caso del Pt-Ru/C. El catalizador Pt-Fe₃O₄/C mostró un potencial de inicio de la ROE similar al de Pt-Ru/C. Los catalizadores Pt-Co/C y Pt/C mostraron los desempeños más bajos para la ROE. La mejora en actividad catalítica para la ROE mostrada por los sistemas bimetalicos indica que pueden ser considerados para su aplicación en celdas DAFC alcalinas.

1. Introducción

El calentamiento global y la alta demanda de petróleo para producir energía han propiciado que los países desarrollados tengan que considerar nuevas tecnologías para la generación de energía limpia [1]. Los dispositivos más novedosos para crear energía sin contaminantes son aquellos relacionados con las tecnologías del hidrógeno, a través de celdas de combustible. Estas, son dispositivos capaces de convertir energía de reacciones químicas en energía eléctrica [2]. Sin embargo, las celdas de combustible de hidrógeno tienen algunas desventajas tecnológicas: i) se requiere la producción de grandes cantidades de hidrógeno; ii) se necesitan sistemas de almacenamiento eficientes; y iii) es importante desarrollar sistemas para la transportación del gas hacia los sitios donde será utilizado.

La oxidación electroquímica de hidrógeno y moléculas orgánicas de bajo peso molecular es un tema que ha sido estudiado extensamente a lo largo de las últimas dos décadas, sobre el contexto de utilizarlas en reacciones en celdas de combustible de baja temperatura [3]. En particular, la ROE ha sido un tema de numerosas investigaciones. El interés hacia el etanol es debido a su alta energía de densidad y al hecho de que es considerado un químico verde en el sentido que puede ser producido en grandes volúmenes. Igualmente, se considera un combustible renovable que puede ser generado de la fermentación de biomasa [4].

Las nanopartículas son elementos clave en el desarrollo de futuras tecnologías. Es necesario desarrollar estrategias para su preparación a gran escala mediante técnicas que sean eficaces en relación a su costo. Las celdas de combustible usan como principal electrocatalizador el Pt [5]. Sin embargo, una de las desventajas del Pt es su alto costo. Por ello, se desarrolla investigación para reducir el costo de electrocatalizadores para celdas de combustible. Una de las estrategias es el uso de aleaciones. En la literatura reportan aleaciones bimetálicas, trimetálicas y el uso de nuevas estructuras como por ejemplo la tipo core-shell [6]. Para incrementar el área superficial, los electrocatalizadores son soportados comúnmente en materiales comúnmente de carbón, y finalmente utilizados en celdas de combustible. Estudios recientes han revelado que las propiedades físicas de los soportes de carbón pueden afectar considerablemente las propiedades electroquímicas de los catalizadores en las celdas de combustible [7].

En este trabajo se sintetizaron nanocatalizadores 20% Pt-M/C (M=Co, Fe₃O₄, Pd, Ru) para su aplicación como ánodos para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE) en medio alcalino (NaOH, 0.5M).

2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Para esta investigación en la síntesis de los sistemas catalíticos se utilizaron los siguientes reactivos: Fe(NO₃)₃•9H₂O (CTR Scientific, 99 %), PdCl₂ (Aldrich, 99 %), RuCl₃ (Aldrich, 45.55 % Ru), Co(NO₃)₂•6H₂O (Alfa

Aesar, 97.7 %) y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 37.5 % Pt base). Para la disolución de la sales se empleó etanol (J.T. Baker, 99.8%). El agente reductor en la síntesis de nanocatalizadores fue el borohidruro de sodio NaBH_4 (Aldrich, solución 20% p/V en NaOH 14M). La realización de los lavados fue con agua desionizada. Los soportes utilizados fueron: Vulcan XC-72 (Cabot), MWCNTs comerciales (MER corporation). Durante el desarrollo experimental se utilizaron propanol (Jalmek 99.5 %), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), N_2 (Infra, 99.997%), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p) y etanol (J.T. Baker, 99.8%) en las evaluaciones en la celda. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento o purificación previa. Se utilizó un equipo de homogenización IKA, Ultra-Turrax® T18 basic (UT) y una centrifuga (Termo Fisher-Scientific). Para la dispersión de las tintas se uso un baño de sonificación (Branson 2510).

2.2 Síntesis de nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72

Se prepararon aleaciones o materiales compuestos tipo Pt-M, donde M= Fe_3O_4 , Ru, Pd y Co, dispersos sobre Vulcan (denominadas 20% Pt-M/C). La relación molar Pt:M (%P) fue 80:20. Igualmente, se sintetizó un nanocatalizador monometálico 20 % Pt/C.

El soporte se dispersó en agua destilada, bajo agitación mecánica (UT) durante 2 horas a una velocidad de 300 rpm. Una vez alcanzado este tiempo, se enfrió la solución a 5 °C y esta temperatura se mantuvo durante el proceso de síntesis. Por separado, se prepararon soluciones de cada precursor en 10 ml de etanol. En una síntesis típica, se agregó la cantidad adecuada de NaBH_4 para reducir el metal de aleación a la solución conteniendo el soporte. Luego se añadió gota a gota la solución del metal de aleación y se dejó homogenizando por dos horas bajo agitación UT. Enseguida, a esta mezcla se añadió la cantidad de NaBH_4 para reducir la sal de Pt, y enseguida se agregó la solución de ácido cloroplatínico gota a gota, manteniendo la agitación bajo UT por dos horas más. Después, se realizaron tres lavados con agua destilada en la centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos, para enseguida dejar el material obtenido en un desecador.

2.3 Pruebas electroquímicas.

La preparación de tintas catalíticas consistió en colocar 10 mg de muestra en polvo en un vial, a los cuales se agregó 1 ml de propanol y 5 μl de Nafion®, siguiendo lo mismo para cada uno de los electrocatalizadores. La tinta se colocó en un baño de sonificación durante 15 minutos, para su dispersión. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomo una alícuota de 10 μl de la tinta previamente preparada y se depositaron sobre un electrodo de carbón vítreo de 5 mm de diámetro colocado en un soporte de electrodo disco rotatorio (RDE, Pine Inst). Una vez evaporados los solventes se procedió a su caracterización electroquímica.

Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos: el electrodo de carbón vítreo conteniendo el catalizador como electrodo de trabajo, un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia y una placa de Pt como contraelectrodo. Se hizo un ajuste de los resultados para mostrarlos con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en ingles). La actividad catalítica de los materiales fue evaluada en un electrolito NaOH 0.5 M.

La actividad electrocatalítica de los nanocatalizadores fue evaluada con la ayuda de un potenciostato (Votalab, PGZ301). Para activar el material en medio alcalino se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) entre -0.7 V y 0.5 V vs SHE, a 50 mV s^{-1} por 40 ciclos. Con este experimento se asegura la limpieza del montaje y la eliminación de impurezas en la superficie del electrodo. Posteriormente, se efectuaron VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , que se presentan en este trabajo. Los nanocatalizadores fueron sometidos a polarización con un barrido de potencial entre -0.8 V a 0.5 V vs SHE a 75 mV s^{-1} por 500 ciclos, para enseguida realizar nuevamente VC a 20 mV s^{-1} . De este modo, se evalúa su estabilidad electroquímica al comparar el área electroquímicamente activa obtenida de los VC a 20 mV s^{-1} antes y después de la polarización. Para el estudio de la oxidación de etanol fueron adicionados 10 ml de una solución de etanol 0.5M al electrolito. Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en una atmósfera de N_2 .

3. Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de los nanocatalizadores sintetizados. El Pt/C muestra los picos característicos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1], además del pico [002] correspondiente al Vulcan XC-72. Los materiales bimetálicos muestran características similares, aunque en algunos casos con reflexiones de menor intensidad que puede ser debido a la presencia del segundo elemento. Por ejemplo, en el caso del catalizador Pt- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$, el pico [2 2 0] del Pt no aparece claramente.

El inserto en la figura muestra un detalle del plano [2 2 0] de los nanocatalizadores, en el cual se aprecia un desplazamiento hacia ángulos mayores en los casos de Co, Fe_3O_4 y Ru, y menores en el caso del Pd. Este comportamiento indica una modificación de la red del Pt en presencia del segundo elemento de cada catalizador.

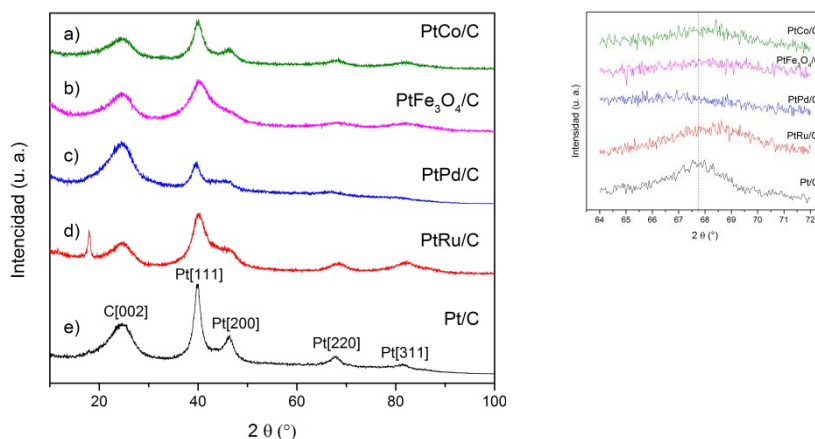


Figura 1. Patrones de difracción de los materiales Pt/C, Pt-Ru/C, Pt-Pd/C, Pt-Fe₃O₄/C y Pt-Co/C.
 Inserto: detalle del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita d fue calculado con los datos de la reflexión [2 2 0] que se muestra en el inserto de la Figura 1, empleando la ecuación de Scherrer (1):

$$L = \frac{0.9 \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_B} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo en el máximo del pico [2 2 0] y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico de difracción a media altura.

La Tabla 1 muestra los valores obtenidos. El catalizador Pd-Pt/C presenta el valor más pequeño, $d=1.6$ nm, mientras que Pt/C tiene un valor de $d=4.7$ nm.

Tabla 1. Tamaño de cristalita de los nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72.

Muestra	Tamaño de cristalita
Pt-Co/C	3.7
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	2.8
Pt-Pd/C	1.6
Pt-Ru/C	2.8
Pt/C	4.7

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

La Tabla 2 muestra los resultados de análisis químico de los nanocatalizadores. Solo en los casos de Pt/C y Pt-Ru/C se obtuvo el porcentaje de Vulcan de 80 %P. Sin embargo, para el segundo no se obtuvo la relación Pt:Ru de 80:20 (%P) estimada durante la síntesis. Para el resto de los materiales, se puede concluir que la composición difiere de la calculada nominalmente, con valores 10% menores (Pt-Co/C y Pt-Fe₃O₄/C) o mayores (Pt-Pd/C) de peso de Vulcan.

Tabla 2. Análisis químico por EDS

Nanocatalizador	C	Pt	M	O	Total
Pt-Co/C	70.9	26.3	2.76	-	100%
Pt-Fe₃O₄/C	72.11	21.27	5.01	0.93	100%
Pt-Pd/C	90.74	6.70	3.21	-	100%
Pt-Ru/C	80.4	11.81	7.79	-	100%
Pt/C	81.05	18.95	-	-	100%

La Figura 2 muestra los voltamperogramas de los nanocatalizadores en medio alcalino saturado de N₂. Se presentan igualmente las curvas obtenidas después de realizar pruebas de estabilidad al polarizar los catalizadores por 500 ciclos. Los 5 materiales presentan voltamperogramas con características típicas del Pt (regiones de H₂, doble capa y óxidos). Además, se puede apreciar que las pérdidas de área electroquímicamente activa después de las pruebas de estabilidad son despreciables, indicando la durabilidad de este tipo de nanoestructuras en este medio.

La Figura 3 presenta las curvas de polarización de la ROE en los 5 catalizadores. Se observa claramente que la densidad de corriente entregada por el ánodo Pt-Pd/C en el barrido positivo (33 mA cm⁻², Tabla 3) es significativamente más grande que la del resto de los catalizadores. Por ejemplo, el Pt-Ru/C presenta una densidad de corriente de 17 mA/cm² (Tabla 3), casi un 50% menor que el Pt-Pd/C. En términos de densidad de corriente de la ROE, la actividad catalítica de los electrocatalizadores anódicos en este medio variaron de la siguiente manera: Pt-Pd/C > Pt-Ru/C > Pt-Fe₃O₄/C > Pt-Co/C > Pt/C.

Sin embargo, se debe mencionar que el pico máximo de densidad de corriente en el caso de Pt-Pd/C se presenta a potenciales aproximadamente 300 mV más positivos que los ánodos Pt-Ru/C y el Pt-Fe₃O₄/C (Tabla 3). Esto representa un sobrepotencial demasiado alto de la ROE sobre el ánodo Pt-Pd/C. Igualmente, el potencial de inicio de la ROE es menor en el ánodo Pt-Ru/C, e igual en el caso del Pt-Fe₃O₄/C, en relación al Pt-Pd/C (Tabla 3). Por otro lado, el desempeño del electrocatalizador Pt/C está por debajo de los nanocatalizadores bimetalícos. Ello confirma

que aleaciones bimetálicas tipo Pt-Ru/C o materiales compuestos como Pt-Fe₃O₄/C mejoran la actividad electrocatalítica para la oxidación de etanol en este medio.

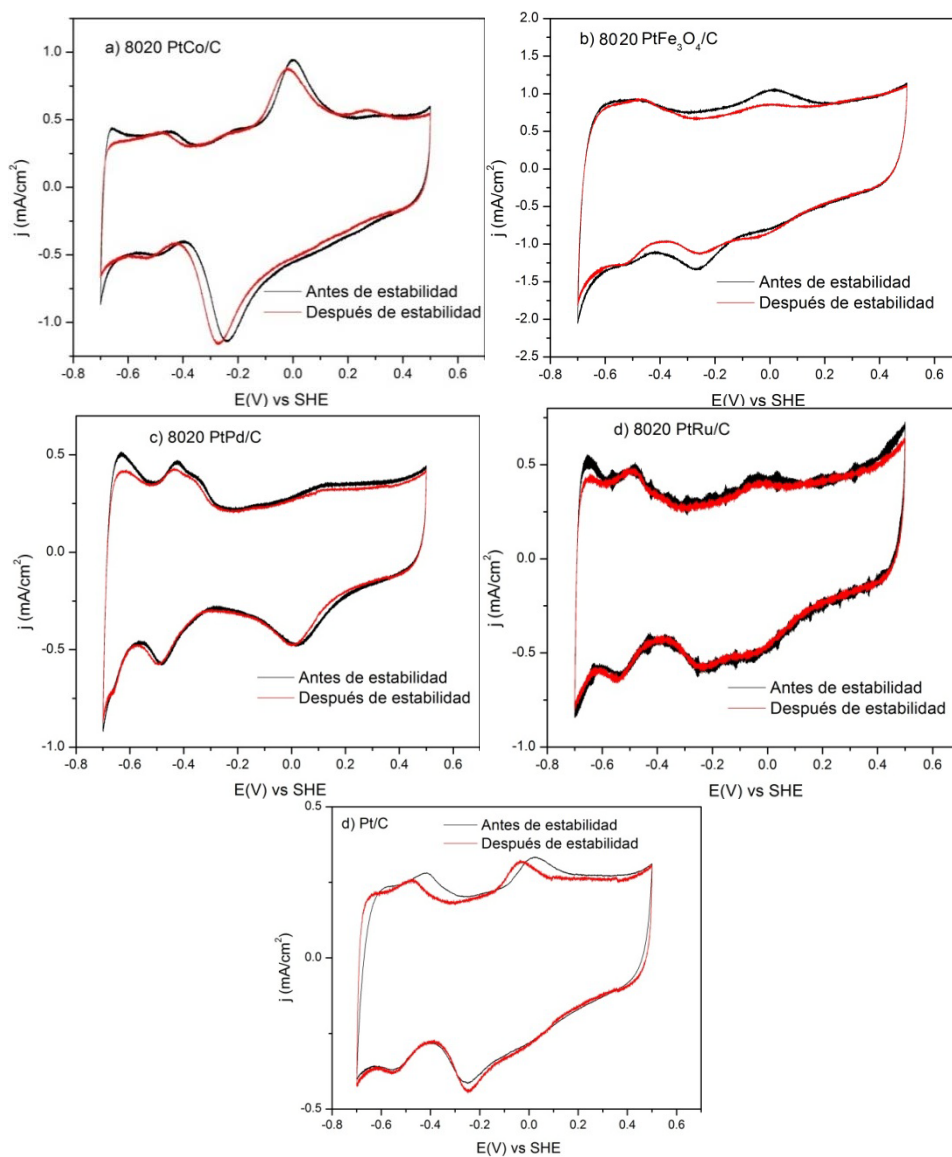


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos antes y después de prueba de estabilidad de los nanocatalizadores a) Pt-Co/C, b) Pt-Fe₃O₄/C, c) Pt-Pd/C, d) Pt-Ru/C y e) Pt/C. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹. Electrolito: NaOH 0.5M.

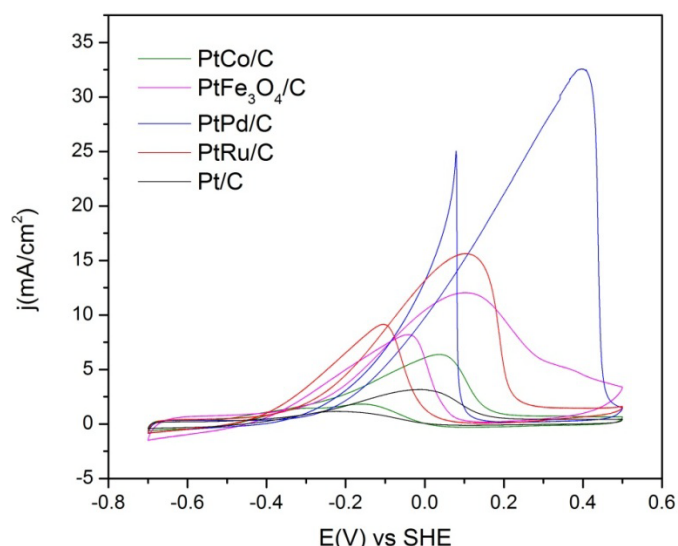


Figura 3. Curvas de polarización de la ROE sobre los nanocatalizadores soportados. Electrolito: NaOH 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de la ROE en los nanocatalizadores.

Nanocatalizador	Potencial de inicio de la ROE (V)	Pico máximo de densidad de corriente (mA/cm ²)
Pt-Co/C	-0.5	7.5 a 0.07 V
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	-0.4	12.5 a 0.1 V
Pt-Pd/C	-0.4	33 a 0.39 V
Pt-Ru/C	-0.43	17 a 0.09 V
Pt/C	-0.5	4.5 a 0.0 V

4. Conclusiones

Con el método de síntesis empleado se obtuvieron nanopartículas con tamaños de cristalita entre 1.6 y 5 nm, aunque en algunos casos la composición final estuvo alejada de la estimada nominalmente. No obstante que falta realizar más estudios, este resultado tal vez pueda ser atribuido a la temperatura de síntesis de los materiales (5 °C).

Los nanocatalizadores bimetalicos mostraron una mayor actividad electrocatalítica para la ROE en este medio, comparado con la actividad del Pt/C. El nanocatalizador con mejor desempeño en términos de pico máximo de densidad de corriente de la ROE fue Pt-Pd/C. Sin embargo, tal pico se encuentra a potenciales aproximadamente 300 mV más positivos que los picos de los ánodos Pt-Ru/C y el Pt-Fe₃O₄/C. Igualmente, el potencial de inicio de la ROE

es menor en el ánodo Pt-Ru/C, e igual en el caso del Pt-Fe₃O₄/C, en relación al Pt-Pd/C. Considerando estos parámetros, se puede concluir que los materiales con mayor actividad electrocatalítica para la ROE en medio alcalino son Pt-Ru/C y Pt-Fe₃O₄/C.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251. P.C.M.G. agradece al Cinvestav Unidad Saltillo por beca para realizar tesis de licenciatura.

6. Referencias

- [1] F.J. Rodríguez Varela, O. Solorza, E. Hernández, Celdas de Combustible, SMH, Canada, (2010).
- [2] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, Elsevier, USA, 1-4 (2005).
- [3] J. Wiley & Sons, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, M. T. M. Koper, Ed., NJ, USA (2009).
- [4] S. C. Chang, L. W. H. Leung and M. J. Weaver, J Phys. Chem, 94, 6013-6021, (1990).
- [5] R. Wang, H. Wong, B. Wei, W. Wang, Z. Lei, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 10081-10086, (2010).
- [6] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mayrikakis, B. Eichhorn, Nature Publishing Group, Nature Materials, 7, USA (2008).
- [7] V. Celorrio, Catalizadores Electroquímicos para Pilas de combustible de Alcohol Directo, pp. 48-50, Tesis doctoral, España (2012).

Síntesis y Caracterización de Nanocatalizadores Bimetálicos Soportados en Vulcan XC-72 como Ánodos para la Oxidación de Etanol en Medio Ácido

P.C. Meléndez González¹, Sagrario M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez Varela^{2,3*}

¹Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, V. Carranza s/n, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25280.

²Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

³Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo

*E-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Se sintetizaron materiales 20% Pt-M/C (donde M=Co, Pd, Fe₃O₄, Ru), empleando Vulcan XC-72 como soporte. Para efectos de comparación, se prepararon los nanocatalizadores monometálicos 20% Pt/C. Para la obtención de los materiales, se empleó el método de reducción-impregnación de las sales metálicas utilizando NaBH₄. La temperatura de síntesis se mantuvo a 5°C. Los electrocatalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente mediante XRD, cuyos resultados mostraron la formación de materiales cristalinos, con un tamaño de cristalita calculado mediante la ecuación de Scherrer en el intervalo 1.6 – 5 nm. La actividad catalítica de los nanocatalizadores para la reacción de oxidación de etanol (ROE) fue evaluada en H₂SO₄ 0.5 M. En general, los materiales soportados en Vulcan mostraron una mayor actividad catalítica. De todos los materiales sintetizados, el nanocatalizador Pt-Fe₃O₄/C mostró la mayor actividad catalítica para la ROE en términos de densidad de corriente de oxidación y potencial de inicio de la reacción, superando el desempeño del ánodo Pt-Ru/C. Esto indica que un co-catalizador económico como la magnetita puede ayudar a mejorar el desempeño de ánodos para aplicaciones en celdas DAFC, además de reducir el costo de la misma.

1. Introducción

Los sistemas energéticos del futuro implicarán el uso directo de energía solar, la producción y el almacenamiento de vectores energéticos como el hidrógeno, y la utilización de sistemas avanzados de conversión de energía de una forma mucho más respetuosa con el medio ambiente, en comparación con el uso de combustibles fósiles de la actualidad [1]. La tecnología limpia e innovadora del hidrógeno es considerada un nuevo vector energético ideal ya que puede ser transformado en calor, energía mecánica, o energía eléctrica. Una de las maneras de aprovechar el hidrógeno son las celdas de combustible, tecnologías que han centrado interés en las últimas décadas; estas utilizan

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

combustibles como el hidrógeno y algunos alcoholes para la generación de energía limpia, eficiente, fiable y de alta calidad. Se espera que con esta tecnología se pueda abastecer el sector energético industrial, además de impulsar el transporte, comunicaciones y demás. Sin embargo, el hidrógeno también tiene sus desventajas, tales como el transporte, almacenamiento y producción a grandes escalas. Se han buscado otro tipo de combustibles como los alcoholes que tienen numerosas ventajas respecto al hidrógeno.

La oxidación electroquímica de hidrógeno y moléculas orgánicas de bajo peso molecular es un tema que ha sido estudiado extensamente a lo largo de las décadas pasadas sobre el contexto de utilizarlas como combustible en celdas de combustible de baja temperatura [2]. El interés hacia el etanol es debido a su alta densidad de energía y al hecho de que es considerado un químico verde, así como combustible renovable, en el sentido que puede ser producido en gran cantidad de la fermentación de biomasa [3]. Además, al ser un combustible líquido puede ser transportado y almacenado más fácilmente que el H_2 gaseoso.

Con el fin de reducir el uso de Pt como catalizador en celdas de combustible se han desarrollado sistemas de aleaciones que aportan una mejora en la actividad catalítica a temperaturas bajas [4]. Se han realizado un gran número de investigaciones en cuanto a la síntesis de nuevos materiales basados en Pt, ya sea con soportes de diferentes tipos de carbono, aleaciones multimetálicas, estructuras novedosas, entre otras. Existen diversas nanopartículas que se forman por aleaciones, nanopartículas bimetalíticas y nanoestructuras tipo core@shell [5].

Para incrementar el área superficial electroquímicamente activa, los electrocatalizadores son soportados comúnmente en materiales con gran área superficial, comúnmente a base de carbono. El carbono Vulcan XC-72 está formado por la agregación de partículas con un tamaño entre 30 y 60 nm y presenta un área superficial alrededor de $250 \text{ m}^2/\text{g}$. Se utiliza extensamente como soporte de electrocatalizadores, debido a su buen compromiso entre la conductividad eléctrica y el área superficial suficientemente elevada y accesible. De hecho, es el material con el que se preparan los electrocatalizadores comerciales de mejor desempeño que existen en la actualidad (ETEK y Johnson Matthey Corp.) [6]. Otro tipo de soporte comúnmente utilizado son los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés). Son los materiales nanoestructurados más investigados actualmente, debido a la combinación única y excepcional de sus propiedades mecánicas y eléctricas, asociadas con su relación de aspecto (longitud/diámetro), que hacen de ellos un material de interés para su uso como soporte de catalizadores en catálisis heterogénea y en celdas de combustible [7]. Los nanocatalizadores son elementos clave en el desarrollo de futuras tecnologías. Es necesario desarrollar estrategias para la preparación de nanopartículas a gran escala mediante técnicas que sean eficaces en relación a su costo. En este trabajo se sintetizaron nanocatalizadores basados en Pt mediante la técnica de reducción con NaBH_4 , en un proceso de 10 min. Los materiales fueron evaluados como ánodos para la ROE en medio ácido.

2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Para esta investigación en la síntesis de los sistemas catalíticos se utilizaron los siguientes reactivos: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (CTR Scientific, 99 %), PdCl_2 (Aldrich, 99 %), RuCl_3 (Aldrich, 45.55 % Ru), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 97.7 %) y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 37.5 % Pt base). Para la disolución de las sales se empleó etanol (J.T. Baker, 99.8%). El agente reductor en la síntesis de nanocatalizadores fue el borohidruro de sodio NaBH_4 (Aldrich, solución 20% p/V en NaOH 14M). La realización de los lavados fue con agua desionizada. Los soportes utilizados fueron: Vulcan XC-72 (Cabot). Durante el desarrollo experimental se utilizaron propanol (Jalmek 99.5 %), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), N_2 (Infra, 99.997%), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p) y etanol (J.T. Baker, 99.8%) en las evaluaciones en la celda. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento o purificación previa. Se utilizó un equipo de homogenización IKA, Ultra-Turrax® T18 basic (UT) y una centrifuga (Termo Fisher-Scientific). Para la dispersión de las tintas se usó un baño de sonicación (Branson 2510).

2.2 Síntesis de nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72

Se prepararon aleaciones o materiales compuestos tipo Pt-M, donde M = Fe_3O_4 , Ru, Pd y Co, dispersos sobre Vulcan (denominadas 20% Pt-M/C). Las relaciones molares Pt:M(%P) de los bimetálicos variaron de la siguiente manera: 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. Igualmente, se sintetizó un nanocatalizador monometálico 20% Pt/C.

El soporte se dispersó en agua destilada, bajo agitación mecánica (UT) durante 2 horas a una velocidad de 300 rpm. Una vez alcanzado este tiempo, se enfrió la solución a 5 °C y esta temperatura se mantuvo durante el proceso de síntesis. Por separado, se prepararon soluciones de cada precursor en 10 ml de etanol. En una síntesis típica, se agregó la cantidad adecuada de NaBH_4 para reducir el metal de aleación a la solución conteniendo el soporte. Luego se añadió gota a gota la solución del metal de aleación y se dejó homogenizando por dos horas bajo agitación UT. Enseguida, a esta mezcla se añadió la cantidad de NaBH_4 para reducir la sal de Pt, para luego agregar la solución de ácido cloroplatínico gota a gota, manteniendo la agitación bajo UT por dos horas más. Después, se realizaron tres lavados con agua destilada en la centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos, para enseguida dejar el material obtenido en un desecador.

2.3 Pruebas electroquímicas.

La preparación de tintas catalíticas consistió en mezclar por separado 10 mg de cada uno de los electrocatalizadores en polvo con 1 ml de propanol y 5 μl de Nafion® en un vial. Los materiales soportados en Vulcan XC-72 se sonicaron

durante 15 minutos. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomo una alícuota de 10 μl de la tinta previamente preparada y se depositó sobre un disco de carbón vítreo de 5 mm de diámetro colocado en un soporte de electrodo de disco rotatorio (RDE, Pine Inst). Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de vidrio conformada por tres electrodos: el electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una placa de Pt como contraelectrodo. Para evaluar el comportamiento de los materiales, se utilizó H_2SO_4 0.5 M como electrolito. En este trabajo, los resultados se mostraron con referencia al electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés).

La actividad electrocatalítica de los nanocatalizadores fue evaluada empleando un potenciostato (Voltalab, PGZ301). Para activar los ánodos en medio ácido se hizo un barrido de potencial entre 0.5 V y 1.2 V vs SHE a 50 mVs^{-1} por 40 ciclos para activar. Posteriormente, se efectuaron mediciones de VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , se grafico el tercer ciclo para conocer la actividad electroquímica del material. Posteriormente, se efectuaron VC a los mismos potenciales con una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , que se presentan en este trabajo. Los nanocatalizadores fueron sometidos a polarización con un barrido de potencial entre 0.6 V a 1.2 V vs SHE a 75 mV s^{-1} por 500 ciclos, para enseguida realizar nuevamente VC a 20 mVs^{-1} . De este modo, se evalúa su estabilidad electroquímica al comparar el área electroquímicamente activa obtenida de los VC a 20 mVs^{-1} antes y después de la polarización. Para el estudio de la oxidación de etanol fueron adicionados 10 ml de una solución de etanol 0.5M al electrolito. Las mediciones de actividad catalítica se realizaron en una atmósfera de N_2 .

3. Resultados y discusión

3.1 Patrones de difracción de rayos-X de nanocatalizadores soportados en Vulcan XC-72

3.1.1 Pt/C y sistema Pt-Co/C

La Figura 1 muestra el patrón de difracción del catalizador Pt/C. El primer pico localizado en 2θ a 26.59° corresponde al plano [0 0 2] del grafito asociado a la presencia del Vulcan. Los picos restantes corresponden a las fases cristalógicas de Pt con un arreglo cúbico centrado en las caras. Se identifican los planos [1 1 1], [2 0 0], [2 2 0], [3 1 1] localizados en $2\theta = 39.78, 46.22, 67.62$ y 81.37 grados, respectivamente. En la misma Figura, se presentan los difractogramas del material Pt-Co/C con diferentes relaciones Pt:Co. Este sistema de catalizadores presenta las mismas reflexiones que el Pt/C.

En el inserto de la Figura 1 se presenta una ampliación del plano [2 2 0]. Se logra observar que en los picos correspondientes a las aleaciones Pt-Co/C se tiene un pequeño desplazamiento hacia ángulos mayores, en relación al

plano [220] de Pt/C. Dicho desplazamiento indica la contracción de la red del Pt, sugiriendo la formación de una aleación.

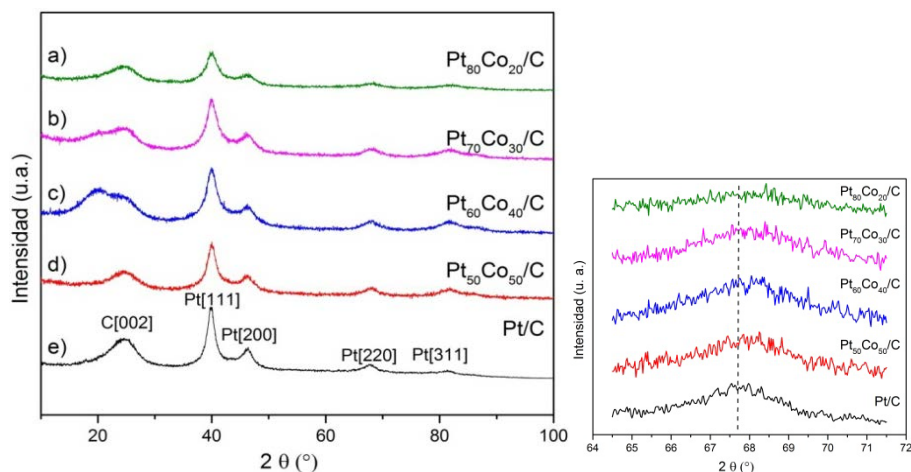


Figura 1. Patrones de difracción de(a) Pt-Co/C 80:20, (b) Pt-Co/C 70:30, (c) Pt-Co/C 60:40, (d) Pt-Co/C 50:50, (e) Pt/C. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita puede ser calculado con la ecuación de Scherrer (1) con datos de la reflexión [2 2 0]:

$$L = \frac{0.9 \lambda}{B_{2\theta} \cos \theta_B} \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X, θ es el ángulo en el máximo del pico [2 2 0] y $B_{2\theta}$ es el ancho del pico de difracción a media altura.

Se obtuvieron tamaños de cristalita entre 3.7 y 4.9 nm, un valor directamente proporcional a la cantidad de Co, como se puede ver en la Tabla 1. La muestra Pt-Co/C con una relación Pt:Co de 80:20 muestra el menor tamaño de cristalita.

Tabla 1. Tamaño de cristalita del sistema PtCo/C

Relación Pt:Co	Tamaño de cristalita (nm)
80:20	3.7

70:30	3.7
60:40	4.5
50:50	4.9

3.1.2 Sistema Pt-Fe₃O₄/C

En la Figura 2 se presentan los difractogramas correspondientes al sistema Pt-Fe₃O₄/C con las relaciones Pt:Fe₃O₄ de 80:20, 70:30, 60:40 y 50:50. Además del pico correspondiente al plano [0 0 2] del grafito, los catalizadores muestran algunas de las reflexiones del Pt (ver Fig. 1), particularmente el plano [1 1 1]. En las Figuras 2 (a) y (b) no se logran apreciar picos de magnetita debido a la poca concentración de esta. Sin embargo, los patrones de difracción de los dos materiales con mayor contenido de magnetita presentan las reflexiones atribuidas a Fe₃O₄[3 1 1] a valores de 2θ cercanos a 36 grados (Figs. 2 c y d). El inserto en la Fig. 2 muestra la reflexión [220] tanto de los materiales Pt-Fe₃O₄/C como del Pt/C. Se puede apreciar un desplazamiento hacia ángulos mayores de los catalizadores con magnetita, indicando una modificación en los parámetros de red del Pt debido a la presencia del óxido.

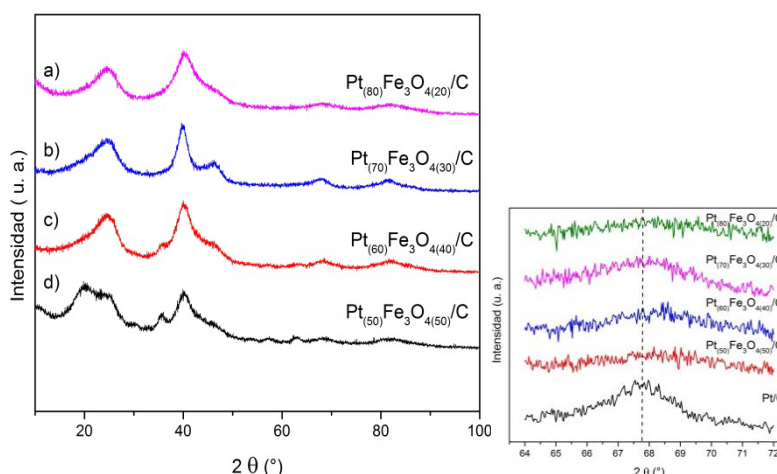


Figura 2. Patrones de difracción de (a) Pt-Fe₃O₄/C 80:20, (b) Pt-Fe₃O₄/C 70:30, (c) Pt-Fe₃O₄/C 60:40, (d) Pt-Fe₃O₄/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

En la Tabla 2 se muestran los valores de tamaño de cristalita obtenido mediante la ecuación de Scherrer. El tamaño más pequeño se obtuvo de la muestra con una relación Pt:Fe₃O₄ de 80:20.

Tabla 2. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Fe₃O₄/C

Relación	Tamaño de cristalita
----------	----------------------

Pt:Fe₃O₄	(nm)
80:20	2.7
70:30	4.1
60:40	4.1
50:50	3.1

3.1.3 Sistema Pt-Pd/C

La Figura 3 muestra los patrones de difracción del sistema de catalizadores Pt-Pd/C, en los cuales dominan los picos asociados con el Pt fcc. El inserto de la Figura 3 muestra una ampliación del pico [2 2 0] del sistema Pt-Pd/C, lo mismo que del Pt/C. En este caso, el desplazamiento del pico de las aleaciones es hacia ángulos 2θ menores, particularmente para el catalizador con una relación Pt:Pd 50:50. El comportamiento de este material es distinto al observado en las Figs. 1 y 2, y puede relacionarse con las características similares de parámetro de red de Pt y Pd.

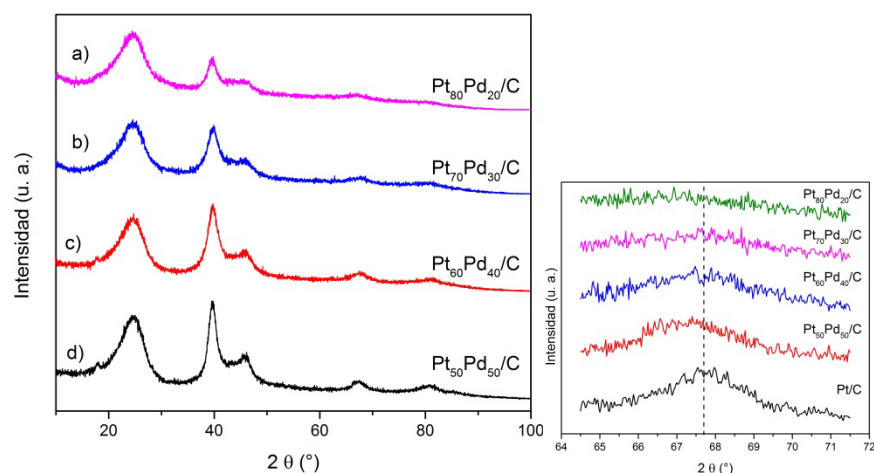


Figura 3. Patrones de difracción (a) Pt-Pd/C 80:20, (b) Pt-Pd/C 70:30, (c) Pt-Pd/C 60:40, (d) Pt-Pd/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

El tamaño de cristalita obtenido para las aleaciones Pt-Pd/C se presenta en la Tabla 3. Se aprecia un incremento en el tamaño conforme aumenta el contenido de Pd en el sistema.

Tabla 3. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Pd/C

Relación	Tamaño de cristalita
-----------------	-----------------------------

Pt:Ru	(nm)
80:20	1.5
70:30	1.8
60:40	3.5
50:50	3.6

3.1.4 Sistema Pt-Ru/C

Los patrones de difracción del sistema de ánodos Pt-Ru/C lo mismo que una ampliación del pico [2 2 0] se presentan en la Figura 4. Comparado con el Pt/C, la reflexión muestra un desplazamiento hacia valores más altos, similar a lo observado en las Figs. 1 y 2. El tamaño de cristalita de las aleaciones se muestra en la Tabla 4. Similar al caso de Pt-Fe₃O₄/C en la Tabla 2, no se aprecia una correlación entre el contenido de Ru y el tamaño de cristalita.

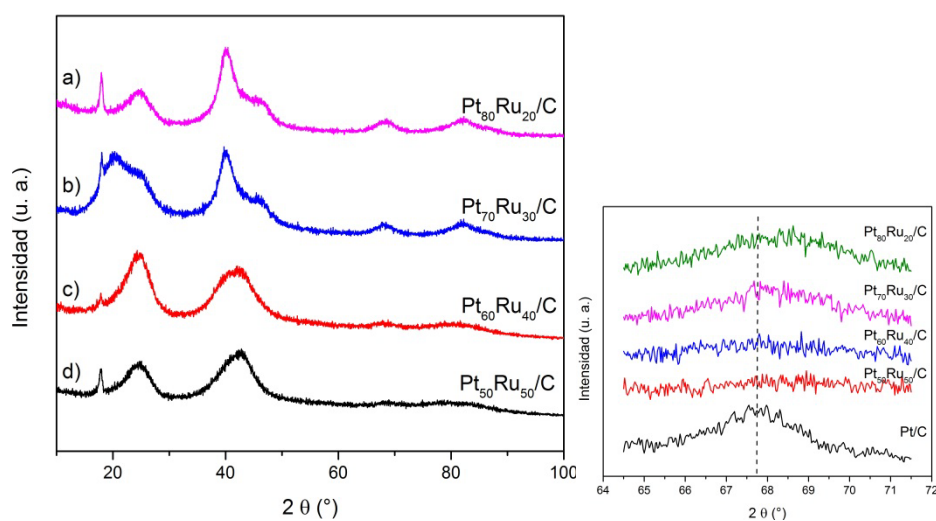


Figura 4. Patrones de difracción de (a) Pt-Ru/C 80:20, (b) Pt-Ru/C 70:30, (c) Pt-Ru/C 60:40, (d) Pt-Ru/C 50:50. Inserto: ampliación del plano [2 2 0].

Tabla 4. Tamaño de cristalita del sistema Pt-Ru/C

Relación	Tamaño de cristalita
Pt:Ru	(nm)
80:20	2.7
70:30	4.1

60:40	3.1
50:50	4.1

3.2 Caracterización electroquímica

La Figura 5 muestra los VC del Pt/C antes y después de las pruebas de polarización cíclica. Se pueden observar las tres regiones típicas del Pt: adsorción y desorción de hidrógeno, región de la doble capa, región de formación de óxidos y reducción de óxidos. Al evaluar las diferencias en la región de hidrógeno antes y después de pruebas de polarización cíclica, se aprecia que el Pt/C es un nanocatalizador estable en medio ácido. Es decir, las pérdidas de área electroquímicamente activa son despreciables en este material.

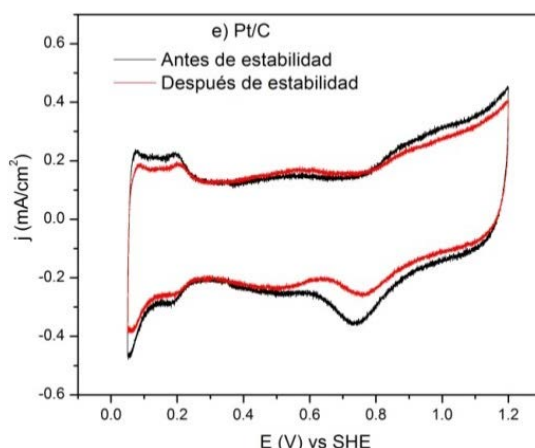
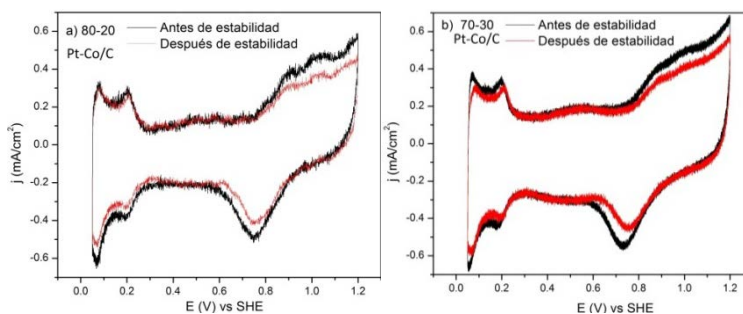


Figura 5. VCs de Pt/C antes y después pruebas de estabilidad. Velocidad de barrido: 20 mV s^{-1} .

Las Figuras 6-9 presentan los VC de los sistemas bimetalicos con diferentes relaciones Pt:M. En general tienen un comportamiento similar al del Pt/C. Al evaluar la estabilidad electroquímica, los materiales Pt-Co/C (Fig. 6), Pt-Fe₃O₄/C (Fig. 7) y Pt-Ru/C (Fig. 9) prácticamente no tienen pérdidas de área en la región de hidrógeno. Solo el sistema de catalizadores Pt-Pd/C tiene pérdidas significativas de área electroquímicamente activa (Fig. 8). Este comportamiento puede deberse a una baja estabilidad del Pd en medio ácido.



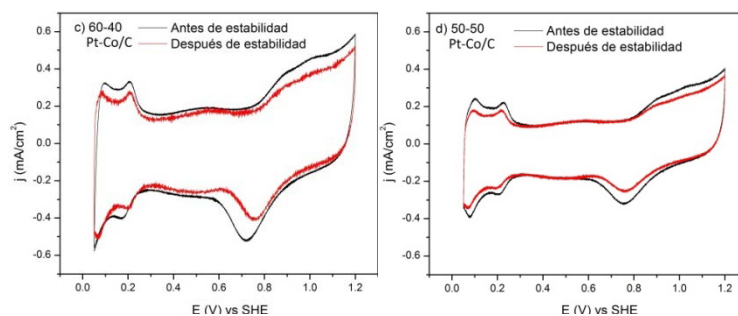


Figura 6. VC del sistema Pt-Co/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1}

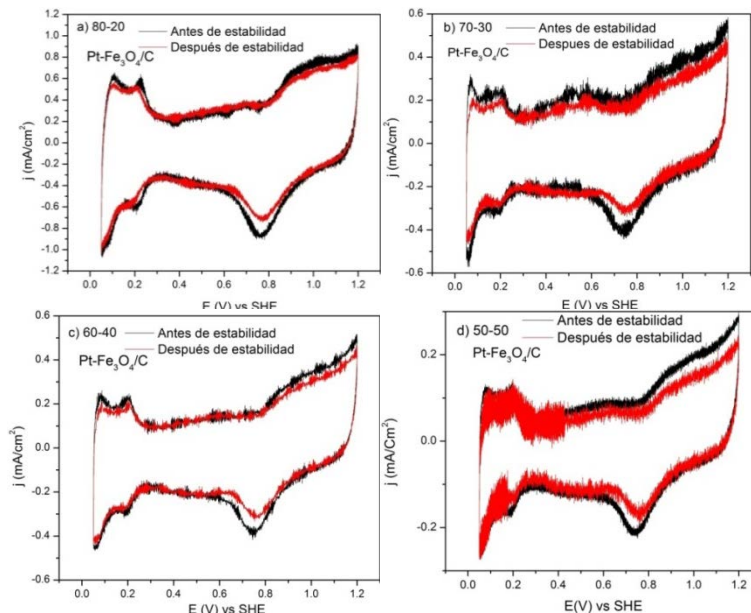
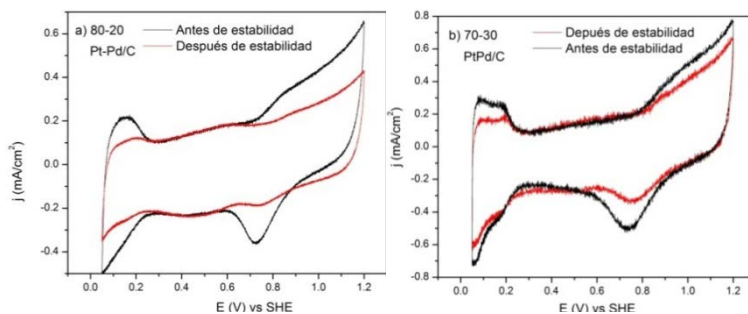


Figura 7. VC del sistema Pt-Fe₃O₄/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1}



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

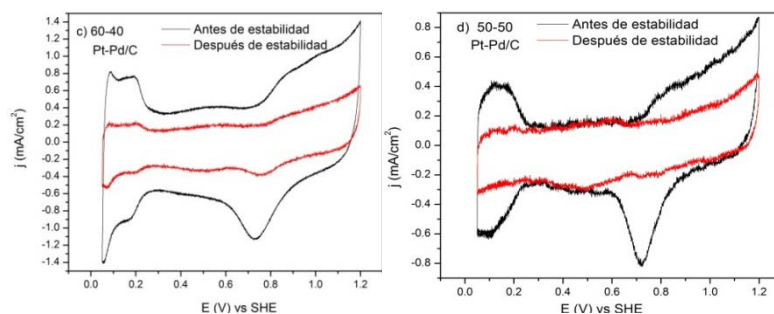


Figura 8. VC del sistema Pt-Pd/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1}

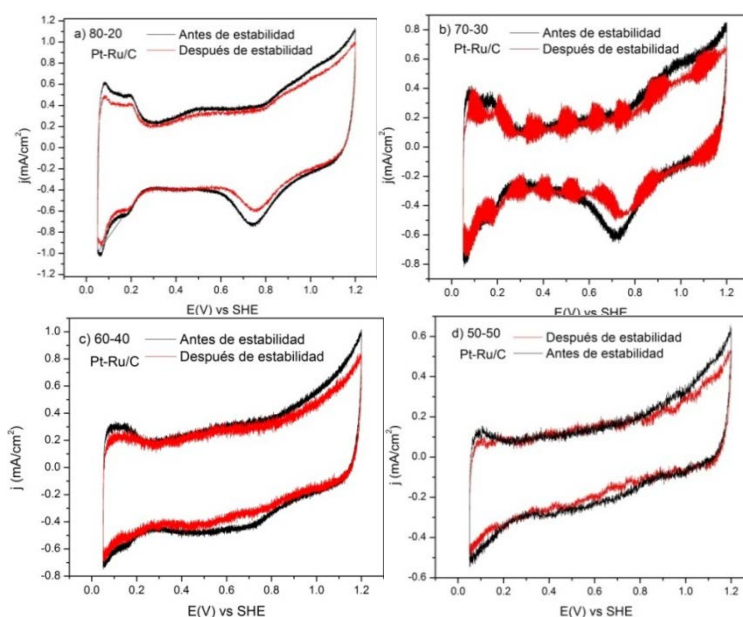


Figura 9. VC del sistema Pt-Ru/C antes y después de estabilidad. a) 80:20, b) 70:30, c) 60:40, d) 50:50. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1}

La Figura 10 presenta la curva de polarización de la ROE en el ánodo Pt/C. El potencial de inicio de la ROE es de 0.4 V, con un pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo de 2.5 mAcm^{-2} a 0.9 V (Tabla 5).

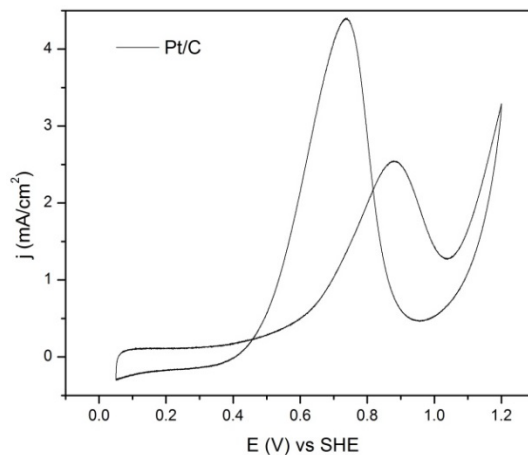


Figura 10. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt/C. Electrolito: H_2SO_4 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0.5M saturada con N_2 . Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1} .

Tabla 5. Parámetros electroquímicos de la ROE en el ánodo Pt/C

Nanocatalizador	Potencial de iniciode la ROE (V)	Densidad de corriente máxima (mAcm^{-2})
Pt/C	0.4	2.5 a 0.9 V

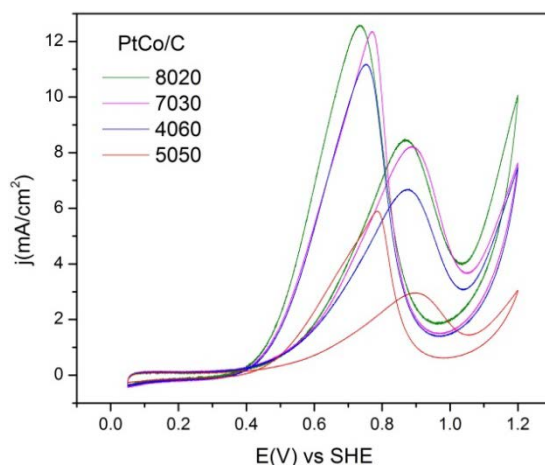


Figura 11. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Co/C. Electrolito: H_2SO_4 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0.5M saturada con N_2 . Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1} .

La Figura 11 muestras las curvas de la ROE en los ánodos Pt-Co/C. Se aprecia que la densidad de corriente obtenida de este sistema de catalizadores es mayor a la generadasobre Pt/C en la Figura 10. Por ejemplo, el catalizador Pt-Co/C con una relación Pt:Co 80:20 genera una densidad de corriente de 8 mAcm^{-2} a 0.89 V (ver Tabla 6). Al mismo

tiempo, el potencial de inicio de la ROE (0.38 V, Tabla 6) es más bajo que en el caso de Pt/C. Se puede observar además que existe una correlación entre el contenido de Co y la densidad de corriente de la ROE, i.e., a mayor cantidad de Co el desempeño es menor. De este modo, el material con una relación Pt:Co de 50:50 produce la más baja corriente de oxidación de etanol.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Co/C

Relación Pt:Co	Potencial de inicio para la ROE (V)	Densidad de corriente máxima (mA cm ⁻²)
80:20	0.38	8 a 0.89 V
70:30	0.4	7.9 a 0.92 V
60:40	0.4	6.5 a 0.9V
50:50	0.41	2.5 a 0.91V

La Figura 12 muestra las curvas de la ROE en el sistema de catalizadores Pt-Fe₃O₄/C. Los parámetros electroquímicos se presentan en la Tabla 7. La densidad de corriente de la ROE en el catalizador con una relación Pt:Fe₃O₄ de 80:20 es mayor a la generada por el Pt-Co/C con relación Pt:Co de 80:20 y la producida por Pt/C, i.e., 12 mAcm⁻² a 0.9 V.

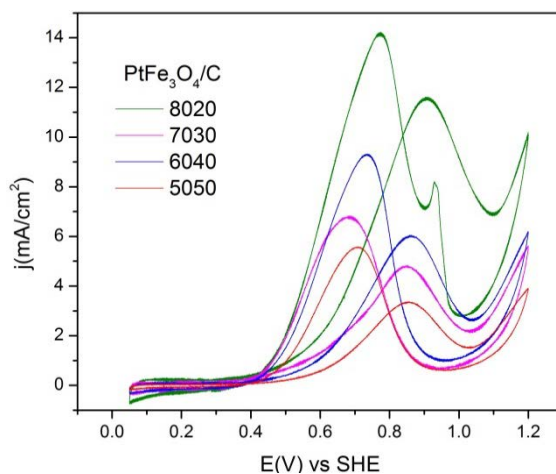


Figura 12. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Fe₃O₄/C. Electrolito: H₂SO₄ 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂. Velocidad de barrido: 20 mVs⁻¹.

En este caso, también se tiene una correlación entre el contenido de Fe₃O₄ y la actividad electrocatalítica para la ROE. Solo en el caso del material con una relación 60:40 la densidad de corriente fue mayor a la del material con

una relación nominal 70:30. Esto se debe a que la composición química de este último indicó la formación de un mayor porcentaje de magnetita que el estimado de cálculos teóricos (valores no mostrados en este trabajo).

Tabla 7. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Fe₃O₄/C

Relación Pt:Fe ₃ O ₄	Potencial de inicio para la ROE (V)	Densidad de corriente máxima (mA cm ⁻²)
80:20	0.4	12 a 0.9 V
70:30	0.41	5 a 0.88 V
60:40	0.42	6 a 0.9V
50:50	0.49	3.5a 0.89V

La Figura 13 muestra las curvas de ROE en el sistema de catalizadores Pt-Pd/C. Estos ánodos presentan un comportamiento irregular. Por ejemplo, el material con una composición Pt:Pd 60:40 muestra la actividad catalítica más alta en términos de intensidad de corriente en el barrido positivo (Tabla 8). Mientras tanto, el material 80:20 tiene la actividad catalítica más baja, caso contrario a lo observado para los ánodos de las Figs. 11 y 12.

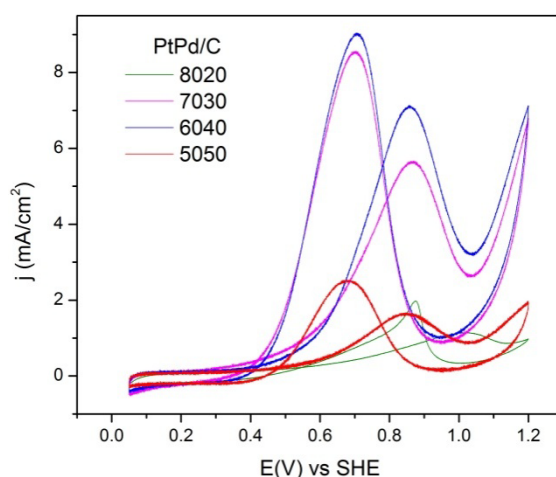


Figura 13. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Pd/C. Electrolito: H₂SO₄ 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂. Velocidad de barrido: 20 mVs⁻¹.

Tabla 8. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema Pt-Pd/C

Relación Pt:Pd	Potencial de inicio para la ROE (V)	Pico Máximo Densidad de corriente (mA/cm ²)
80:20	0.45	1a 1.13 V

70:30	0.33	5.8 a 0.9 V
60:40	0.39	7a 0.89V
50:50	0.4	1.8a 0.85V

La Figura 14 presenta las curvas de polarización de la ROE en los ánodos de Pt-Ru/C. Se puede observar una correlación entre el contenido de Ru y la actividad catalítica, es decir, los nanocatalizadores con mayor cantidad de Pt (relación Pt:Ru 80:20 y 70:30) muestran mayores densidades de corriente que las de bajo contenido de Pt (relación Pt:Ru 60:40 y 50:50). Las dos últimas están incluso por debajo que el sistema monometálico en la Figura 10. El pico máximo de densidad de corriente del catalizador 80:20 es mayor (Tabla 9) que los picos de los catalizadores Pt-Pd/C y Pt-Co/C, aunque su intensidad es más baja que la obtenida del ánodo Pt-Fe₃O₄/C con relación 80:20 (Tabla 7).

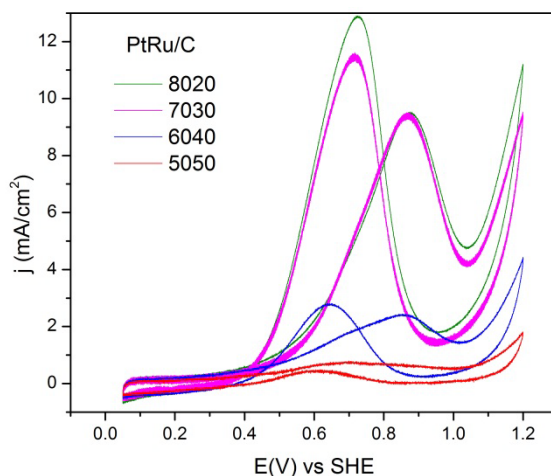


Figura 14. Curvas de polarización de la ROE. Ánodo: Pt-Ru/C. Electrolito: H₂SO₄ 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂. Velocidad de barrido: 20 mVs⁻¹.

Tabla 9. Parámetros electroquímicos de la ROE para los nanocatalizadores del sistema PtRu/C

Nanocatalizador	Potencial de inicio para la ROE	Potencial Máximo Densidad de corriente
Relación Pt:Ru	(V)	(mA/cm ²)
80:20	0.39	9 a 0.9 V
70:30	0.4	9 a 0.9 V

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

60:40	0.39	2.3 a 0.85 V
50:50	0.4	1 a 0.65V

4. Conclusiones

En este trabajo, se sintetizaron electrocatalizadores de estructura cristalina, empleando un método de síntesis rápido. Los resultados mostraron la formación de nanomateriales con tamaño de cristalita entre 1.6-5 nm, aproximadamente.

La evaluación electrocatalítica mostró que de los materiales sintetizados, el nanocatalizador Pt-Fe₃O₄/C con una relación 80:20 posee la mayor actividad para la ROE en términos de densidad de corriente de oxidación (barrido de potencial positivo), con un desempeño más alto que el material Pt-Ru/C. Además, el potencial de inicio de la ROE sobre el ánodo Pt-Fe₃O₄/C fue similar al mostrado por el catalizador Pt-Co/C, con relación Pt:Co de 80:20.

Estos resultados indicaron que un co-catalizador económico como la magnetita puede ayudar a mejorar el desempeño de ánodos para aplicaciones en celdas DAFC, además de reducir el costo de la misma.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251.P.C.M.G. agradece al Cinvestav Unidad Saltillo por beca para realizar tesis de licenciatura.

6. Referencias

- [1] V. Celorrio, Catalizadores Electroquímicos para Celdas de Combustible, Tesis Doctoral, Instituto de Carboquímica, (2012).
- [2] F. Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, ELSERVIER, USA, 1-4 (2005).
- [3] J. Wiley & Sons, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, M. T. M. Kopered, NJ, USA (2009).
- [4] R. Wang, H. Wong, B. Wei, W. Wang, Z. Lei, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 10081-10086, (2010).
- [5] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mayrikakis, B. Eichhorn, Ru-PtCoreShell Nanoparticles for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen, Nature Publishing Group, USA (2008).
- [6] Y. Shao, G. Yin, J Zhang, Y. Gao, Comparative Investigation of the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Black and Carbon Nanotubes in Aqueous Sulphuric Acid Solution, Electrochimica, Acta 51, (2006).
- [7] D. Morales Acosta, Desarrollo y Caracterización de Nanomateriales Electrocatalíticos para la oxidación de ácido fórmico y su uso en celdas de combustible de flujo laminar sin membrana, Tesis Doctoral, Cideteq, (2012)

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Modificación de Microondas Doméstico para Asistir la Síntesis de Materiales Nanoestructurados para Sistemas Electroquímicos.

D. González-Quijano¹, W. J. Pech-Rodríguez¹, J.I. Escalante-García¹, G. Vargas-Gutiérrez¹, F.J. Rodríguez-Varela^{1,*}

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo

Av. Industrial Metalúrgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, México C.P. 25900

*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

El método de poliol es ampliamente empleado en la síntesis de nanopartículas, en el cual generalmente se emplean fuentes de calor con un alto consumo de energía eléctrica (por ejemplo, parrillas de calentamiento). En experimentos típicos, el tiempo de aplicación de calor varía de 3 a 12 horas, haciendo que el proceso requiera una alta inversión desde un punto de vista energético. En este trabajo, se adecuó un horno de microondas doméstico para evaluarlo como fuente de calentamiento durante el proceso de síntesis de nanomateriales. La modificación consistió en adaptar e instalar en el horno un circuito electrónico de bajo costo de diseño propio, que tiene la función de enviar la señal de control encendido y apagado de la radiación de las ondas electromagnéticas. Se desarrolló un software en el lenguaje Labview con la función de controlar el circuito. Además, al horno se le adaptó un dispositivo de agitación magnética y un sistema de reflujo para evitar pérdidas de la solución por evaporación durante el calentamiento. Con este montaje, fue posible aplicar pulsos on/off de calor para procesos de obtención de nanomateriales. De este modo, fue posible reducir el tiempo de síntesis de nanopartículas de PtSn/C a 120 segundos en total. Como resultado, se obtuvieron materiales electroquímicamente activos, con tamaños de partícula entre 2 y 4 nm.

1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) están captando cada vez mayor interés como una fuente de energía alternativa limpia, principalmente porque genera energía eléctrica a partir de una reacción química y como subproducto se obtienen agua y calor. De forma general, las celdas están integradas por tres elementos básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. A este conjunto de elementos también se le conoce como ensamble membrana electrodo (EME) y es en donde se deposita el catalizador que lleva a cabo las reacciones de oxidación y reducción [1].

Los catalizadores empleados están generalmente constituidos de Pt-solo, el cual es muy eficiente para la electro-oxidación del H_2 . Sin embargo, al emplear otros combustibles como son el etanol, etilenglicol o metanol se producen intermediarios que se adsorben fuertemente sobre los sitios activos del Pt haciendo se despolarice y que su actividad catalítica disminuya. Por ello, se estudian nuevos materiales como son el Pt-Sn [2] y el Pt-Ru [3] los cuales son más tolerantes al envenenamiento debido a que el segundo metal mejora el proceso de descarga de agua para formar el intermediario hidroxilo y modifica la energía de adsorción por el incremento de las vacancias de la banda-d del platino [4].

Estos catalizadores se obtienen de distintos métodos de síntesis, las principales rutas para obtenerlos son el método de impregnación y el método de coloide. El método de impregnación se caracteriza por la etapa de depósito de Pt u otro precursor metálico seguido por una etapa de reducción. Este segundo paso puede ser por reducción química de la suspensión de electrocatalizador usando agentes reductores como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$).

Por otro lado, el método coloide tiene la ventaja de producir nanoclusters metálicos y una distribución homogénea en soportes de carbón, pero las metodologías aplicables son muy complejas. Por lo tanto, ha sido necesaria la búsqueda de rutas alternativas para producir estos materiales de forma más eficiente. Recientemente, se han estudiado rutas alternativas basadas en el método poliol en el cual se ha desarrollado con buenos resultados, ya que se pueden obtener tamaños de partícula más pequeña, que incrementan el área electroquímicamente activa (ECSA) [5], [6], [7]. Sin embargo, se busca también que los métodos sean rápidos, sencillos y que empleen en medida de lo posible la menor cantidad de energía durante la obtención de los nanomateriales. En experimentos típicos, el tiempo de aplicación de calor varía de 3 a 12 horas, haciendo que el proceso requiera una alta inversión desde un punto de vista energético. En el método de poliol también se han empleado las fuentes de microondas como medio para acelerar el proceso de la síntesis de nanopartículas en tiempos de alrededor de 60 segundos [8], [9]. Por ello, en este trabajo, se adecuó un horno de microondas doméstico para emplearlo como fuente de calentamiento durante el proceso de síntesis de nanomateriales de Pt/C, Pt-Sn/C, Pt-Ru/C.

2. Sección Experimental

Se realizó la modificación de un horno de microondas de uso doméstico, el cual tiene una potencia de 600 watts de salida. Fue necesario adaptarle un sistema de reflujo, el cual evita que la solución se pierda por evaporación, y también se añadió un sistema de agitación magnética (figura 1a y 1b). Esto se logró realizando los cortes necesarios en el horno en la parte superior e inferior, que posteriormente fueron cubiertas con una placa metálica con baja susceptibilidad magnética. Se diseñó un circuito en el cual se emplearon circuitos buffer de 8 pines (SN54/74LS540), un circuito convertidor analógico-digital (ADC0804LCN), un sensor de temperatura (LM35) y un interruptor digital-analógico (D2W203F). Estos circuitos electrónicos fueron montados sobre una tarjeta perforada y encapsulado posteriormente en una caja de plástico para proyectos electrónicos (figura 2 (a)). El circuito desarrollado interconecta por medio del puerto paralelo (LPT1) la computadora y el horno, e intercambia la información necesaria para activar el magnetrón del microondas.



Figura 1.- Adaptaciones en el microondas para el reflujo (a) y para agitación magnética (b).

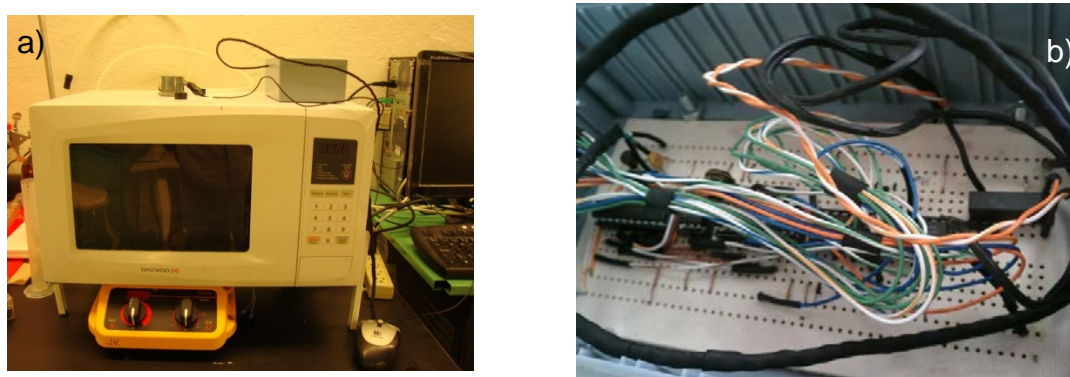


Figura 2.- Horno de microondas modificado (a) y circuito electrónico de interfaz para el control del horno de microondas (b).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

El algoritmo del software fue desarrollado en LABVIEW el cual controlar la forma en que se lleva a cabo la irradiación de las muestras mediante intervalos de tiempo de aplicación y descanso (on/off) de las microondas. Además de controlar los tiempos de irradiación de las microondas, también es posible conocer la temperatura en la solución y controlar dicha temperatura por debajo de los 130 °C.

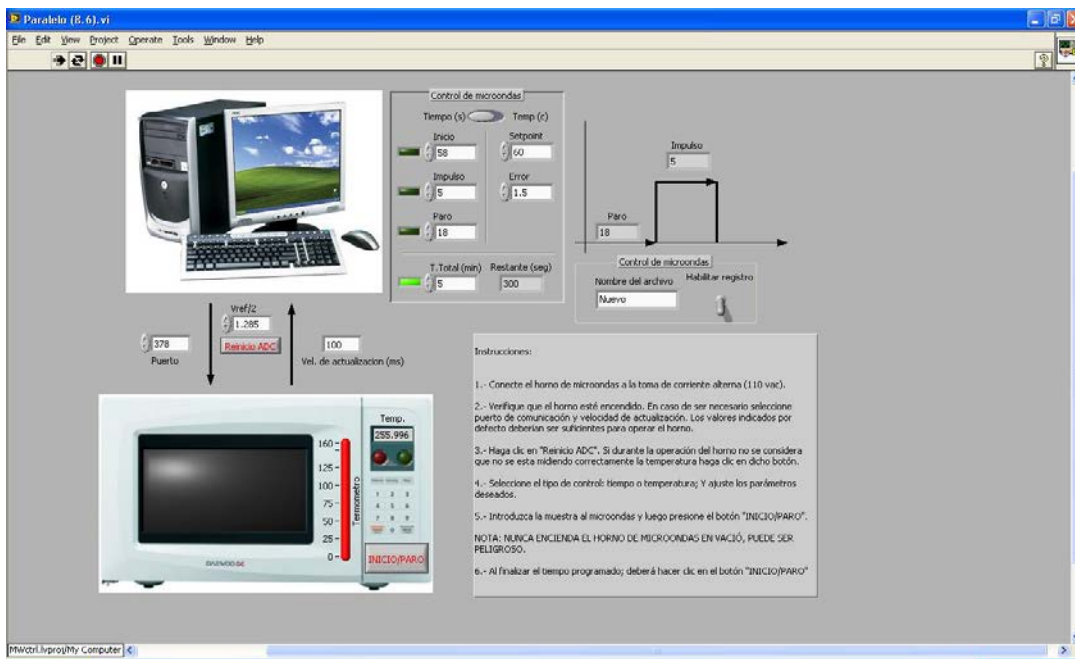


Figura 3.- Software de control del horno de microondas desarrollado en Labview.

Los nanomateriales sintetizados fueron caracterizados para conocer su estructura y tamaño promedio de cristallita (XRD). De igual modo se caracterizaron electroquímicamente para evaluar su actividad catalítica para la reacción de oxidación de etanol como se presenta en el artículo “*Estudio del Comportamiento de Aleaciones Pt-Sn/C para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE): Efecto de las Condiciones de Síntesis en su Actividad Catalítica*” presentado en estas memorias.

3. Resultados y discusión

Para probar el horno se sintetizó un nanomaterial compuesto de Pt-Sn/C con una relación de peso atómico de 1:1 y con una relación de 80 % en peso de soporte Vulcan XC-72 y 20 % de bimetálico. Por XRD, se observó a través de cálculos los tamaños de partícula en el intervalo de 2-4 nm. En la gráfica (figura 4), se observan las corrientes máximas de la oxidación del etanol 13.8 mA/mg Pt. También, se puede evaluar el potencial de inicio de la ROE, para el caso del catalizador sintetizado el potencial de inicio es de 385 mV, mientras que para el Pt-Solo es de 432 mV.

Esto indica que las aleaciones promueven la ROE a potenciales más bajos que el Pt-solo, y el tiempo de síntesis es relativamente más rápido en comparación con el método tradicional de síntesis.

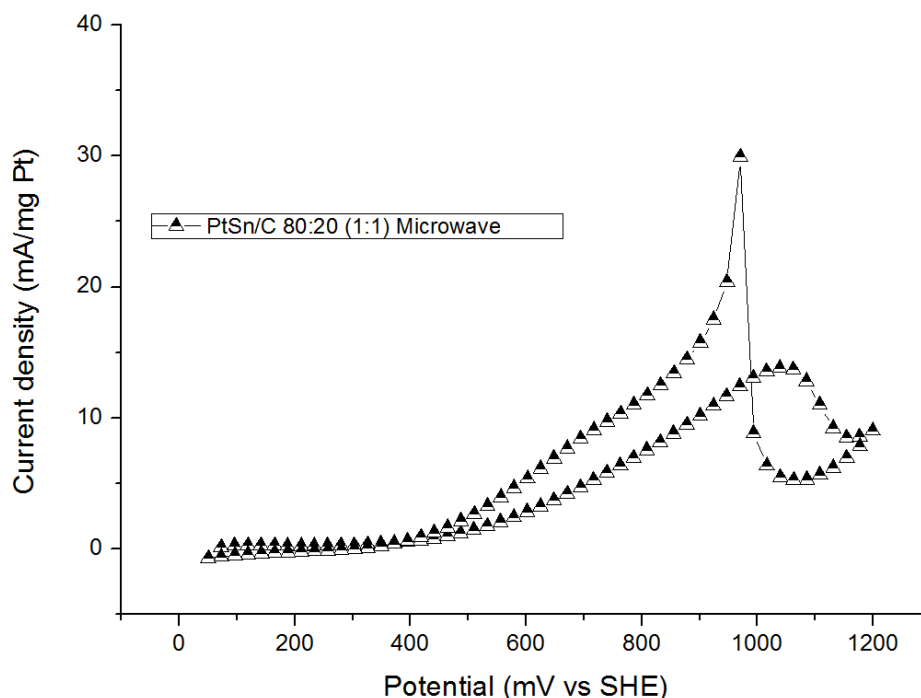


Figura 4.- Actividad catalítica másica para la ROE de Pt-Sn/C sintetizado por poliol asistido por Microondas.

Electrolito: H_2SO_4 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1M. Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1} .

4. Conclusiones

Al combinar un microondas con agitación magnética, un condensador con reflujo y un equipo de cómputo se obtienen varias ventajas como son: una fácil operación y un funcionamiento más confiable del sistema haciéndolo idea para asistir en la síntesis de materiales nanoestructurados. Por otra parte, en comparación con los métodos tradicionales, que consumen más energía y el tiempo de reacción es más largo, la síntesis bajo irradiación de microondas poseen la cualidad de efectuar la reacción más rápidamente empleando una cantidad baja de energía eléctrica. De este modo, es posible reducir el tiempo de síntesis de nanopartículas de Pt-Sn/C a 120 segundos, mientras que en el método tradicional el tiempo más corto es de 3 horas. En este trabajo se obtuvo un material electroquímicamente activo. Sin embargo, es necesario conocer más a fondo los efectos de las microondas en el proceso de síntesis de materiales nanoestructurados, por lo que se requiere seguir evaluando más materiales obtenidos bajo distintas condiciones de irradiación de microondas hasta encontrar el valor óptimo del tiempo de irradiación.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

5. Agradecimientos

Este trabajo se logró gracias a los apoyos financiero del CONACYT y de igual manera se agradece al CINVESTAV- Unidad Saltillo por proporcionar las instalaciones para poder llevar a cabo este proyecto.

6. Referencias

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2th ed. (2003), pp. 1–433.
- [2] J. M. Sieben and M. M. E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3313 (2011).
- [3] Y.-W. Chang, C.-W. Liu, Y.-C. Wei, and K.-W. Wang, *Electrochemistry Communications* **11**, 2161 (2009).
- [4] J. R. Varela and O. Savadogo, in *Celdas De Combustible* (2008), pp. 97–122.
- [5] L. Vasquez, *Fuel Cell Research Trends* (2008).
- [6] C. K. Rhee, B.-J. Kim, C. Ham, Y.-J. Kim, K. Song, and K. Kwon, *Langmuir : the ACS Journal of Surfaces and Colloids* **25**, 7140 (2009).
- [7] X. Li, W.-X. Chen, J. Zhao, W. Xing, and Z.-D. Xu, *Carbon* **43**, 2168 (2005).
- [8] J. Zhao, W. Chen, Y. Zheng, X. Li, and Z. Xu, *Journal of Materials Science* **41**, 5514 (2006).
- [9] Z. Liu, B. Guo, L. Hong, and T. H. Lim, *Electrochemistry Communications* **8**, 83 (2006).

Design, manufacture and evaluation of a 250W PEM Fuel Cell Stack.

A. Rodríguez-Castellanos, O. Solorza-Feria

Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 07360, México D.F., México.
Tel: 57473800, ext. 4473, mail: acastella@cinvestav.mx

ABSTRACT

The interest of this work is to design, build and develop an ecological friendly PEM fuel cell device considered as a renewable energy source. In order to achieve our goal, a 250W PEM fuel cell stack feeding with hydrogen-oxygen (air) was manufactured. The stack was designed and constructed on high density carbon plate with the aid of Auto CAD software and CNC router. The stack was evaluated following a potentiostatic polarization perturbation with a fuel cell tests station. The operation conditions of the fuel cell stack was maintained by feeding the fuel (H₂) and oxidant (air) at room temperature and a pressure of 0.1 atm (1.5psi). Operating temperature was varied from 20 °C to 70 °C with gases at 100%RH. Experimental results reveal a constant power generation of 250 W. Also in this work the auxiliary systems for the operation of the fuel cell stack is presented.

Keywords: Design; Manufacture; PEM; System; Stack.

1.- Introducción

El uso de los combustibles derivados del petróleo produce emisiones contaminantes, por lo tanto, afecta el cambio climático, provocando el calentamiento global y deterioro en la salud de los seres vivos. Muchos laboratorios e instituciones en el mundo han desarrollado prototipos basados en la tecnología de las celdas de combustible, esto ayudará a satisfacer parte de la necesidad de la energía eléctrica y disminuir la dependencia energética de los hidrocarburos.

Las celdas de combustible con membrana polimérica de conducción protónica son dispositivos que producen energía eléctrica C.D., mediante una reacción electroquímica que ocurre en los electrodos que se encuentran en su interior cuando se les alimenta hidrógeno (combustible) y oxígeno (oxidante), para producir una densidad de corriente, agua y calor, este proceso no produce contaminantes [1].

La versatilidad que presentan las celdas de combustible como son el tamaño, alta eficiencia, cero emisiones contaminantes y mantenimiento mínimo por no tener piezas que se muevan en el sistema, se les ha encontrado un gran número de aplicaciones en sistemas tales como el transporte, estacionarios y portátiles.

2. Sección Experimental

2.1.-Celda de combustible.

El diseño de la celda de combustible se realizó utilizando el software AutoCAD, tomando en cuenta los diferentes diseños que se proponen en la literatura [2-3-4-5] y la construcción de los platos monopolares, bipolares y finales de aluminio se maquinaron mediante una fresadora de control numérico CNC, los empaques, membranas y piezas de acrílico se cortaron por medio de una cortadora láser.

La celda de combustible, está constituida por platos de carbón de alta densidad con un espesor de 5mm, 150mm de ancho y 150mm de largo, el diseño de campo de flujo del gas para el ánodo y cátodo es en forma de canales rectos transversales, láminas de latón para coleccionar la corriente, platos de acrílico para canalizar la entrada y salida del hidrógeno y aire, platos finales de aluminio, empaques de silicón y espárragos de acero inoxidable, como se muestra en la figura 1.

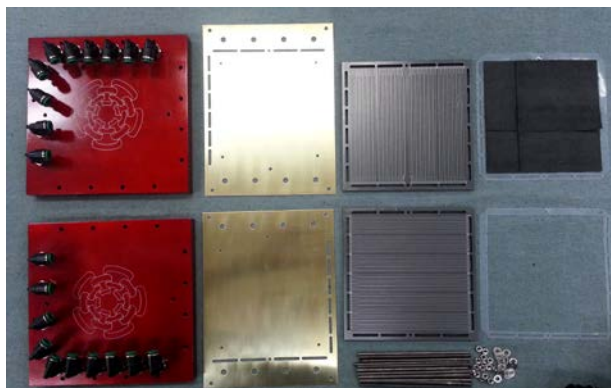


Figura 1. Componentes de la celda de combustible.

Entre cada plato colector de corriente existe un ensamble membrana-electrodo, MEA, los cuales están formados por membrana Nafion® NRE-212, difusores de tela de carbón con carga de catalizador de Pt (20% peso/C) con cargas de 0.5 mg/cm^2 , tanto en el ánodo como cátodo. El desempeño de la celda de combustible se determinó mediante polarización galvanostática en un módulo de pruebas.

En la figura 2 se muestra la celda de combustible que se armó con un solo ensamble (MEA), con el propósito de obtener información del desempeño y poder escalar la potencia para el stack con 19 ensambles.



Figura 2. Celdas de combustible con un ensamble y el stack.

2.2.- Sistema auxiliar de alimentación del hidrógeno, aire y agua a la celda.

Se diseñó y construyó el sistema auxiliar de alimentación de aire y recirculación del hidrógeno con humidificación para la celda de combustible [6]. Todas las bombas utilizadas son de diafragma, las bombas para el hidrógeno y agua son de C.D. y para el aire C.A. En la figura 3 se muestra una fotografía de los sistemas auxiliares de alimentación de los combustibles.

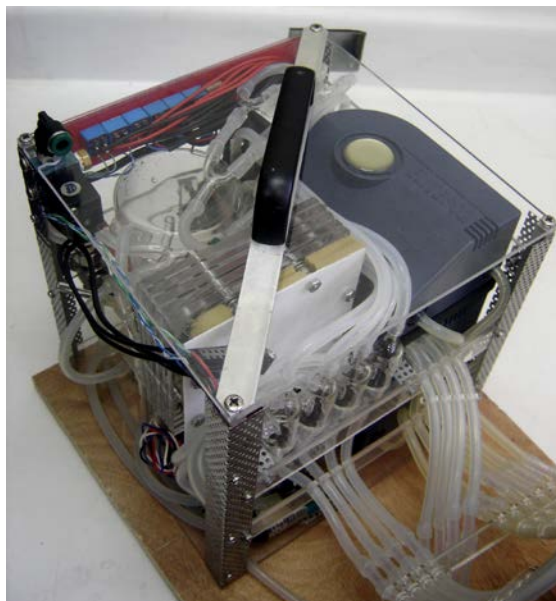


Figura 3. Sistema auxiliar de alimentación de los combustibles a la celda.

3.- Resultados y discusión

3.1.-Caracterización del sistema auxiliar de alimentación

Las bombas de recirculación del hidrógeno alimentan un flujo de 14 l/min., las del aire un flujo de 15 l/min y las de agua 50ml/min a través de la celda, todas operan a una presión de 0.1 atm y consumen 18.5 watts de potencia. El sistema auxiliar tiene un peso de 6 kg. En la figura 4 se muestra una foto del sistema acoplado a la celda de combustible PEM.

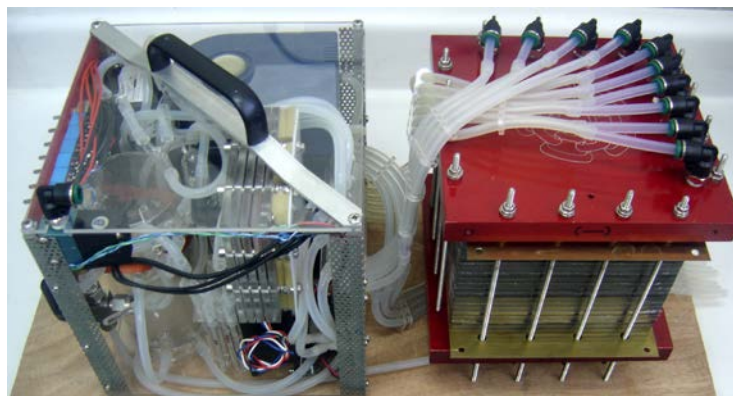


Figura 4. Sistema auxiliar acoplado a la celda.

3.2.-Caracterización de la celda de combustible.

La figura 5 muestra la respuesta voltaje-corriente-potencia de la celda de combustible que contiene 1 ensamble membrana electrodo con una área de 169 cm^2 .

Las condiciones de operación con las que se caracterizó la mono celda fueron: alimentación del hidrogeno húmedo (Grado UPC 99.9993%) con recirculación a un flujo de 10 l/min a temperatura ambiente y una presión de 0.1bar, alimentación del oxidante (aire) con un flujo de 12 l/min. La temperatura de operación de la celda 30°C .

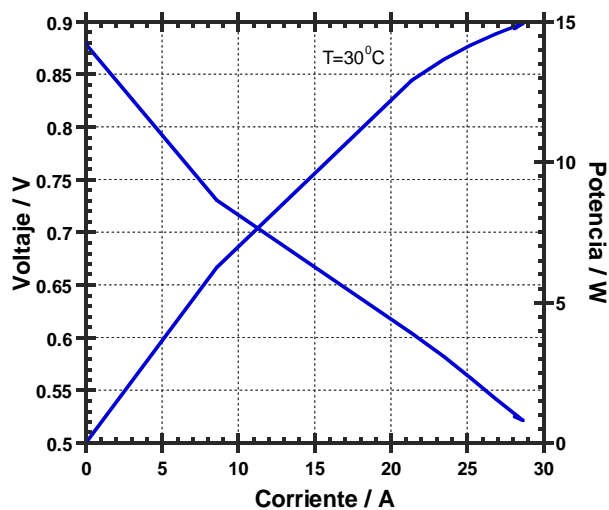


Figura 5. Desempeño de la mono celda de combustible.

Se observa un voltaje a circuito abierto de 0.9 V y un incremento de la corriente al disminuir el voltaje, alcanzando una potencia máxima de 14.6 W @ 0.54 V y 27 A

La figura 6 muestra la respuesta voltaje-corriente-potencia de la celda de combustible que contiene 19 ensambles membrana electrocatalizadores con una área de 169 cm².

Las condiciones de operación con las que se caracterizó la celda fueron: alimentación del combustible húmedo (H₂ Grado UPC 99.9993%) con recirculación a un flujo de 14.0 l/min a temperatura ambiente y una presión de 0.1bar, alimentación del oxidante (aire) con un flujo de 15 l/min. La temperatura de operación de la celda 60 °C.

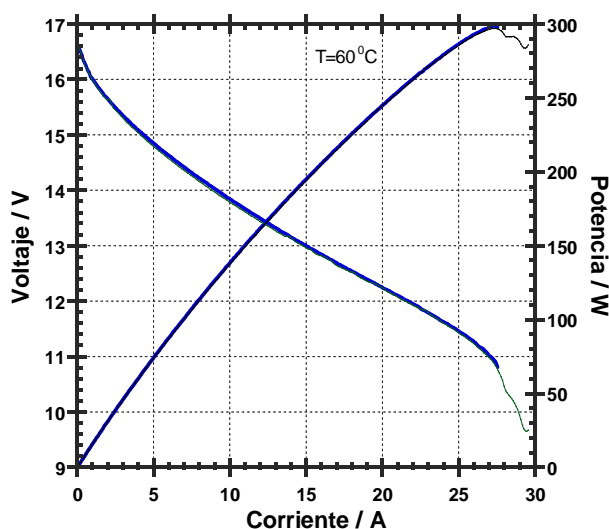


Figura 6. Desempeño de la celda de combustible stack.

Se observa un voltaje a circuito abierto de 17 V y un incremento de la corriente al disminuir el voltaje, alcanzando una potencia máxima de 300 W @ 11.1 V y 27 A.

La figura 7 corresponde al gráfico de estabilidad de la celda, se polarizó galvanostáticamente a 10A por una hora.

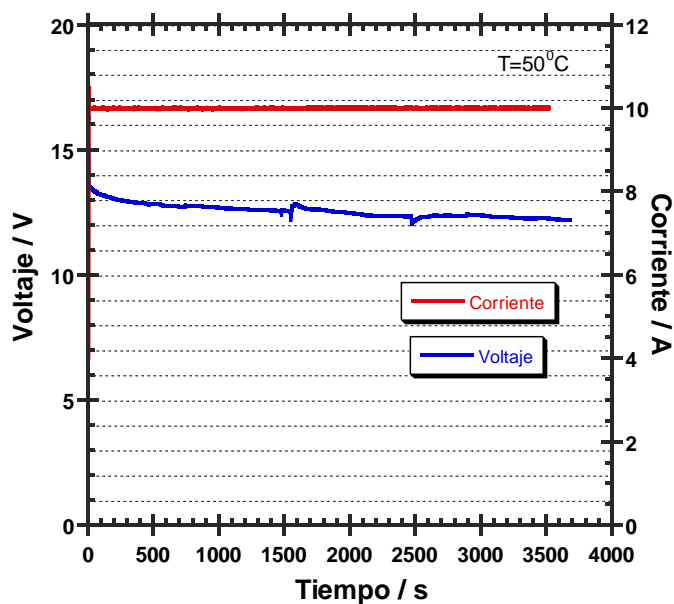


Figura 7. Grafica de estabilidad de la celda de combustible.

El consumo de hidrógeno es variable ya que en todo momento la carga que se le demanda a la celda oscila, considerando que funcionen a su máxima potencia el consumo de hidrógeno total es de aproximadamente de 6 l/min.

4.- Conclusiones

La mono celda de combustible alcanzo una potencia máxima de 14.6 W @ 0.54 V y 27 A. y la celda de combustible stack una potencia máxima de 300 W @ 11.1 V y 27 A.

Se logró escalar la potencia que se obtuvo en la mono celda al stack, confirmando el correcto diseño en el campo de flujos y la alimentación de los combustibles.

En la grafica del desempeño del stack se presenta una caída del potencial a altas corrientes, en la zona de transporte de masa, debido a que es insuficiente la alimentación del oxígeno del aire.

La celda presenta una estabilidad aceptable, las fluctuaciones del voltaje en la figura se atribuye a la deshidratación de los primeros ensambles y humidificación de los mismos por el sistema auxiliar.

5.- Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el CONACYT (FOINS 75/2012).

A la empresa INFRA S.A. de C.V. por el hidrógeno proporcionado para la realización de este proyecto.

6.- Referencias

- [1] Barriers, and R&D Needs, *The Hydrogen Economy: Opportunities, Cost*, The National Academies Press, Washington DC, 2004.
- [2] A. Rodríguez Castellanos, E. López Torres, O. Solorza Feria, *J. Mex. Chem. Soc.*, 50(4), 97, (2007).
- [3] F. Urbani, G. Squadrito, O. Barbera, G. Giacoppo, E. Passalacqua, O. Zerbinati, *Journal of Power Sources*, 169, 334, (2007).
- [4] Xianguo Li, Imran Sabir, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 359, (2005).
- [5] Frano Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 147, Ed. Elsevier Academic Press, USA, (2005).
- [6] Frano Barbir, Haluk Görgün, *Journal of Applied Electrochemistry*, 360, (2007).

A Kinetic Study of The Hydrogen Evolution Reaction in Phosphoric Acid Solutions with Iron and Manganese Phosphatized Steel Cathodes.

G. Alvarado-Macías, J.C. Fuentes-Aceituno^{*}, A. Salinas-Rodríguez.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo,
Av. Industria Metalúrgica # 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe,
Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México.

^{*}Tel: 8444389600, Ext 8512 mail: juan.fuentes@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) on different electrode materials such as Pt, Au and Al has been studied extensively, due to the potential application of molecular hydrogen H_2 as a green fuel as well as the new promising utilization of monoatomic hydrogen species $H\bullet$ (intermediate product of HER) as a powerful reducing agent to carry out the electrocatalytic hydrogenation reactions of minerals and organic materials. However the Pt and Au electrode materials are very expensive. Consequently, knowledge about novel aqueous and electrode catalysts which promote an increase in the HER kinetics is necessary to operate efficiently a Sustainable Hydrogen Generation Electrolytic Cell. In this investigation a kinetic study of the HER was carried out employing a steel rotating disk with different aqueous solutions containing Phosphoric Acid (H_3PO_4) with or without metallic manganese (Mn) and Nitric Acid (HNO_3). Furthermore, the HER was evaluated on iron and manganese phosphate coatings. Analyses of Tafel plots and the charge transfer coefficients, revealed one electrical potential zone where the monoatomic hydrogen can be recombined electrochemically to H_2 as the rate determining step, with charge transfer coefficients similar to an activationless process ($\alpha \rightarrow 0$). On the other hand, an increase in the concentration of H_3PO_4 promotes a higher exchange current for the HER. The Mn in the aqueous solutions has a catalytic effect on the hydrogen generation rate at room temperature. However, the precipitation of $Mn_3(PO_4)_2$ on steel decreases the HER kinetics at high temperatures. The formation of $FePO_4$ on steel promotes the highest rate for the electrochemical recombination of monoatomic hydrogen to H_2 ; actually these observations are also supported with SEM (Scanning Electron Microscopy) characterizations.

1. Introduction

Hydrogen, as a high-quality clean and renewable energy resource, is increasingly considered as one of the most promising candidates for the fuel of the future [1, 2].

Hydrogen evolution reaction (HER) in aqueous solution is one of the most often studied electrode reactions [3, 4].

During the last decades, it has been well established that (HER) occurs via two successive elementary events. The initial discharge of hydrogen ions to adsorbed monoatomic hydrogen (equation 1) [5].



Followed by the chemical (equation 2) or electrochemical (equation 3) recombination of monoatomic hydrogen to molecular hydrogen.



It is well known that water electrolysis is an important technique for hydrogen generation. Although, water electrolysis is not the cheapest method of hydrogen production, it supplies hydrogen of a very high purity in large quantity. Unfortunately, the high energy consumption mainly caused by HER overpotential restrains its application at the present days [6]. One proposed alternative to solve this problem is to use noble metals (such as Pt, Au) as cathode materials for the HER. However, these metals are not only expensive, actually the platinum and gold worldwide reserves are limited [7].

On the other hand, other metallic electrodes such as steels are commonly employed for water electrolysis but these are very susceptible to corrosion effects and consequently their life time is decreased [1]. In this sense, other authors have proposed the use of new and cheap cathode materials resistant to corrosion, for example: the aluminum, Inconel alloys and glassy carbon, however the latter has a very low electrical conductivity, therefore the energy consumption is high. [5]

Another alternative to reduce the corrosion effects relies on the protection of steel cathodes against corrosion employing the iron and zinc phosphatizing process [8]. Therefore, this research studied the effect of iron and manganese phosphate coatings on steel on the HER mechanism and kinetics. It was also evaluated the effect of the manganese ion on the HER.

For that reason, the main objective of this research was to understand the nature of HER on different phosphatizing solutions, to determine the different potential regions and solution conditions for carrying out the HER with different phosphatized cathodes.

2. Experimental Section

Table 1. Chemical composition of the steel disk.

Si 0.247 %	Mn 0.452 %	Cr 1.02 %
Ni 0.075 %	Mo 0.885%	V <0.0004 %
Cu 0.101 %	Al 0.014 %	Ti 0.004 %
Nb 0.035 %	C 0.280 %	S 0.061 %

Steel disk electrodes 10 mm diameter and 0.8 mm thick were prepared with the chemical composition given in Table 1. The sample was mounted in a Teflon support using silver paint connected to a copper wire as an electrical conductor.

2.1. Electrochemical Study

a. Pre-treatment of the substrate surface

The steel samples were conditioned in different ways to be used later in the electrochemical tests: linear polarization (Tafel curves) using the following procedures:

Samples tested were polished to a mirror like finish. Initially, samples were ground on SiC paper of various grain sizes followed by a polishing with Al_2O_3 powder of 0.1 microns and then washed with alcohol. Finally, the samples were glued to a Teflon support using silver paint.

All samples after pre-treatment were immediately phosphatized by immersion in different phosphatizing solutions.

b. Phosphatizing process

Different phosphatizing solutions were tested, varying the concentrations of H_3PO_4 and Mn with and without the presence of catalyst (HNO_3) at temperatures of 25, 50, 80 and 90 °C. Table 2 shows in detail the conditions of the various solutions studied:

Table 2. Phosphatizing solutions.

Solution	H_3PO_4 (mol/L)	Mn (mol/L)	HNO_3 (mol/L)	Temperature (°C)	pH
A	0.47	-	-	25, 50, 80, 90	-
B	0.94	-	-	25, 50, 80, 90	-
C	0.94	0.6	-	25, 90	1
D	0.94	0.6	0.2	90	2.57

It is worth to mention that the phosphatizing solutions A and B were used in order to produce the iron phosphate coating on the steel disk electrode. On the other hand, Solution C was employed to generate an iron phosphate

coating on the steel with the presence of Mn ion in solution. Finally Solution D was used to form the manganese phosphate coating on the steel disk electrode.

The phosphatizing and the HER tests were carried out in a conventional three electrodes electrochemical cell (see Figure 1). The cell consisted of a 250 mL round-bottomed flask, instrumented with a thermometer, a Ag/AgCl reference electrode (ThermoScientific Orion) in contact with the solution through a Luggin capillary, a high purity graphite rod (Alfa Aesar) as a counter electrode and a port to place the working electrode (steel sample). The electrochemical cell was placed in a heating mantle.

The procedure used to study the phosphatizing process along with the HER was as follows: the prepared phosphatizing solution was placed (200 mL) in the electrochemical cell (Figure 1), then the solution was heated to the desired temperature (since 25 to 90 °C), once the thermal equilibrium was reached, the working electrode was introduced (steel sample) and connected to the potentiostat PGZ301 (VoltaLab). The polarization curves were recorded in the cathode direction every four minutes during the immersion process. At the end, the phosphatized steel sample was withdrawn (working electrode), rinsed with distilled water and then it was characterized by microscopy. The following sections describe the technique of linear polarization and microstructural characterization used.

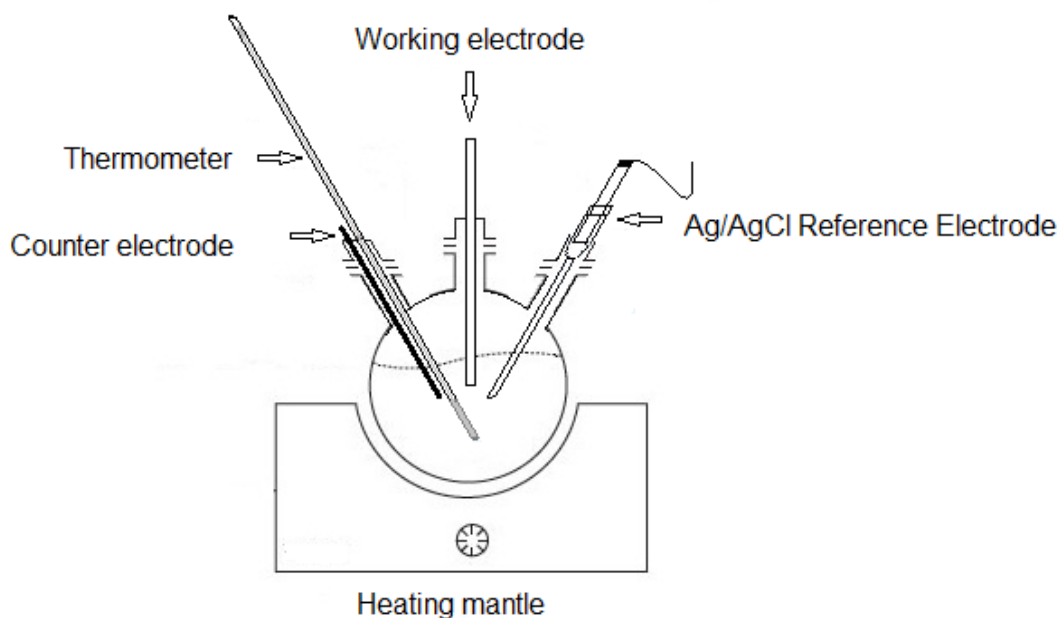


Figure 1. Single-Chamber, three-electrode electrochemical cell for the phosphatizing experiments.

c. Measurement of corrosion potential (E_{corr}) during the phosphatizing process

The measurements of E_{corr} of steel during the phosphating process were performed at various temperatures using the experimental setup described in the previous section. For accomplishing this, the following electrochemical technique was used:

E_{corr} measurement technique: Polarization curves were performed, sweeping the potential linearly at 10mV/s from -700 mV to 50 mV vs Ag/AgCl at different temperatures. The polarization curves were carried out every 4 min during 24 min of experimentation. In order to study the HER kinetics, data obtained from E vs. i (current vs. potential) curves in the cathode direction were converted to E vs $\log i$, better known as Tafel curves. The E_{corr} was also calculated in the different acid solutions H_3PO_4 using the VoltaMaster software.

2.2. Morphological characterization of the resulting coatings

The morphology of the coatings were examined by SEM (Phillips, Model: XL30ESEM) taking secondary electron images.

3. Results and Discussion

The polarization behavior of hydrogen evolution on all cathodes was studied at a microelectrolysis level, varying acidity, temperature and component in the phosphatizing solution. The polarization behavior on the steel cathodes in presence of manganese ion is shown.

Before presenting the results it is important to show the shape of the polarization curves resulting. The Figure 2 shows a typical polarization curve, or complete Tafel plot with the Tafel lines and slopes.

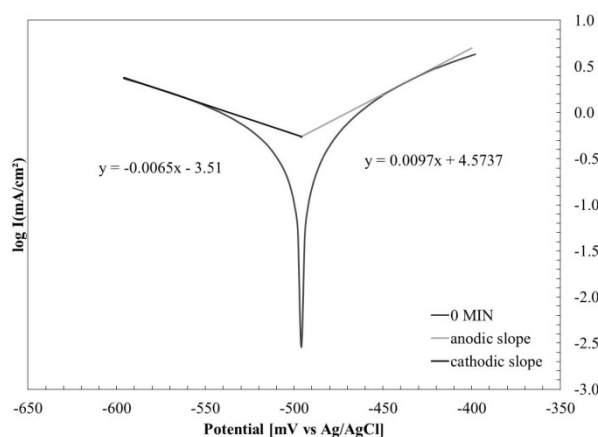


Figure 2. Typical polarization curve or Tafel plot, representing the Tafel lines for an anodic and cathodic process.

The Tafel slope (b') obtained in a polarization curve corresponds basically to three types of processes, which represent a controlling discharge reaction: barrierless with ($\alpha=1$), ordinary discharge with ($\alpha=0.5$) and activationless

discharge with ($\alpha = 0$). The physical meaning of these types of processes relies on the magnitude of the activation energy in the discharge reaction [5].

3.1. Effect of the acidity at different temperatures without Mn in solution

Figure 3 presents the charge transfer coefficients for a 0.47 M H_3PO_4 solution at different temperatures (25, 50, 80, 90°C), these charge transfer coefficients were obtained from a Tafel analysis of Figure 4, employing the next equation, which represents the slope term in the Tafel equation:

$$b' = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (4)$$

It is interesting to note, that the charge transfer coefficients remain almost constant during the 24 min of the phosphatizing process in a range from 0.16 to 0.26. These charge transfer coefficients are representative of an activationless process ($\alpha \rightarrow 0$), suggesting a low activation energy for the HER.

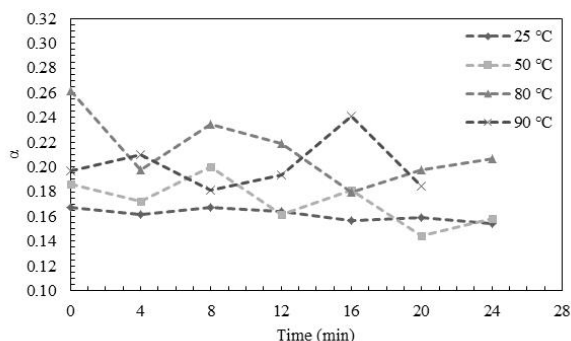


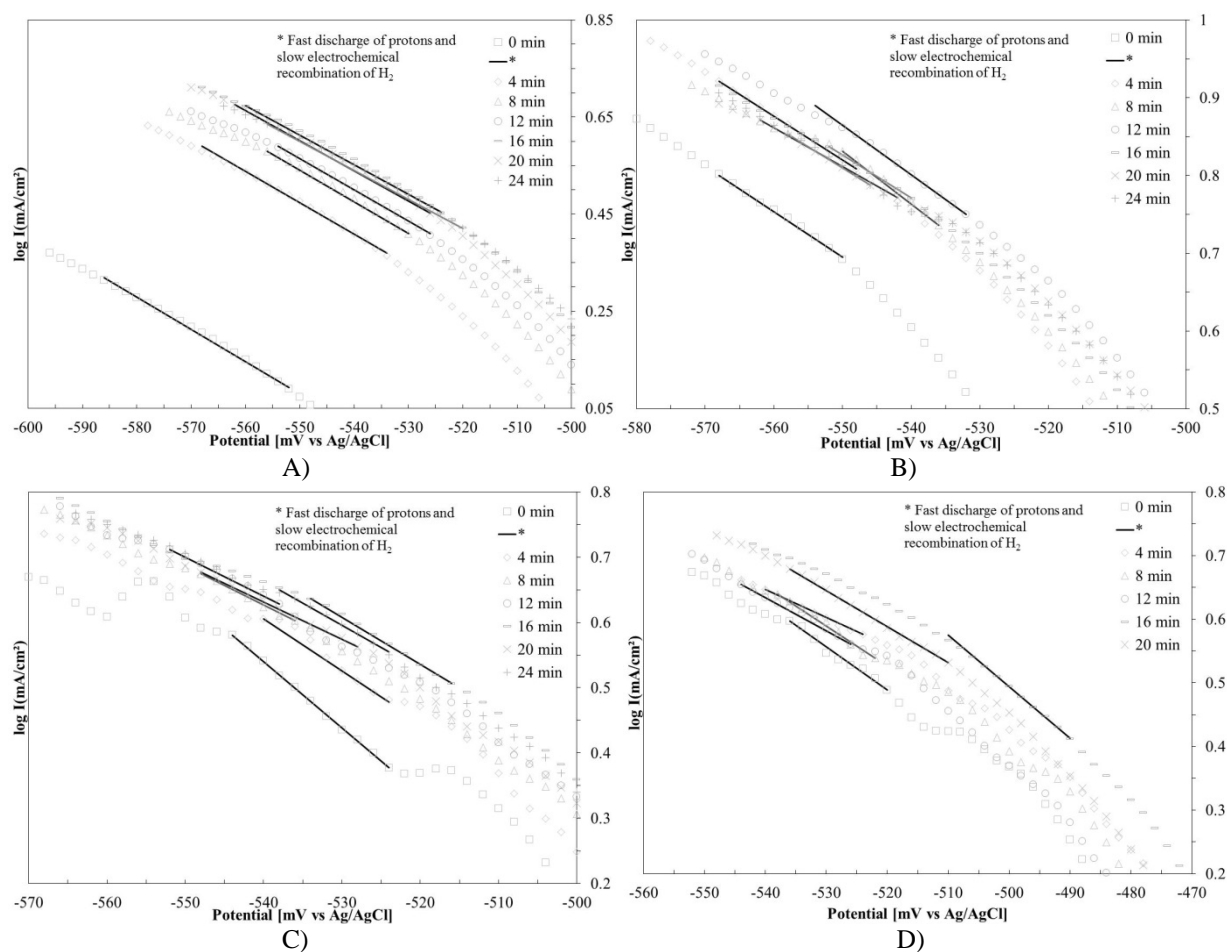
Figure 3. Comparison of charge transfer coefficient (α) at different temperatures and times in an aqueous 0.47 M H_3PO_4 solution.

Experimental polarization curves for the hydrogen evolution reaction at different acidity and temperature are shown in Figure 4 and 6. Figure 4 shows the cathodic polarization curves for a 0.47 M H_3PO_4 solution at 25°C, 50°C, 80°C, 90°C (Figures 4A, 4B, 4C, and 4D, respectively) this polarization curves were registered every 4 min during 24 min of immersion.

The Figure 4A shows that the production of HER is slow when the experiment was commenced due to at time 0 the steel surface was clean (without any layer on it) and when the immersion time is increased, the hydrogen production rate raises due to the formation of an iron phosphate coating on the steel and this type of coating favors the HER kinetics. For example this behavior can be observed in Figure 4A at a potential of -560mV vs Ag/AgCl where the

current density is increased at higher processing times than 0 min. Furthermore the exchange current density (i_0) is increased while the phosphatizing process proceeds (see Table 3). The Tafel slopes (b') in all cases are very similar (see Table 3A), suggesting the same type of HER mechanism, according to Fuentes-Aceituno and Lapidus (2012) [5], the most probable mechanism that is occurring in these type of systems can be a slow electrochemical recombination of monoatomic hydrogen to H_2 , representing the rate determining step of HER.

On other hand, the temperature promotes an increase in the HER kinetics, this result was expected from the viewpoint of electrochemical reactions kinetics theory, however it is worth to mention that the formation of the iron phosphate coating is accelerated at higher temperatures than 25°C , for this reason, it is probable that the iron phosphate coating can accelerate the HER kinetics, as was shown at 90°C (Fig. 4D). Actually it requires low energy to carry out the HER, for example the potential at this temperature was $-500\text{ mV vs Ag/AgCl}$, while at 25°C the potential corresponded to $-560\text{ mV vs Ag/AgCl}$.



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Figure 4. Comparison of the cathodic polarization curves for immersion of steel in an aqueous H_3PO_4 solution at A)25°C, B)50°C, C)80°C, D)90°C. All experiments employed 0.47 M H_3PO_4 . The polarization curves were recorded every 4 minutes during the immersion process.

When the solution temperature was controlled at 50°C, the same phenomena were observed. However, some differences in the current density were elucidated, basically it was observed that the current incremented significantly in comparison with the others tested temperatures. Moreover, the exchange current density at this temperature was the highest ($1.44 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), which means that the HER kinetics at this condition is favored (Table 3B). It was mentioned before, that iron phosphate coatings are favored when the temperature is increased, and therefore this phenomenon at 50 °C may be related to a different coating morphology obtained under this particular condition.

Table 3. Kinetic parameters for the electrochemical recombination rate-controlling step, employing an aqueous 0.47M H_3PO_4 solution. A) 25°C, B) 50°C, C) 80°C, D) 90°C.

A)				B)			
Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a	Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.154	0.771	-3.510	0	-0.149	1.350	-2.986
4	-0.159	1.000	-2.993	4	-0.161	1.448	-2.582
8	-0.154	1.062	-3.030	8	-0.139	1.350	-3.150
12	-0.156	1.062	-2.976	12	-0.172	1.448	-2.325
16	-0.164	1.133	-2.724	16	-0.154	1.350	-2.764
20	-0.161	1.133	-2.795	20	-0.192	1.448	-2.070
24	-0.167	1.133	-2.670	24	-0.175	1.448	-2.334

C)				D)			
Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a	Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.116	0.882	-4.092	0	-0.159	1.020	-2.788
4	-0.154	1.133	-2.936	4	-0.149	1.020	-2.943
8	-0.130	1.133	-3.512	8	-0.172	1.133	-2.473
12	-0.139	1.139	-3.249	12	-0.161	1.127	-2.718
16	-0.169	1.221	-2.532	16	-0.130	1.064	-3.339
20	-0.154	1.221	-2.894	20	-0.169	1.139	-2.490
24	-0.147	1.133	-3.025				

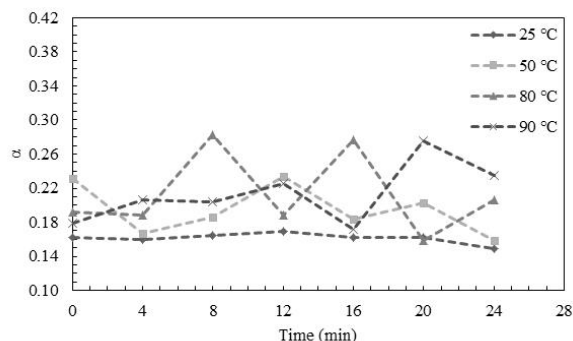
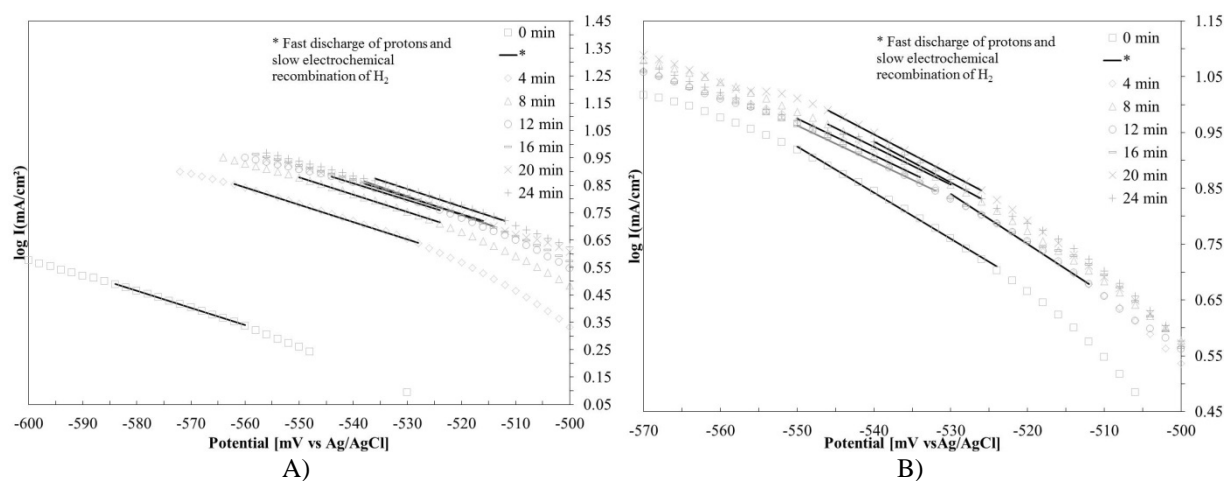


Figure 5. Comparison of charge transfer coefficient (α) at different temperatures and time in an aqueous 0.94 M H_3PO_4 solution.

On the other hand, when the acidity is increased to 0.94M, the charge transfer coefficient remains similar to an activationless process as can be seen in Figure 5. Furthermore the Tafel slopes b' (see Table 4) are very similar to the 0.47M condition (Table 3), therefore the electrochemical recombination of monoatomic hydrogen to H_2 is the rate determining step for the HER.

However, an increase in the H_3PO_4 concentration promotes a high current density for the HER as can be seen in Figure 6A at -560 mV vs Ag/AgCl. For example, the current density increased around $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ since the beginning of the phosphatizing process, in comparison with the Figure 4A at -560 mV, where the current density was around $0.10\text{mA}/\text{cm}^2$. Furthermore the exchange current densities for this acid concentration at different temperatures were higher (see Table 4) than the 0.47M concentration (see Table 3). It was also observed that the current density was favored when the temperature was raised up to 90°C .



XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

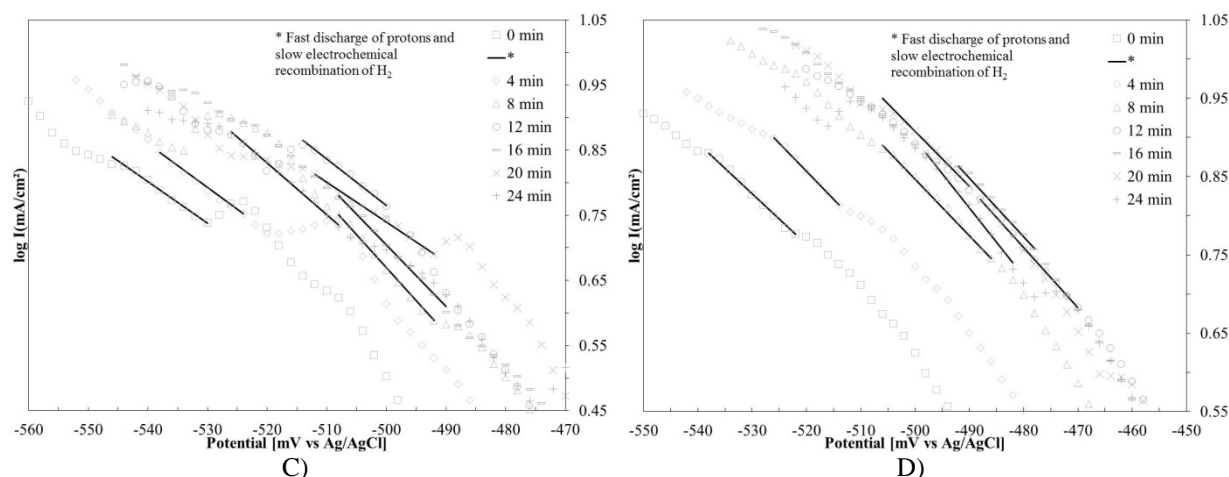


Figure 6. Comparison of the cathodic polarization curves for immersion of steel in an aqueous H_3PO_4 solution at A) 25°C, B) 50°C, C) 80°C, D) 90°C. All experiments employed 0.94 M H_3PO_4 . The polarization curves were recorded every 4 minutes during the immersion process.

Figure 6 shows the cathodic polarization curves for the four tested temperatures, it is possible to see that at 50°C in all immersion times the highest current density recorded at -570 mV vs Ag/AgCl was around 1.00 mA/cm², for that reason this temperature could be a good condition for improving the HER kinetics. However, when the temperature was increased to 90°C, the potential or energy required to carry out the H_2 production is lowered (Fig 6D).

Table 4. Kinetic parameters for the electrochemical recombination rate-controlling step, employing an aqueous 0.94 M H_3PO_4 solution. A) 25°C, B) 50°C, C) 80°C, D) 90°C.

A)				B)			
Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a	Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.159	1.051	-3.183	0	-0.120	1.455	-3.632
4	-0.161	1.419	-2.655	4	-0.167	1.649	-2.312
8	-0.156	1.419	-2.647	8	-0.149	1.568	-2.717
12	-0.152	1.419	-2.675	12	-0.119	1.455	-3.639
16	-0.159	1.455	-2.518	16	-0.152	1.462	-2.672
20	-0.159	1.455	-2.521	20	-0.137	1.568	-2.901
24	-0.172	1.462	-2.216	24	-0.175	1.649	-2.132

C)				D)			
Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a	Time (min)	b' (V/decade)	i_0 (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.159	1.455	-2.578	0	-0.175	1.455	-2.194
4	-0.161	1.350	-2.456	4	-0.152	1.455	-2.551
8	-0.108	1.221	-3.986	8	-0.154	1.492	-2.385

12	-0.161	1.455	-2.337	12	-0.139	1.455	-2.688
16	-0.110	1.221	-3.850	16	-0.182	1.649	-1.878
20	-0.192	1.492	-1.840	20	-0.114	1.284	-3.480
24	-0.147	1.350	-2.685	24	-0.133	1.350	-2.877

Until this moment, it has been showed the effect of employing different phosphatizing solutions on the HER, and it was proposed the iron phosphate coatings as a detrimental factor to increase the hydrogen evolution kinetics. Furthermore in the last Figures it was mentioned that the coating morphology plays an important role in the HER kinetics. Actually, Alvarado-Macías et al (2013) revealed a continuous change of the coating morphology during the immersion time, i.e. the layer nature can be porous or even uniform. [8]

As can be seen in Figure 7, the morphology of the iron phosphate coating on steel presents craters in the entire surface, which can be associated to the continuous evolution of hydrogen bubbles. Therefore, this micrograph can show that hydrogen can be produced on iron phosphate surfaces. Actually these results are in good agreement with the findings reported by Alvarado-Macías et.al. [8]

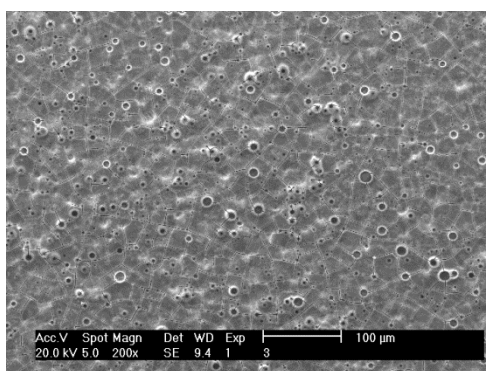


Figure 7. Microstructural characterization of the iron phosphate coating employing a phosphatizing solution with 0.94 M H_3PO_4 at 90°C

3.2. Effect of the temperature and Mn in solution on the H_2 evolution kinetics

On the other hand, the effect of Mn ions in solution were tested on the HER kinetics, using the same acidity 0.94 M H_3PO_4 at pH 1 and 25 or 90°C. Figure 8, revealed similar charge transfer coefficients behaving as an activationless process, which suggests low activation energy for the HER. The Tafel plots presented in Table 5 are characteristic for the same mechanism: the fast discharge of monoatomic hydrogen and a slow electrochemical recombination of H_2 . Figure 9, shows the polarization curves for this manganese solution, the results shows that Mn in solution had a catalytic effect on the hydrogen generation rate at room temperature and the coating formed on the steel was iron phosphate, actually when the temperature was increased up to 90°C the generation rate was favored. Furthermore the

exchange current densities for these experiments (Table 5) were the highest when they are compared with that of Table 4, i.e. without the presence of Mn in solution.

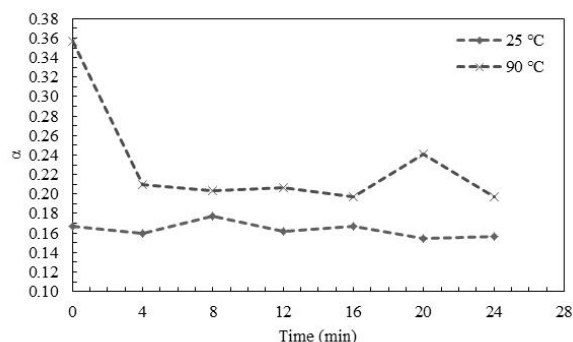


Figure 8. Comparison of charge transfer coefficient (α) at different temperatures and times in an aqueous H_3PO_4 -Mn solution; 0.94 M, pH=1.

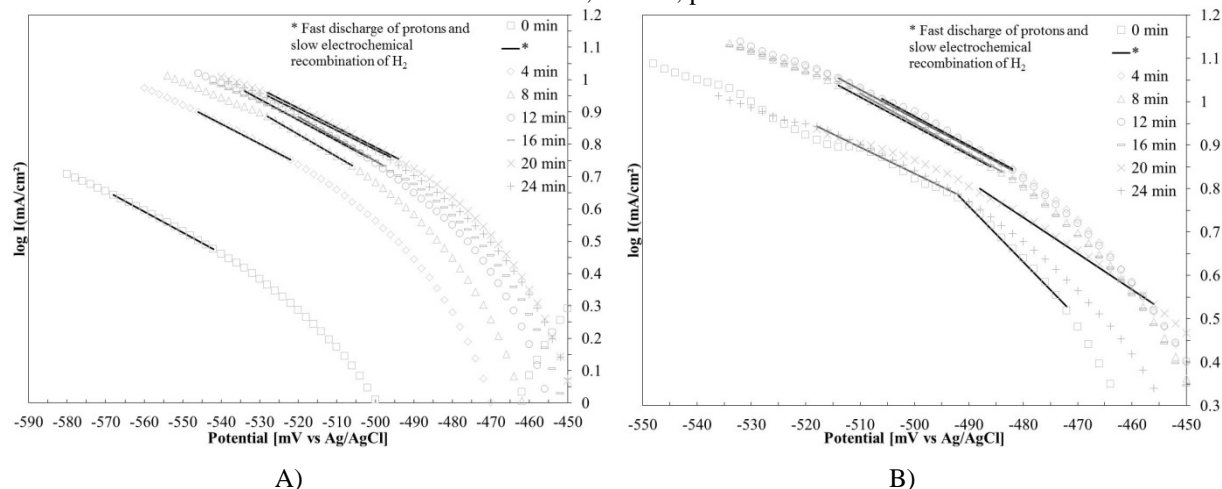


Figure 9. Comparison of the cathodic polarization curves for immersion of steel in an aqueous H_3PO_4 -Mn solution at A) 25°C, B) 90°C. All experiments employed 0.94 M H_3PO_4 and Mn. The polarization curves were recorded every 4 minutes during the immersion process.

This catalytic effect can be clearly observed by comparing the cathodic polarization curves of the solution C at 25°C (Figure 9A) with the curves of the solution B at the same temperature (Figure 6A). For example, if the cathode potential is fixed at -520 mV vs Ag/AgCl, it can be observed an increment in the current density at 24 min, i.e. the Figure 6A has 0.75mA/cm² approximately; however the current density was increased to 0.95mA/cm² (Figure 9A). It can be also observed in the end of the immersion time (Figure 6A), that the potential became more negative in comparison with that of Figure 9A and this represents a higher energy consumption to produce H_2 without

manganese than with the presence of manganese ions. On the other hand, the catalytic effect of manganese ions on the HER kinetics can be also observed at 90°C (Figure 9B). Actually, the current density recorded for a solution without manganese was higher than with a solution containing manganese, for example with a fixed potential of -520 mV vs Ag/AgCl the current density was 0.95mA*cm⁻² (see Figure 6D), on the other hand, the presence of manganese promotes an increase in the current value around 1.05mA/cm² (see Figure 9B).

Table 5. Kinetic parameters for the electrochemical recombination rate-controlling step, employing an aqueous H₃PO₄-Mn solution; 0.94 M. A) 25°C, B) 90°C.

A)				B)			
Time (min)	b' (V/decade)	i ₀ (mA*cm ⁻²)	a	Time (min)	b' (V/decade)	i ₀ (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.154	1.127	-3.048	0	-0.088	1.284	-4.852
4	-0.161	1.455	-2.460	4	-0.149	1.649	-2.403
8	-0.145	1.455	-2.764	8	-0.154	1.649	-2.302
12	-0.159	1.462	-2.394	12	-0.152	1.649	-2.332
16	-0.154	1.455	-2.474	16	-0.159	1.665	-2.207
20	-0.167	1.568	-2.208	20	-0.130	1.284	-2.982
24	-0.164	1.568	-2.249	24	-0.159	1.492	-2.304

Figure 10 displays the microstructural characterization of the iron phosphate coating during the hydrogen evolution experiments. The iron phosphate coating presented more craters than that of Figure 7, it is important to remember that the craters were related to the generation of hydrogen bubbles on the coating surface. Therefore, this Figure 10, shows an increase in the number of craters or holes, so it is indicative the HER is promoted under this condition. In addition to the last, two different types of morphology are shown; 1) a porous layer and 2) a less porous uniform layer, probably these differences can be associated to the different composition of the iron phosphate layers.

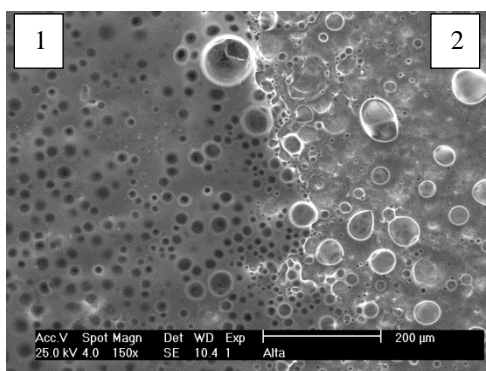


Figure 10. Microstructural characterization of the iron phosphate coating employing a phosphatizing solution with 0.94 M H_3PO_4 and Mn in solution at 90°C. 1) Porous Layer, 2) Less Porous Uniform Layer.

3.3. Effect of the manganese phosphate coating on the H_2 evolution kinetics

Finally when the manganese phosphate coating was tested on steel, the results showed that the hydrogen generation was decreased considerably in comparison with the iron phosphate coatings. Figure 11, displays the charge transfer coefficients for a phosphatizing solution containing 0.94M H_3PO_4 , 0.6M Mn and 0.2M HNO_3 (as a catalyst for the manganese phosphate generation), it is interesting to note that the charge transfer coefficients were very similar to that of Figure 3, 5 and 8, which are related to an activationless process. Actually the Tafel slopes recorded at different immersion times (Table 6) showed that a different HER mechanism is occurring at lower generation rates than with the iron phosphate coatings. Furthermore, it is possible to observe the current density decreased drastically during the immersion time (see Figure 12), i.e. the current density was $0.6\text{mA}/\text{cm}^2$ at -670 mV vs Ag/AgCl and 0 min, while in the end the current reached a value of $-0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ at -620 mV vs Ag/AgCl, this suggests that HER was inhibited. Actually the exchange current density at 12 and 20 minutes decreased (Table 6) in comparison with any condition tested in this research. On the other hand, Figure 12 shows the necessity to apply a more negative potential to activate the HER than the other conditions showed in Figure 9B, indicating an increase in the energy consumption.

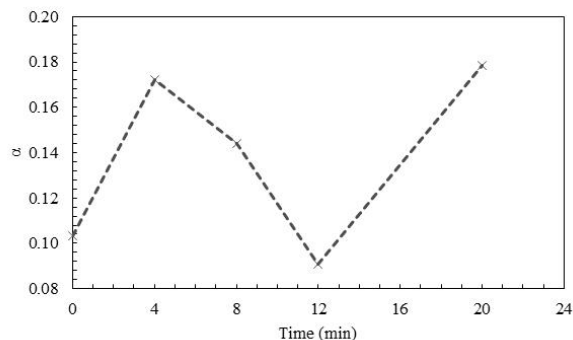


Figure 11. Comparison of charge transfer coefficient (α) at different times on a manganese phosphate coating at 90°C.

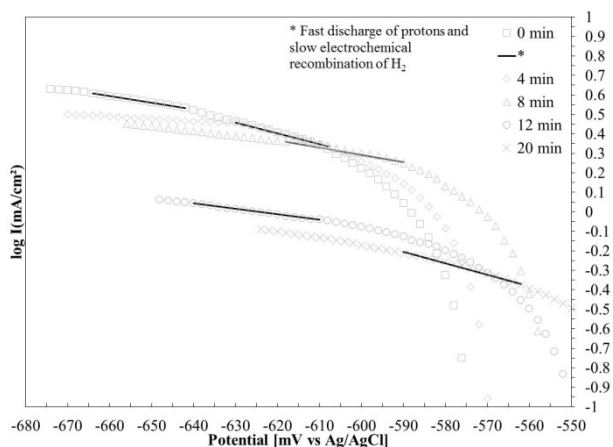


Figure 12. Comparison of the cathodic polarization curves for immersion of steel in manganese phosphate coating at 90°C. The experiment employed 0.94 M H₃PO₄. The polarization curves were recorded every 4 minutes during the immersion process.

Table 6. Kinetic parameters for the electrochemical recombination rate-controlling step, employing a manganese phosphate coating at 90°C.

Time (min)	b' (V/decade)	i ₀ (mA*cm ⁻²)	a
0	-0.303	1.363	-1.607
4	-0.182	1.116	-2.980
8	-0.217	1.116	-2.488
12	-0.345	0.795	-1.820
20	-0.175	0.560	-3.593

4. Conclusions.

In this research, cathodic polarization experiments were performed in order to study the nature of the hydrogen evolution reaction mechanism on steel with different types of phosphatizing solutions by varying the acidity, temperature, immersion time, coating (iron or manganese phosphate) with or without Mn ion in solution.

The Tafel plots of the phosphatizing process revealed one electrical potential zone where the monoatomic hydrogen is recombined electrochemically to H₂ as the rate determining step, with charge transfer coefficients similar to an activationless process.

Another important factor in the HER kinetics is the temperature; it was found that an increase in temperature up to 90°C helps to produce more hydrogen than at 25°C. On the other hand, a temperature of 50°C employing either 0.47 or 0.94M H₃PO₄ at pH 1 promotes an increase in the current density due to the formation of an iron phosphate coating on the steel cathode. The formation of FePO₄ on steel promotes the highest rate for the electrochemical recombination of monoatomic hydrogen to H₂.

Furthermore an increase in the acidity causes a higher exchange current density that benefits the hydrogen generation rate. The microstructural characterizations revealed that the coating morphology is an important factor in the hydrogen generation, i.e. the HER is favored on the porous iron phosphate coatings.

On the other hand, it was found a catalytic effect on the hydrogen generation rate at room temperature, when Mn ions were incorporated to the solution at pH 1. This catalytic effect is more efficient when the temperature was increased up to 90°C. Finally it was also observed that the manganese phosphate coating decreases the HER kinetics at pH 2.57 and 90°C.

5. Acknowledgements.

Gabriela Alvarado Macías is grateful to CONACyT (México) for the postgraduate scholarship received. Also, the collaboration of Felipe Márquez, Socorro García and Teodoro Caballero in this investigation is duly recognized.

6. References.

- [1] A. Abbaspour, E. Mirahmadi, Fuel, 104, 575-582 (2013).
- [2] A. Phuruangrat, D. Ham, S. Thongtem, Electrochemistry Communications 11, 1740 (2009).
- [3] R. K. Shervedani, A. R. Madram, Electrochim. Acta 53 x 426 (2007).
- [4] W. Xu, C. Liu, W. Xing, T. Lu, Electrochem. Commun. 9, 180 (2007).
- [5] J. C. Fuentes-Aceituno and G.T. Lapidus, J. New Mat. Electrochem. Systems, 15, 225-231 (2012).
- [6] M.S. El-Deab, Mahmoud M. Saleh, Int. J. Hydrogen Energy 28, 1199 (2003).
- [7] J. Liu, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Electrochemistry Communications 11, 107–110 (2009).
- [8] G. Alvarado-Macías, J. C. Fuentes-Aceituno, A. Salinas-Rodríguez, F. J. Rodríguez-Varela, J. Mex. Chem. Soc., Submitted, (2013).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Evaluación Numérica de una Celda de Combustible tipo PEM con Campos de Flujo Convencionales Adaptados a Platos Tubulares.

J. M. Sierra-Grajeda^{1*}, S. J. Figueroa-Ramirez¹, J. Vargas¹, S. Díaz¹, V. Rodríguez-Iglesias¹, C. Patiño¹, and P. J. Sebastian²

¹ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Cd. del Carmen, Campeche. C. P. 24115, México.

² Instituto de Energías Renovables. Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos. C.P. 62580, México.

*Tel: 9383896111, mail: jsierra@pampano.unacar.mx

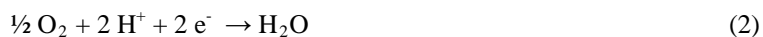
RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio numérico 3D realizado en un modelo de celda de combustible tipo PEM con platos tubulares. El estudio está enfocado a la evaluación del desempeño de tres diseños de campos de flujo con geometría cilíndrica (serpentín, interdigitado y paralelo). Estos diseños se evaluaron bajo condiciones normales de operación con el objetivo de comprobar si era posible reducir las caídas de presión que presentan los diseños convencionales con campos de flujo rectangulares, así como reducir las pérdidas por transporte de masa que ocurren en el cátodo de la celda. Un software comercial de dinámica de fluidos computacional (CFD) fue utilizado para simular los modelos numéricos. Se llevó a cabo un análisis de caídas de presión en los canales de flujo, concentración de especies, densidad de corriente y conductividad iónica, tanto en las capas catalizadoras como en los difusores de gas y membrana, para estudiar los fenómenos de transporte que ocurren dentro de la celda, los cuales aportan información relevante que pueden ayudar a mejorar el diseño y desempeño de la celda. Los resultados numéricos demostraron que las configuraciones de canales cilíndricos reducen significativamente las caídas de presión en la celda; esto fue debido a la reducción gradual del ángulo en la trayectoria del flujo y al giro tridimensional del canal, ayudando además a la expulsión de agua en los difusores de gas y promoviendo una alta concentración de oxígeno en la interfase triple de las capas catalizadoras. Por otra parte, los resultados numéricos fueron comparados mediante curvas de polarización con datos de la literatura y resultados numéricos de diseños convencionales, mostrando buena correlación. Estos resultados demuestran que los diseños de campos de flujo convencionales aplicados a platos tubulares pueden tener ventajas sobre los diseños rectangulares, como distribuciones uniformes de presión y de densidad de corriente, por lo que podrían ser considerados para los nuevos diseños de celdas de combustible.

1. Introducción

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que generan electricidad a partir de un combustible y un oxidante, generalmente hidrógeno y oxígeno. Los únicos subproductos que se obtienen son agua y calor. Actualmente existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se distinguen por el tipo de electrolito y la temperatura de operación. Sin embargo, las celdas tipo PEM por sus siglas en inglés (proton exchange membrane) han atraído la atención de muchos científicos e ingenieros por su baja temperatura de operación y alta eficiencia. Sus ventajas las han convertido en uno de los dispositivos que pueden reemplazar a los motores de combustión interna en el transporte y a las baterías en aplicaciones portátiles [1].

Las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo y cátodo de una celda de combustible son:



Una celda de combustible tipo PEM está formada por una membrana, capas catalizadoras, difusores de gas y platos bipolares (Figura. 1). La membrana (electrolito) es un ácido perfluorosulfónico comúnmente llamado Nafion, el cual permite el transporte de los iones H^+ del ánodo al cátodo; después se encuentran las capas catalizadoras o electrodos (ánodo y cátodo) lugar donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas de oxidación y reducción, estas capas catalizadoras básicamente están formadas de partículas de carbón Vulcan y platino; estos electrodos junto con el electrolito forman el ensamble membrana-electrodos, el componente principal de la celda de combustible; a lado de las capas catalizadoras se encuentran los difusores de gas, los cuales están hechos de tela o papel carbón y son las zonas porosas que permiten la distribución uniforme de los gases reactantes en las capas catalizadoras. Finalmente se encuentran los platos bipolares, que son las placas de grafito que dan soporte a la celda y contienen los canales de flujo que alimentan los gases al interior de la celda de combustible.

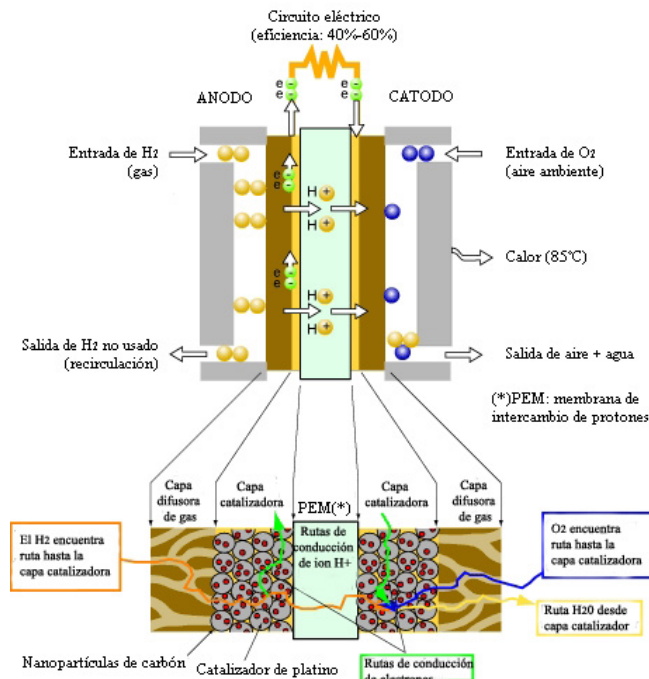


Figura 1. Funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM.

Aunque el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM se puede describir de manera simple; su desempeño se ve fuertemente afectado por las condiciones de operación de presión, temperatura y composición de los gases; así como por las características y propiedades de los materiales que la componen. Estos factores influyen de manera considerable en el potencial de la celda y en la magnitud de los sobrepotenciales de activación, resistencia óhmica y concentración que caracterizan la celda.

En este sentido, en los últimos años se han realizado varios esfuerzos en la investigación y la industria para desarrollar nuevos materiales para las celdas de combustible; buscando que sean eficientes y de bajo costo [2]. Gran parte de estos estudios se han enfocado a los catalizadores y a la membrana; no obstante, el desempeño de un stack de celda de combustible depende de la suma del desempeño de cada celda individual y esta correlación aún no se ha logrado en la práctica debido a diferentes razones, las cuales involucran la mala distribución de los gases reactantes dentro de la celda. Los efectos de una mala distribución de gases en los campos de flujo de un stack son un factor crucial que debe tomarse en cuenta en el diseño, puesto que en la celda se refleja en una distribución de densidad de corriente no uniforme, zonas muertas en la membrana, zonas de calentamiento, degradación del ensamble y en general un pobre desempeño de la celda. Por otro lado, una distribución uniforme de densidad de corriente resulta en una distribución de temperatura uniforme, generación de agua líquida en el cátodo y esfuerzos

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

mecánicos mínimos en el ensamble [3]. A pesar de que a este problema se le ha prestado bastante atención usando simulación numérica y haciendo análisis experimentales aún quedan demasiadas alternativas de diseños por estudiar y que pueden mejorar considerablemente la eficiencia de una celda de combustible.

En los últimos años se ha reportado un aumento significativo en la creación de nuevos diseños de campos de flujo para las celdas de combustible tipo PEM [4]. Cada una de estas configuraciones presentan ventajas y desventajas que dependen de las condiciones de operación para las cuales fueron diseñadas [5]. Los diseños más comunes se clasifican en diseños de serpentín (simple o canales múltiples), canales rectos, interdigitados, columnas o malla, y diseños en cascada [6]. La configuración de canales rectos paralelos es la más simple y para que funcione eficientemente requiere de flujos con presiones muy bajas, en caso de que los flujos no se alimenten así, sus efectos se reflejarán en una distribución de gases no uniformes sobre la capa catalizadora. Para resolver este problema se propuso el diseño de serpentín. Con este diseño el gas es forzado a fluir a través de una trayectoria simple la cual puede ser en uno o más canales que se extienden sobre toda el área activa de la celda. Esta configuración aumenta tanto la velocidad del flujo como la caída de presión, mejorando el control de agua y calor, debido al transporte de vapor agua y agua líquida a través de los canales de la celda [6].

El diseño interdigitado está basado en el concepto de canal cerrado, el cual obliga a los gases a fluir a través de los difusores gas antes de que salgan del plato. Esto favorece el consumo de los gases y la remoción de agua líquida de los difusores de gas; sin embargo, este diseño presenta incrementos de presión elevados en el ensamble. Sus ventajas y desventajas fueron estudiadas por Jin Hyun Nam et al. [7]. Los resultados demostraron que aún se pueden realizar variantes de este diseño para mejorar su desempeño.

Así como estos diseños de canales, muchos otros se han desarrollado con la finalidad de incrementar la eficiencia de la celda; sin embargo, aún quedan varias opciones por investigar. En este sentido, en el presente trabajo se proponen tres variantes del diseño de canales paralelos rectos, interdigitado y serpentín, los cuales se implementaron en una geometría cilíndrica y se adaptaron a platos tubulares, esto con la finalidad de reducir las caídas de presión que presentan los campos de flujo rectangulares. En la Figura 2 se muestra el diseño de una celda tubular y sus componentes.

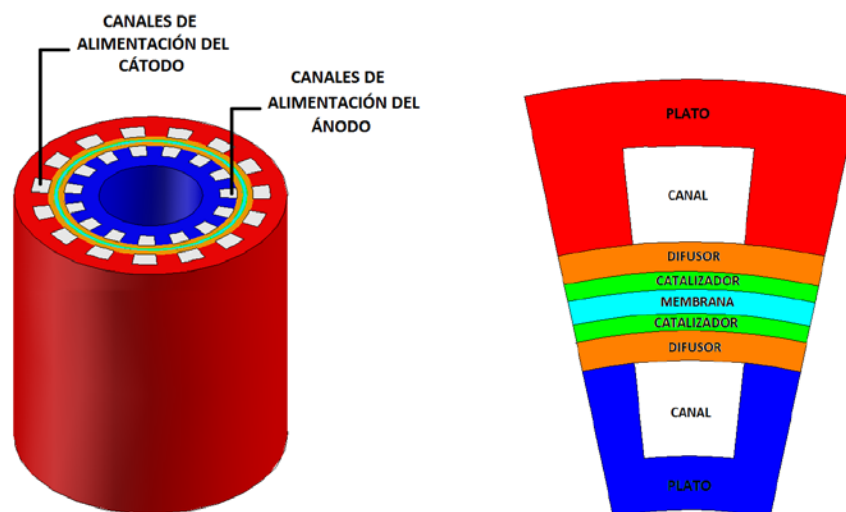


Figura 2. Diseño de una celda de combustible tubular y componentes.

2. Descripción del modelo

El modelo computacional evaluado en este trabajo consiste en una monocelda cilíndrica con un área activa de 5 cm^2 , que incluye capas difusoras de gas (CDG), capas catalizadoras (CC), membrana (MEM) y platos bipolares (PB). La geometría y dimensiones de sus componentes se especifican en la Figura 2 y Tabla 1, respectivamente. Los tres diseños de campos de flujo evaluados en la monocelda se muestran en la Figura 3.

Tabla 1. Dimensiones de los componentes de la celda tubular.

Parámetro	unidad	valor
Ancho del canal	mm	0.8
Altura del canal	mm	0.8
Espesor del plato	mm	1.6
Altura del plato	mm	20
Radio medio	mm	4.37
Área activa	mm^2	549
Espesor del difusor	mm	0.25
Espesor de la capa catalizadora	mm	0.02
Espesor de la membrana	mm	0.178

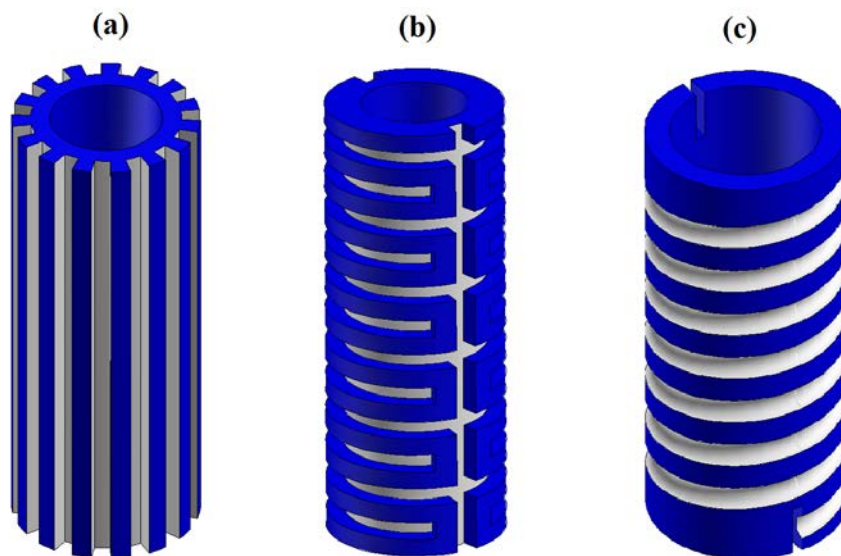


Figura 3. Diseño de los campos de flujo cilíndricos, a) canales paralelos rectos, b) interdigitado, c) serpentín.

Las consideraciones que se tomaron en cuenta para llevar a cabo la simulación numérica del modelo computacional fueron las siguientes: (a) condiciones estacionarias y no isotérmicas; (b) flujo laminar en los canales; (c) zonas porosas isotrópicas; (d) las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie de las capas catalizadoras; (e) transporte de especies en fase gaseosa y (f) el transporte de agua líquida en la membrana es controlado por los mecanismos de difusión y arrastre electro-osmótico.

2.1 Modelo Matemático

Los procesos de transporte que ocurren dentro de una celda de combustible tipo PEM se representan por las ecuaciones de conservación de masa, cantidad de movimiento, energía, especies y transporte de carga. Estas ecuaciones se describen a continuación.

2.1.2 Ecuación de Continuidad

La ecuación de conservación de masa o ecuación de continuidad se aplica para todos los procesos de transporte que ocurren dentro de la celda de combustible, tales como el flujo de un fluido, difusión, cambio de fase y reacciones electroquímicas. Esta ecuación se escribe en su forma simplificada y en estado estacionario como:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3)$$

donde ρ es la densidad del fluido y \vec{v} es el vector de velocidad.

2.1.3 Conservación de Cantidad de Movimiento

El principio de conservación de la cantidad de movimiento es una aplicación de la segunda ley de Newton a un elemento de fluido y establece que la rapidez a la cual el momentum de una masa de fluido está cambiando es igual a la fuerza neta externa que actúa sobre la masa.

La ecuación de conservación de momentum en estado estacionario y en un marco de referencia no inercial (no acelerado) es descrita por:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu^{eff} \nabla \vec{v}) + S_m \quad (4)$$

donde p es la presión estática, μ^{eff} es la viscosidad promedio de la mezcla y S_m un término fuente que contiene las características del medio poroso y se define como:

$$S_m = \frac{\mu}{k} \varepsilon \vec{v} \quad (5)$$

en la cual μ es la viscosidad del gas (kg/m·s), k la permeabilidad (difusores de gas y capas catalizadoras), ε la porosidad (difusores de gas y capas catalizadoras) y \vec{v} es el vector de velocidad superficial en el medio poroso en (m/s). [37]

2.1.4 Transporte de Especies

La ecuación de conservación de especies representa la ecuación de conservación de masa para cada especie individual de un gas. Para determinar la fracción masa local de cada especie y_i , se utiliza la ecuación:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + S_i \quad (6)$$

donde S_i es la tasa de generación por la adición de una fase dispersa más cualquier otra fuente que pueda ser definida y \vec{J}_i es la difusión de especies i , la cual se calcula (para un flujo laminar) como:

$$\vec{J}_i = -\rho D_i \nabla \cdot y_i \quad (7)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión para las especies i .

2.1.5 Conservación de Energía

La ecuación de conservación de energía derivada de la primera ley de la termodinámica establece que el cambio de la energía de una partícula de fluido es igual a la suma del calor añadido a la partícula más el trabajo hecho por esta misma y se expresa de la siguiente forma:

$$\nabla \cdot [\vec{v}(\rho E + p)] = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j) \quad (8)$$

donde E es la energía total, k_{eff} es la conductividad efectiva y \vec{J}_j es el flujo de difusión de las especies j . Hay que resaltar que en esta ecuación no se consideran los efectos de disipación viscosa y no se agrega ningún término fuente. Los dos primeros términos del lado derecho de la ecuación representan la transferencia de energía debido a la conducción y difusión de especies, respectivamente.

2.1.6 Modelo Electroquímico

Las ecuaciones de dinámica de fluidos presentadas en la sección anterior son acopladas al modelo electroquímico para resolver los fenómenos que ocurren en la celda de combustible. Este modelo que consiste en dos ecuaciones que resuelven los campos de potencial en la celda. La primera ecuación (Ec. 9) está asociada al transporte de electrones en las capas catalizadoras, difusores de gas y platos.

$$\nabla \cdot (\sigma_{sol} \nabla \varphi_{sol}) + R_{sol} = 0 \quad (9)$$

donde σ_{sol} es la conductividad eléctrica ($ohm^{-1} \cdot m^{-1}$), φ_{sol} el potencial eléctrico en (volts) y R_{sol} la transferencia volumétrica de corriente ($A \cdot m^{-3}$).

La segunda ecuación de potencial (Ec. 10) está asociada al transporte iónico, la cual se resuelve en la membrana y capas catalizadoras de acuerdo a:

$$\nabla \cdot (\sigma_{mem} \nabla \varphi_{mem}) + R_{mem} = 0 \quad (10)$$

donde σ_{mem} es la conductividad iónica ($ohm^{-1} \cdot m^{-1}$), φ_{mem} el potencial iónico (volts) y R_{mem} la transferencia de corriente volumétrica en ($A \cdot m^{-3}$).

La transferencia de corriente o los términos fuente de las ecuaciones 9 y 10, se determinan a partir de la formulación general de *Butler-Volmer* (Ecs. 11 - 12), la cual es utilizada para calcular la transferencia de corriente en las capas catalizadoras.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

$$R_{an} = j_{an}^{ref} \left(\frac{H_2}{H_{2,ref}} \right)^{\gamma_{an}} (e^{\alpha_{an} F \eta_{an} / RT} - e^{\alpha_{ca} F \eta_{an} / RT}) \quad (11)$$

$$R_{ca} = j_{ca}^{ref} \left(\frac{O_2}{O_{2,ref}} \right)^{\gamma_{ca}} (-e^{\alpha_{an} F \eta_{ca} / RT} + e^{-\alpha_{ca} F \eta_{ca} / RT}) \quad (12)$$

donde j^{ref} es la densidad de corriente de intercambio en (A/m^2) , H_2 y $H_{2,ref}$, son las concentraciones de especies locales en $(kg \cdot mol \cdot m^{-3})$, γ es el coeficiente de concentración (adimensional), α es el coeficiente de transferencia de carga, η las pérdidas por activación definidas en las ecuaciones 13 y 14, y F la constante de Faraday (9.65×10^7 C. $kg^{-1} \cdot mol^{-1}$).

La cinética de las reacciones es controlada por el sobrepotencial local de superficie, η , conocido como el término de pérdidas por activación, el cual está asociado a la diferencia de los potenciales de superficie entre el electrodo y el electrolito φ_{sol} y φ_{mem} . Este sobrepotencial se calcula tanto para el ánodo como el cátodo, incluyendo para este último el voltaje a circuito abierto (V_{OC}) y así establecer la diferencia de potencial entre ambos electrodos.

$$\eta_{an} = \varphi_{sol} - \varphi_{mem} \quad [13]$$

$$\eta_{ca} = \varphi_{sol} - \varphi_{mem} - V_{oc} \quad [14]$$

La membrana es modelada como una zona porosa y sus propiedades como la conductividad iónica σ_{mem} y el coeficiente de arrastre electro-osmótico están en función del contenido de agua λ . Estas propiedades son representadas por correlaciones reportadas por Springer et. al. [8]:

$$\sigma_{mem} = (0.00514\lambda - 0.00326)e^{1268\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)} \quad [15]$$

$$\lambda = 0.043 + 17.81a - 39.84a^2 + 36a^3 (a < 1) \quad [16]$$

$$\lambda = 14 + 1.4(a - 1) (a > 1)$$

El modelo de saturación reportado por T. Nguyen [9] y J. H. Nam et. al. [10] es utilizado para modelar la formación y transporte de agua líquida en el ensamble membrana-electrodos.

A partir de este conjunto de ecuaciones (Ecs. 9 – 16) se resuelven los dos campos de potencial, el consumo de los gases reactantes y la generación de corriente en la celda; además se incluyen los tres procesos electroquímicos que provocan las tres caídas de potencial que ocurren en una celda de combustible, las cuales son llamadas: sobrepotencial por activación, sobrepotencial por resistencia óhmica y sobrepotencial por concentración.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Los parámetros electroquímicos empleados en la simulación fueron tomados de datos experimentales y datos de la literatura [11-14]. Sus valores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación y parámetros electroquímicos del modelo.

Parámetro	Símbolo	Unidad	Valor
Presión	P	atm	2
Temperatura de la celda	T_c	K	343
Temperatura de los flujos	T_f	K	343
Humedad relativa (H_2)	HR_a	%	50
Humedad relativa (O_2)	HR_c	%	100
Densidad de corriente de intercambio (ánodo)	$j_{ref,an}$	$A\ cm^{-2}$	0.2
Densidad de corriente de intercambio (cátodo)	$j_{ref,ca}$	$A\ cm^{-2}$	1×10^{-4}
Coefficiente de transferencia (ánodo)	α_{an}	-	2
Coefficiente de transferencia (cátodo)	α_{ca}	-	2
Exponente de concentración (ánodo)	γ_{an}	-	0.5
Exponente de concentración (cátodo)	γ_{ca}	-	1
Porosidad del difusor de gas	ε_{CDG}	-	0.4
Resistencia viscosa (CDG)	$R_{v,CDG}$	$1/m^2$	1×10^{12}
Porosidad de la capa catalizadora	ε_{CC}	-	0.2
Resistencia viscosa (CC)	$R_{v,CC}$	$1/m^2$	4×10^{12}

2.1.6 Condiciones de Frontera

Las condiciones de frontera aplicadas al dominio computacional fueron (1) flujos másicos a la entrada, (2) presión de salida, (3) potencial constante de cero en el ánodo y (4) potencial variable en el cátodo, el cual fue establecido para calcular la densidad de corriente en la celda. Los flujos másicos se calcularon para un área activa de $5\ cm^2$ y una estequiometría de 1.25 y 2 para el ánodo y cátodo. Así mismo, se determinaron las concentraciones de los flujos de hidrógeno y oxígeno que se alimentaron a la celda para una presión de 2 atm, temperatura de 343 K y con una humedad relativa del 50 y 100%, para el ánodo y cátodo, respectivamente. A partir de estas condiciones y el conjunto de ecuaciones de dinámica de fluidos y el modelo electroquímico, se resolvió el modelo computacional de la celda. Se utilizó el método segregado para resolver las ecuaciones, un esquema de primer orden y el algoritmo SIMPLE [15]. El modelo se evaluó a diferentes potenciales de operación y con ello se calculaba la densidad de corriente. Usando estos datos se generaron curvas de polarización para evaluar el desempeño de cada diseño.

3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados numéricos de la simulación para los tres diseños de campos de flujo (paralelo, interdigitado y serpentin) por medio de contornos de distribución de presión, concentración de gases, conductividad protónica y densidad de corriente, que proporcionan información relevante de los procesos que se llevan a cabo en el interior de la celda de combustible. Estos se analizaron en las interfases difusor de gas – capa catalizadora (CDG/CC), capa catalizadora – membrana (CC/MEM) y en los platos bipolares (PB), tanto para el ánodo como para el cátodo.

3.1. Presión.

En la Figura 3 se presentan los resultados de las caídas de presión para los tres campos de flujo en la interfaz capa difusora de gas – capa catalizadora (CDG/CL) del cátodo a un voltaje de 0.6V. El diseño que mostró menores caídas de presión fue el diseño con canales en paralelo, seguido del interdigitado y por último el serpentin. A pesar de que el diseño interdigitado cuenta con canales discontinuos y eleva la presión en los canales de entrada, la longitud del canal resultó ser el factor más importante, algo característico de los diseños en serpentin. Por otra parte, cabe mencionar que al realizar el análisis de caídas de presión para cada diseño, se observó que la presión en el ánodo disminuye conforme disminuye el voltaje. Esto se debe a que el hidrógeno debe satisfacer la corriente demandada por la celda. En el caso del cátodo ocurrió lo contrario, conforme el voltaje disminuye la presión se incrementa, esto fue debido a la generación de agua en el electrodo, la cual provoca una mayor presión en los canales de flujo.

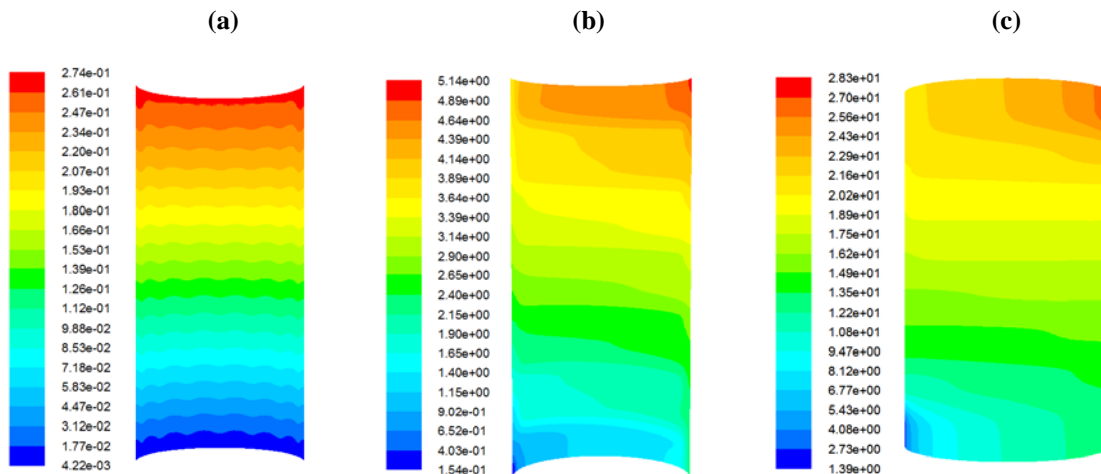


Figura 3. Distribuciones de presión (Pa) en la interfaz (CDG/CC) del cátodo. a) canales en paralelo, b) interdigitado y c) serpentin.

3.2 Concentración de Hidrógeno

En la Figura 4 se muestran los contornos de distribución de hidrógeno en la interfaz (CDG/CC) del ánodo para el diseño de serpentín. En esta se puede observar que la concentración de hidrógeno es alta a la entrada y se reduce conforme avanza en el canal, debido al consumo de combustible en la celda. Asimismo, se puede observar que la concentración de hidrógeno también disminuye conforme voltaje de la celda se reduce, esto debido a la demanda de corriente de la celda. El mismo patrón de distribución se observó para los demás diseños.

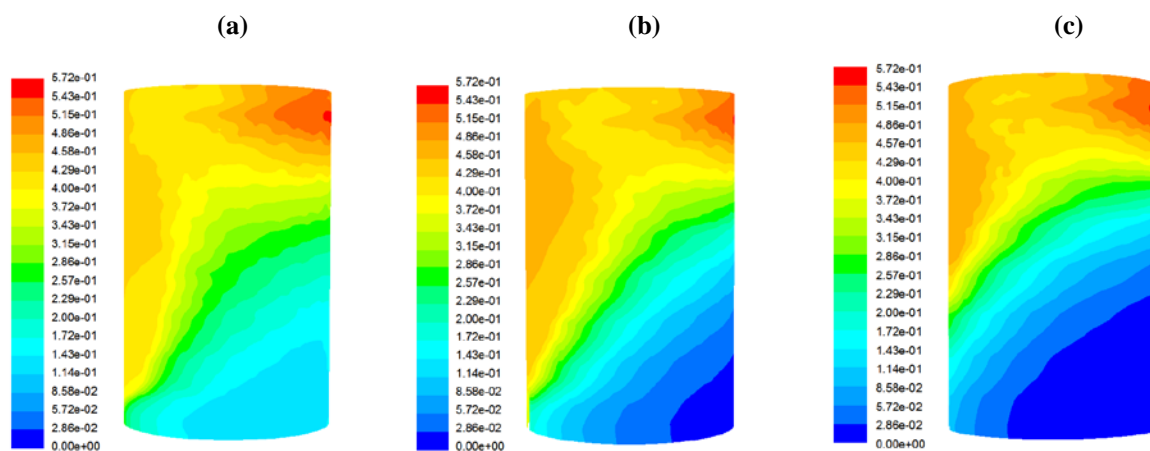


Figura 4. Distribuciones de concentración de hidrógeno en la interfaz (CDG/CC) del ánodo a diferentes voltajes. a) 0.8V, b) 0.6V y c) 0.4V.

3.3. Conductividad Protónica.

En la Figura 5 se presentan los contornos de conductividad protónica para la interfase (CC/MEM) en el cátodo del diseño interdigitado, los cuales se obtuvieron a diferentes voltajes de operación. En ellos se puede observar que la conductividad de la membrana aumenta conforme disminuye el voltaje de operación de la celda. Esto ocurre por la generación de agua en la celda, a mayor densidad de corriente mayor producción de agua en el cátodo. Esto permite tener mejor hidratada la membrana y por ende mayor conductividad iónica. Este fenómeno también se observó para los diseños de canales en paralelo y serpentín.

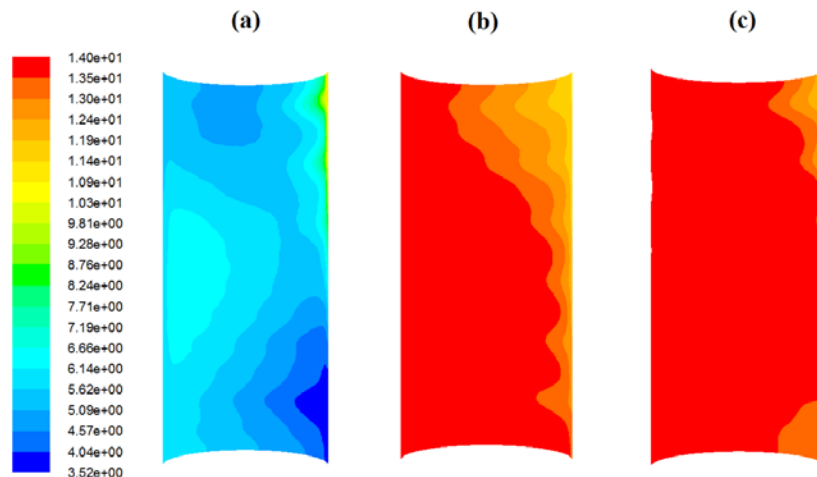


Figura 5. Distribuciones de conductividad protónica en la interfase (CC/MEM) del cátodo a diferentes voltajes de operación. a) 0.8V, b) 0.6V y c) 0.4V.

3.4 Densidad de corriente

En la Figura 6 se presentan los contornos de densidad corriente en el plato (cátodo) para el diseño con canales en paralelo, los cuales se obtuvieron a diferentes voltajes de operación. Las densidades de corriente más altas se presentan en los contactos del plato con el difusor de gas y las más bajas en las zonas de los canales. En (a) y (b) se obtuvieron densidades de corriente uniformes; sin embargo, en (c) se presentó una reducción de corriente en la salida de los canales. Esta caída en la densidad de corriente está relacionada con el exceso de agua líquida en la celda, tanto para el ánodo como para el cátodo. A pesar de que la celda requería un suministro de flujos humidificados por la temperatura y presión de operación, no se logró un equilibrio de balance de agua en el ensamble. El exceso de agua líquida provocó la obstrucción de los sitios activos en ambos electrodos, lo que corresponde a las pérdidas por transporte de masa.

Este es un fenómeno que se presenta siempre a bajos voltajes de operación. Una solución sería reducir la concentración de agua en los flujos de la celda y buscar el equilibrio entre alimentación/generación; sin embargo, en la práctica el voltaje de operación de una celda se encuentra entre los 0.7V y 0.6V, por lo que este diseño operaría sin ningún problema.

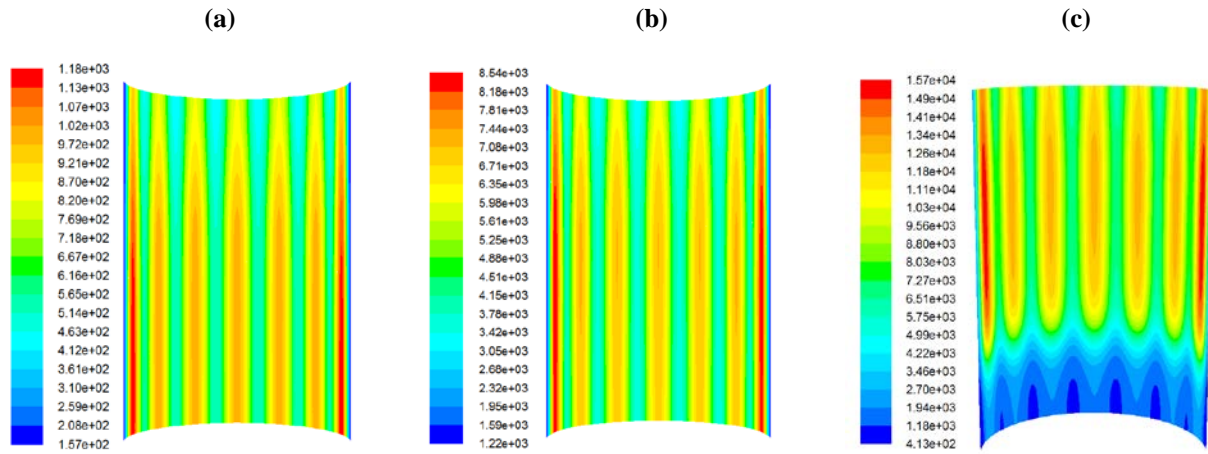


Figura 6. Distribuciones de densidad de corriente (A/cm^2) en el cátodo para el diseño con canales en paralelo. a) 0.8 V, b) 0.6 V y c) 0.4 V.

3.5 Comparación de los campos de flujo

En la Figura 7 se presentan los resultados de distribución de corriente para los tres diseños de campos de flujo a un voltaje de operación de 0.6V. En estos se observa que la distribución de densidad de corriente adopta el patrón de distribución que tiene la configuración de canales. La densidad de corriente más alta se presenta en las soportes de los canales, las zonas del plato que están en contacto directo con el difusor de gas y la más baja en los canales. Al comparar los tres diseños y normalizarlos a la misma escala de corriente se observa que el diseño en serpentin presenta las distribuciones de densidad de corriente más uniformes, algo particular de los diseños en serpentin.

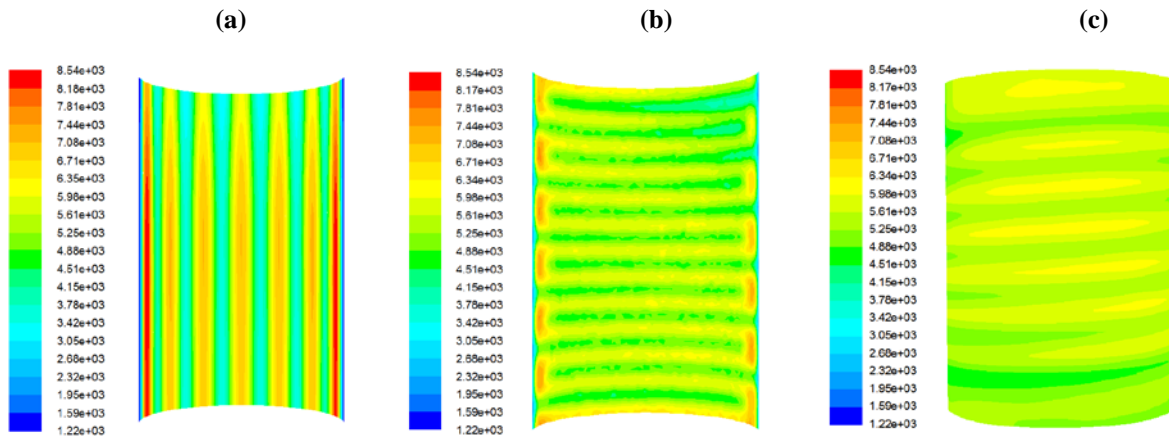


Figura 7. Distribuciones de densidad de corriente (A/m^2) en el cátodo. a) canales en paralelo, b) interdigitado y c) serpentín.

En la Figura 8 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los tres campos de flujo. En ella se observa que el desempeño de los tres diseños fue similar bajo todo el rango de operación normal de una celda. A potenciales altos están presentes las pérdidas por activación, seguidas de las pérdidas por resistencia óhmica y a potenciales debajo de los 0.6 V comienzan a estar presentes las pérdidas por transporte de masa. Bajos estas condiciones de operación de 2 atm de presión, 343 K de temperatura en la celda y flujos, humedad relativa de 50% y 100% en los flujos del ánodo y cátodo, el diseño con canales en paralelo mostró un desempeño ligeramente superior al serpentín e interdigitado; sin embargo, el diseño de serpentín presentó distribuciones de densidad de corriente más uniformes. Por lo tanto el campo de flujo con canales en serpentín sería el más adecuado evaluarlo experimentalmente. Bajo estas condiciones de operación este diseño podría servir para realizar estudios sobre la degradación del ensamble membrana/electrodos y ser sometido a ciclos continuos de carga y descarga.

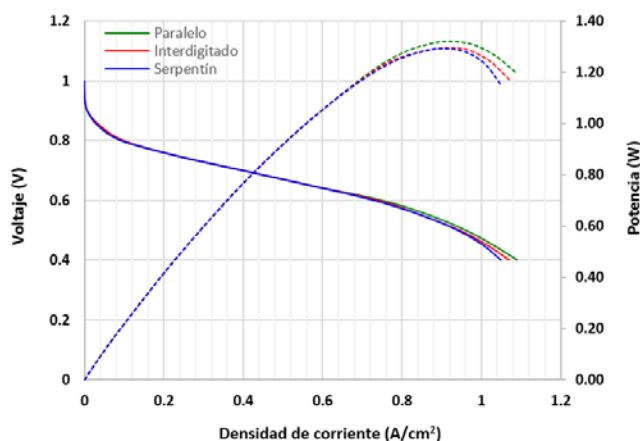


Figura 8. Comparación de las curvas de polarización y potencia de los tres diseños de campos de flujo.

4. Conclusiones

Se realizó un estudio de dinámica de fluidos computacional en una celda de combustible tipo PEM para evaluar el desempeño de tres diseños convencionales de campos de flujo adaptados a platos tubulares. A partir de la solución de las ecuaciones de dinámica de fluidos y el modelo electroquímico de la celda de combustible se obtuvieron contornos de distribución presión, concentración de especies, conductividad protónica y densidad de corriente. Estos permitieron realizar un análisis de los fenómenos de transporte que se llevan a cabo dentro la celda, así como hacer una comparación entre los diferentes campos de flujo y demostrar sus ventajas y desventajas. El diseño con canales en paralelo presentó las caídas de presión más bajas en los canales de flujo, lo cual se reflejó en una generación mayor de agua en el cátodo, incrementando la conductividad iónica en la membrana y por lo tanto un incremento de

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

corriente ligeramente superior a los demás diseños; sin embargo, el diseño con canales en serpentín presentó las distribuciones de densidad de corriente más uniformes en toda el área activa de la celda. Siendo la mejor opción de diseño para ser construido y evaluado experimentalmente, lo que podría ayudar a incrementar la vida útil del ensamble/membrana electrodos y evitar su degradación. Finalmente se puede concluir que estos diseños pueden ser considerados como una alternativa más a los diseños actuales de la celda.

5. Agradecimientos

Al Instituto de Energías Renovables – UNAM por las facilidades otorgadas para realizar las simulaciones en su equipo de cómputo y el uso de la licencia del software de CFD.

6. Referencias

- [1] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cells Systems Explained, 2nd ed., Wiley, (2003).
- [2] G. Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook, Ed. CRC Press, New York (2002).
- [3] Chen C-H, Jung S-P, Yen S-C. J. Power Sources 2007;173: 249-63.
- [4] Li Xianguo, Sabir Imran. Int. J. of Hydrogen Energy 2005; 30: 359-71.
- [5] A. P. Manso, F.F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, Int. J. of Hydrogen Energy, 2012; 37: 15256-15287.
- [6] F. Barbir, PEM Fuel Cells – Theory and Practice, Academic Press, Elsevier, 2005.
- [7] Nam Jin Hyun, Lee Kyu-Jin, Sohn Sangho, Kim Charn-Jung. J. of Power Sources 2009;188:14-23.
- [8] T. E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, J. Electrochemical Soc.,138, 2334 (1991).
- [9] T. Nguyen, R. White, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 2178-2186.
- [10] J. H. Nam, M. Kaviany, Int. J. Heat and Mass Transfer 46 (2003) 4595-4611.
- [11] S. Shimpalee, S. Greenway and J.W. Van Zee, J. Power Sources,160, 398 (2006).
- [12] N. Djilali, P.T. Nguyen and T. Berning, J. Power Sources, 130, 149 (2004).
- [13] T. Berning and N. Djilali, J. Power Sources, 124, 440 (2003).
- [14] Um S and Wang CY., J. Power Sources 2004; 125: 40-51.
- [15] Fluent 6.3 – Fuel Cells Module Manual (2007).

**Gas de esquisto e hidrógeno nuevo binomio energético.
Expectativas y posibilidades.**

E. Mar-Juárez, M. Amador-Rios, F. Murrieta.
Instituto Mexicano del Petróleo
Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, 07730 México D.F., México.
Tel: 91757492, mail: emar@imp.mx

Introducción.

Los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) han sido fundamentales para la civilización industrial pues son la fuente de energía que ha permitido el espectacular desarrollo que ésta ha experimentado en los últimos 3 siglos. La situación podría continuar así al menos otros 300 años a no ser por 2 factores, uno de carácter económico y otro de naturaleza ambiental, que progresivamente han ganado importancia y han motivado a la humanidad a buscar nuevas fuentes para satisfacer la siempre creciente demanda de energía. El factor económico deriva de que los yacimientos de combustibles fósiles son finitos y gradual e inexorablemente se agotarán, conforme ello ocurra cada vez será más difícil y costoso extraerlos y procesarlos y llegará el momento en que producir energía con otras fuentes resulte más atractivo. En cuanto al aspecto ambiental el empleo de combustibles fósiles ha contribuido importantemente a la contaminación y deterioro del medio ambiente y es muy probable, aunque no está demostrado en rigor, que la quema de combustibles fósiles sea uno de los mayores responsables del calentamiento de la tierra observado en las últimas décadas.

Actualmente los combustibles fósiles contribuyen con aproximadamente el 85 % del consumo total de energía a nivel mundial (aproximadamente $5.7 \cdot 10^{20}$ J), la sustitución es inevitable y prácticamente está en marcha en todo el mundo, difícilmente una sola nueva fuente será capaz de producir de la región donde se produzca, por ejemplo, la energía solar es más conveniente en regiones de alta insolación y la eólica donde el viento es constante y tiene una velocidad en un intervalo determinado.

En el conjunto de nuevas fuentes de energía destaca la derivada del hidrógeno, que por ser capaz de producir grandes cantidades de energía sin emitir contaminantes ha sido considerada como una de las alternativas más atractivas, 1 kg de hidrógeno produce tanta energía como 1 kg de gasolina, la cual además emite alrededor de 3.5 Kg de bióxido de carbono. En torno a esta fuente se han desarrollado múltiples tecnologías como los automóviles y las celdas de combustible que para entrar al mercado en forma competitiva solo esperan las correspondientes fuentes de abastecimiento. Este problema, sin embargo, aún no está resuelto pues dado que el hidrógeno no está libre en la naturaleza sino principalmente asociado al agua y a los hidrocarburos su producción es muy costosa y aunque existen muchos métodos para producirlo (electrolisis del agua, gasificación, ciclos biológicos, ciclos redox, pirolisis, etc.) el método que la economía favorece es la reformación de combustibles fósiles, particularmente la del gas natural, no obstante que genera tanto o más bióxido de carbono que si se quemara la cantidad equivalente del propio combustible que se pretende sustituir. Así, mientras los otros métodos de producción alcanzan los niveles de competitividad de la reformación del gas natural, esta será la tecnología dominante y su dominio se reforzará debido a la incorporación del gas de esquisto (shale gas) que ya revolucionó el sector de la energía de los EEUU y ha comenzado a revolucionar al mundo entero, las reservas mundiales y potencial de producción de este gas son enormes y pueden ser la base producir grandes cantidades de hidrógeno y combustibles líquidos sintéticos a bajo costo. En este trabajo se presenta un ejemplo del potencial de desarrollo del binomio gas de esquisto e hidrógeno en México.

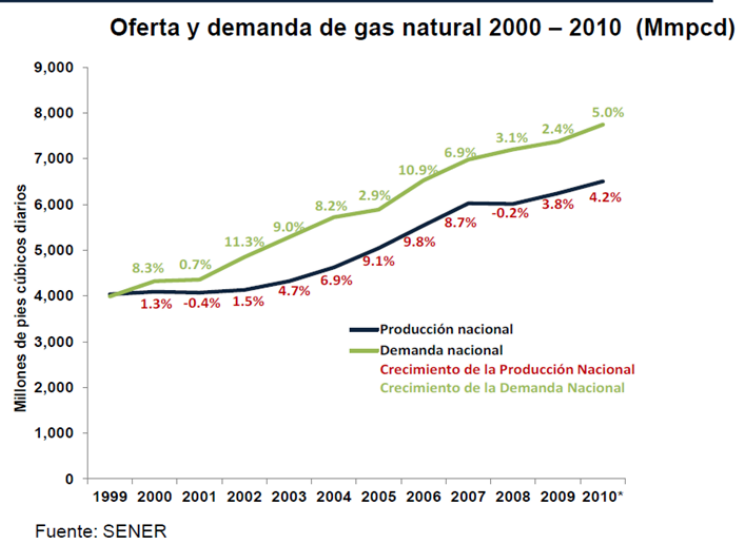


Gas de esquisto.

Impulsado principalmente por las regulaciones ambientales y su bajo costo el consumo de gas natural en México se ha incrementado sustancialmente, la Secretaría de Energía [1] reportó que en el periodo comprendido del año 2000 al 2010 la demanda prácticamente se duplicó, pasando de 4 a casi 8 MMMpcd, con ello se han dejado de emitir a la atmósfera importantes cantidades de gases contaminantes, sin embargo, la producción nacional de gas natural no ha sido suficiente para satisfacer la demanda y conforme ha pasado el tiempo la brecha producción-demanda se ha ensanchado, para el año 2010 la brecha era de un 20 % de la demanda (fig. 1).

Figura 1 Demanda y producción de gas natural.

Demanda histórica



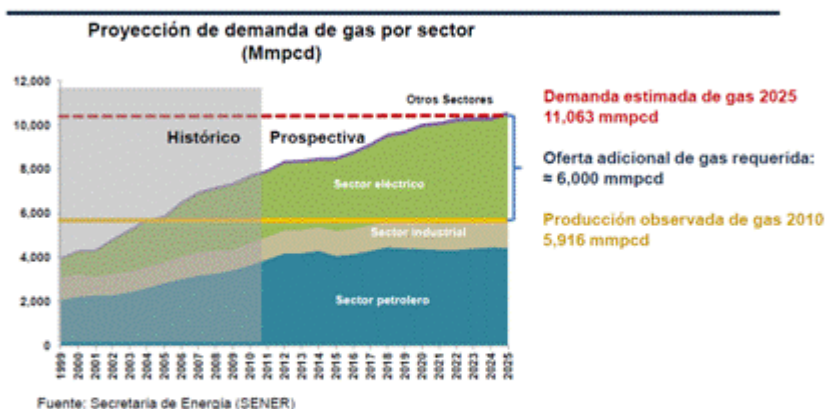
En el periodo 2000 - 2010, la producción nacional de gas natural creció a una tasa promedio anual de 4.8% y, la demanda interna, lo hizo en 6.0%

El gas natural se usa básicamente como combustible en tres sectores: petrolero, eléctrico e industrial, en orden de consumo actual. En la industria de refinación también se le usa para producir hidrógeno para consumo propio y la petroquímica para la producción de etileno del cual derivan varios productos.

Las estimaciones de la Secretaría de Energía indican que la demanda de gas natural continuará creciendo, el pronóstico para el año 2025 es que la demanda se ubicará alrededor de los 11 MMMpcd debido principalmente al crecimiento en el sector eléctrico que pasará a ser el principal consumidor (fig2). Con ello la brecha demanda-producción crecerá por arriba del 50 % pues también se prevé que la producción aumentará marginalmente debido al agotamiento de los yacimientos en explotación.

Figura 2 Demanda futura de gas natural.

Pronóstico de demanda



De 2010 – 2025 SENER estima un crecimiento anual de 2.4%, cifra superior al promedio mundial estimado por la Agencia Internacional de Energía (AIE), 2.0%.

Para evitar esta situación PEMEX ha hecho importantes esfuerzos que han dado resultados positivos, por ejemplo, se estimaba que la producción de gas se estancaría alrededor de 6 MMMpcd, la producción alcanzada en 2011 fue de 7 MMMpcd y se espera que con la incorporación de nuevos yacimientos productores, la producción aumentará [2]. Además de ello PEMEX cuenta con una de las reservas de gas de esquisto más grandes del mundo cuya explotación podría revolucionar la industria petrolera nacional, como ya ha revolucionado a la industria Norteamericana. Estas reservas podrían no tan solo satisfacer la demanda de gas nacional, sino que apropiadamente manejadas podrían incluso sustituir al petróleo como principal fuente de energía y materias primas para la industria.

Desde el siglo XXVIII se conoce la existencia del gas de esquisto, sin embargo, debido a la naturaleza de los yacimientos (baja porosidad y permeabilidad, que indican poca abundancia y dificultad de extracción) no habían sido explotados comercialmente. De hecho la explotación a gran escala de estos yacimientos comenzó en este siglo en los EEUU, motivados por la rápida declinación de su producción de gas natural y los altos precios de los combustibles. En tan solo 4 años (2006 a 2010) la producción de gas de esquisto ha llegado a ser del 20 % de la producción total y se estima que para el año 2035 será de 46 %. Esto ha impactado positivamente la economía de ese país al bajar los precios del gas natural, aumentar las fuentes de empleo y fomentar el desarrollo tecnológico que le ha permitido mejorar la eficiencia de la explotación [3].

Conforme al reporte de la agencia de energía de los EEUU, existen importantes yacimientos de gas de esquisto en el mundo, en la tabla 1 se muestran los principales países poseedores de este recurso y las reservas comercialmente explotables con la tecnología actual.

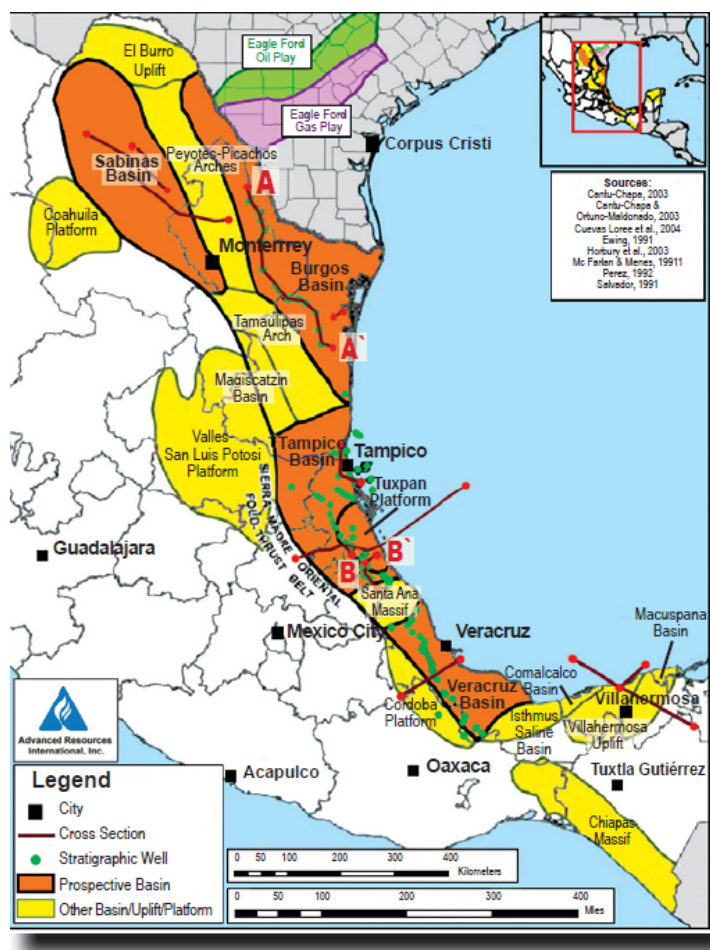
XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 1 Principales yacimientos de gas de esquisto.

Pais	Recurso recuperable de Shale Gas (MMMMpc)
China	1,275
Estados Unidos	862
Argentina	774
México	681
Sudáfrica	485
Australia	396
Canadá	388
Algeria	231
Brasil	226
Polonia	187
Francia	180
India	63
Reino Unido	20

Con 681 MMMMpc México se ubica en el cuarto lugar mundial, ello representa una enorme riqueza que en pocos años podría coadyuvar a resolver los múltiples problemas que enfrenta la industria petrolera.

En la figura 2 se ilustran las cuencas prospectivas de yacimientos de gas de esquisto en México.



Fuente: US -EIA. World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United States. Abril de 2011.

Figura 2 Cuencas prospectivas de gas de esquisto.

Para dar una idea de la magnitud de estas reservas, en la tabla 2 se indican los equivalentes másicos en comparación con las reservas probadas de petróleo y gas natural al 1 de enero de 2012.

Tabla 2 Comparación de reservas de gas de esquisto.

	Petróleo	Gas Natural	Gas lutita
Reservas	10,025 MMB	17.2 MMMMpc	681 MMMMpc
Reservas, MMTon	1482	341	13660
Relación	9.2	39.8	1

En términos másicos y energéticos el potencial del gas de esquisto es 9 veces mayor que el de petróleo, de modo que este gas podría incluso, pensando disruptivamente, cubrir la demanda energética del país y no solo de gas natural o bien ser utilizado como materia prima para la industria química y petroquímica.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Por ejemplo, el gas de esquisto puede convertirse en gasolina mediante procesos comerciales. Aplicando los procesos de reformación del gas natural y el proceso Fisher Tropsh, se podría producir toda la gasolina que demanda el país (alrededor de 800 MBPD), para ello se necesitarían aproximadamente 100 MTPD de gas de esquisto y la producción se podría mantener por 375 años, además de la gasolina se producirían 11 MTPD de hidrógeno con lo cual se impulsaría el desarrollo de tecnologías limpias para la producción de energía [4] .

Asimismo, el gas de esquisto puede ser una fuente importante de petroquímicos pues se puede transformar en gas de síntesis o bien en olefinas (etileno, propileno) que son materia prima para numerosos procesos industriales [5].

Si bien, las posibilidades que ofrece la explotación del gas de esquisto son amplias y atractivas, también existen barreras que hay que solventar, la primera de ellas es su extracción. Al encontrarse en yacimientos profundos y de baja permeabilidad, es necesario contar con tecnología apropiada, en los EEUU la explotación del gas de esquisto comenzó con pozos verticales cuya productividad era baja, pronto desarrollaron la tecnología de pozos horizontales dotados con dispositivos especiales para fracturar hidráulicamente los yacimientos y facilitar la extracción del gas, ello aumento significativamente la productividad de los pozos. Para evitar que las fracturas se cierren, desarrollaron tecnologías de inyección de agentes capaces de mantener las fracturas sin colapsar. Asimismo, tuvieron que enfrentar y solventar los riesgos ambientales y sociales inherentes a la explotación que en muchos casos eran totalmente infundados o al menos tolerables [6]. Además de ello, la explotación del gas de esquisto demanda grandes inversiones por lo que es indispensable contar con tecnología de alta precisión que permita garantizar el éxito de las perforaciones.

El gas de esquisto representa una nueva oportunidad para el desarrollo de México y se deben sumar todos los esfuerzos y capacidades que impulsen su explotación racional.

Bibliografía

- [1] J. Estrada, Energía a Debate, No 47 (2001), 6-10
- [2] PEMEX, Memoria de Labores 2011
- [3] US Energy Information Administration, World Shale Gas Resources, April 2010
- [4] Hydrocarbon Processing , Refining Processes 2008
- [5] Hydrocarbon Processing , Petrochemical Processes 2009
- [6] M. Zoback, Worldwatch Institute, July 2010.



Evaluación de la capacitancia de soportes para catalizadores que favorezcan la reacción de reducción de oxígeno en medio ácido

C. A. Campos Roldán^{1,2}, M. A. Oliver Tolentino¹, R. G. González Huerta^{2*}, A. Bálcazar López³, R. Vargas García³

¹UPIBI-IPN, Av. Acueducto s/n Col. La laguna Ticomán, Del. Gustavo A. Madero, México, DF, CP 07340

²ESIQIE-IPN, Laboratorio de Foto-electrocatalisis, UPALM, México, DF, CP 07738

³ESIQIE-IPN, Departamento de Metalurgia y Materiales, UPALM, México, DF, CP 07738

*E-mail: rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

RESUMEN

En los materiales soporte la determinación de la capacitancia de la doble capa es la que proporciona la actividad eléctrica de la interface electrodo-electrolito, a partir de la interacción eléctrica de las partículas la cuales mantienen un balance de cargas. La reacción de reducción de oxígeno (RRO) requiere catalizadores con la menor carga de metal disperso en un soporte que proporcione buena conductividad en la superficie del electrodo. La capacitancia de una interface compuesta por una superficie metálica másica y un electrolito líquido esta en el intervalo de 0.010 y 0.040 mF cm⁻². En este trabajo se exhibe la relación de la capacitancia del soporte con el área disponible para dispersar el metal. La capacitancia del grafito, carbón vítreo, TiO₂ fase anatasa, carbón Vulcan (CV), nanotubos de carbón (NTC) comerciales y NTC funcionalizados fueron determinadas empelado voltamperometría cíclica. El carbón vítreo presenta un valor de capacitancia de 0.018 mF cm⁻², este resultado es consistente con lo que se requiere para el material soporte de los electrodos de trabajo, inerte hacia la RRO. El CV presentó una capacitancia 0.377 mF cm⁻², los NTC comerciales presentaron una capacitancia de 0.075 mF cm⁻². El TiO₂ presentó una capacitancia muy baja 0.008 mF cm⁻², lo que indica que este material no se puede utilizar solo como soporte, se requiere integrarlo con algún carbón para generar una sinergia entre estabilidad y actividad catalítica como se ha reportado en otros trabajos. El grafito posee una capacitancia de 0.1944 mF cm⁻². Finalmente los NTC funcionalizados mostraron un valor de capacitancia de 2.8617 mF cm⁻², por lo que se puede inferir que estos últimos poseen la mayor actividad eléctrica superficial, por lo tanto son los mejores candidatos como soporte para lograr buenos catalizadores para la RRO. Estos resultados son discutidos en función del área superficial, Área BET.

1. Introducción

Las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (tipo PEM por sus siglas en inglés Proton Exchanger Membrane) son dispositivos que generan energía eléctrica y calor a partir de la reacción química entre el hidrógeno y el oxígeno y cuyo subproducto es el agua, sin que exista ningún proceso de combustión. [1-3]. Una celda de combustible está compuesta por dos electrodos: un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito que facilita la transferencia iónica. Entre los electrodos se genera una corriente eléctrica que, a diferencia de lo que ocurre en una batería convencional, no se agota con el tiempo de funcionamiento, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. En la última década las celdas de combustible están consideradas como dispositivos que van a ir sustituyendo los motores de combustión interna en sistemas móviles y aplicaciones residenciales. La comercialización de las celdas de combustible está limitada por su costo y por el tiempo de vida útil, que está comprometido con los catalizadores utilizados en los electrodos. Los catalizadores están compuestos por un metal activo finamente distribuido en el material soporte. La estabilidad final que presente el material catalítico depende de ambas fases. En la celda de combustible la reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una de las reacciones más estudiadas, por su mecanismo de reacción complejo y porque es la etapa que limita el desempeño general de la celda de combustible. En este trabajo se realizó un estudio de distintos soportes para utilizarlos para preparar catalizadores en la RRO, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para determinar la capacitancia y analizar cómo este parámetro está ligado a la actividad catalítica de los materiales nanométricos.

Un condensador es aquel elemento, dentro de un circuito eléctrico, que tiene la cualidad de almacenar carga eléctrica y consta de dos conductores. Se considera que existe una diferencia de potencial entre ellos y que ambos tienen cargas iguales con signo contrario. Por lo tanto un condensador es capaz de almacenar carga. La medida en la que un condensador puede almacenar carga es denominada capacitancia. ΔV es la magnitud de la diferencia de potencial entre los dos conductores y es proporcional a la carga Q del condensador, que se define como la magnitud de la carga que existe en cada uno de los dos conductores. La capacitancia (C) del condensador se define como el cociente entre la carga del condensador (Q) y el valor de la diferencia de potencial (ΔV) del mismo [3]:

$$C = Q / \Delta V \quad (1)$$

Por definición, la capacitancia siempre será un valor positivo. La ecuación (1) indica que la capacitancia de un sistema es una medida de la cantidad de carga que se puede almacenar en el condensador para una diferencia de potencial dada. La unidad, en el SI para la capacitancia, es el faradio (F). Cabe señalar que el faradio es una unidad muy grande de capacitancia, ya que, en la práctica, los dispositivos entran en el orden de micro o picofaradios.

Se considera que la interfase electrodo/electrolito se caracteriza por la presencia de un intenso campo eléctrico entre el electrodo y la solución, las reacciones electroquímicas involucran especies cargadas eléctricamente (electrones e iones) y la zona de reacción se sitúa dentro del dominio del campo eléctrico, la energía de activación del proceso depende de la magnitud de la diferencia de potencial entre el electrodo y la solución [4-7]. Esta diferencia de potencial aparece naturalmente en la interfase electroquímica y puede alterarse externamente, aumentándose o disminuyéndose, con la ayuda de un potencióstato.

La capacitancia es proporcional al área real electro-activa del electrodo. La capacitancia observada depende de la estructura de la doble capa, si la superficie es rugosa, la doble capa seguirá las curvaturas de la superficie hasta en dimensiones atómicas. Por lo tanto, a través de la capacitancia se puede determinar si el área disponible del material podrá tener interacción con los electrones para favorecer la RRO [4-7], los materiales con mayor capacitancia pueden tener un mejor desempeño en las reacciones electroquímicas que se llevan a cabo en la celda de combustible. Las propiedades interfaciales en términos de su promoción catalítica de la reacción electroquímica son decisivas para la velocidad de las reacciones de conversión de energía

2. Sección Experimental

La actividad catalítica de los materiales que se utilizan como electrocatalizadores depende del metal el cual proporciona los sitios activos, y de la dispersión de este en los soportes. En este trabajo se evaluaron cinco materiales que son utilizados como soporte en diversos sistemas electrocatalíticos: como carbón vulcan, nanotubos de carbón (NTC) comerciales y funcionalizados, carbón vítreo, grafito y óxido de titanio fase anatasa (TiO₂).

La evaluación electroquímica se realizó en una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó uno de sulfatos Hg/Hg₂SO₄ ($E = 0.680\text{V/ENH}$), una malla de platino como contraelectrodo con una superficie de 10 cm² y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con 0.196 cm² con un soporte de teflón. Como electrolito se utilizó una solución 0.5M H₂SO₄. Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine, con control para diferentes velocidades de rotación conectado a un Potenciostato/Galvanostato Autolab 30-2, cuya respuesta fue analizada con el software General Purpose Electrochemical (GPES versión 4.4).

Para preparar el electrodo de trabajo primero se limpió meticulosamente el carbón vítreo con lija 600 para que la película delgada se fije al soporte, después se enjuagó y secó a temperatura ambiente. En segundo lugar se preparó una tinta utilizando 1mg del material soporte, mezclando con 60μL de etanol al 98% y 8μL de Nafión®. La tinta se homogeneizó en un equipo de ultrasonido por 15 minutos. Posteriormente, 8μL de esta tinta fueron cuidadosamente depositados para formar una película delgada y uniforme sobre el electrodo de trabajo, la cual se secó a temperatura

ambiente por 10 minutos. Finalmente se agregan unas gotas de agua a la superficie del electrodo para comprobar la correcta preparación del electrodo de trabajo.

Se utilizó la técnica de voltametría cíclica primeramente con la finalidad de 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 en segundo lugar se utilizó para determinar la capacitancia de la interfase electrodo-electrolito de los soportes analizados. Para realizar la activación y capacitancia se siguió el siguiente procedimiento:

- 1) Se burbujea argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min.
- 2) Para la activación del electrodo se llevan a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de 0 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .
- 3) Para el estudio de capacitancia el intervalo de potenciales que se analiza es corto, no más de 100 mV y está en una zona donde no existen procesos faradaicos, es decir, donde no haya actividad catalítica, y solo se presente una distribución de cargas en la doble capa eléctrica, lo que da como respuesta una corriente paralela en el barrido anódico y catódico. Para llevar a cabo esta técnica se aplicaron cuatro ciclos a diferentes velocidades de barrido, que fueron 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100 mV s^{-1} , para registrar una gráfica con las corriente no-faradáticas en función de la velocidad de barrido. Se consideró el último ciclo para el estudio y se analizó la estabilidad del material a cada velocidad de barrido. El ensayo comenzó a un potencial de 0.68 V (ENH) hacia la dirección catódica hasta un potencial de inversión 0.73V (ENH), mientras que el barrido anódico alcanzó un potencial de inversión de 0.63V (ENH).

3. Resultados y discusión

Los resultados de i vs E para el carbón vítreo se muestran en la Figura 1a, se presentan densidades de corriente muy bajas, en el intervalo donde el potenciostato registra ruido interno (aproximadamente en un orden de 0.002 mA cm^{-2}). Para una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} , la máxima corriente anódica alcanzada esta c.a. (cercana a) $0.0025 \text{ mA cm}^{-2}$, mientras que en corrientes catódicas esta c.a. $-0.0035 \text{ mA cm}^{-2}$. Es importante mencionar que no se presenta ningún pico de oxidación o reducción, por lo que el rango de potencial elegido para el análisis fue correcto y solo se observa la actividad eléctrica (balance de cargas) en la doble capa eléctrica del soporte (0.63 a 0.73 V ENH). A pesar del ruido observado en los perfiles voltamperométricos, es evidente que la corriente se incrementa en función de la velocidad de barrido. La Figura 1b exhibe los perfiles i - E del grafito a diferentes velocidades de barrido. Las corrientes que este material presenta son un orden de magnitud mayor que las mostradas por el carbón vítreo, alcanzado una densidad de corriente anódica máxima c.a. 0.02 mA cm^{-2} , mientras que en el barrido catódico la

densidad de corriente obtenida es c.a -0.03 mA cm^{-2} . Se puede ver que la densidad de corriente anódica no es paralela a la densidad de corriente catódica, esto se puede deber a que en este intervalo de potencial existe una tendencia a llevar a cabo procesos de reducción, por lo que hay mayor carga en la superficie del electrodo, pero estos no se llevan a cabo solo se carga más la interfase en el barrido catódico.

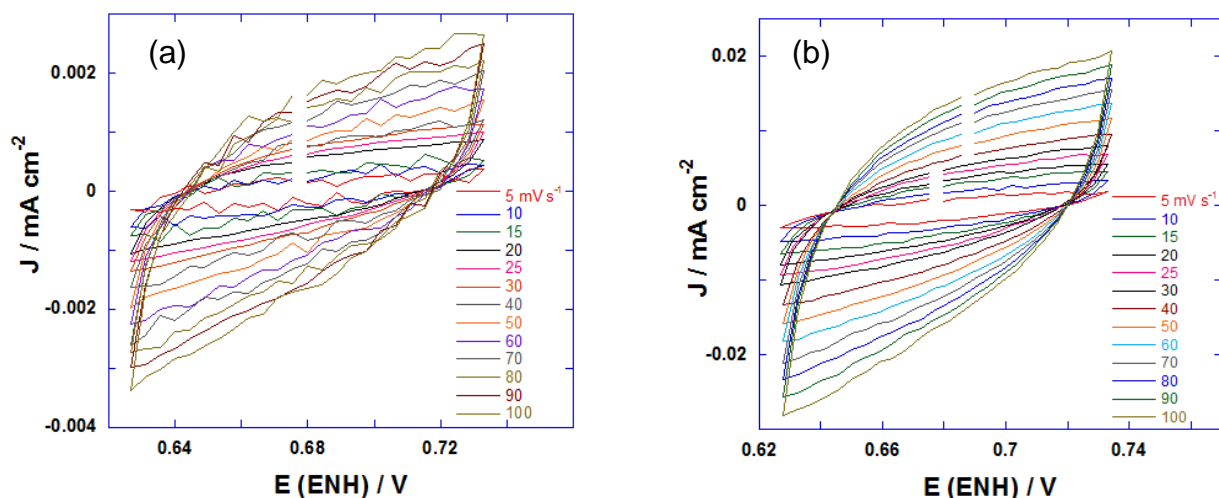


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos a) carbón vítreo y b) grafito.

El mismo análisis fue aplicado al carbón Vulcan, soporte comercial utilizado ampliamente en la preparación de electrocatalizadores para celdas de combustible. La Figura 2a expone los voltamperogramas cíclicos de este soporte. El máximo observado para las corrientes anódicas es muy cercano a 0.04 mA cm^{-2} , y el mínimo registrado en el barrido catódico rebasa ligeramente los $-0.045 \text{ mA cm}^{-2}$, valores que superan a los observados en el grafito. Se puede apreciar un patrón prácticamente paralelo en ambos sentidos del barrido, dicho de otra manera, este material posee la misma tendencia hacia los procesos de reducción como a los de oxidación.

El dióxido de titanio (TiO_2), fase anatasa, fue el cuarto soporte que se analizó. En la Figura 2b se presentan los voltamperogramas correspondientes. La densidad de corriente para este material es muy baja, las cuales entran en el rango de ruido interno del potenciostato, recordando lo que se observó en el carbón vítreo. Estas densidades de corriente generan respuestas no uniformes en el voltamperograma cíclico. Para el barrido anódico el máximo de densidad de corriente obtenido es ligeramente menor a 0.001 mA cm^{-2} y para corrientes catódicas el valor mínimo registrado fue cercano a $-0.0022 \text{ mA cm}^{-2}$. El perfil presenta una tendencia muy pronunciada hacia los procesos de reducción. Existe un aumento de la corriente como aumenta la velocidad de barrido

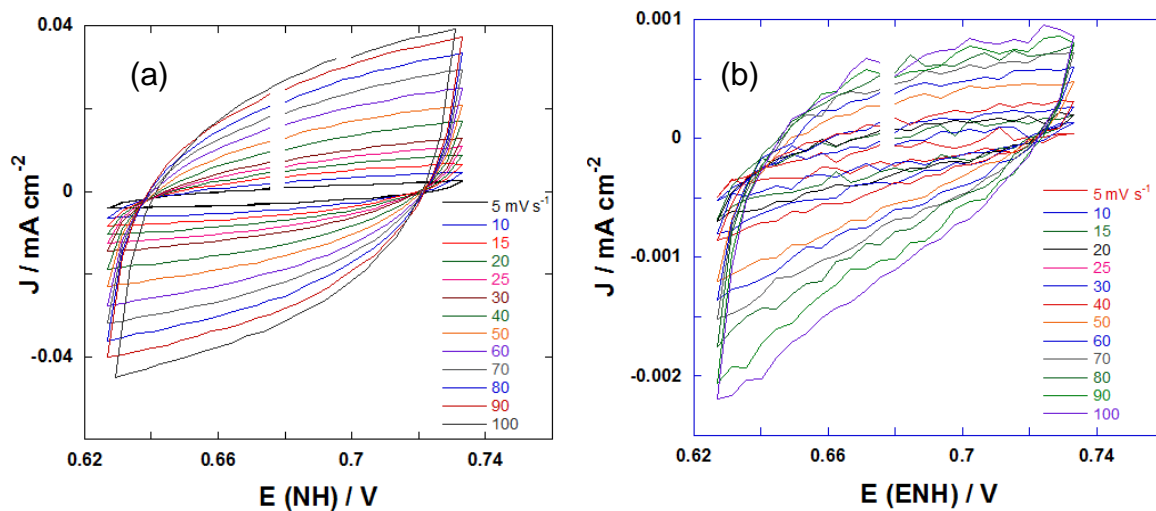


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos a) carbón Vulcan y b) TiO_2 .

Se analizaron, los nanotubos de carbón comerciales y funcionalizados (NTC). Los voltamperogramas resultantes para los NTC comerciales están plasmados en la Figura 3a. La densidad de corriente reportada es baja con respecto a lo obtenido en el carbón Vulcan, ya que están en el orden de 0.01 mA cm^{-2} . La tendencia hacia los procesos de oxidación y reducción son prácticamente iguales.

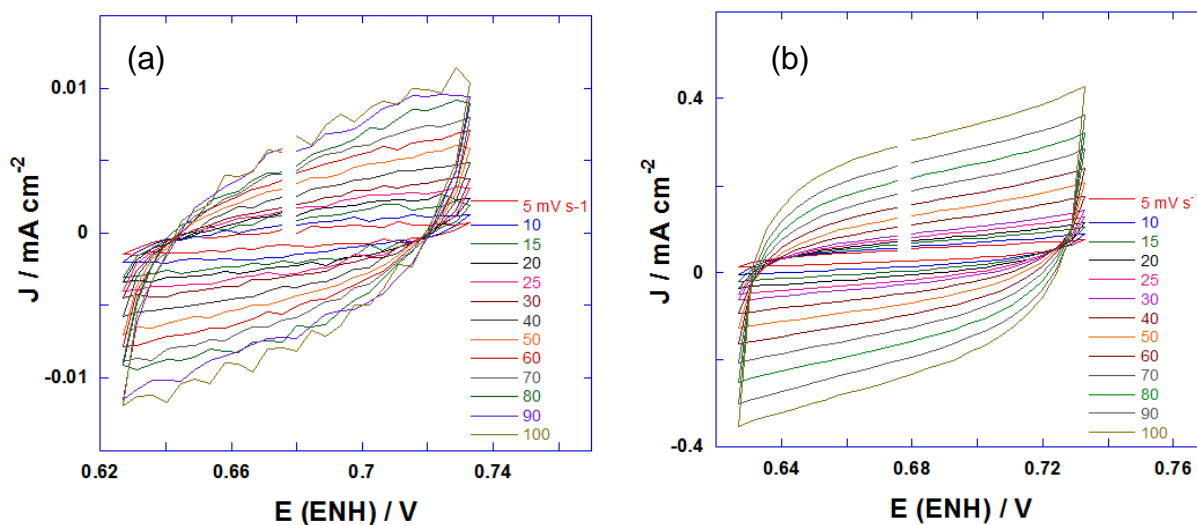


Figura 3. Voltamperograma cíclico de los NTC a) comerciales y b) Funcionalizados.

En la Figura 3b se muestran los NTC funcionalizados con ácido nítrico. Los voltamperogramas resultantes presentan la densidad de corriente más alta de todos los materiales analizados alcanzando 0.4 mA cm^{-2} . Las respuestas son uniformes lo que indica estabilidad del material. La densidad de corriente reportada es baja con respecto a lo obtenido en el carbón Vulcan, ya que están en el orden de 0.01 mA cm^{-2} . La tendencia hacia los procesos de oxidación y reducción son prácticamente iguales.

Para entender los cambios de perfil, en las respuestas de VC para la determinación de la capacitancia, se tiene que considerar que cuando el electrodo entra en contacto con la solución electrolítica, se genera un circuito equivalente RC, donde las resistencias equivalentes están conectadas en serie y la capacitancia de la doble capa eléctrica es la capacitancia equivalente del circuito [3]. La constante de tiempo del circuito equivalente es τ , y se define como:

$$\tau = R_s C_d \quad 2$$

Dónde:

R_s : Resistencias de la solución electrolítica

C_d : Capacitancia de la doble capa eléctrica

La constante de tiempo posee una influencia en la forma del perfil de los voltamperogramas cíclicos para determinar la capacitancia [3]. Cuando $\tau=0$, el perfil esperado es rectangular, ya que la corriente presenta un estado estacionario, por lo tanto, existe un cambio infinitesimal de la corriente respecto a una variación del potencial. Cuando $\tau \neq 0$, existe simultáneamente un estado estacionario y un estado transitorio, modificando la forma del perfil correspondiente al estado estacionario y, cuando τ tiende a ser muy grande, el estado transitorio es el que prevalece en el perfil, lo cual tiene como consecuencia el curvamiento e inclinación pronunciada del perfil estacionario. En adición, cuando τ es mayor, el tiempo requerido para cargar la doble capa eléctrica es directamente proporcional, por lo que presenta menor densidad de corriente y estabilidad eléctrica [3]. Este fenómeno es más pronunciado conforme se incrementa la velocidad de barrido en el análisis [3].

Una vez obtenidos los perfiles i-E de todos los materiales soporte analizados, se realizó una comparación del último de los ciclos obtenidos a 50 mV s^{-1} . La Figura 4a muestra esta comparación.

Como se puede ver, los NTC funcionalizados son el soporte de mayor densidad de corriente, seguido por el CV, el grafito, los NTC comerciales, el carbón vítreo y por último el TiO_2 . De acuerdo a los voltamperogramas, la aportación de densidad de corriente de TiO_2 y el carbón vítreo es mínima, ya que ambas están en el rango de la sensibilidad del potenciostato. La aportación de los NTC comerciales es discreta y la densidad de corriente del carbón Vulcan es el doble de la densidad de corriente del grafito. Esta comparación de la densidad de corriente de

cada soporte indica que los NTC funcionalizados posee la mayor superficie eléctricamente activa donde se puede dispersar un metal y generar sitios activos uniformemente distribuidos, con buena conductividad eléctrica entre partículas, obteniendo mínimas resistencias externas a la cinética del electrodo [4], por otro lado, cuando la densidad de corriente obtenida es baja, indica que la superficie no tiene una buena conducción eléctrica y puede generar resistencias externas a la actividad catalítica si se utiliza como soporte, esto aplica principalmente al TiO_2 .

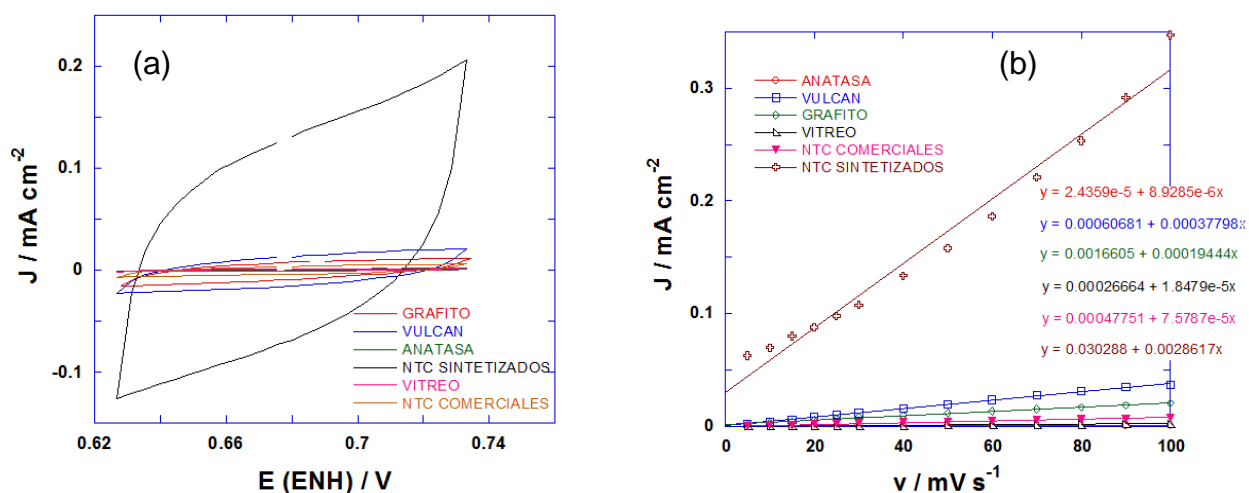


Figura 4. a) Comparación del barrido a 50 mV s^{-1} y b) capacitancia de cada soporte.

Las muestras de grafito, carbón Vulcan y NTC (comerciales y funcionalizados) presentan una respuesta de la doble capa eléctrica que indica una constante de tiempo (τ) mayor a cero, por lo que poseen un perfil estacionario con una contribución transitoria que hace que se inclinen las respuestas voltamperométricas. Los NTC funcionalizados es el soporte que tiene mejor estabilidad eléctrica y por ende el menor tiempo para cargar la doble capa eléctrica, lo que se refleja en una densidad de corriente mayor.

Además de evaluar la estabilidad de las muestras a los voltajes aplicados, se puede determinar por medio de la voltamperometría cíclica la capacitancia de la doble capa del material, que medida bajo las condiciones apropiadas es proporcional al área electroactiva disponible del electrodo [2]. En los materiales soportes la determinación de la capacitancia de la doble capa proporciona la actividad eléctrica de la interfase electrodo/electrolito, mostrando la conductividad entre partículas, esto quiere decir que una mayor capacitancia indica que en el material soporte existe un mayor número de sitios activos electricamente y que estos están más cerca uno del otro, favoreciendo la conductividad cuando un metal se dispersa en el soporte, por lo tanto, la capacitancia es directamente proporcional al área electroquímicamente activa que puede proporcionar el material soporte [2].

Para determinar la capacitancia de la doble capa eléctrica, se requiere que exista, a un potencial específico, una relación lineal entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido, obtenidos de los voltamperogramas cíclicos. La Figura 4b muestra la relación lineal entre las corrientes no-farádicas con la velocidad de barrido para cada material. El valor de cada pendiente de las rectas es igual al valor de la capacitancia de la doble capa eléctrica según la relación $C=di/dv$ (donde C es la capacitancia, di es la variación de la densidad de corriente y dv es la variación de la velocidad de barrido) [4].

Como referencia, se sabe que la capacitancia que se observa en la interfase electrodo/electrolito compuesta por una superficie metálica másica y un electrolito líquido, está en el intervalo de 0.01 a 0.04 mF cm^{-2} . Considerando que el área activa eléctricamente influye en el área electroquímicamente activa disponible, se afirma, por medio del valor de la capacitancia, que los NTC funcionalizados, con una capacitancia de 2.861 mF cm^{-2} , poseen la mayor superficie activa eléctricamente para el depósito de un metal, por lo tanto, estos presenta las mejores condiciones para la optimización catalítica de un material. El carbón Vulcan mostró una capacitancia de 0.377 mF cm^{-2} . Los NTC presentaron un valor de 0.075 mF cm^{-2} , menor al obtenido por el carbón Vulcan, sin embargo, supera el valor de referencia correspondiente al de la superficie metálica másica. El TiO_2 presenta una capacitancia muy baja (0.008 mF cm^{-2}), siendo inferior al mostrado en las superficies metálicas, lo que indica que este tipo de material no se puede utilizar como soporte. De acuerdo con estudios previos [7], la integración del TiO_2 a soportes con formas alotrópicas del carbono han obtenido resultados satisfactorios, actuando como soportes compuestos, ya que poseen un grado factible de sinergia: el carbono da la conductividad eléctrica entre las partículas y el TiO_2 estabiliza el sistema para disminuir la descomposición del carbón en CO_2 debido a los potenciales utilizados.

4. Conclusiones

El mejor soporte analizado y que presenta respuestas homogéneas en las voltametrías cíclicas fueron los NTC funcionalizados, con un valor de capacitancia de 2.861 mF cm^{-2} , seguido por el carbón vulcan pero con un valor de solo 0.377 mF cm^{-2} . El carbón vítreo presenta una baja capacitancia y es lo esperado para un material inerte que se utiliza como soporte para la preparación de los electrodos de trabajo. El TiO_2 es un semiconductor por lo que se necesita combinar con un soporte de carbón para aumentar la conductividad y la estabilidad en el soporte en un porcentaje de 5 a al 15% de TiO_2 respecto al carbón. Como siguiente paso se integrará platino y paladio a estos soportes y se realizará un estudio cinético, incluyendo la obtención de la capacitancia de los catalizadores ya integrados para determinar su actividad catalítica.

5. Agradecimientos

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

6. Referencias

- [1] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, John Wiley & Sons, NY, (1992).
- [2] N. Alonso Vante, *Electroquímica y electrocatálisis vol. 1*, e-libro.net, Buenos Aires (2003).
- [3] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).
- [4] Yoon S, Lee J, Hyeon T, Oh S M. *Electric Double-Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon*. J. Electrochem. Soc, 2000; 147:2507-2512.
- [5] Zhou H, Zhu S, Hibino M, Honma I. *Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon*. Journal of Power Sources, 2003; 122 (2): 219–223.
- [6] Jang J H, Han S, Hyeon T, Oh S. *Electrochemical capacitor performance of hydrous ruthenium oxide/mesoporous carbon composite electrodes*. Journal of Power Sources, 2003; 123 (1):79–85.
- [7] Fuertes A B, Pico F, Rojo J M. *Influence of pore structure on electric double-layer capacitance of template mesoporous carbons*. Journal of Power Sources, 2004; 133 (2):329–336.

Desempeño de una celda de combustible con catalizador PtWO_x/C

E.R. Oseguera Amezcua¹, J. Franco Cruz², M. L. Hernández Pichardo², R. G. González Huerta^{1*}

¹ESIQIE-IPN, Laboratorio de Foto-electrocatalisis, UPALM, México, DF, CP 07738

²ESIQIE-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 WO_3 , 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 PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x - 16% 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 cc min^{-1} , en un intervalo de temperatura desde 25°C hasta 80°C , a una presión de 30 psi en el ánodo y 34 psi en el cátodo. El catalizador PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) fue el que presentó una mejor actividad catalítica con una pendiente de Tafel de 78 mV dec^{-1} y en el módulo de prueba se obtuvo una potencia de 118 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 WO_3 , WC_x , TiO_2 y 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, 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 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 WO_3 convencional. [9]. Recientemente, el uso de carburos de tungsteno, WC y W_2C , 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 WO_3 incrementa la conductividad en tres órdenes de magnitud cuando los bronce (H_xWO_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 PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x - 16% 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 etflica de metatungstato de amonio para tener 16% (M3) y 6% de 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 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 cm^2 . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y se utiliza una solución 0.5M de H_2SO_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 mg de catalizador, se añadieron $60\text{ }\mu\text{L}$ de alcohol etílico como diluyente y $8\text{ }\mu\text{L}$ 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 $8\text{ }\mu\text{L}$ 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 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} para limpiar el electrodo y 2 barridos a una velocidad de 50 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 mV s^{-1} . El intervalo de potencial utilizado fue del Eca a un potencial de 0.18 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°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 (H_2SO_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 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⁻² 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⁻². 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⁻ 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.

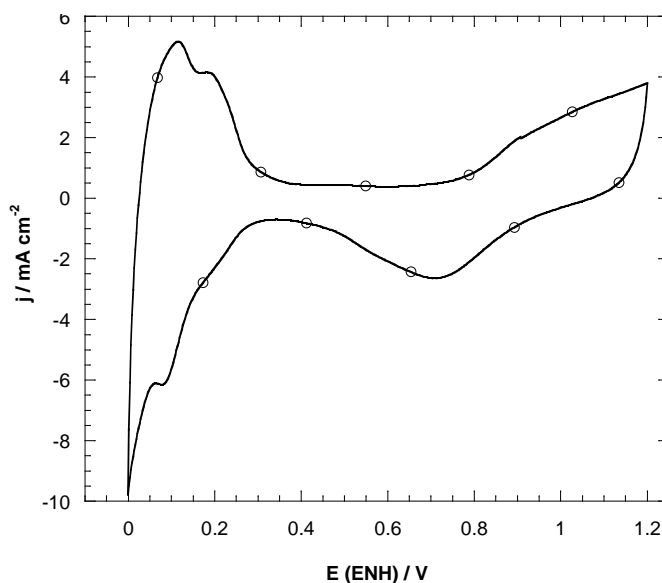


Figura 1 Voltametría cíclica a 50 mV s⁻¹ del catalizador M2 (20%Pt/C)

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 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.

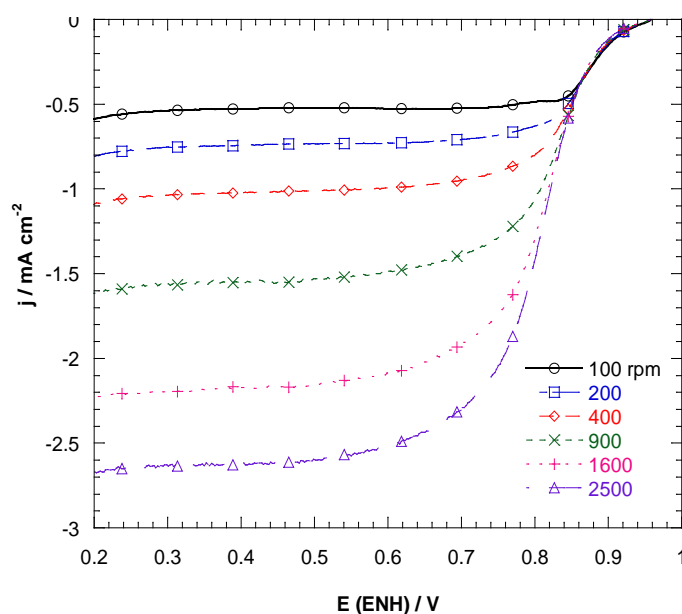


Figura 2 Curvas de polarización de la RRO sobre electrodo de 20%Pt/C

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 PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) y PtWO_x/C (al 20% Pt y 16% WO_x)

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

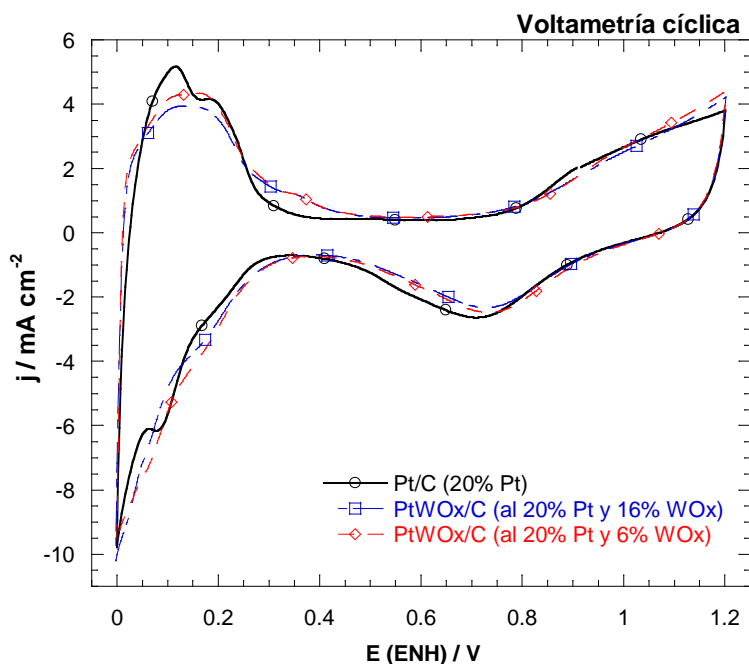


Figura 3 Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s⁻¹ del catalizador Pt/C y Pt/WO_x/C

La figura 4 (a) muestra las curvas de polarización de las muestras Pt/C (20% Pt), PtWO_x/C (al 20% Pt y 16% WO_x) y PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) a 1600 rpm, se observa que la muestra con 6% WO_x arrojó una mayor densidad de corriente, alcanzando -2.7 mA cm⁻² 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_x tienen una menor densidad de corriente alcanzando 2.3 y 2.2 mA cm⁻², 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 PtWO_x/C (al 20% Pt y 16% WO_x) generó mayor potencial a -0.1 mA cm^{-2}

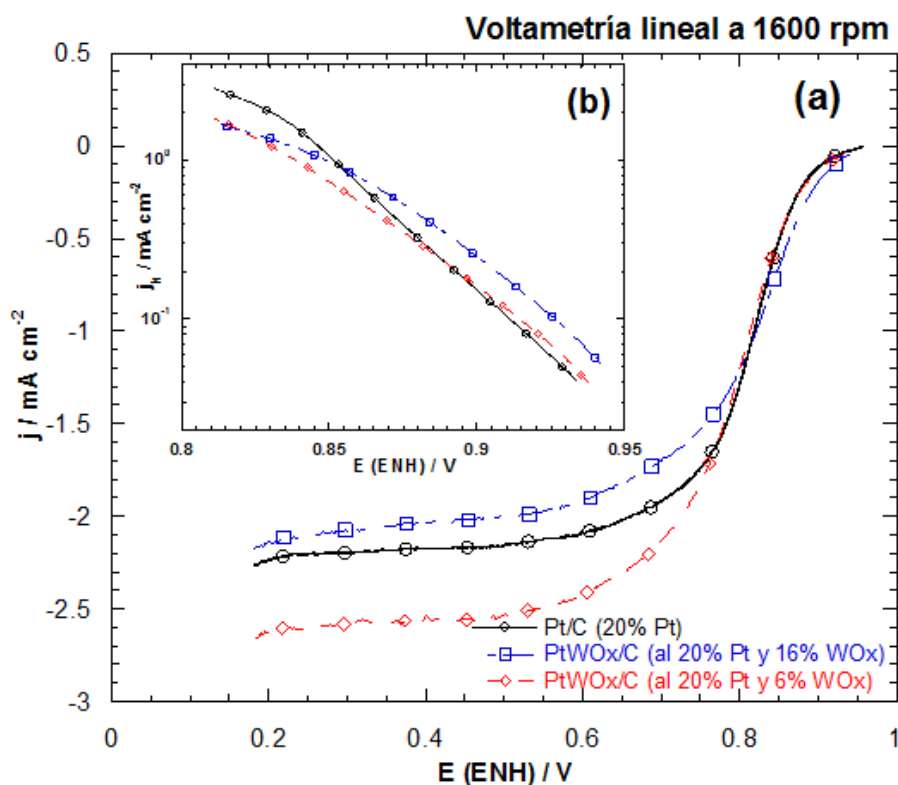


Figura 4 (a) Curvas de polarización de la RRO y (b) pendiente de Tafel

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	$-b$ mV dec^{-1}	α	j_o mA cm^{-2}	Potencial / j $j=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C (20% Pt)	0.96	63.3	0.93	1.07×10^{-6}	0.91
PtWO_x/C (al 20% Pt y 16% WO_x)	0.96	84.8	0.70	3.15×10^{-5}	0.925
PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x)	0.97	75.9	0.78	7.59×10^{-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_x presentó una pendiente de Tafel de -75.9 mV dec⁻¹, menor respecto a la muestra con 16 % WO_x, el manejo y el tamaño de partícula determinado en otro trabajo [tesis Edwin] generó que se eligiera la muestra con 6% de % WO_x para la preparación del ensamble membrana electrodos. PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x)

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_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) 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.

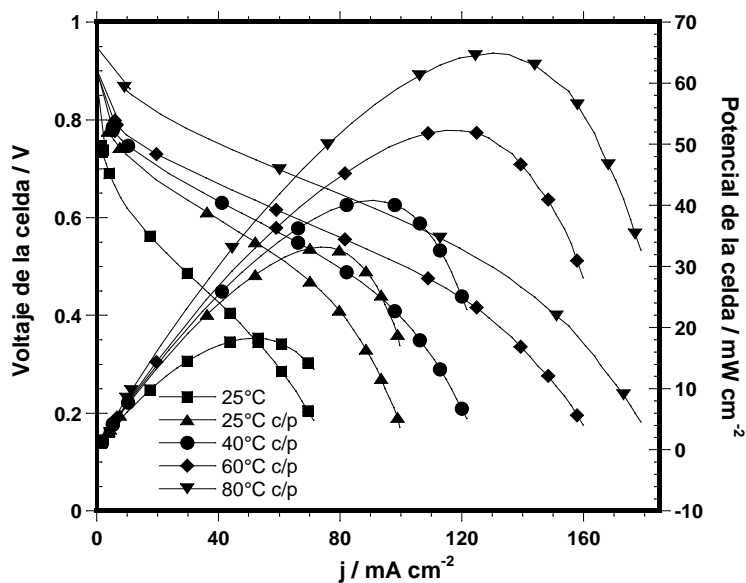


Figura 5 Desempeño de una monocelda de combustible de la PtWO_x/C (al 20% Pt)

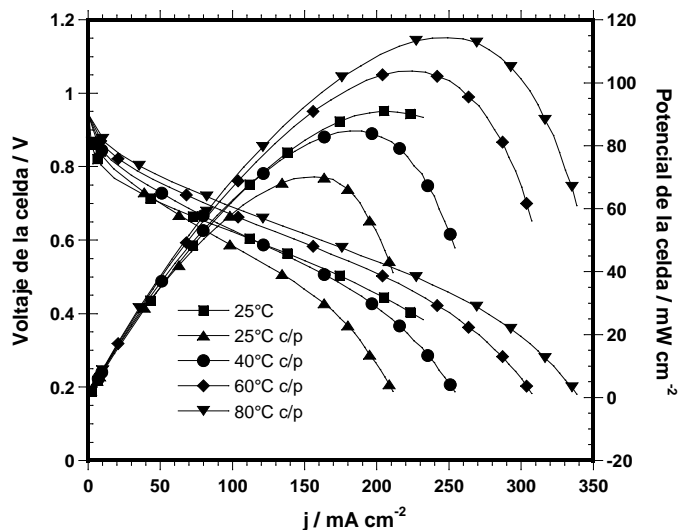


Figura 6 Desempeño de una monocelda de combustible de la muestra de PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) M4

En los ensambles de Pt/C (al 20% Pt) y PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) 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).

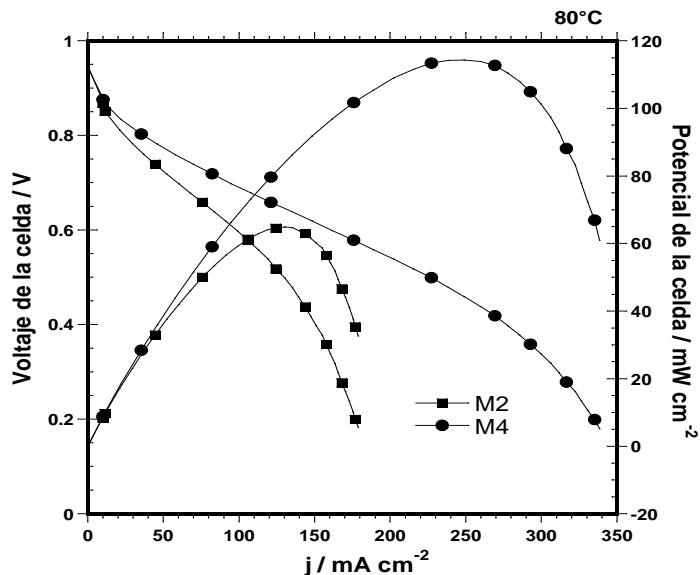


Figura 7 Desempeño de una celda de combustible con cátodo de Pt/C (al 20% Pt) y PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x)

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

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_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x).

Tabla 1 Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO

Muestra	E _{ca}	P _{max}	j (mA cm ⁻²)
	V/ENH	mW cm ⁻² a 80°C	P _{max}
Pt/C (20% Pt)	0.96	63	125
PtWO _x /C (al 20% Pt y 6% WO _x)	0.97	118	250

En el desempeño de la celda de combustible en todos los casos se observa un alto sobrepotencial de activación, η_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⁻²) y para la muestra de de PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) se cubre el mismo intervalo de potencial pero logrando corrientes de hasta 300 mA cm⁻². 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 WO_x en un catalizador Pt/C ya que la actividad catalítica de los catalizadores con 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 WO_x de 5% y 6%.

Se determinó que las muestras de Pt/C y PtWO_x/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 PtWO_x/C (al 20% Pt y 6% WO_x) alcanzando un valor de 118 mW cm^{-2} de potencia máxima a un voltaje de 0.5 V y 250 mA cm^{-2} , mientras que el ensamble de Pt/C alcanzó solamente 63 mW cm^{-2} de potencia máxima, a un voltaje de 0.5 V y 125 mA 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.

Modelado 3D, diseño y manufactura de una celda de combustible de 150W

R.G. González-Huerta^{1*}, O. Solorza-Feria², A. Yunez Cano¹, A. Rodríguez Castellanos², G. Contreras Puente³, M. Tufiño Velázquez³

¹ESIQIE-IPN, Laboratorio de Foto-electrocatalisis, UPALM, CP 07738, México, D. F.

²CINVESTAV-IPN, Depto. Química, CP 07360 México D.F.

³ESFM-IPN, Laboratorio de Física Avanzada, UPALM, CP 07738, México, D. F.

*Tel: 57296000, ext 54246, mail: rosgonzalez_h@yahoo.com.mx

RESUMEN

La ciudad de México es una de las ciudades más contaminadas del mundo; la secretaria del medio ambiente reporta que las emisiones contaminantes a la atmósfera en el 2010 fueron superiores a los 32 millones de toneladas, lo que provoca enfermedades respiratorias y cardiovasculares. Por eso es necesario considerar el uso inmediato de energías alternas. La utilización del hidrógeno a través de una celda de combustible genera electricidad sostenible, produciendo solo agua y calor. En este trabajo se presenta el diseño 2D y 3D de una celda de combustible tipo PEM, la cual se manufacturó y consta de 20 ensambles conectados en serie con un área geométrica en cada electrodo de 35 cm². Los platos colectores de corriente fueron de grafito de baja porosidad y alta conducción eléctrica con campos de flujo laterales maquinados del lado más largo de la placa, los electrodos tienen Pt al 20% W/C con una carga de 0.5 mg/cm², los difusores de gases fueron de tela de carbón. Se caracterizó la celda de combustible en un módulo de prueba de celdas de combustible y se obtuvo la curva de desempeño a una temperatura de los gases (H₂ y O₂) de 60 °C, una presión de 0.1 atm y un flujo de 3 L min⁻¹ con un sistema de recirculación. La celda alcanzó un potencial a circuito abierto de 18 V, logrando una potencia máxima de 150 W a 14 A y 11 V. En una segunda etapa esta celda se integrará a un sistema de lámparas de LED's de alta luminosidad y bajo consumo energético para iluminación de exteriores.



1. Introducción

Actualmente se tiene una acelerada sobre-explotación de las fuentes convencionales de energía, muchas de estas provenientes de yacimientos de petróleo derivados de restos fósiles, de carbón mineral, de gas natural, etc. Con lo cual se originan diversos problemas, tales como la contaminación ambiental, el cambio climático, y se buscan soluciones como el de la sustentabilidad, que ayuden a reducir estos problemas. Cobra importancia y un gran compromiso el investigar y aplicar fuentes alternas de energía ecológicas y no contaminantes, y sistemas asociados más complejos para el aprovechamiento de estas fuentes, es por esto que es relevante el uso con mayor intensidad de sistemas que transformen la energía solar a la energía eléctrica u otro tipo de energía para su uso doméstico o en actividades industriales.

En el presente las fuentes alternas de energía se concentran en los grupos: solar-térmica, solar-fotovoltaica, eólica-mecánica-eléctrica, geotérmica, hidráulica, biodigestores y biocombustibles, , etc., y las nuevas tecnologías alternas como la del aprovechamiento del hidrógeno para generación de energía eléctrica. Las eficiencias de conversión solar-eléctrica alcanzadas por paneles fotovoltaicos de silicio superan ya el 20%, los comercialmente disponibles presentan muy bien un 16%. Los paneles fotovoltaicos pueden generar electricidad mientras se encuentren iluminados por el sol una parte se utiliza en un servicio y el excedente se envía a la red eléctrica a través de un medidor de doble vía, esto permite aprovechar toda la energía generada por el panel durante el día, así; otra forma de conectarlos es directamente a un controlador de carga, el cual se conecta a su vez a un conjunto de baterías y a un inversor, su función: monitorear y mantener carga en las baterías alimentándolas desde los paneles fotovoltaicos (estos en operación únicamente diurna y bajo régimen de iluminación), enviar el fluido eléctrico al inversor para que este convierta la electricidad directa a alterna para su uso en diversos equipos. A este último sistema fotovoltaico se le denomina tipo “isla”, dado que después de dimensionar o calcular la energía eléctrica demandada (en nuestro caso lámparas LED's de bajo consumo) se contará con el número de baterías apropiado para encender la lámparas durante un determinado número de horas en la noche, e incluso se puede hacer el dimensionamiento para operar el sistema un número definido de días de autonomía, durante los cuales se tienen días nublados y lluviosos. Al conjuntar varios equipos de generación de energía renovable y alterna se debe tomar en cuenta las eficiencias de conversión, incluso en equipos puramente eléctricos se deben considerar factores de pérdida eléctrica, como en los casos de los controladores e inversores, por lo tanto en este modelo de utilidad otra eficiencia a considerar son las del electrolizador y de la pila de combustible, con respecto al primero este presenta una eficiencia de 60%, y la pila de combustible se encuentran en el mejor de los casos en el 40%, con lo que la eficiencia conjunta supera el 20%.

La eficiencia total del sistema depende de las respectivas eficiencias de cada una de los componentes y en una buena aproximación es igual al producto de cada una de ellas, y en cuyo caso será menor que la máxima eficiencia que se tiene de los componentes. La ventaja en este tipo de sistemas es que se ahorra energía desde el inicio de operación



del mismo, y que las lámparas LED's brindan un buen ahorro de iluminación, comparativamente con otras fuentes de luz y para el mismo nivel de iluminancia, además que el tiempo de vida media es mucho mayor que la de lámparas de inducción magnética, fluorescentes, o de vapor de sodio [1-4].

2. Sección Experimental

Se Diseñó en 2D y 3D una celda de combustible de 150W, utilizando el software AutoDesk AutoCad. Se maquinó e integró un "stack" de una celda de combustible para generar 150 W. La estructura de las placas colectoras de corriente, se hizo de grafito de baja porosidad, con el fin de evitar la oxidación, soportar presiones y temperaturas, así, como la resistencia que presenta este material ante las deformaciones, obteniéndose mayores ventajas respecto a otros materiales como es el acrílico. El diseño de los campos de flujo tiene influencia en el desempeño de la celda de combustible y puede ayudar a optimizar las condiciones de operación sobre el área reactiva, ya que proporciona una mejor distribución de los gases sobre el difusor y desaloja el agua de una manera más eficiente. Se diseñaron campos de flujo verticales, considerando la mayor área efectiva de la placa para aprovechar la máxima área geométrica pero sin comprometer la resistencia. El maquinado de las placas colectoras de corriente con campos de flujo se realizó en una fresadora de control numérico CNC marca EMCO Concept MILL 55.

El desempeño de la celda de combustible, se analizó en un módulo de prueba de celda de combustible (Fuel Cell Test Sistema Electrochem serie 890B) existente en el CINVESTAV. El equipo se operó a una temperatura de 25°C; se utilizó nitrógeno (99.9%) como gas de arrastre y un flujo de hidrógeno y oxígeno de 800 cm³ min⁻¹, ambos de alta pureza (99.999 %), a una presión atmosférica para ambos gases. Los gases se humedecieron al 100% previamente en unos humidificadores.

Cuando se inició la caracterización de la celda de combustible en el módulo de prueba, se realizó un proceso de activación de los ensambles ya que las membranas se encontraban deshidratadas. Para el proceso de activación se mantuvo un flujo de gas de arrastre humedecido (argón) durante 30 min, para eliminar posibles impurezas retenidas en los difusores e iniciar la hidratación de la membrana. Después se alimentaron los gases de reacción, H₂ y O₂, sin presión. Se realizaron 10 escalones de voltaje de 5 min. Estos escalones se fijaron alrededor de la mitad del voltaje a circuito abierto dado por la celda, V_{ca}. La celda de prueba se debe mantener horizontal para evitar inundaciones. Se utilizaron unas bombas para garantizar el flujo de gases y un sistema de recirculación para eficientar el sistema de alimentación de gases.



3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra el Diseño en 2D de la celda de 150 W. Mediante cuatro diferentes vistas, se observa el orden del ensamblado de los componentes de una monocelda.

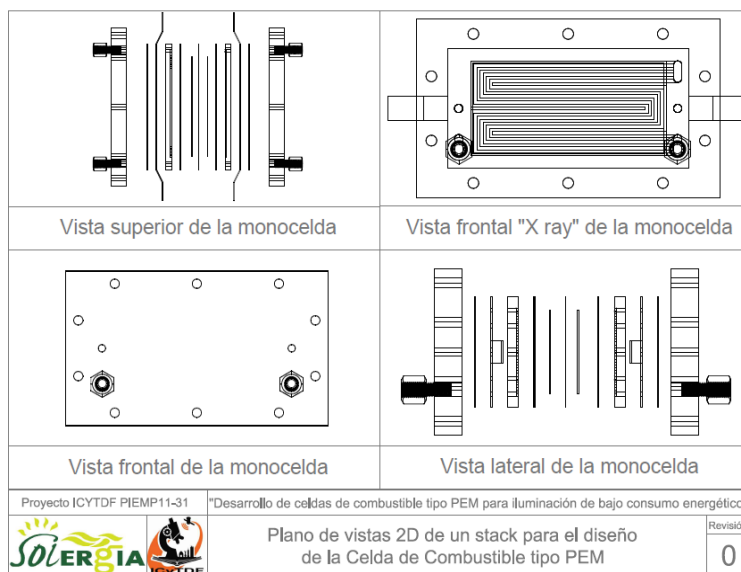
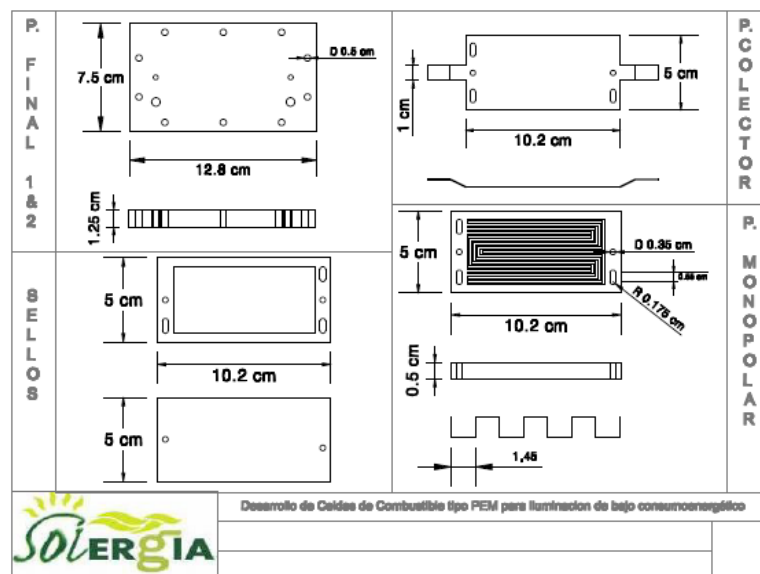


Figura 1 muestra el Diseño en 2D de la celda de 150 W

La figura 2 muestra distintas vistas de la celda de combustible de 150 W, en el Diseño 3D que se preparó.

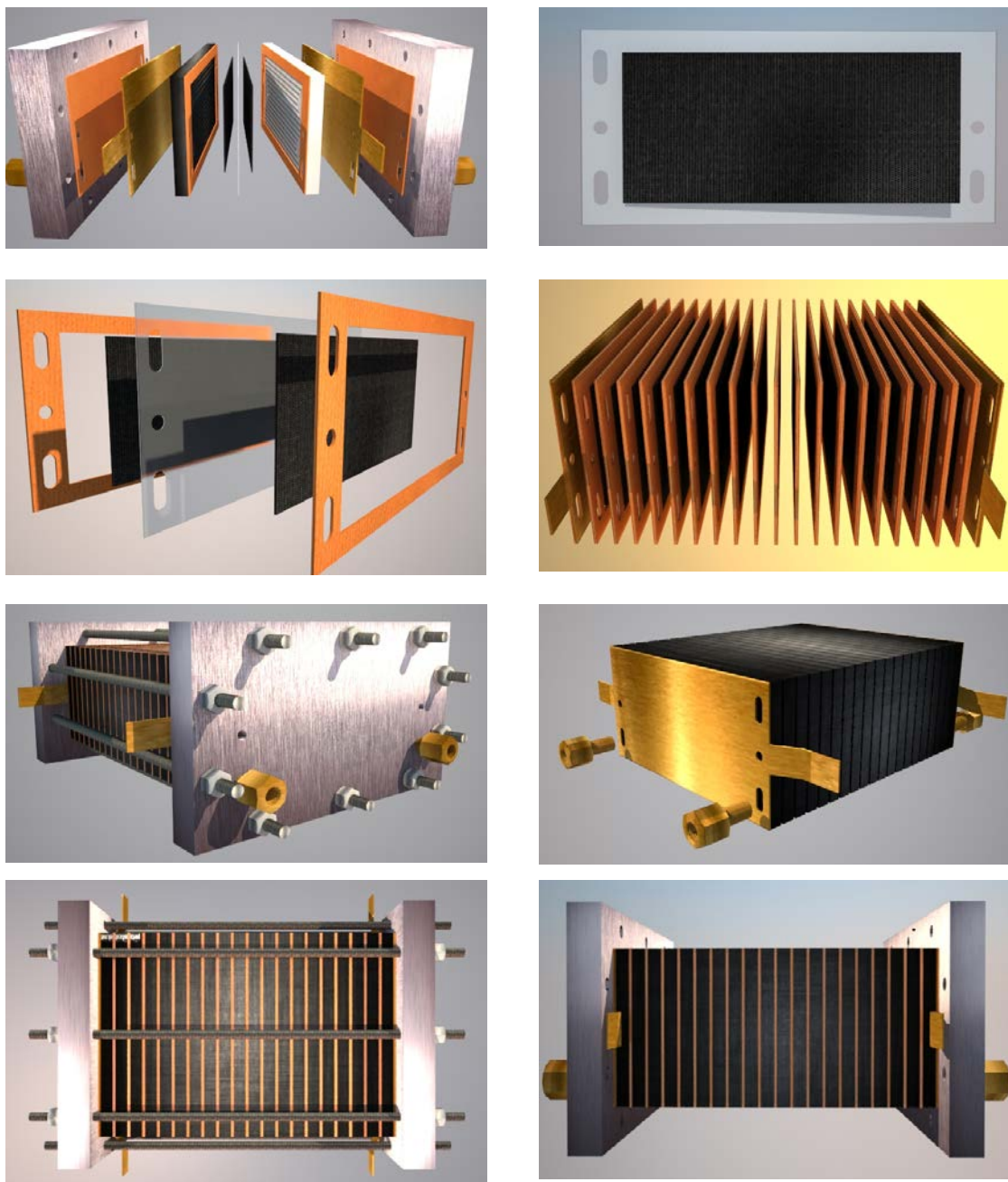


Figura 2. Distintas vistas de la celda de combustible de 150 W, en el Diseño 3D

La figura 3 muestra el proceso del maquinaron los platos colectores de corriente en función del diseño establecido y su integración a la celda de combustible.

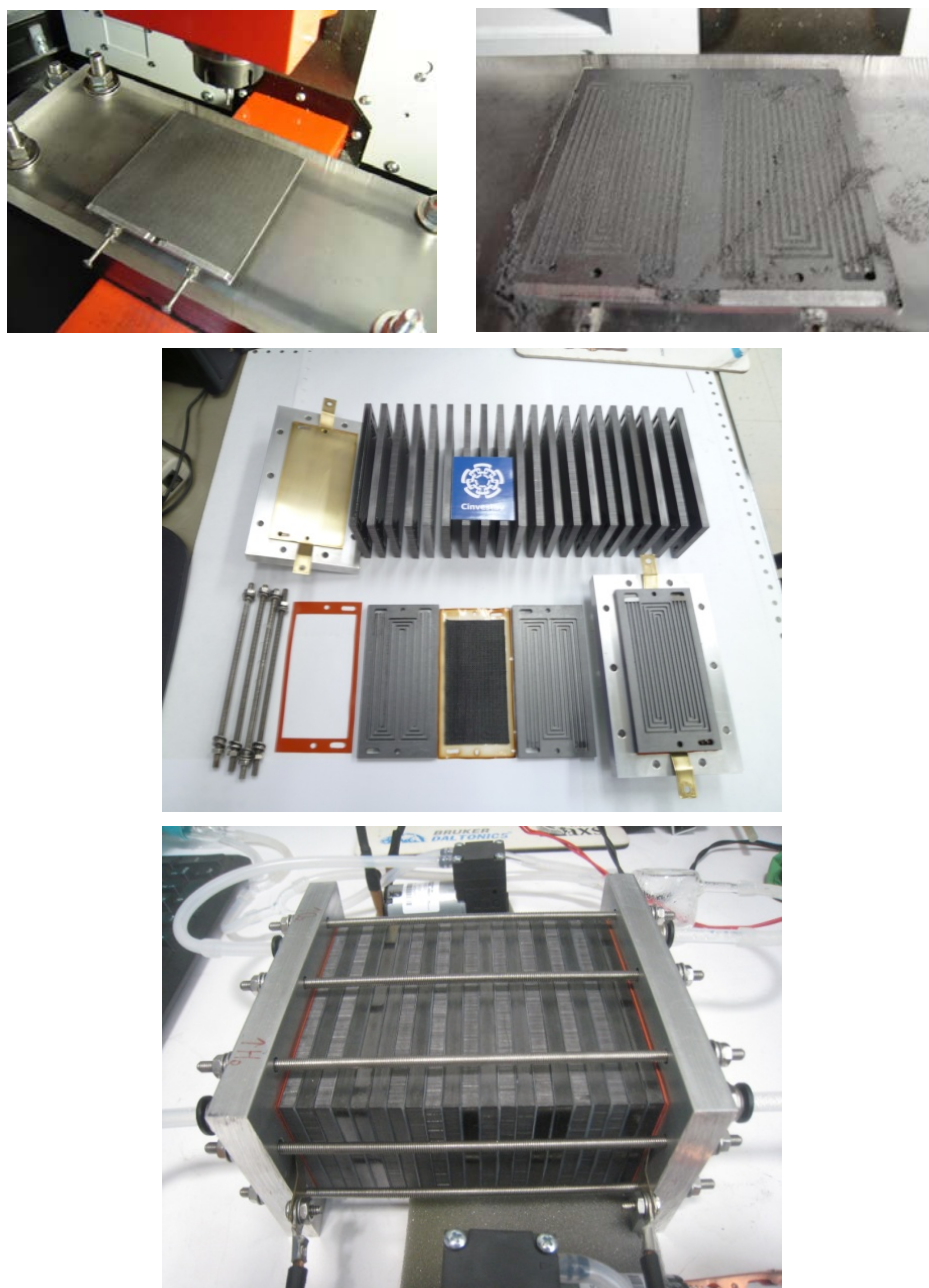


Figura 3. Proceso del maquinaron los platos colectores de corriente

La figura 4 muestra el proceso de caracterización de la celda de combustible en el módulo de prueba.

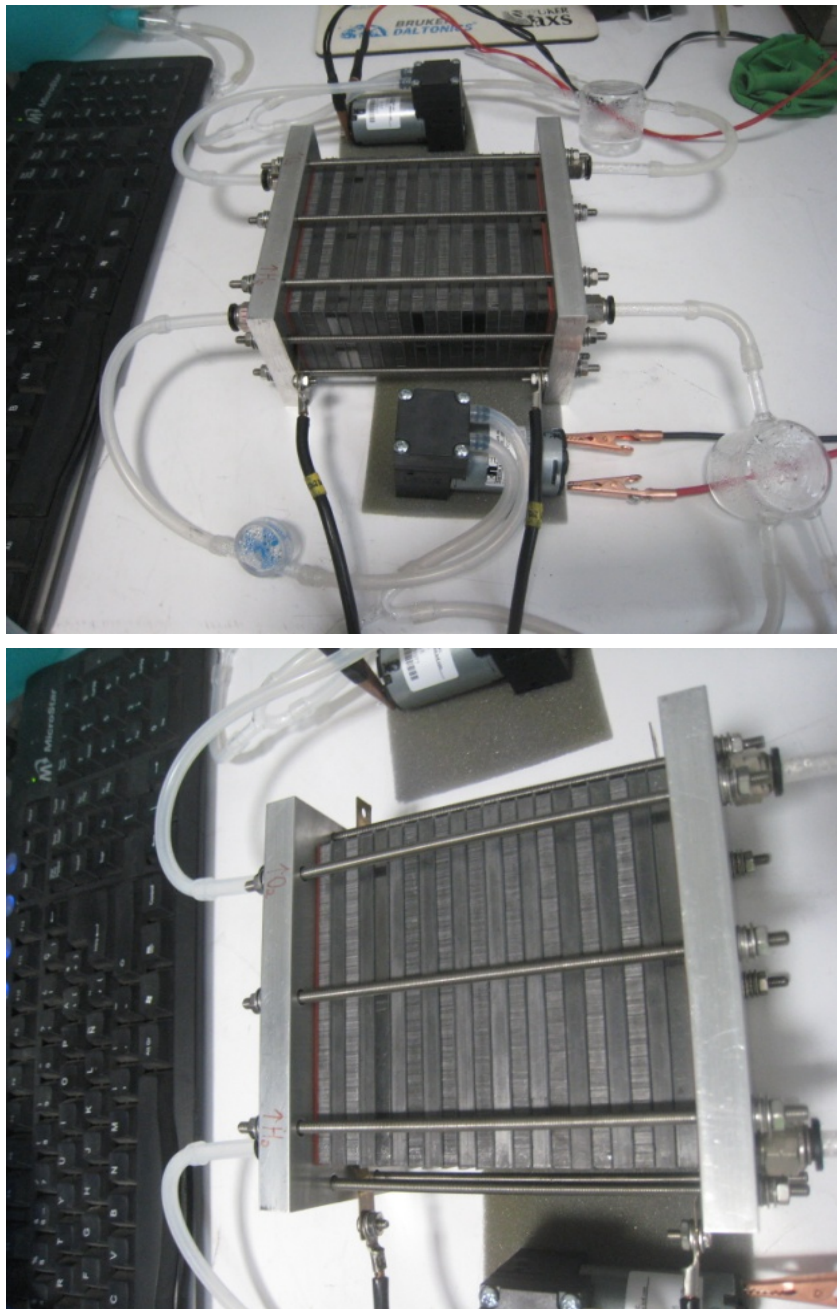


Figura 4. Proceso de caracterización de la celda de combustible

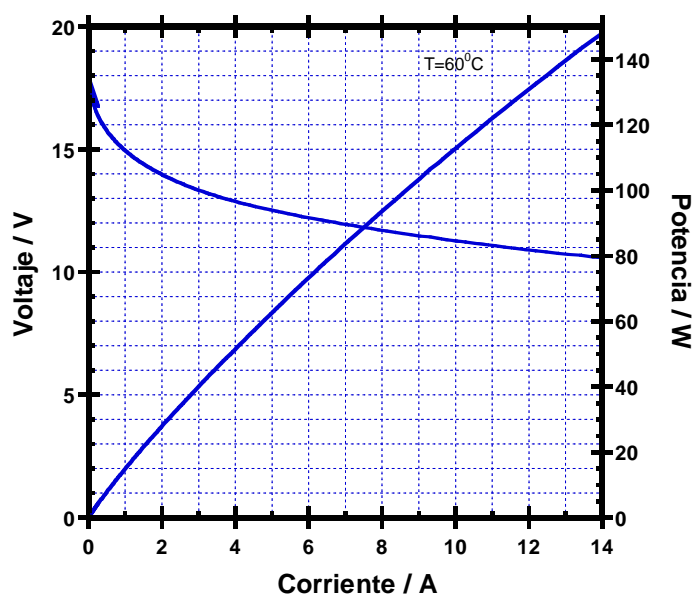
XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Se obtuvieron los datos técnicos para el desempeño de la celda de combustible de 150 W. La tabla 1 describe los más importantes

La tabla 1 Parámetros técnico de la celda de combustible de 150 W

Parámetro	Dato
Tipo de celda de Combustible 0	PEM
Numero de Celdas	20
Membrana	Nafion-212
Difusores de gases	Tela de carbón
Catalizadores (ánodo y cátodo)	Pt
Carga de Catalizador	Pt al 20% peso/C - 0.5 mg/cm ²
Área de deposito del Pt	35 cm ²
Platos colectores de corriente	Grafito
Combustibles	Hidrógeno y Oxígeno
Presión de los combustibles	0.1 atm
Flujos de los gases con recirculación	3.0 l/min

Del módulo de prueba se obtuvo la curva de desempeño de la celda de combustible, figura 5.



Curva de desempeño de la celda de combustible



En esta figura se puede observar que la potencia máxima es de 150 W, a una densidad de corriente de 14 A y 11 V, no se llega a mayores densidades de corriente para no dañar el MEA. Una celda de combustible nunca se opera a potencia máxima, por la caída de potencial que existe. En este caso para que la celda opere en su punto óptimo se consideraron 50W, se estableció un flujo de hidrógeno de 800 cc/min lo que proporciona 4 A y 12.5 V.

4. Conclusiones

Se realizó el diseño 2D y 3D de una celda de combustible tipo PEM, la cual se manufacturó y consta de 20 ensambles conectados en serie con un área geométrica en cada electrodo de 35 cm². Los platos colectores de corriente fueron de grafito de baja porosidad y alta conducción eléctrica con campos de flujo laterales maquinados del lado más largo de la placa, los electrodos tienen Pt al 20% W/C con una carga de 0.5 mg/cm², los difusores de gases fueron de tela de carbón. Se caracterizó la celda de combustible en un módulo de prueba de celdas de combustible y se obtuvo la curva de desempeño a una temperatura de los gases (H₂ y O₂) de 60 °C, una presión de 0.1 atm y un flujo de 3 L min⁻¹ con un sistema de recirculación. La celda alcanzó un potencial a circuito abierto de 18 V, logrando una potencia máxima de 150 W a 14 A y 11 V. El punto óptimo de operación es de 50 W, con un consumo de 800 cc_{H2} min⁻¹. En una segunda etapa esta celda se integrará a un sistema de lámparas de LED's de alta luminosidad y bajo consumo energético para iluminación de exteriores.

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/127/2012).

6. Referencias

1. Celdas de combustible, Editores F. J. Rodríguez Varela, O. Solorza Fera, E. Hernández Pacheco, Editorial: CreateSpace (USA), ISBN: 9780980991529, septiembre de 2010.
2. Hidrógeno: Introducción a la energía limpia, ISBN: 978-607-7798-02-6, Edición 2009, Editor Universidad Autónoma de la Ciudad de México. Coordinadores y compiladores Rosa de Guadalupe González Huerta, Ernesto López Chávez y Blanca Velázquez Morales, 1ra edición 2009.
3. Frano Barbir, PEM Fuel Cells: Theory and Practice, ELSEVIER, (2005), 1-429.
4. W. Vielstich, Handbook of Fuel Cells, Fundamental Technology and Applications. W Vielstich, A Lamm, H Gasteiger Editors. John Wiley, England, Vol 4, (2003).



XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Pruebas De Rendimiento Y De Emisión De Gases En Un Motor Monocilíndrico De Ignición Por Chispa Utilizando Mezclas Gasolina-Etanol Anhidro.

Camarillo Montero J.A.¹, Marín Hernández, J.J.¹, Mestizo Cerón J.R.¹, González Macías, U.²

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica, Universidad Veracruzana, campus Xalapa.
Circuito Gonzalo Aguirre Beltrán, s/n, Zona Universitaria, 91090, Xalapa, Ver. México.
Tel: +52+228+8421757

jcamarillo@uv.mx; jmarin@uv.mx; jmestizo@uv.mx

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas N° 152,
San Bartolo Atepehuacan, México DF. 07730, México.

Tel: +52+229+9208171/131

ugonzale@imp.mx

Resumen

En el presente trabajo se analizan los efectos del uso de combustibles mezcla gasolina-etanol anhidro (0-40% v/v) en el rendimiento y las emisiones del escape de un motor monocilíndrico de ignición por chispa marca AVL modelo 5401. Las pruebas de rendimiento fueron elaboradas a un régimen constante de velocidad de 2000 rpm, variando las condiciones de lambda a los valores típicos de funcionamiento de un automotor, donde se analizaron la potencia indicada y el consumo específico de combustible, mientras que los gases analizados fueron monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarburos no quemados (HC) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Los resultados muestran un efecto de empobrecimiento en el combustible al aumentar el contenido de etanol, causando una mínima reducción de la potencia indicada y aumentando considerablemente el consumo de combustible. La mezcla E20 presenta los mejores resultados en el análisis de los gases de escape, reduciendo notablemente las emisiones de CO, HC y NO_x, manteniéndose prácticamente constante la emisión de CO₂.

Palabras clave: Mezclas gasolina-etanol anhidro, motor monocilíndrico, pruebas de rendimiento y emisión de gases de escape

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Performance Testing And Exhaust Emissions In A Single Cylinder Spark Ignition Using Gasoline-Anhydrous Ethanol Blends.

Camarillo Montero J.A.¹, Marín Hernández, J.J.¹, Mestizo Cerón J.R.¹, González Macías, U.²

¹ Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica, Universidad Veracruzana, campus Xalapa.
Circuito Gonzalo Aguirre Beltrán, s/n, Zona Universitaria, 91090, Xalapa, Ver. México.

Tel: +52+228+8421757

jcamarillo@uv.mx; jmarin@uv.mx; jmestizo@uv.mx

² Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas N° 152,
San Bartolo Atepehuacan, México DF. 07730, México.

Tel: +52+229+9208171/131

ugonzale@imp.mx

Abstract

This work investigates the effects of using gasoline-anhydrous ethanol fuel blends (0-40% v / v) on performance and exhaust emissions of a single cylinder engine spark ignition by AVL model 540. Performance tests were developed at a steady speed of 2000 rpm, varying the lambda terms at typical operation values of an automobil, which analyzed the indicated power and specific fuel consumption, while the exhaust emissions were analyzed for carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), unburned hydrocarbons (HC) and oxides of nitrogen (NO_x). The results show an enleanment effect in the fuel to increase the ethanol content, causing a marginal reduction in the indicated power and increasing fuel consumption considerably. E20 present the best performance in the analysis of exhaust emissions, dramatically reducing contents of CO, HC and NO₂, remaining practically constant CO₂ emissions.

Keywords: Gasoline-anhydrous ethanol blends, single cylinder engine, performance testing and exhaust emissions.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

1. Introducción

En la década de los 70's, a nivel mundial se originó una búsqueda de fuentes alternativas de energía debido a la crisis petrolera ocasionada por la guerra árabe-israelí, donde países como Estados Unidos y Brasil incrementaron su producción de etanol con la finalidad de depender en menor proporción de los hidrocarburos [1].

El etanol es utilizado desde 1989 como aditivo en las gasolinas, debido a que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) inició la supresión progresiva del plomo en la gasolina, ya que tiene efectos nocivos para la salud humana [2].

Recientemente, en Estados Unidos la EPA concedió la autorización de introducir al mercado gasolina que contenga un volumen de hasta 15% de etanol anhidro para ser utilizada en vehículos ligeros modelos 2007 y posteriores. Sin embargo, la adición de etanol en niveles superiores al 15% en volumen requiere de características especiales de los automotores debido a problemas en la inyección y rendimiento del motor [3,4].

En México, se publicó la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos en febrero de 2008, donde se abre la posibilidad de utilizar etanol anhidro como oxigenante en las gasolinas y sustituir parcialmente el uso del metil tert butil éter (MTBE) debido a la alta contaminación que puede desatar en aguas subterráneas [5].

En el tercer cuatrimestre del año 2010, entró en vigor una prueba piloto del uso de mezclas gasolina-etanol anhidro en 6% de volumen en la zona conurbada de la ciudad de Guadalajara, donde se invirtieron por parte de PEMEX entre 150 y 320 millones de pesos, con una demanda estimada de 200 millones de litros de etanol por año [6].

Debido a que el etanol se produce por la fermentación de productos naturales como la caña de azúcar y el maíz, contribuye a la reducción de CO₂ por efecto de la fotosíntesis de las plantaciones; contiene hasta un 35% más de oxígeno en su composición, lo que puede provocar una combustión más completa en el automotor, resultando en menores emisiones contaminantes hacia el medio ambiente [7,8].

2. Sección Experimental

Los combustibles utilizados fueron obtenidos de diferentes fuentes suministradoras: el etanol anhidro se obtuvo del ingenio La Gloria, ubicado en Ciudad Galván, Veracruz, mientras que la gasolina referida como “base” se obtuvo por el Instituto Mexicano del Petróleo. El etanol tiene una pureza del 99.94% y cumple con las especificaciones ASTM D-4806-08, excepto que no está desnaturalizado; la gasolina base no cuenta con ningún aditivo oxigenante con la finalidad de evitar alteraciones en los resultados.

Ambos combustibles fueron almacenados y mantenidos por separado a una temperatura de 9°C, evitando pérdidas por evaporación. Las mezclas se llevaron a cabo el mismo día en que se realizaron las pruebas, a una temperatura de 36 ° C para evitar que ocurriera una separación de fases debido al contenido de agua en el etanol.

La tabla 1 muestra las principales características de los combustibles utilizados para la elaboración de las mezclas.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de los combustibles utilizados

Parámetro	Método	Etanol	Gasolina base
Temp. destilación (°C)	ASTM D 86	-	206.3
Densidad relativa	ASTM D 1298	0.79	0.7454
Poder calorífico (kJ/kg)	ASTM D 240	29670	42540
Octanaje (RON/MON)	ASTM D 2699-2700	109/98	91.3/84
Relación estequiométrica A/F	-	8.96	14.61

El motor utilizado para el desarrollo de este estudio es monocilíndrico de ignición por chispa, con inyección electrónica. El motor está acoplado a un dinamómetro asíncrono que controla su velocidad a una precisión de +/- 1 rpm; tiene un codificador de la posición angular del cigüeñal así como un sensor de presión dentro de la cámara. Cuenta con un equipo analizador de gases de escape, así como diversos medidores de temperatura y presión en los puntos principales del motor.

A todo el equipo se le da mantenimiento constantemente y su calibración se lleva a cabo bajo lo establecido por las especificaciones ISO 9001.

La tabla 2 muestra las características principales del motor utilizado en este trabajo.

Tabla 2. Características principales del motor

Parámetro	Descripción
Tipo de motor	Monocilíndrico de ignición por chispa
Diámetro cilindro	86 mm
Carrera	86 mm
Volumen desplazamiento	0.5 L
Relación de compresión	10.5:1
Sistema de ignición	CoilVW6NO905104
Potencia máxima	25 HP a 6000 rpm
Válvulas por cilindro	4

Para el control electrónico de la inyección y la ignición, el equipo cuenta con el software GEMS (General Engine Management Systems), donde se pueden variar la duración del pulso de inyección, la carga de arrastre del dinamómetro y monitorear la temperatura de la admisión de aire.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La presión interna en la cámara de combustión se mide con un transductor piezoeléctrico que emite una señal, la cual es adquirida y procesada por el equipo AVL-INDIMETER 619. El sistema utiliza un modelo para calcular el área bajo la curva y determinar la energía contenida en el cilindro en cada instante de tiempo, tomando en cuenta la cantidad de trabajo que se transfiere hacia el pistón, la energía generada por la combustión y la pérdida de calor hacia las paredes del cilindro. El mismo equipo puede medir el torque indicado generado en la cámara de combustión y por lo tanto, conocer la potencia indicada generada.

Se utilizó la ecuación de lambda de Brettschneider (λ) para calcular el valor adimensional de la razón de aire real admitido con el aire que se debería admitir; una vez conociendo dicho valor, se pudo calcular la relación real de aire/combustible de cada mezcla utilizada y por lo tanto, se calculó el consumo de combustible en kg/h.

La ecuación de Brettschneider se calcula basándose en las emisiones del escape y la composición química del combustible, incluyendo la cantidad de oxígeno presente [14].

Cuando $\lambda=1$, se trata de condiciones de operación estequiométricas, mientras que si $\lambda=1.1$, se tiene un valor de 10% de exceso de combustible (mezcla rica), y si $\lambda=0.9$, se tiene un 10% de exceso de aire (mezcla pobre).

Los parámetros de funcionamiento del motor que se controlaron y mantuvieron constantes durante la prueba fueron: velocidad angular, temperatura y presión de admisión de aire, temperatura y presión del combustible, humedad relativa en la admisión y temperatura del aceite.

La tabla 3 muestra los valores de los parámetros de operación del motor.

Tabla 3. Condiciones de operación del motor durante la prueba

Parámetro	Valor
Velocidad angular (rpm)	2000
Temperatura de admisión (°C)	40°C
Presión de admisión (mbar)	1035
Temperatura del combustible (°C)	35°C
Presión del combustible (bar)	2.8
Humedad relativa (%)	4.30%
Temperatura del aceite (°C)	90°C

La medición de los gases de escape se realiza con el equipo AVL CEBII, el cual mide hidrocarburos totales, monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y oxígeno. La medición de HC se lleva a cabo por la

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

detección de ionización de flama, el monóxido y dióxido de carbono se miden por un sensor infrarrojo no dispersivo; los óxidos de nitrógeno se miden por un detector de quimioluminiscencia y finalmente, la cantidad de oxígeno se detecta con un sensor paramagnético.

3. Resultados y Discusión

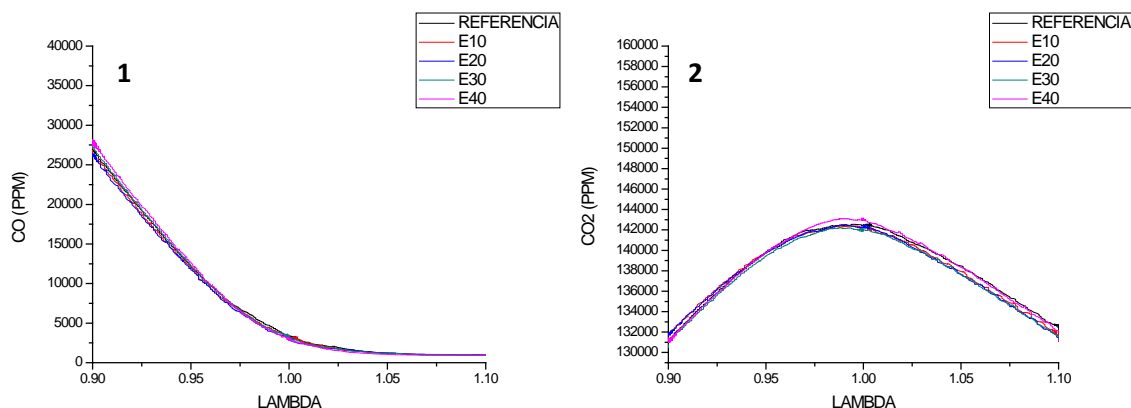
Para iniciar la prueba, se ajustó el valor de λ a 0.9, donde se tiene una condición típica de abundancia de combustible en los automotores; se realizaron mediciones para valores de $\lambda = 0.9, 1$ y 1.1 en todos los combustibles probados. La admisión de aire fue mantenida a un valor constante, donde únicamente se varió la inyección de combustible para poder ajustar las condiciones de lambda.

Al aumentar el contenido de etanol, se tuvo un efecto de empobrecimiento en la mezcla, donde se tuvo que aumentar la duración del pulso de inyección de combustible en un 20% aproximadamente para mantener el valor de lambda en condiciones estequiométricas utilizando E40, disminuyéndose la duración del pulso en mezclas con menor proporción de etanol (E30, E20, E10).

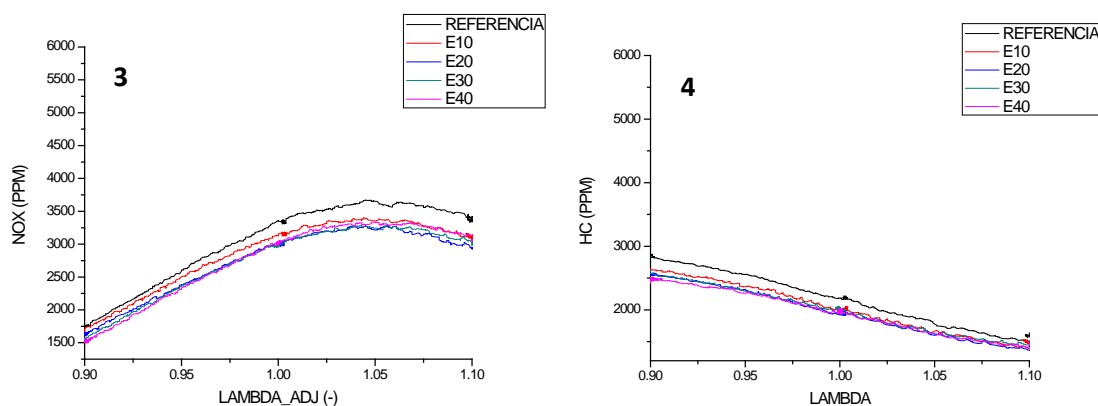
Este efecto es resultado del incremento de oxígeno en el combustible, producto del contenido de etanol, ya que cuenta con hasta un 35% de oxígeno en su composición química.

4.1 Emisiones

Las figuras 1, 2, 3 y 4 muestran las emisiones de CO, CO₂, NO_x y HC.



XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013



Figuras. 1, 2, 3 y 4. Medición de los gases de escape

En todos los casos, el eje de las abscisas muestra el valor de lambda de Brettschneider desde 0.9 hasta 1.1. En las figuras, a simple vista no se observa una diferencia significativa entre los 5 combustibles probados, pero realizando una comparación más detallada utilizando el método de la integración numérica para conocer el área bajo cada curva resultante, se pudo conocer el comportamiento real de los gases para cada caso.

En base a lo anterior se construyó la tabla 4, que contiene la diferencia porcentual de incremento o disminución del valor de cada gas de escape medido con respecto al combustible de referencia.

Tabla 4. Porcentaje de variación en la emisión de gases de escape respecto a la referencia

Gases	Combustibles			
	E10(%)	E20(%)	E30(%)	E40(%)
CO	-2.612	-4.2049	-0.3138	0.0509
CO2	-0.1426	-0.2045	-0.3626	0.0689
NOx	-5.9362	-9.8563	-9.9346	-9.2846
HC	-6.947	-9.7935	-8.6999	-10.0919

Como se puede observar en la tabla 4, existe una reducción en la emisión de CO para mezclas con un contenido de etanol del 10-20%, empezando a incrementarse considerablemente al aumentar el volumen de etanol en hasta un 40%, donde los valores de emisión se encuentran por encima de los de la referencia. En la figura 1 se aprecia que para todos los combustibles, se presenta la mayor emisión en condiciones ricas, donde no hay el aire suficiente para que se alcance a oxidar todo el carbono presente, por lo que es mayor la cantidad de CO; al incrementar la cantidad de aire ($\lambda > 1$), la reducción de CO se da con una tendencia exponencial decreciente, donde se hace asintótica para

valores de λ mayores a 1.05. El porcentaje de disminución de CO se encuentra por debajo de lo indicado por otros autores [9,13], debido a que no reportan ningún control de la inyección al incrementar el contenido de etanol en sus mezclas, por lo que se espera que el empobrecimiento sea excesivo y todo el carbono disponible se oxide, reduciendo drásticamente la cantidad de CO.

En el caso del CO₂, existe una reducción marginal en la emisión de los 4 combustibles en comparación con la referencia, teniendo un valor máximo en la mezcla E30. Al utilizar E40, se observa una tendencia de aumento en la emisión de CO₂, lo que supone si se sigue incrementando el contenido de etanol, siga incrementándose la cantidad de CO₂. Esto se puede derivar del hecho de que se alcanza a oxidar mayor contenido de carbono, produciendo mayor CO₂ y disminuyendo la cantidad de CO, lo cual suena contradictorio, ya que en E40, la emisión de CO fue mayor respecto a la referencia.

La mayor emisión de CO₂ se dio en condiciones estequiométricas [13], lo cual concuerda con lo indicado por autores de estudios en condiciones similares [10,11].

Por parte de los NO_x, existen reducciones considerables en las 4 mezclas combustibles probadas, donde E30 presenta la mayor reducción con un 10% menos aproximadamente que lo emitido por el combustible de referencia. Este comportamiento está directamente relacionado con la temperatura de escape del motor, ya que la formación de NO_x aumenta conforme se incrementa la temperatura de combustión, por lo tanto, si esta disminuye, disminuirá de igual manera la temperatura de los gases de escape y entonces será menor la formación de NO_x.

Este efecto se debe a que los cambios de temperatura en los gases de escape son proporcionales con la temperatura máxima del cilindro, debido a que el etanol contiene un mayor calor latente de vaporización, por lo tanto, tiene la capacidad de absorber energía calorífica de las paredes del cilindro durante la vaporización del combustible, ocasionando que la temperatura de combustión sea menor y por lo tanto, la de los gases de escape también.

La figura 5 muestra la temperatura promedio de los gases de escape para todos los combustibles probados.

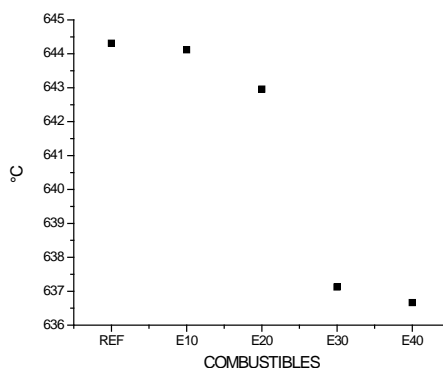


Figura 5. Temperatura de los gases de escape

En esta figura se puede observar que al incrementar el contenido de etanol en la mezcla, disminuye considerablemente la temperatura de escape, siendo menor para el combustible E40 (1.2% menos que la gasolina de referencia). Teóricamente, en condiciones estequiométricas es donde se alcanzan las temperaturas mayores de escape y por lo tanto, las emisiones de NOx deberían de ser máximas.

En la figura 3, se observa que la máxima emisión de NOx ocurre en un valor de $\lambda=1.05$, es decir un 5% rico. Algunos autores reportan que la máxima emisión de NOx ocurre en valores de λ entre 1.1 y 1.2; aunque reportan que la variación de la emisión de NOx únicamente es visible cuando se utiliza combustible E85, mientras que en concentraciones de etanol más bajas, el comportamiento es muy similar al de un combustible de referencia; sin embargo, otros autores reportan que existe un incremento del 8% en la emisión de NOx para el combustible E15 en comparación con un combustible de referencia, notando un incremento en la temperatura de escape en un 4.3% aproximadamente [12,13,14].

Por otra parte, la emisión de los HC de la figura 4 muestra que el combustible de referencia tiene la mayor emisión en comparación con los combustibles que contienen etanol. La generación de hidrocarburos no quemados teóricamente es máxima para condiciones de mezclas ricas, ya que existe exceso de combustible disponible para quemar, siendo insuficiente el oxígeno y por lo tanto ocurre una mala combustión expulsando parte de los hidrocarburos del combustible al medio ambiente. Teóricamente, entre el 1-1.5% del combustible total es expulsado al medio ambiente en forma de HC.

De la tabla 4 se observa que la mezcla E40 tiene la mayor reducción en la emisión de HC (10%), debido a lo anteriormente explicado, ya que se tiene una mayor cantidad de oxígeno disponible para su reacción con el combustible, emitiendo una menor cantidad de hidrocarburos sin quemar hacia el medio ambiente.

4.2 Potencia indicada

La figura 6 muestra el resultado de la evaluación de la potencia indicada en los combustibles utilizados para este trabajo.

Como se puede observar en la figura 6, la potencia indicada es prácticamente similar para todos los combustibles probados, siendo menor en condiciones de mezclas pobres ($\lambda=1.1$), esto debido a que en este punto, la mezcla contiene un 10% más de aire y por lo tanto el aporte calorífico es menor, lo que ocasiona una caída de la potencia en un 12% aproximadamente con respecto a las mezclas en condiciones ricas ($\lambda=0.9$).

La potencia indicada fue ligeramente menor para todas las mezclas, en un 1.3% aproximadamente, donde la mayor pérdida se presentó con el combustible E20 (1.54%).

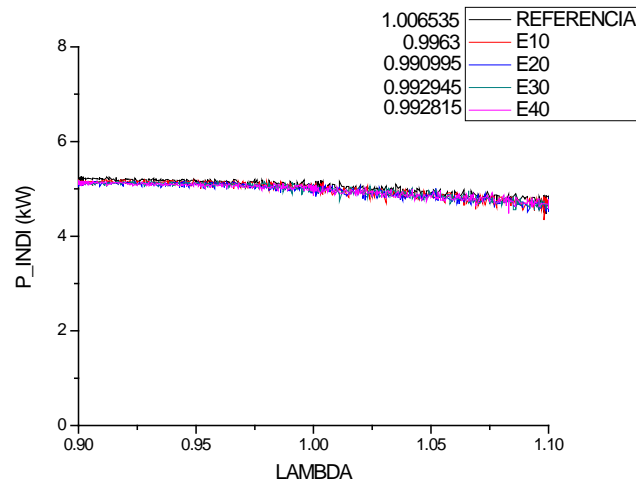


Figura 6. Potencia indicada

El resultado de que las pérdidas de potencia con respecto a la gasolina de referencia sean mínimas es que se tiene un control electrónico en el pulso de inyección, logrando que el motor opere en valores estequiométricos, por lo tanto, la exigencia de combustible será mayor para mezclas con altos contenidos de etanol, obteniendo prácticamente la misma potencia de salida.

4.3 Consumo de combustible

En la figura 7 se muestra el consumo específico de combustible (consumo másico de combustible dividido entre la potencia indicada)

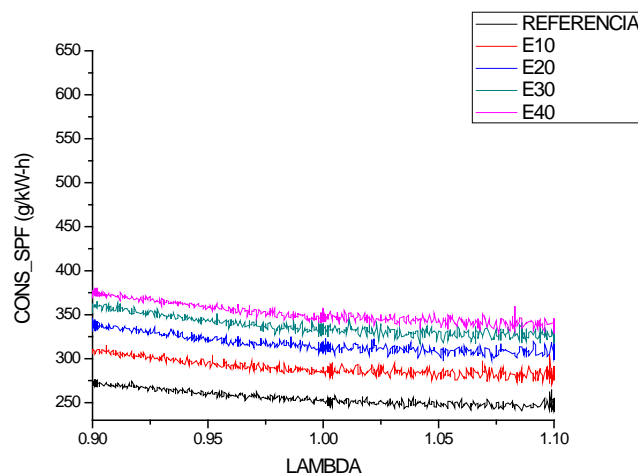


Figura 7. Consumo específico de combustible

En esta figura se puede ver claramente que existe un incremento considerable en el consumo específico de combustible conforme se incrementa el contenido de etanol en las mezclas.

E40 presenta el mayor consumo en comparación con la gasolina de referencia (37.5%), debido principalmente a la disminución del poder calorífico por la adición de etanol. Teóricamente, si a un motor se le suministra un combustible con menor poder calorífico, tendería a aumentar el consumo para proporcionar la misma potencia demandada, por lo que si el poder calorífico del etanol es 29.7 MJ/kg y el de la gasolina 42.54 MJ/kg, el motor necesitaría consumir 43.3% más de etanol para producir la misma potencia que la gasolina de referencia.

Se puede apreciar también que existe una tendencia de disminución en el consumo del combustible para todos los casos al empobrecerse la mezcla, debido a que en ese punto no se le demanda más potencia al motor y el consumo tiende a disminuir. En condiciones de exceso de aire ($\lambda = 1.1$), el consumo disminuye un 14% aproximadamente para todas las mezclas en comparación de condiciones de exceso de combustible ($\lambda = 0.9$), mientras que en el punto estequiométrico ($\lambda=1$), existe una disminución entre un 7- 8%.

Para mantener el punto de operación fijo en un valor de λ de referencia (rico, estequiométrico y pobre), se tuvo que ajustar el pulso de inyección aumentando el tiempo de apertura, ya que al añadir etanol la mezcla tiende a empobrecerse, existiendo exceso de aire, por lo tanto se aumentó la duración del pulso de inyección para obtener las condiciones deseadas de λ en cada mezcla.

E40 fue la mezcla que mayor ajuste del pulso de inyección se le tuvo que realizar para obtener las mismas condiciones del punto de operación ($\lambda=0.9$, 1 y 1.1). Se incrementó la duración de apertura del inyector de 3290 μ s para condiciones estequiométricas a 3944 μ s (20.4% más), lo que significa que el motor necesitó mayor inyección de combustible para mantenerse en el mismo punto de operación, debido al efecto de empobrecimiento producido por la mezcla E40.

Algunos autores reportan que utilizando mezclas de gasolina con etanol en condiciones similares de operación a las del presente estudio, se incrementó el consumo específico del combustible en hasta 50% [12,14].

4. Conclusiones

En resumen, las conclusiones más importantes que se pueden mencionar de este trabajo son las siguientes:

La adición de etanol provoca un efecto de empobrecimiento en los combustibles, producto del mayor contenido de oxígeno, siendo mayor conforme se incrementa su volumen presente en la mezcla.

En condiciones controladas de velocidad y ajuste de lambda, existe una reducción marginal en la emisión los gases de escape para todas las mezclas. Se disminuye considerablemente la temperatura de los gases de escape, lo que significa una reducción en la emisión de los NOx, así como un efecto de enfriamiento en el cilindro debido al mayor calor latente de vaporización del etanol.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Utilizando mezclas gasolina-etanol anhidro, existe una disminución de la potencia indicada menor al 2% para todos los casos, donde no se observa un comportamiento distinto al producido por el uso de gasolina comercial.

Existe un mayor consumo específico de combustible proporcional al aumento del contenido de etanol en las mezclas de hasta 37% debido al menor poder calorífico del etanol, por lo que el motor tiende a demandar mayor cantidad de combustible para producir la misma potencia de salida que el combustible de referencia.

No se presentaron problemas de inyección al incrementar las proporciones de etanol, debido al ajuste electrónico en la duración del pulso, por lo que se pudo mantener constante el punto de operación de lambda en todas las mezclas probadas.

5. Agradecimientos

Un agradecimiento especial al Laboratorio de Combustión del Instituto Mexicano del Petróleo, sin el cual la elaboración de este trabajo de investigación no hubiera sido posible concretarse.

6. Referencias

- [1]. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO). Appropriateness of a 350 million litre biofuels target. Canberra, Australia. 2003
- [2]. Clean Fuels Development Coalition (CFDC). The ethanol fact book, a compilation of information about fuel ethanol. United States of America. 2007.
- [3]. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Effects of intermediate ethanol blends on legacy vehicles and small non-road engines, report 1. U.S Department of Energy. 2009.
- [4]. Seminario internacional en biocombustibles y combustibles alternos. Impactos del alcohol carburante, experiencia brasilera. Bogotá, Colombia. 2006.
- [5]. Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos. México D.F. 2008.
- [6]. Secretaría de Energía (SENER). Programa de introducción de bioenergéticos. México D.F. 2008.
- [7]. Carlos Montoya Contreras. Fundamentos y situación actual del uso de etanol anhidro como oxigenante de las gasolinas en Costa Rica. San José, Costa Rica. 2006.
- [8]. Edwin Espinosa Simpson. Adquisición de bienes consistentes en etanol anhidro para oxigenar gasolinas en la zona metropolitana de Guadalajara Jalisco. México, D.F. 2010.
- [9]. Bridge Analyzers Inc. Lambda calculation - the bretttschneider equation, general principles and methods. 2003.
- [10]. Heywood J.B. Internal combustion engine fundamentals. Mc Graw-Hill. Nueva York. 1989.
- [11]. I. Schifter, L. Díaz, R. Rodríguez, J.P. Gómez, U. González. Combustion and emissions behavior for ethanol-gasoline blends in a single cylinder engine. FUEL. 2011.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

- [12]. Cheolwoong Park, Young Choi, Changgi Kim, Seungmook Oh, Gihun Lim, Yasuo Moriyoshi. Performance and exhaust emission characteristics of a spark ignition engine using ethanol and ethanol-reformed gas. FUEL. 2010.
- [13]. K. Varde, A. Jones, A. Knutsen, D. Mertz, P. Yu. Exhaust emissions and energy release rates from a controlled spark ignition engine using ethanol blends. Automobile Engineering. 2006.
- [14]. Rodrigo C. Costa, José R. Sodré. Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. FUEL. 2009.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Catalizador mejorado de Pd para la Reacción de Reducción de Oxígeno en Celda de Combustible de Metanol
Directo mediante Óxido de Grafeno Reducido.**

R. Carrera-Cerritos¹, V- Baglio², A. S. Aricò², J. Ledesma-García³, M. F. Sgroi⁴, D. Paullini⁴, A. J. Pruna^{5,6}, D. Busquets Mataix⁶, R. Fuentes-Ramírez¹, L. G. Arriaga Hurtado⁷.

¹ Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta s/n, Col. Noria Alta, Guanajuato, Gto., C.P. 36050, México.

² Istituto di Tecnologie Avanzate per l'Energia "Nicola Giordano, CNR, Via Salita S. Lucia Sopra Contesse 5, Messina, Italy.

³ División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, 76010 Querétaro, México

⁴ Centro Ricerche Fiat, Orbassano (TO), Italy

⁵ University Politehnica of Bucharest, 132 Calea Griviței, 010737, Bucharest, Romania

⁶ Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n 46022 Valencia, Spain

⁷ Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica, 76703 Querétaro, México.

* Tel: 4423599628, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

Los nano-catalizadores de metal noble soportados en carbón son extensivamente usados como electrodos en celdas de combustible de metanol directo (DMFC). El paladio será una alternativa promisorio al metal más caro de Pt si sus propiedades catalíticas son mejoradas. Para este fin, el Óxido de Grafeno Reducido (rGO) fue empleado para mejorar las propiedades catalíticas del Pd como una alternativa al soporte convencional de carbón vulcan (C). Nano-barras de Pd y nanopartículas de Pt fueron sintetizadas mediante el método de poliol y depositados para su comparación sobre carbón comercial y rGO. Las Reacciones de Reducción de Oxígeno (ORR) en los electrodos fabricados fue evaluada con el Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) en medio ácido. Para correlacionar la actividad con otras propiedades fisicoquímicas, los nano-catalizadores fueron caracterizados con Análisis Termo Gravimétricos (TGA), Difracción de Rayos X (XRD) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). La actividad electo-catalítica del electrodo es fuertemente afectada por el soporte elegido. Específicamente, el nano-catalizador de Pd mostró mejor desempeño cuando se soporta sobre rGO; mientras que la contraparte de Pt fue más activa cuando se soporta en C. Este resultado podría ser explicado con una fuerte dependencia de la ORR con la interacción entre el nano-catalizador metálico y el soporte basado en carbón.

1. Introducción

Gracias a las emisiones de CO_2 bajas y la alta densidad de energía, las celdas de combustible de membrana protónica (PEM) alimentadas con hidrógeno o pequeñas moléculas orgánicas son conocidas por ser fuentes de poder promisorias para reemplazar a los motores de combustión interna de vehículos en la actualidad [1]. Por el contrario, el alto costo y poca confiabilidad de tales sistemas limita su comercialización. La disponibilidad de electrocatalizadores nuevos y apropiados para emplazar al Pt podría concretar la ruta para la penetración de las PEMFC en el mercado [2]. A este respecto, extensiva investigación sobre catalizadores no basados en Pt para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) se ha desarrollado, a tal grado que se han reportado una amplia gama de materiales alternativos [3-5]. A pesar de esto, las actividades para la ORR de dichos materiales son significativamente inferiores a la del Pt. El Pd es un candidato promisorio, aunque debe ser mejorada su habilidad catalítica para reducir oxígeno a agua con bajo sobre-potencial y baja producción de peróxido de hidrógeno (o radicales peróxido). El Pd tiene configuración electrónica de su capa de valencia y parámetro de red similar al Pt [3]. Considerando ambos aspectos, el Pd podría ser una alternativa viable para celdas de combustible de baja temperatura, dado que el precio por onza de Pd es prácticamente cinco veces menor que el del Pt, además de ser doscientas veces más abundante en la corteza terrestre [6]. Estas situaciones hacen el potencial uso de Pd factible para aplicaciones de celda de combustible a gran escala.

Es conocido que la actividad para la ORR depende significativamente de la orientación cristalográfica del material catalítico. Se ha reportado que la actividad para esta reacción del Pd(100) es mucho mayor que la del Pd(110) y Pd(111). Específicamente, la actividad de Pd(100) es catorce y tres veces mayor que la del Pd(111) y Pt(111), respectivamente [7]. A la fecha, es posible la manipular la forma y el tamaño de los nano-catalizadores adoptando técnicas de síntesis novedosas, para inducir la exposición específica de caras cristalográficas en la superficie de las nanopartículas. Por ejemplo, recientemente fue logrado y reportado un incremento en la actividad para la ORR tanto en medio alcalino y ácido, con cubos de Pd que presentan preferencialmente ordenamiento (100) en la superficie [8-10]. Otro factor que limita el uso de electrocatalizador de Pd en celdas de combustible es su escasa estabilidad a altos potenciales, como los que se aprecian en celdas de combustible tipo PEM bajo condiciones de voltaje a circuito abierto (OCP) y escasez de combustible [11].

La estrategia común que se adopta para incrementar la actividad y estabilidad catalítica para la ORR es dispersando las nanopartículas sobre soportes que tiene alta conductividad, alta área superficial específica [12] y estabilidad mecánica suficiente [13]. Respecto a esta situación, la elevada área superficial teórica ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), alta conductividad eléctrica y potencial bajo costo de producción, hacen que el rGO un candidato óptimo para resolver esta problemática. Sistemas que consideran Pt y grafeno han exhibido mejor desempeño en la electroactividad para la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas [14]. Sin embargo, esta evidencia es controversial para la ORR; de hecho, reportes de catalizadores soportados en grafeno tienen similar o menor actividad que los catalizadores soportados en carbón [15]. Por esta razón, en el presente estudio se ha producido rGO para ser acoplado a nano-

catalizadores de Pt y Pd para extender el conocimiento sobre este tema y desarrollar electrodos de bajo costo basados en grafeno y mejorar eficiencia [16]. Más específicamente, para este estudio, nanobarras de Pd fueron sintetizadas por el método de poliol y depositados sobre C y rGO previamente sintetizado por vía húmeda. Para propósitos comparativos, los mismos experimentos se llevaron a cabo con nanopartículas de Pt sintetizadas por el mismo método y soportadas sobre los sustratos idénticos. Estos catalizadores fueron caracterizados para la ORR con la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (RDE) en medio ácido y en una celda DMFC empleando un catalizador comercial de PtRu como electro-catalizador anódico, para evaluar el comportamiento del cátodo en condiciones reales de celda de combustible. Los catalizadores fueron fisicoquímicamente caracterizados mediante Análisis Termo-Gravimétricos (TGA), Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

2. Sección Experimental

2.1. Preparación del óxido de grafeno reducido (rGO).

El óxido de grafeno (GO) fue preparado a partir de grafito (Alfa Aesar, 99.9995%) mediante el método de oxidación de Hummers modificado y previamente descrito [15]. Básicamente 1 g de grafito en polvo fue oxidado con H₂SO₄ 98 % (25 ml) y K₂Cr₂O₇ (3g, Aldrich) a 308 K por 3 h. Enseguida, la mezcla fue diluida con agua desionizada mientras la temperatura se mantuvo por debajo de 363 K, seguida de la adición de H₂O₂ al 30% al sistema. La mezcla fue filtrada, purificada con HCl, lavada con agua desionizada hasta lograr pH neutro y secada a 323 K por 24 h. un procedimiento típico para la conversión química de GO en rGO requiere la dispersión de óxido de grafito (0.1 g mL⁻¹) en agua usando baño ultrasónico por 1 h. La forma estándar de convertir el óxido de grafeno a grafeno consiste en una reducción química en agua empleando hidrato de hidracina [16]. La reducción química verde fue seleccionada utilizando ácido ascórbico (w/w de 20:1) como agente reductor por 24 h a temperatura ambiente, bajo agitación magnética. El rGO fue separado por filtración, enjuagado con agua y secado a vacío a 323 por 24 h.

2.2. Síntesis de catalizadores.

Los catalizadores basados en nano-barras de Pd fueron sintetizados utilizando una modificación de método reportado para la obtención de nanopartículas de Pd [17,18]. En el caso de los catalizadores Pd/C y Pd/rGO, 10 ml de etilenglicol (EG, J.T. Baker, 99%) fueron colocados en un matraz de tres bocas equipado con condensador a reflujo y barra magnética cubierta con Teflón. El frasco fue calentado en aire estático a 373 K bajo agitación magnética. Por otro lado, Na₂PdCl₄ (Sigma-Aldrich, 98%) y KBr (J.T. Baker, 99%) fueron disueltos en agua desionizada (6 mL). A la par, polivinilpirrolidona (PVP 55,000) fue disuelta en EG a temperatura ambiente. Estas dos soluciones fueron inyectadas simultáneamente en el matraz usando dos bombas de jeringa (Cole Parmer Instruments Company, U.S.A) a 90mL h⁻¹). La mezcla reactiva fue calentada a 373 K mientras C (o rGO) previamente tratado a 550 K por 3 h se adicionaron a la mezcla reactiva. Después de 1 h, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y agitada por 24 h. El producto fue separado por filtración y enjuagado con agua bi-distilada para remover la mayoría de EG y PVP

remanentes. Finalmente, el catalizador fue secado a 340 K por 15 h. Un proceso similar fue empleado para producir los catalizadores Pt/C y Pt/rGO, excepto que el KBr no se agregó a la solución precursora; la cual consistió de H_2PtCl_6 38.5 mM.

2.3. Caracterización fisicoquímica.

La cristalinidad de los catalizadores fue investigada usando un difractómetro de rayos X marca X'Pert, operado usando radiación Cu-K α a 30 kV y 30 mA en un rango de 20 a 90 grados, tiempo de paso de $0.5^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$, resolución angular de $0.005^\circ 2\theta$. Los patrones de difracción fueron identificados de acuerdo a las cartas JCPDS y el tamaño de cristal fue calculado usando análisis de línea de ancho de pico (LBA). Para los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) en un equipo Philips CM12, los especímenes fueron preparados sonicando la muestra en alcohol isopropílico y depositando una gota de la suspensión en una rejilla cubierta de carbón. Los análisis termogravimétricos (TG) de los catalizadores se llevó a cabo en un equipo TA Instruments, Q500, a velocidad de calentamiento de 10 K min^{-1} , empleando flujo de aire a $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

2.4. Caracterización electroquímica.

Todas las mediciones en EDR se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302, en una celda convencional de 3 electrodos. Se empleó un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ saturado con K₂SO₄ y alambre de Pt como electrodo de referencia y contra-electrodo respectivamente. El electrodo de trabajo consistió de un disco de carbón vítreo (GCD, Radiometer Analytical, S.A.S, modelo BM-EDI101) de 3 mm de diámetro, el cual fue previamente pulido con polvo de alúmina ($0.05 \mu\text{m}$), sonicado por 10 min, y lavado con agua desionizada. La película catalítica fue colocada sobre la superficie del electrodo al depositarle 3 μL de tinta catalítica y secándolo con aire. La tinta catalítica fue obtenida dispersando el electro-catalizador (3 mg) en isopropanol (220 μL , Baker 99%) y posterior adición de solución de Nafion® (42 μL , 5%). Los experimentos de RDE fueron hechos en 0.5 M de H₂SO₄ previamente saturado con O₂ por 20 min a velocidad de barrido de 20 mV/s.

2.5. Evaluación en sistema de DMFC.

La estación de evaluación en celda de combustible usada en el presente estudio fue de la compañía Fuel Cell Technologies, Inc. La estación de prueba controló el flujo, temperatura, presión y humedad relativa del oxígeno que fluye en el cátodo; así como la temperatura de la celda. Se alimentó metanol en el ánodo usando una bomba peristáltica (FMI Lab Pump, modelo QVG50). Se utilizó el software LabVIEW 5.1.1 para la medición y control de los parámetros de la celda. Para la elaboración de las curvas de polarización, el sistema DMFC se acopló al potenciostato.

2.6. Configuración de la celda de combustible y elaboración del ensamble membrana-electrodo.

Una celda de 5 cm² fue usada en todos los experimentos. Esta consiste de dos placas de acero inoxidable y dos placas de grafito maquinadas para crear canales de flujo. Dos empaques de Teflón® fueron colocados para asegurar compresión uniforme entre la MEA/GDL y prevenir daño a la MEA. Un ánodo con la misma cantidad de Pt:Ru (1:1 at) fue usado en todos los experimentos. Se seleccionó al Nafion® 117 como membrana de protones. Únicamente el catalizador en el cátodo fue variado, se empleó HT-ELAT (E-TEK) como GDL en el ánodo; mientras que LT-ELAT (E-TEK) se usó en el cátodo. La GDL fue pintada con una tinta catalítica compuesta de catalizador (67%) y el resto de Nafion®. La membrana y los electrodos fueron unidos usando el método hot-pressing. Antes de comenzar a realizar las curvas de polarización, se llevó a cabo la hidratación de la membrana y activación de los catalizadores. La hidratación de la membrana se llevó a cabo alimentando al ánodo 5 ml/ min de agua bi-distilada por 15 min a temperatura ambiente. La activación catalítica se realizó aplicando una cronoamperometría a 0.2 V por 2 h, mientras se alimentó una solución de metanol 1 M al ánodo.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis de DRX.

Los patrones de difracción de Pd/C, Pd/rGO, Pt/C, Pt/rGO se muestran en la Figura 1. En general, los patrones de los catalizadores de Pd muestran estructura cristalina con picos centrados a 40.119°, 46.659°, 68.121° y 82.1°, correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) con empaquetamiento cúbico centrado en las caras (fcc) del Pd (JCPDS 46-1043), mientras que los picos observados a 39.5°, 46.8° and 67.6° corresponden a los planos (111), (200) and (220) de la estructura fcc del Pt (JCPDS 87-0646). Los picos de difracción cerca de 2θ=25, 43 and 78° en los catalizadores Pd/rGO y Pt/rGO fueron asignados a las reflexiones del soporte de grafito.

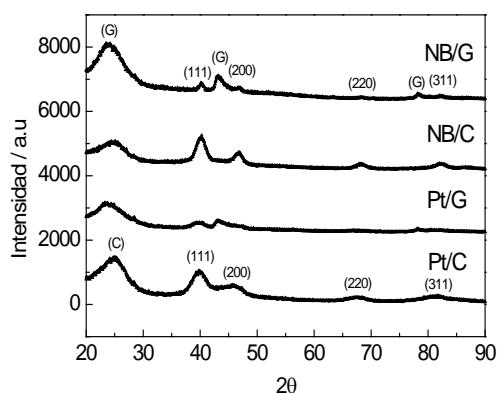


Figura 1. Patrones de XRD de los catalizadores Pd/C, Pt/C, Pd/rGO, Pt/rGO.

El tamaño de cristal promedio calculado considerando la anchura del pico (111) de acuerdo con la ecuación de Scherrer fue de 4.9, 9.9, 2.7 y 3.3 nm para los catalizadores Pd/C, Pd/rGO, Pt/C y Pt/rGO, respectivamente. Además, la relación Pd(111)/Pd(100) fue de un valor de 2.21 y 2.36 para Pd/C y Pd/rGO, respectivamente. Esta relación de intensidad es inferior al valor teórico reportado para el Pd policristalino con estructura típica *fcc* [19]. Este resultado evidencia la exposición preferencial Pd(100) en los catalizadores de Pd.

3.2. Análisis termo gravimétricos.

Los análisis de TGA se llevaron a cabo para determinar la carga metálica efectiva sobre el soporte (Figura 2). Para los catalizadores soportados en carbón, las curvas pueden ser divididas en tres secciones distintivas: la primera pérdida de peso pequeña a temperaturas inferiores a 600 K posiblemente acusada por la evaporación de agua adsorbida y residuos de la síntesis del catalizador. La segunda sección consiste de una significativa pérdida de peso entre 650 y 870 K, que puede ser asociada principalmente a la descomposición del material de carbón que reacciona con el O₂ para formar CO₂. La tercera sección corresponde a la sección de peso constante a temperaturas mayores a 870 K. El residuo corresponde a la carga de Pd real sobre el carbón. En el caso de los catalizadores soportados en rGO, la segunda sección comienza y termina a mayor temperatura (850-950K) en relación a los catalizadores soportados en C. Este resultado es esperado y muestra la mayor estabilidad térmica de las nanoplácas de grafeno en comparación al carbón Vulcan.

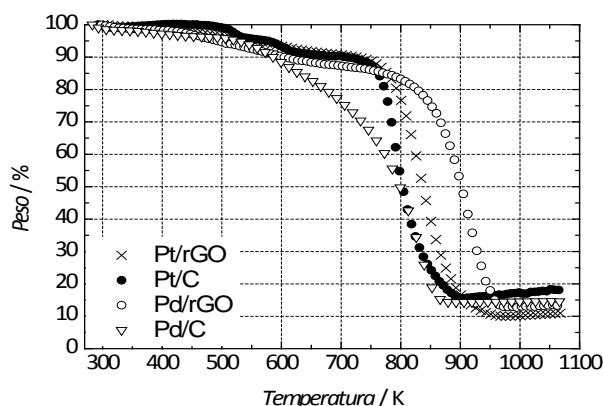


Figura 2. Pérdida de peso obtenida con análisis TGA para los catalizadores sintetizados.

La carga metálica real fue de 12, 16.7, 14.5 y 13.3 % para Pt/rGO, Pt/C, Pd/C and Pd/rGO, respectivamente. Significantes diferencias fueron observadas en los perfiles térmicos de los catalizadores de Pd; mientras que se apreció muy pequeña diferencia en los catalizadores de Pt, debido a que la descomposición de sustratos a base de carbón son fuertemente catalizados por la presencia de metales nobles a través de la interacción metal-soporte [20]. La mayor temperatura de descomposición del catalizador Pd/rGO podría evidenciar baja afinidad de la nano-

estructura de Pd por la superficie de grafeno no funcionalizada. Creemos, que esta pobre afinidad entre las nanobarras de Pd y el grafeno es esencialmente relacionada con la baja propiedad de adsorción del precursor de Pd y la escasa presencia de grupos funcionales sobre la superficie de grafeno. Sin embargo, la interacción metal-soporte baja podría incrementar el número de sitios activos disponibles para el proceso, considerando la alta tendencia de los grupos funcionales especies a ser adsorbidos por la superficie Pd(100) [17]. Este aspecto parece relevante para la ORR.

3.3. Resultados TEM.

Los experimentos TEM se realizaron para observar la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas sintetizadas de Pd y Pt sobre el soporte (Figura 3). El tamaño de partícula promedio de Pt en los catalizadores de Pt/C y Pt/rGO fue de 2.9 y 3.1 nm, respectivamente. Estos valores concuerdan con los tamaños de cristal calculados a partir de los estudios de DRX mediante la ecuación de Scherrer. También se pudo lograr excelente dispersión de las nanopartículas de Pt sobre C y rGO, como se puede apreciar en las figuras 3a y c, respectivamente.

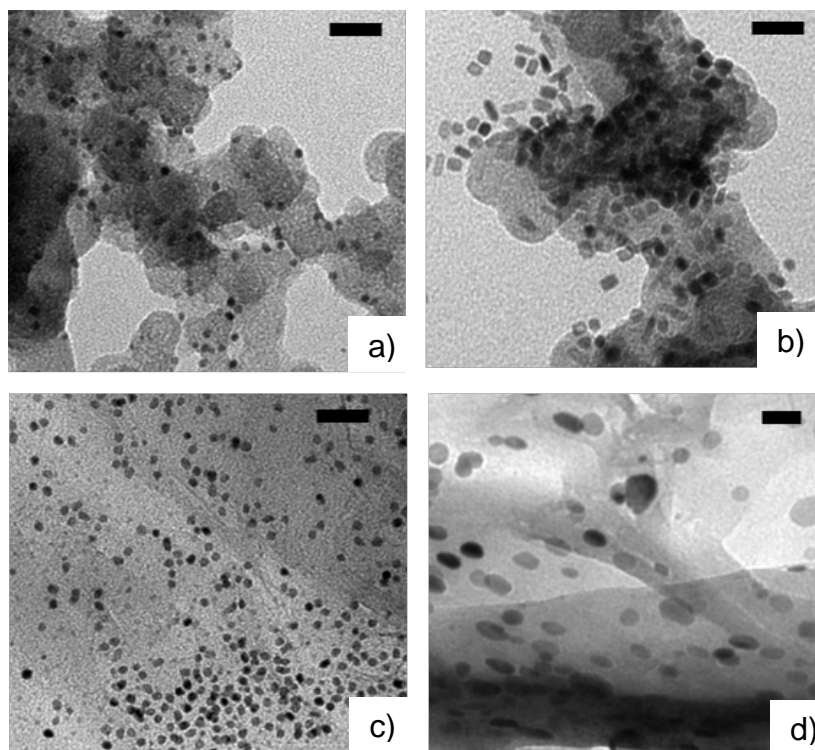


Figura 3. Imágenes TEM de a) Pt/C, b) Pd/C, c) Pt/rGO y d) Pd/rGO. Línea: 20 nm.

Las imágenes TEM indican que los catalizadores de Pt están compuestos de nanopartículas de Pt de forma irregular o esférica principalmente, mientras que los catalizadores de Pd tienen nanopartículas de forma cuadrada similar a nanobarras y nanorods. Como se puede apreciar en la Figura 3b, la mayoría de las nanopartículas sobre el soporte de

C consistieron de nanobarras de aproximadamente 4×4 a $4 \times 10 \text{ nm}^2$ (ancho x largo). Esto implica que comparadas con previas síntesis de nanobarras no soportadas, donde el tamaño de partícula fue de 8×8 a $8 \times 10 \text{ nm}^2$, en el presente trabajo se logró obtener y soportar sobre C nanopartículas similares y más delgadas [17]. Por otro lado, las nanopartículas de Pd en el catalizador Pd/rGO tienen una mezcla de formas irregulares y rectangulares. El tamaño de nanopartículas fue aproximadamente de 4×4 a $8 \times 15 \text{ nm}^2$. Aunque se empleó la misma metodología para sintetizar Pd/C y Pd/rGO, las diferencias en forma y tamaño sugieren que el rGO juega un rol diferente durante la formación de las nanobarras, tal vez modificando la nucleación y la cinética de reducción, la cual es crítica para inducir el crecimiento unidireccional. Esto es esencialmente determinado por la presencia o ausencia de grupos funcionales de carbón sobre la superficie, que puede actuar tanto, como centros de anclaje como sitios de nucleación. Por otro lado, la forma cuadrada mejor definida en Pd/C corroboró la menor relación Pd(111)/Pd(100) calculada en la sección de DRX, comparada con el catalizador de Pd/rGO.

3.4. Mediciones de EDR.

La Figura 4 muestra una comparación para la ORR de todos los catalizadores sintetizados bajo condiciones experimentales similares. De la Figura 4, la ORR sobre los catalizadores de Pt es controlada por difusión a potenciales inferiores a 0.4 V y bajo control mixto en la región de 0.4 a 8 V. A potenciales mayores a 0.8V, la ORR se encuentra bajo control cinético. Por otro lado, las curvas de polarización del catalizador de Pd mostraron control mixto sobre todo el rango de potencial estudiado, sin alcanzar una región de corriente limite bien definida. Entonces, la actividad para la ORR siguió el orden siguiente Pt/C > Pt/rGO > Pd/rGO > Pd/C. Se calcularon pendientes de Tafel de 61 y 60 mV dec^{-1} el Pt/C y Pt/rGO a altos potenciales (>0.9 -0.8 V), mientras que a potenciales medios fue de 128 y 135 mV dec^{-1} (0.8-0.7 V), respectivamente. En el caso de los catalizadores de Pd, la pendiente de Tafel fue de 65 y 71 mV dec^{-1} a altos potenciales. Las pendientes de Tafel de 60 y 120 mV (para regiones de potencial altas y medias, respectivamente) son características de la ORR sobre catalizadores de Pd y Pt [8]. El cambio en la pendiente se ha atribuido a la modificación de las condiciones de adsorción de intermediarios desde una tipo Temkin a una Langmuir, siendo la transferencia del primer electrón del O_2 el paso que determina la reacción en ambas regiones [9]. Los valores de pendiente de Tafel obtenidos en este trabajo sugieren que el mecanismo de reacción es el mismo sobre los catalizadores Pt/C y Pt/rGO. Los catalizadores de Pd son caracterizados por baja actividad intrínseca en comparación con el Pt. El desempeño del catalizador de Pd soportado en G es mejor que el soportado en C a pesar de su mayor tamaño de partícula. Esto es una clara indicación de mayor actividad específica debido a la mayor ocurrencia de planos Pd(100) sobre la superficie y menor interacción con el soporte que provee mayor disponibilidad de sitios activos catalíticos para la ORR. Tal evidencia indica que la actividad de Pd/rGO puede ser mejorada posteriormente, dado que se obtuvo menor tamaño de partícula en comparación con el valor óptimo de nanobarra de Pd reportado para esta reacción (48 nm) [7]. Por otro lado, evidencia algo diferente fue observada en los catalizadores de Pt, donde el efecto del anclaje y de los grupos funcionales sobre el carbón vulcan y las diferentes

orientaciones cristalográficas requeridas para inducir la ORR juega un rol relevante [6]. El grafeno como soporte ha recibido particular atención recientemente para aplicaciones en celda de combustible debido a sus excepcionales propiedades fisicoquímicas, tales como área superficial extremadamente grande, alta conductividad eléctrica y estabilidad [21].

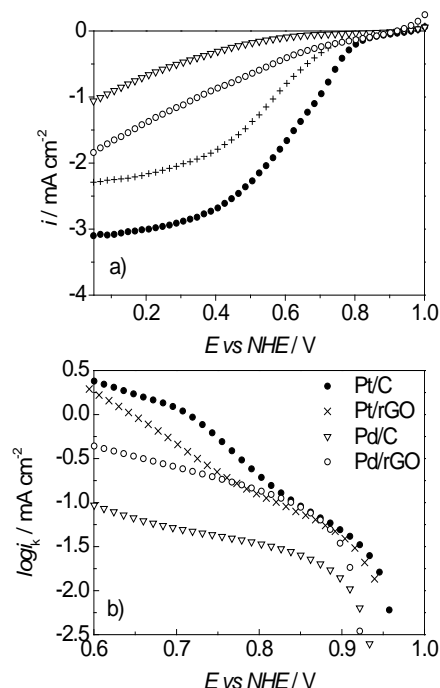


Figura 4. a) Comparación de las curvas de EDR de los catalizadores sintetizados a 1200 rpm a temperatura ambiente, y b) Gráfica de Tafel calculadas de los catalizadores sintetizados.

Considerando estas propiedades, la actividad electrocatalítica que se espera de catalizadores basados en grafeno se esperaría ser superior a los catalizadores soportados en carbón. De hecho, tal comportamiento ya ha sido observado para algunas reacciones, tales como la electro-oxidación de metanol, etanol y etilenglicol [22,23]. Sin embargo, para el caso de la ORR estudiados en media celda, los resultados son controversiales, puesto que se ha observado electro-actividad superior [24,25], similar [26] e inferior [13] del catalizador soportado en grafeno respecto a su contraparte soportada en carbón vulcan. Respecto a los resultados obtenidos en el presente trabajo en celda completa, los catalizadores de Pt soportados en rGO mostraron menor desempeño que los soportados en carbón vulcan. Se cree que las corrientes límite difusivas de la ORR fueron fuertemente afectadas por la estructura del material de soporte. La hoja de grafeno podría bloquear al oxígeno en mayor grado comparado con C [13]; es decir, la estructura plana y ordenada del grafeno podría ser menos efectiva que la estructura esférica del carbón vulcan, aleatoriamente

distribuida en la capa catalítica. Aunque con TEM y XRD fueron observados tanto excelente dispersión de metal, como tamaño de partícula similar en los catalizadores de Pt; la electro-actividad catalítica del catalizador soportado en rGO fue inferior que el catalizador soportado en C. La hipótesis previa puede explicar el menor desempeño del Pt/rGO obtenido en el presente trabajo. Por otro lado, como se discutió previamente, se puede apreciar el incremento de la electroactividad catalítica de Pd/rGO comparado con Pd/C (Figura 4). Recientemente se ha reportado que el desempeño del Pd para la ORR depende del tamaño de la nanobarra [7]. Además de lo discutido previamente, la mayor actividad del catalizador Pd/rGO podría estar asociada a las diferencias en la morfología del catalizador discutida en la sección de resultados TEM.

3.5. Desempeño en celda completa.

La Figura 5 muestra las curva de polarización típica y curvas de potencia obtenida para los catalizadores de Pt y Pd sintetizados. Los experimentos se llevaron a cabo a diferentes concentraciones de metanol y temperaturas. Estos datos se resumen en la Tabla 1. La máxima densidad de potencia (MPD) fue 2.5 veces superior para el catalizador Pt/C, comparado con el catalizador Pt/rGO a 303 K, alimentando al ánodo solución 1M de metanol. De nuevo, pudo apreciarse mejor desempeño en el catalizador de Pt soportado en C que el soportado en G, a todas las condiciones experimentales estudiadas. Por el contrario, el desempeño del catalizador de Pd soportado sobre rGO fue 2.2 veces superior que el de Pd soportado en vulcan en las mismas condiciones experimentales. La inducción catalítica del rGO en el catalizador Pd/rGO se mantuvo cuando se alimentó al ánodo con solución 2 M de metanol.

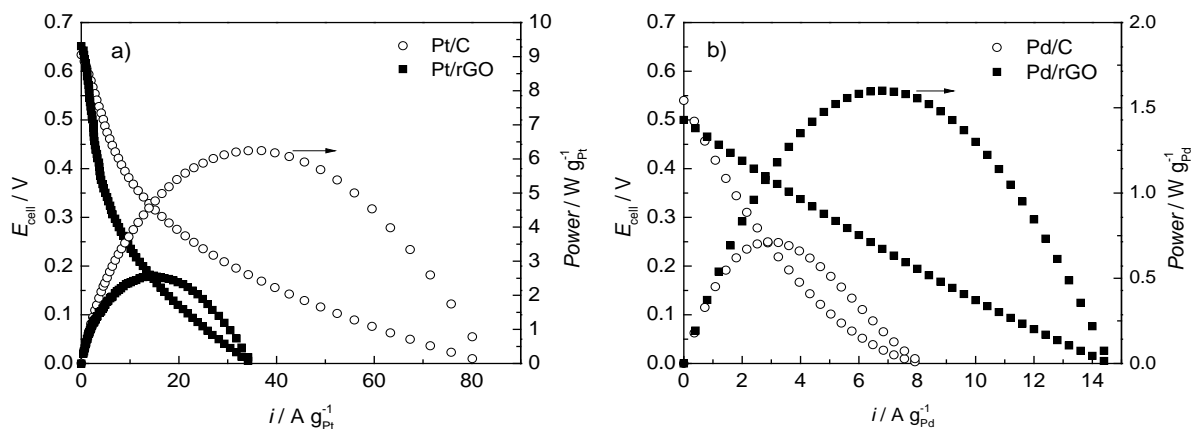


Figura 5. Curvas de Polarización obtenidas para a) Catalizadores de Pt y b) Catalizadores de Pd. Condiciones: T: 303 K, Ánodo: 3 ml de solución de metanol/min (1 M), cátodo: 100 ml O_2 /min a presión atmosférica, membrana: Nafion® 117.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Tabla 1. MPD y voltaje obtenidos a diferentes concentraciones de metanol y temperatura.

	MPD/ E_{celda} [$\text{W g}_{\text{Pd or Pt}}^{-1}/\text{V}$]					
	1 M			2 M		
	303 K	343 K	363 K	303 K	343 K	363 K
Pt/C	6.26/0.18	11.24/0.18	10.64/0.18	5.85/0.14	12.58/0.17	10.88/0.19
Pt/rGO	2.6/0.17	10.21/0.18	9.69/0.19	4.96/0.14	8.44/0.16	8.6/0.18
Pd/C	0.71/0.24	1.9/0.23	1.2/0.15	4.3/0.3	1.14/0.15	1.2/0.18
Pd/rGO	1.6/0.23	2.75/0.17	2.61/0.21	3.4/0.2	3.54/0.2	3.2/0.2

4. Conclusiones

El óxido de grafeno reducido fue sintetizado en el presente estudio para mejorar las propiedades catalíticas de Pd como una alternativa a los sustratos convencionales a base de carbón vulcan. Las nanobarras de Pd y nanopartículas de Pt fueron sintetizadas por el método de poliol y depositadas para fines comparativos sobre C y rGO. La electroactividad del electrodo es fuertemente afectada por el soporte usado. Especialmente, el catalizador de Pd mostró mejor desempeño cuando fue soportado en rGO, mientras que su contraparte de Pt fue más efectiva cuando se soportó en C. Estos resultados sugieren que la actividad para la ORR depende fuertemente de la actividad intrínseca del metal, orientación cristalográfica de la fase activa, de la interacción metal-soporte y morfología tanto de la fase catalítica como del soporte.

5. Agradecimientos

R.C agradece a CONACyT por la beca No. 213050 y a Ma. De Lourdes Palma Tirado (Instituto de Neurobiología, UNAM, Campus Juriquilla, Querétaro) por su apoyo con las imágenes TEM.

6. Referencias

- [1] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, *Electrochim. Acta* 52, 3088 (2007).
- [2] E. Antolini, *Energy & Environmental Science* 2, 915 (2009).
- [3] W. Wang, D. Zheng, C. Du, Z. Zou, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D.L. Akins. *Electrochim. Acta* 52, 3088, (2007)
- [4] J.S. Doa, Y. T. Chena, M.H. Lee, *J. Power Sources* 172, 623 (2007).
- [5] Z. Zhang, L. Xin, K. Sun, W. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 12686 (2011).
- [6] M. Shao, *J. Power Sources* 196, 2433 (2011).
- [7] C.L. Lee, H. P. Chiou, *Appl. Catal. B: Environmental* 117–118, 204 (2012).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [8] H. Erikson, A. Sarapuu, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu. *Electrochim. Acta* 59, 329 (2012).
- [9] H. Erikson, A. Sarapuu, K. Tammeveski, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, *Electrochemistry Communications* 13, 734 (2011).
- [10] N.A. Karim, S.K. Kamarudin. *Appl. Energy* 212 (2013).
- [11] D. Sebastián, A. García-Ruíz, I. Suelves, R. Moliner, M.J. Lázaro, V. Baglio, A. Stassi, A.S. Aricò. *Appl. Catal. B* 115–116, 269 (2012).
- [12] G. Carotenuto, S. De Nicola, M. Palomba, D. Pullini, A. Horsewell, T. W. Hansen, L- Nicolais, *Nanotechnology* 23, 485705 (2012).
- [13] E. Antolini, *Appl. Catal. B* 123–124, 23 (2012).
- [14] A. Pruna, D. Pullini, D. Busquets, J. *Nanopart. Res.*, DOI: 10.1007/s11051-013-1605-6.
- [15] F. R. F. Fan, S. Park, Y. Zhu, R.S. Ruoff, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 937 (2009).
- [16] D.A. Stankovich, R.D. Dikin, K.A. Piner, A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, *Carbon* 45, 1558 (2007).
- [17] Y.J. Xiong, H.G. Cai, B.J. Wiley, J.G. Wang, M.J. Kim, Y.N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3665 (2007).
- [18] R. Carrera-Cerritos, M. Guerra-Balcázar, R. Fuentes Ramírez, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Materials*, 5, 1686 (2012).
- [19] Y. Xiong, J.M. McLellan, Y. Yin, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 790 (2007).
- [20] A.S. Aricò, P.L. Antonucci, V. Antonucci, A. Wieckowski, E.R., Savinova, C.G. Vayenas, *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticles Surface*, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
- [21] H. Huang, H. Chen, D. Sun, X. Wang, *J. Power Sources* 204, 46 (2012).
- [22] Z. Wen, S. Yang, Y. Liang, W. He, H. Tong, L. Hao, X. Zhang, Q. Song, *Electrochim. Acta* 56, 139 (2010).
- [23] R. Awasthi, R.N. Singh, *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 2103 (2012).
- [24] Y.X. Li, Z.D. Wei, Q.L. Zhao, W. Ding, Q. Zhang, S.G. Chen, *Acta Physico-Chimica Sinica* 27, 858 (2011).
- [25] Y. Xin, J. Liu, Y. Zhou, W. Liu, J. Gao, Y. Xie, Y. Yin, Z. Zou, *J. Power Sources*, 196, 1012 (2011).
- [26] H. Wu, D. Wexler, H. Liu, *J. Solid State Electrochemistry* 15, 1057 (2011).

ALD-processed protective layers for the MCFC state of the art cathode

A. Meléndez-Ceballos^{1,2,4*}, S.M. Fernández-Valverde², C. Barrera-Díaz³, V. Albin⁴, V. Lair⁴, A. Ringuedé⁴,
M. Cassir^{4*}

¹Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón Intersección Paseo Tollocan
S/N, CP 50120, Toluca, Estado de México, México. E-mail: a.melendez.cebillos@gmail.com

²Depto. De Química, Gerencia de Ciencias Básicas, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, A.P.18-1027,
México D.F. C.P.11801, México.

³Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, Km
14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

⁴Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie UMR 7575 CNRS, ENSCP
Chimie-Paristech, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France.

ABSTRACT

In the world of alternative energy sources, Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) are one promising technology for the efficient use of hydrogen to produce energy, these fuel cells work based in the carbonate cycle to get energy in form of electricity from the electrochemical process taking place at the stacks. This fuel cells work at temperatures above 600° C with molten eutectic mixtures of Li-K or Li-Na carbonates under atmospheres of CO₂/O₂ at the cathode and H₂O/H/CO₂ at Anode. One of the main issues for optimizing the MCFC is the control of the corrosion and dissolution of the state of the art porous nickel oxide cathode. A protective coating constituted by more stable oxides seems to be the best solution. In this paper, very thin layers of TiO₂ (50 and 300 nm) were processed by a sequential CVD technique known as Atomic Layer Deposition (ALD), which produces high quality, homogeneous and conformal layers. Structural, morphological and electrochemical behaviors of TiO₂-coated samples were tested in a Li₂CO₃-K₂CO₃ (62-38 mol %) eutectic melt under a standard cathode atmosphere (CO₂/air 30:70%). Ni solubility was determined by ICP-AES. The protective role of TiO₂ layers and the consequent decrease in Ni solubility have been clearly evidenced.

1. Introduction

Fuel cells are a promising technology for alternative energy generation, many types exist and their working principles determine their suitability for different applications ranging from micro-scale portable low temperature fuel cells like Polymer Exchange Membrane (PEM) to stationary megawatt scale high temperature fuel cells like Molten Carbonate FC (MCFC). These cells are suitable for stationary energy generation due to their resistance to poisoning, internal reforming ability and the less expensive construction compared to other fuel cells that incorporate precious metals like platinum into their materials. Even do MCFC technology has been around for decades, there are still many challenges in what material science and stack engineering concerns. One of the main issues of the molten



carbonate fuel cells (MCFC) operating at temperatures around 650°C, is the short lifetime of the cell components due to material degradation. Furthermore, the components of the fuel cell such as the anode, cathode, electrolyte matrix, current collectors and interconnectors which are exposed to corrosive environments are required to last up to 40,000 hours of operation for being feasible for commercial purposes [1].

The state-of-the-art MCFC cathode is constituted by porous Ni which is oxidized and lithiated *in situ* to form $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$. This oxide tends to dissolve partially into the carbonate melt. Ni^{2+} diffuses to the anode where it can be reduced by hydrogen yielding metallic nickel, which causes a short circuit between the anode and cathode resulting in a MCFC stack failure [2,3]. In the last decade several approaches have been proposed to protect the MCFC's cathode [4-6]; however, it is still delicate to fully overcome the feasibility for commercial production. Thus, in order to increase long-term protection, titania coatings were prepared using atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD), known as atomic layer deposition (ALD). ALD is a chemical gas phase deposition technique developed in Finland in the 1970's by T. Suntola [7].

In ALD, reactant gas pulses are separately introduced to the substrates to be coated. Growth is achieved through self-terminating surface reactions. Self-terminating means that only one monolayer of reactant gas species can be adsorbed to the surface during a pulse. The pulses containing reactant gases are separated by purging pulses where the ALD reactor is flushed with an inert gas. The purging pulses ensure that the reactant gas pulses do not mix. Mixing of the reactant gas pulses would lead to continuous growth and the accurate thickness control of the deposition process would be lost. By-products like detached ligands and excess reactants are also flushed away by the purging pulses. A complete set of reactant gas pulses and purging pulses needed to deposit a certain compound are referred to as a cycle. If deposition parameters have been chosen properly, the number of cycles rather than the concentration of the reactant species determines the film thickness [8]. Therefore, the aim of this investigation was to test deposition of different metal oxides and evaluate the performance of ALD-processed TiO_2 on porous Nickel substrate as protective layer for MCFC cathode application by determining the electrochemical behavior, surface changes and nickel solubility in an electrolyte eutectic mixture of Li_2CO_3 - K_2CO_3 (62-38 mol %) under standard cathode atmosphere.

2. Experimental

2.1 Layer deposition using ALD

A known deposition route was followed using halide-free and non-corrosive precursors, thin layers of TiO_2 , Nb_2O_5 , CeO_2 or Co_3O_4 were deposited on a commercial Si(1 1 1) substrate, and TiO_2 was deposited also on porous nickel substrate (produced by Doosan, South-Korea) by means of ALD technique using a vertical flow type reactor (Picosun SUNALE™ R-series). Titanium isopropoxide, $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, Niobium Ethoxide $\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$,

Tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)Cerium(IV) Ce(TMHD)_4 and Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato) Cobalt(III) Co(TMHD)_3 were used as precursors and distilled water or O_3 as oxidizing agent. In order to prepare the layer [9-12]. Precursor and oxidant on each case were introduced into the reactor chamber using the parameters in TABLE 1.

Table 1. Deposition parameters of different metal oxides used.

Deposited Material	Precursor	Precursor temperature (°C)	Precursor pulse time (s)	Precursor purge time (s)	Oxidizing agent	Oxidant pulse time (s)	Oxidant purge time (s)	Chamber temperature (°C)
TiO_2	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	60	0.5	2	H_2O	0.5	2	250
Nb_2O_5	$\text{Nb}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$	110	0.2	2	H_2O	2	0.5	300
CeO_2	Ce(TMHD)_4	180	3	2.5	O_3	4	2.5	300
C_3O_4	Co(TMHD)_3	160	1.5	3	O_3	1.5	6	240

2.2 Electrochemical cell

Lithium and Potassium carbonates, of high grade purity >98% (Sigma-Aldrich®), were mixed in a proportion of 68-32mol%. The high-temperature electrochemical cell was a single-compartment alumina Al_2O_3 . Temperature was kept at a constant temperature of 650°C by means of a calibrated chromel/alumel thermocouple. The standard cathode atmosphere was a mixture of Air/ CO_2 (70/30 mol%) of high grade purity (Liquid Air®) at 650°C and a pressure of 1 atmosphere. For each TiO_2 -coated sample, a carbonate melt was prepared and stabilized 24 h at 650°. After stabilizing the molten carbonate eutectic under the selected cathode atmosphere, samples were immersed in the melt and electrochemical measurements were performed for 230 h. After electrochemical tests, the samples were rinsed with deionized water to remove the carbonates, dried at 100°C in an oven and kept in small plastic boxes to prevent contamination before further analysis. The samples were then renamed as TiO_2 -1A and TiO_2 -2A.

2.3 Physical, Chemical and Electrochemical Characterization

TiO_2 on Ni porous samples were characterized before and after the electrochemical test by XRD and SEM-EDS, electrochemical tests consisted on Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). XPS was employed for the tested samples after immersion in molten carbonate eutectics to determine the Ni, Ti and Li species in each sample.

3. Results and Discussion

Figure 1a) shows layers of different oxides made by ALD technique; the layer is dense, homogenous in some cases and covers all the Si (111) substrates. Figure 1b) corresponds to TiO_2 films of 50 and 300 nm deposited on Ni porous substrate; a layer is present in all the surface and cavities as an homogenous, dense layer.

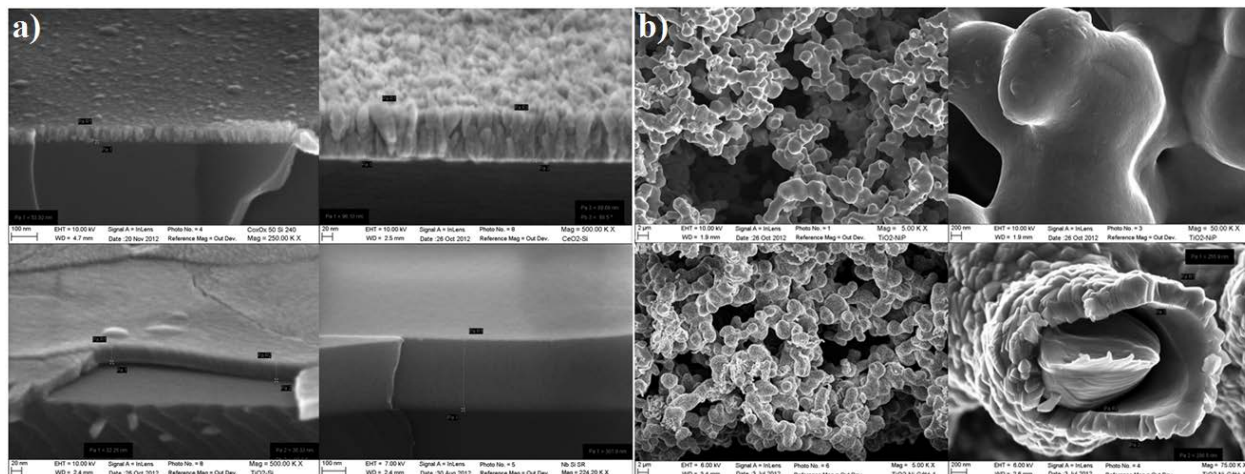


Figure 1. a) Different materials deposited by ALD on Si (1 1 1): up left Co_3O_4 , up right CeO_2 , bottom left TiO_2 and bottom right Nb_2O_5 . b) TiO_2 layers deposited in Ni porous substrates: up row 50 nm, bottom row 300 nm.

Titanium oxide layers were tested electrochemically, the EIS data was fitted from Nyquist pots using an equivalent circuit composed by one resistance (R_e) in series with two arrays each conformed by a resistance (R_c , R_p) and a CPE both arrays are in series. The data obtained from the analysis was the evolution of resistances R_e , R_c and R_p as a function of time shown in Figure 2. Analyzing the impedance diagrams, the TiO_2 -coated Ni largely decreases the total resistance of the system. Moreover, the thicker is the coating the lower is the resistance: at 10-2 Hz for instance, $R(\text{TiO}_2 - 1\text{A}) = 0.7 \, \Omega$ and $R(\text{TiO}_2 - 2\text{A}) = 1.2 \, \Omega$, which is almost 6 times lower than the system resistance based on uncovered porous Ni. A focus on the highest frequencies used in these diagrams allowed us measuring the electrolyte resistance. Its variations are reported in Figure 2 as a function of immersion time, for the three samples used as working electrodes. These electrolyte values evolve during the immersion duration. Three main zones can be distinguished for porous nickel as well as for TiO_2 -1A, and mainly 2 for TiO_2 -2A. The different values of electrolyte resistance, obtained in strictly the same conditions, are surely caused by the variation of the working electrode surface value. The initial geometrical surface is the same whatever the sample considered. Nevertheless, two of them are TiO_2 -coated. Thus, the specific surface area, and as a direct consequence the electrochemically active surface area are modified from a sample to another. Electrolyte resistance decrease is a result of an increase in the surface, which means that the 300 nm deposit presents a largely higher specific surface area than the others. After 180 hours of immersion, the electrolyte resistance is lower when using TiO_2 -1A 50, which could indicate a less effective modification of the phase and the film, and thus of the surface area

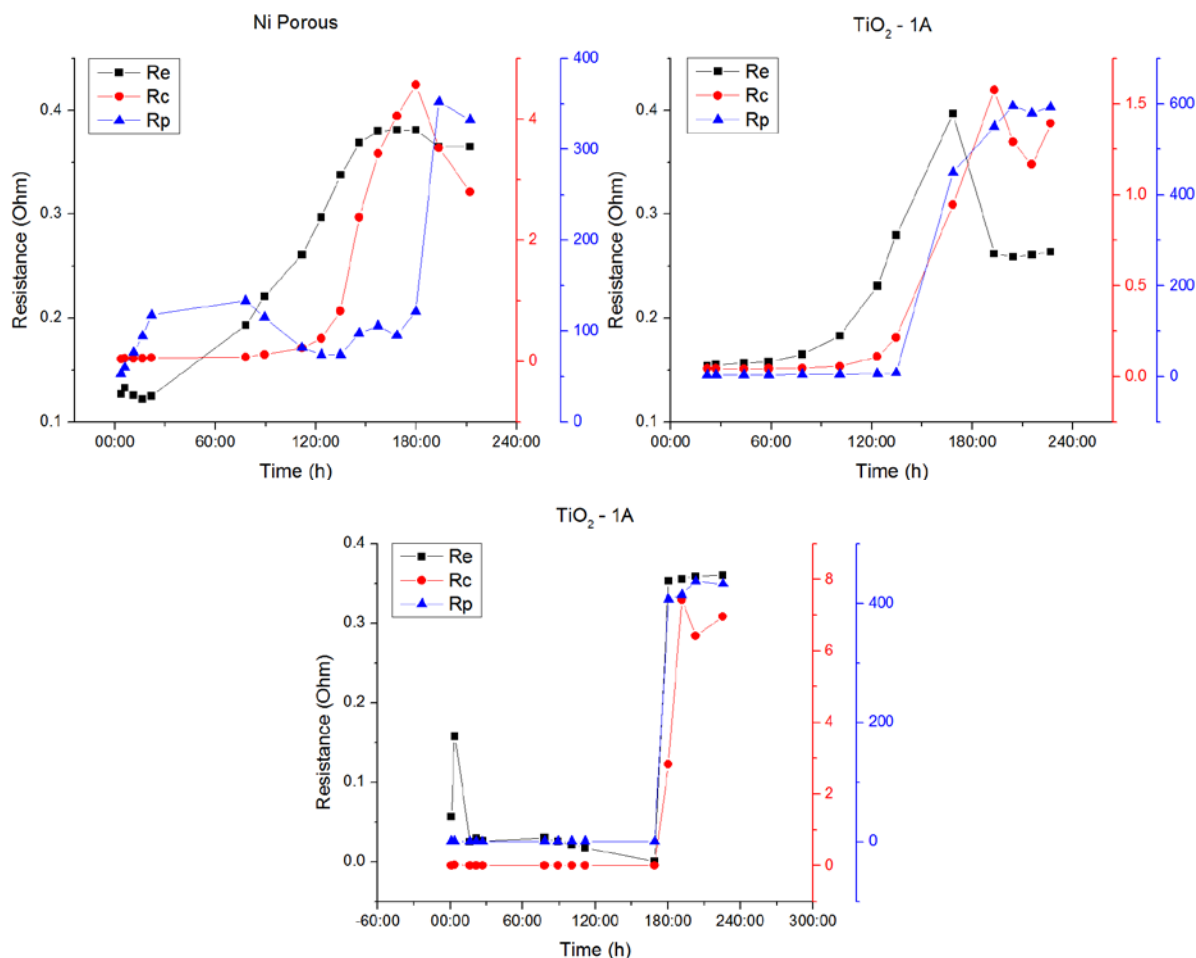


Figure 2. Resistances of Ni Porous, TiO₂-1A (50 nm) and TiO₂-2A (300 nm) measured by equivalent circuit fitting.

4. Conclusions

This paper not only confirms the promising features of titanium-based materials for optimizing the operation of MCFC devices, which has been previously developed in a few papers, but also gives a good scientific background for the integration of TiO₂ as an ultrathin coating for the protection of the state of the art cathode. The use of a high-quality technique such as ALD, which scalability is already proven in electronic or electroluminescence industries, allowed processing TiO₂-coatings, crystalline as deposited at 250°C without any further annealing process. It can be deduced that the TiO₂-coating is favorable to the whole reduction process but the tendency is reversed after 150 h of immersion. Longer immersion times would be necessary to analyze more precisely the evolution of the coated samples. In any case, all these results show the feasibility of such high-quality coatings enriched progressively by

nickel diffusion to form a stable compound, which protects the porous nickel substrate and decreases significantly nickel solubility. Furthermore, titanium solubility is extremely low in molten carbonates and this is a key aspect to integrate it in MCFC devices.

5. Acknowledgements

The main author of this paper would like to thank Dra. Suilma M. Fernández Valverde from the Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), and the Laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie UMR 7575 CNRS, ENSCP Chimie-Paristech, France in charge of Prof. Michel Cassir for all the support given to accomplish this research.

6. References

- [1] Bischoff M. Molten carbonate fuel cells: A high temperature fuel cell on the edge of commercialization. *J. Power Sources* 2006;160:842–45.
- [2] Yazici M, Selman J. Dissolution of partially immersed nickel during in situ oxidation in molten carbonate: cyclic, stripping and square wave voltammetry measurements. *J. Electroanal. Chem.*1998;457:89–97.
- [3] Orfield M.L., Shores D.A. Solubility of NiO in Molten Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃ and Rb₂CO₃ at 910°C. *J. Electrochem. Soc.*1988;135:1662–68.
- [4] Antolini E. The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: A review of recent improvements. *Applied Energy* 2011;88:4274–93.
- [5] Kulkarni A, Giddey S. Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells. *J. Solid State Electrochem.*2012;16:3123–46.
- [6] Mendoza L, Albin V, Cassir M, Galtayries A. Electrochemical deposition of Co₃O₄ thin layers in order to protect the nickel-based molten carbonate fuel cell cathode. *J. Electroanal. Chem.*2003;548:95–107.
- [7] Haukka S, Kytökiivi A, Lakomaa E.-L, Lehtovirta U, Lindblad M, Lujala V, Suntola T. The utilization of saturated gas-solid reactions in the preparation of heterogeneous catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1995;91:957–66.
- [8] Leskela M, Ritala M. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures. *Thin Solid Films* 2002;409:138–46.
- [9] Ritala M, Leskelä M, Niinistö L, Haussalo P. Titanium isopropoxide as a Precursor in Atomic layer Epitaxy of titanium dioxide thin films. *Chem. Mater.* 1993;5:1174–81.
- [10] Aarik J, Aidla A, Uustare T, Ritala M, Leskelä M. Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process. *Appl. Surf. Sci.* 2000;161:385–95.
- [11] Klepper K. B, Nielsen O, Fjellvag H. Epitaxial growth of cobalt oxide by atomic layer deposition. *J. Crystal Growth*; 2007; 307; 457-465
- [12] Lin Chen, Quin-Quin Sun, Jing-Jing Gu, Yan Xu, Shi-Jin Ding, David Wei Zhang. Bipolar resistive switching characteristics of atomic layer deposited Nb₂O₅ thin films for nonvolatile memory application. *C. App. Phy.* 2011;11;849-852.

Propiedades Mecánicas y Modelado de Membranas Híbridas Poliméricas para Separar la Mezcla de los Gases CH₄, N₂ y CO₂

P. Quechulpa-Pérez^{1,*}, J. F. Pérez-Robles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, C.P. 76230, Libramiento Norponiente No.2000. Frac. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., México.

*Tel: +52 (442) 2 11 99 00, mail: martin.pompeyo@hotmail.com

ABSTRACT

En la generación de mezcla de gases provenientes de procesos de fermentación o biodigestión y procesos industriales, se generan gases indeseables que afectan el proceso, los cuales necesitan ser eliminados o purificados. Y para lograrlo, en esta investigación, se muestran las propiedades mecánicas y el modelado a partir de la difusión de los gases puros CH₄, N₂, y CO₂, a través de membranas híbridas poliméricas. Las membranas, fueron fabricadas a través del proceso sol-gel, usando el solvente metanol a tres diferentes composiciones, 75%, 65% y 50% de polímero (resina PVAc) y sílice coloidal (SiO₂), a cuatro tratamientos térmicos; temperatura ambiente (25°C), a 40°C, a 60°C y a 80°C durante 15 horas. Además se presenta el diseño del equipo de difusión usado.

Dentro de los resultados de las pruebas mecánicas podemos decir, que a mayor contenido de resina la membrana es mas elástica y menos dura, por lo consiguiente, si se baja el contenido de resina disminuye su elasticidad y aumenta su dureza y fragilidad. Para fines de separación de gases, la membrana fabricada al 65% PVAc es la que proporciona las mejores características de esfuerzo de tensión, elasticidad y dureza media, a presiones de difusión de 30 PSI (2.0684 Bar). A partir de estos resultados, se diseñó un modelo para estudiar la separación de los gases y el comportamiento de la membrana; se estableció que la selectividad de dos gases está en función de la composición de la resina y sílice, de la temperatura de tratamiento, del tipo de gas difundido, así como de la permeabilidad a diferentes presiones y flujos de entrada. En las pruebas de difusión y con la ayuda del modelo se demuestra que la membrana al 65% de PVAc, tratada a 40°C es la que presenta la mayor selectividad en la separación del gas CH₄ y N₂ del CO₂.

Palabras Clave: Membranas, permeado, modelado, Sol-Gel



1. Introducción

Uno de los usos que se puede dar a los desechos domésticos, agropecuarios, agrícolas y agroindustriales, es en la producción de biogás (gas incoloro e inflamable), el cual se obtiene dentro de un biodigestor [2]; compuesto aproximadamente por un 20% - 50% de CO_2 , un 1% - 4% de N_2 , pequeñas cantidades de otros gases como H_2 , ácido sulfhídrico H_2S y un 50% - 80% de CH_4 principal componente del biogás el cual le confiere las características de combustión, [4, 6]. Debido a esto es que el biogás puede ser usado como fuente alterna de energía [2]. Dado que el gas obtenido del biodigestor es una mezcla de gases, se propone como una de las alternativas para enriquecer el gas metano [1] o alguno de los gases generados en los biodigestores, emplear el proceso de difusión y permeado del biogás a través de membranas híbridas poliméricas [5]. Las cuales constituyen el campo más amplio y desarrollado de las membranas, tanto desde el punto de vista de bajo costo de inversión, bajo volumen y peso como desde el campo de las diversas aplicaciones posibles [7].

Una membrana puede definirse, como una barrera selectiva, que separa dos fases y restringe el transporte de uno o más componentes de una mezcla; o bien como una región material que actúa de barrera entre dos fluidos y que restringe o favorece el movimiento de uno o más componentes de los fluidos a través de ella [7,8].

2. Sección Experimental

Se prepararon soluciones híbridas de Resina (PVAc B18) - Sílice (SiO_2), en concentraciones del 75, 65 y 50% en peso de resina y en concentración equivalente de diferentes solventes (metanol, etanol, propanol y butanol), mediante el proceso sol-gel [3], tal como se muestra en la Figura 1.

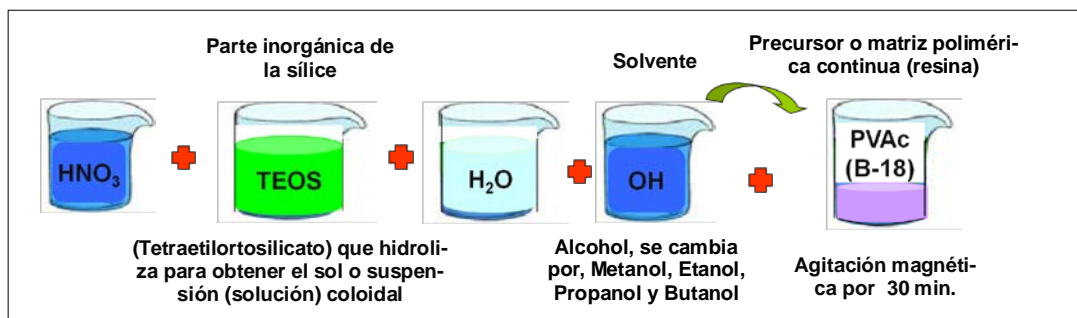


Figura 1. Metodología usada para preparar la solución híbrida sílice-polímero mediante el proceso sol—gel.

Para fabricar las membranas se usaron mallas de acero inoxidable 325 para dar soporte a la solución híbrida, cada malla se recubrió con la solución mediante la técnica de inmersión-remoción (Dip-Coating) a velocidad constante,

tratadas a 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C durante 6, 15 y 24 horas. Una vez obtenidas las membranas, se caracterizaron mediante Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microscopía RAMAN.

Además se realizaron pruebas de difusión para determinar la membrana ideal y las condiciones en las que se logra la mejor selectividad para el gas CH_4 , y N_2 respecto al CO_2 . El equipo usado es un banco de pruebas el cual está compuesto por una zona de alta presión, una de baja presión, tres columnas de permeado de pvc de alta resistencia de 1.772 cm de diámetro conectadas en serie y el sistema de análisis de composición del gas usado en mezclas de gases tal y como se muestra en la Figura 2. La zona de alta presión se conecta a los cilindros de gases puros CO_2 , N_2 y CH_4 mediante una tubería de acero inoxidable con sus correspondientes manómetros, mediante una manguera de ¼ de pulgada con conexión rápida se conecta el manómetro para presiones de 0 a 2.1 bar, que tiene una válvula de alivio y regulación de la presión de entrada a la primera celda y para medir presiones bajas se tiene instalado un medidor de presión en U y el flujometro seguido de una conexión de manguera, la cual se conecta a la primera columna de permeado en la que se encuentra la celda. La celda de permeabilidad es la parte principal del equipo, ya que contiene la membrana polimérica cuyas propiedades se van a medir; consiste en una cámara y una tuerca unión de PVC para cementar de alta resistencia, capaz de soportar presiones elevadas, la tuerca tiene dos juntas circulares de hule que hacen la función de sello hermético y de válvula de purga del gas; en la unión macho se coloca la membrana y con la unión hembra se purga y se cierra; estas piezas hacen un cierre hermético con la membrana, de modo que la presión se mantenga constante durante la medición en la zona de alimentación y el gas sólo se difunda a la zona de baja presión a través de la propia membrana; la membrana se coloca horizontalmente. Para aumentar el flujo de gas de permeado y retardar el flujo de desecho, se coloco un lecho de arena fina en la columna, que conecta a la manguera de desecho en la que se encuentra conectado un flujometro, un manómetro y un medidor de presión en U. Para usar las siguientes dos columnas la manguera de desecho se coloca a la línea de entrada de la segunda columna, que tiene las características de la primera columna. La cámara de baja presión o permeado incluye una tubería de PVC de 60 cm de largo, en la que se conectan las líneas de permeado de las dos columnas, después de la cámara se conecta el manómetro, un medidor de presión en U y un flujometro. Para analizar la composición del gas permeado, se conecta la manguera de permeado en la línea de entrada del cromatografo o en el Orsat.

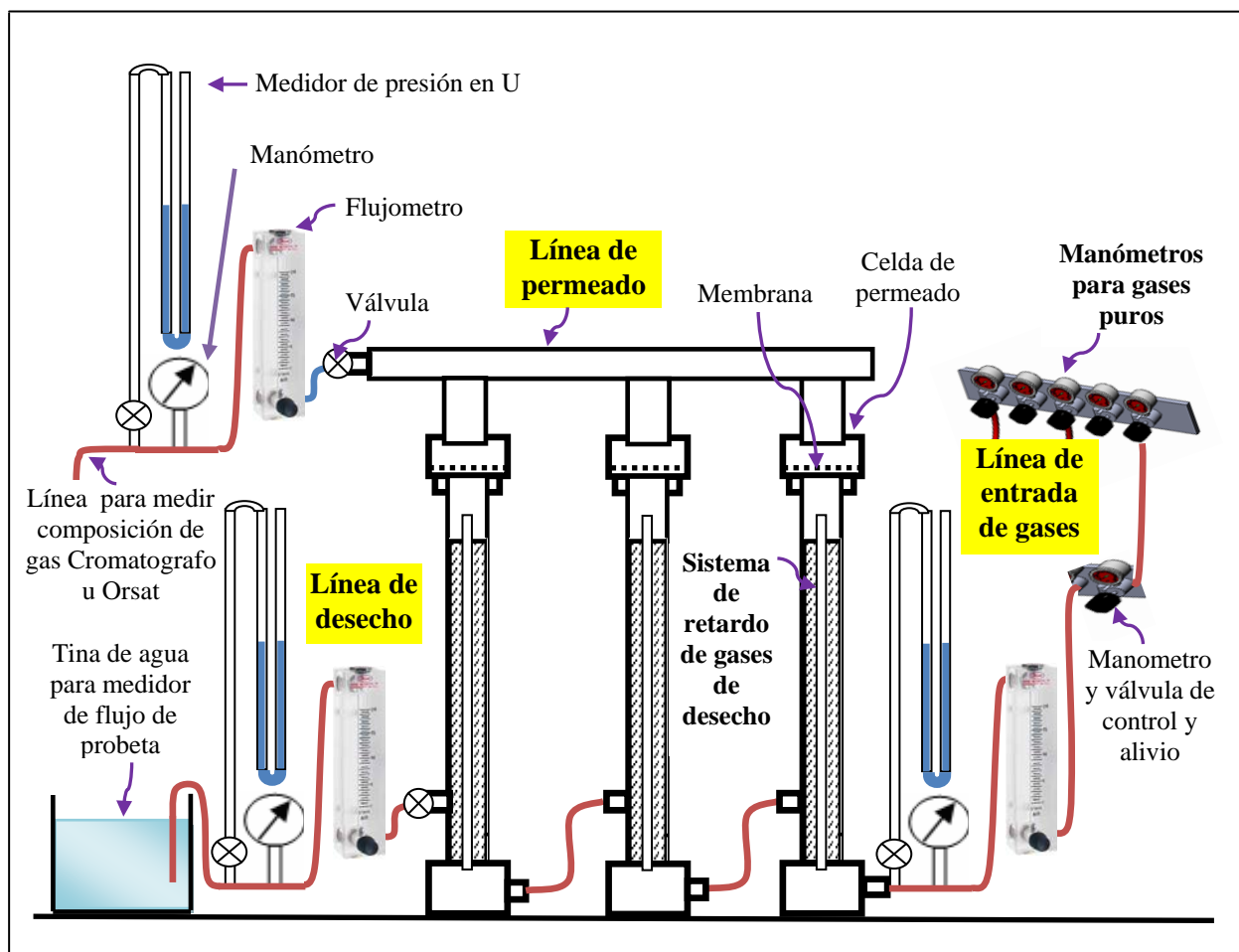


Figura 2. Diseño del equipo para mezclar y difundir gases en la membrana

Cada prueba se realizó de la siguiente forma; se coloca la membrana a caracterizar en la tuerca unión macho sin apretar se le hace difundir el gas a una presión de 2 PSIG con el objeto de barrer el gas existente en la línea y columna, se cierra la tuerca hembra y se difunde el gas desde una presión de 2.5 PSIG hasta 30 PSIG en intervalos de 2.5 PSIG, durante un tiempo de 30 segundos y se anotan los flujos y presiones de entrada, permeado y desecho y se anota la temperatura ambiente y la presión atmosférica del lugar. Este procedimiento se realiza primero para el gas CO_2 seguido del N_2 y por último el CH_4 para las membranas fabricadas a diferentes temperaturas y composiciones. Cada medición del flujo se corrigió a las condiciones del flujómetro usado, a las características del gas y posteriormente se convirtieron a condiciones estándar; las presiones manométricas y las determinadas con el medidor

en U se convirtieron a presiones absolutas; con el objeto de comparar todos los experimentos a las mismas condiciones de referencia de 25°C y 1.01325 Bar.

3. Resultados y discusión

Caracterización de la solución y de la membrana.

En la Figura 3 se muestran los TGA de las soluciones con 35% SiO₂ y 65% PVAc obtenidas con el solvente, metanol. Pude apreciarse en general que el material obtenido pierde la mayoría del solvente alrededor de los 100°C siendo la temperatura máxima de tratamiento de cada membrana ya que igual o superior a esta temperatura el recubrimiento de la malla se fractura disminuyendo la selectividad de los gases.

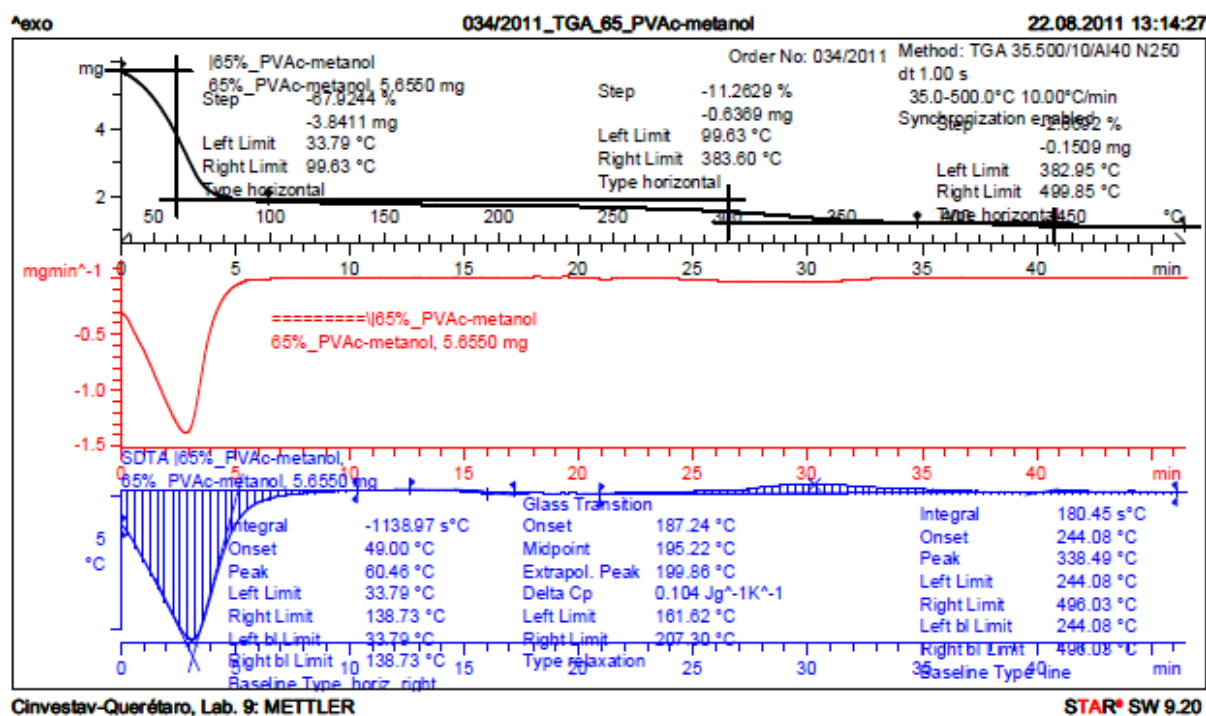


Figura 3. Caracterización por TGA del material fabricado con 65% de polímero y 35% de sílice usando el metanol como solvente

En la Figura 4 se observan las micrografías tomadas por SEM de la membrana tratada a temperatura ambiente. En la Figura 4a y b, se observa el excelente recubrimiento y adherencia sobre la malla 325, además de que no se observan

fracturas provocadas por la máxima presión de 2.068 Bar (30 PSIG), en la Figura 3c se observa el polímero recubriendo las nanopartículas de sílice y las pequeñas microcavidades por donde se difunden los gases.

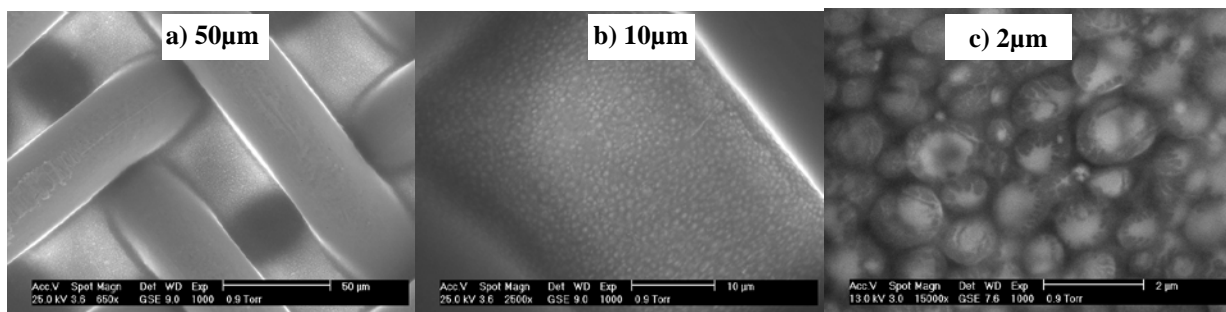


Figura 4. Micrografías por SEM de membranas al 65% PVAc y metanol tratadas a temperatura ambiente

Se realizó el estudio de las propiedades mecánicas del material fabricado al 75%, 65% y 50% de PVAc a temperatura ambiente, con la finalidad de conocer su respuesta cuando se ve sometido a una fuerza externa como la presión de difusión, la cual se puede relacionar con la deformación [10, 11] y con trayectoria del gas que se difunda. Dentro de las propiedades mecánicas se encuentra el esfuerzo por tensión o de tracción, el cual permite evaluar y cuantificar las propiedades más relevantes del material, como la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes, como el módulo elástico de Young y las propiedades dúctiles, como el porcentaje de deformación a la rotura, permitiendo obtener la curva de tensión – deformación la cual aumenta a velocidad constante

La propiedad mecánica de tensión aplicada a las distintas biopelículas se estudiaron de acuerdo a la norma NMX-E-082-SCFI-2002 [12]. Para lo cual se prepararon membrana sin la malla de acero inoxidable mediante la técnica de vaciado volumétrico de material, en un molde de teflón con el que se obtiene una película de 0.5 mm de espesor en promedio. Dentro de los resultados podemos destacar que la membrana fabricada al 75% PVAc presenta una resistencia a la máxima tensión de 2.4 MPa con la que se obtiene una deformación elástica de 30 mm, la membrana se sigue deformando hasta el límite de ruptura generado a los 95 mm tal y como se observa en la Figura 5a. de la composición anterior la membrana fabricada al 50% de PVAc soporta una mayor tensión al límite elástico de 8.5 MPa pero con una menor deformación elástica de 10 mm y una menor deformación al límite de ruptura de 4.1 mm mostrada en la Figura 5b. Por lo tanto la membrana con mayor contenido de resina, es más elástica que la membrana con menor contenido. Por lo que para tener una membrana que presente las mejores condiciones de tensión y deformación elasticidad es la que tenga un contenido de resina del 65% de PVAc la cual se muestra en la Figura 6a a

diferencia de las composiciones anteriores, a esta composición el esfuerzo al límite de ruptura se da a 1.2 MPa generando una mayor deformación elástica con un valor aproximado de 100 mm, una de las características de conocer el límite elástico es conocer la carga máxima hasta donde las dimensiones originales se restablecen, al pasar el límite elástico la membrana se sigue deformando hasta los 150 mm, pero en esta sección la membrana no regresa a sus dimensiones originales

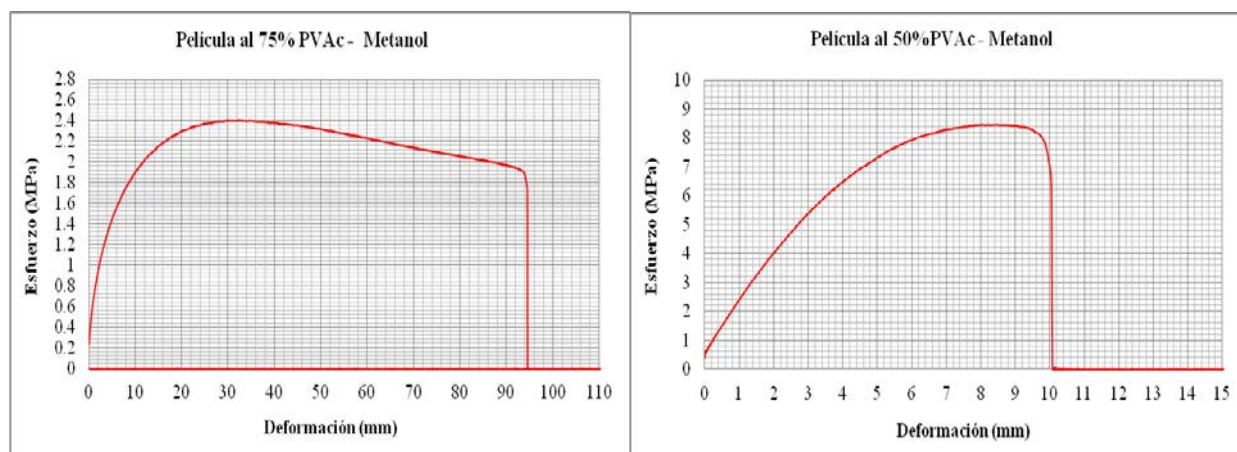


Figura 5. Deformación de la película contra tensión a) Película al 75% PVAc - metanol. b) Película al 50% PVAc - metanol.

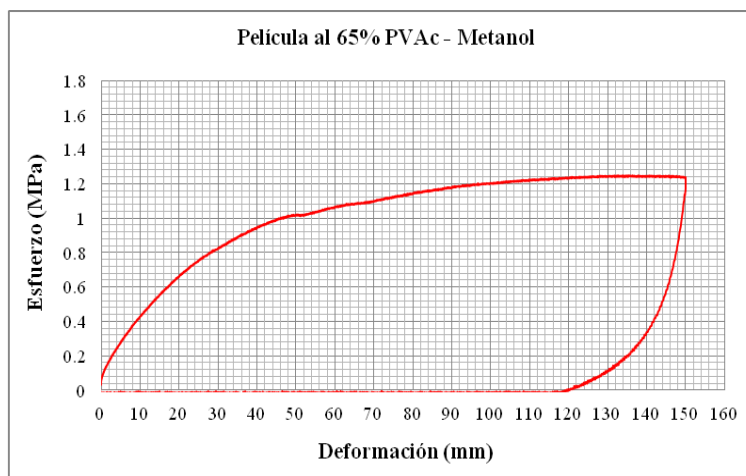


Figura 6. Deformación contra tensión de la película al 65% PVAc - metanol.

A partir de las gráficas tensión-deformación se determina el modulo de Young y la resistencia máxima a la tensión.

- Módulo de elasticidad de Young, que es la pendiente determinada en la parte inicial de la curva en donde se cumple la relación lineal determinada por la Fórmula 1.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (1)$$

Donde: E es el modulo elástico, dado en N/m o kg_f/cm. σ es la resistencia a la tensión en el límite elástico donde termina la parte lineal dada en MPa o kg/cm². ε es la deformación o longitud generada hasta la tensión al límite elástico dado en m o cm.

- Resistencia máxima a la tensión, determinada en el punto máximo de la curva, en el punto de cedencia o en el punto de ruptura obtenido por la Fórmula 3.

$$\sigma_m = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Donde: σ_m es la resistencia máxima a la tensión dada en MPa o kg/cm². F es la fuerza de tensión dado en N o kg_f. A es el área transversal de la película, dado en m² o cm².

Se realizaron pruebas sobre cada membrana, difundiendo los gases puros en el orden CO₂, N₂ y CH₄ a una presión de entrada desde 2.5 PSIG (0.1724 Bar) hasta una presión de 30 PSIG (2.0684 Bar) con incrementos de presión de 2.5 PSIG. Para analizar los datos y el modelo se realizó el siguiente proceso.

1.- Las lecturas tomadas de los flujómetros se corrigen a las condiciones estándar mediante la fórmula 3 para ser utilizadas con las unidades de escala.

$$Q_c = Q_m \sqrt{\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1}} \quad (3)$$

Donde: Q_c es el flujo estándar corregido para la presión y Temperatura a condiciones STP dado en LPM, CC/S, ft³/min. Q_m es la lectura del caudalímetro real u observado dado en LPM, CC/S, ft³/min. P_1 es la presión real (14.696 PSIA + presión manométrica). P_2 es la presión estándar (14.696 PSIA, que es a 0 PSIG). T_1 es la temperatura real (460 °R + Temperatura ° F). T_2 es la temperatura estándar (530 °R, que es 70 ° F).

2- Los flujos corregidos a condiciones estándar se ajustan a las densidades del flotador de los flujómetros y a las densidades de cada gas. Para realizar esta corrección se usa la Formula 4, que es básica para el cálculo del flujo volumétrico para fluidos, como los gases y para los gases corregidos se usa la Fórmula 5

$$Q_g = A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}} \quad (4)$$

$$Q_c = A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}} \quad (5)$$

Donde: Q_g es el flujo del gas analizado que atraviesa el flujómetro. Q_c es el flujo del gas corregido a condiciones estándar. A_a es el área anular formada entre el flotador y la pared del tubo en m^2 o cm^2 . K_{VA} es el coeficiente de flujo a dimensional para corregir los siguientes factores; presión de vapor añadido en el aire durante la calibración, factor que relaciona la temperatura del probador y el rotámetro y el factor de corrección de la viscosidad. V_f es el volumen del flotador en m^3 o cm^3 . A_f es el área del flotador en m^2 o cm^2 . ρ_f es la densidad del flotador, ρ_g es la densidad del gas y ρ_c es la densidad del gas corregido dadas en kg/m^3 o g/cm^3 .

Para determinar el flujo real del gas en estudio Q_g a partir del flujo de gas corregido a condiciones estándar Q_c , se relacionan las formulas 4 y 5.

$$\frac{Q_g}{Q_c} = \frac{A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}}}{A_a \left(K_{VA} \sqrt{\frac{2V_f}{A_f}} \right) \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}}}$$

Al relacionar los flujos del gas en estudio y del gas corregido, las constantes se eliminan resultando la Formula 6.

$$\frac{Q_g}{Q_c} = \frac{\sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g}}}{\sqrt{\frac{\rho_f - \rho_c}{\rho_c}}} = \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_g} \cdot \frac{\rho_c}{\rho_f - \rho_c}} = \sqrt{\frac{\rho_c(\rho_f - \rho_g)}{\rho_g(\rho_f - \rho_c)}} = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_f - \rho_c}} \quad (6)$$

Al despejar el flujo del gas calibrado de la Fórmula 6, se obtiene la Formula 7.

$$Q_g = Q_c \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}} \sqrt{\frac{\rho_f - \rho_g}{\rho_f - \rho_c}} \quad (7)$$

A continuación se determinan las densidades de los flotadores de los flujómetros, las densidades de los gases en estudio N₂, CH₄, y CO₂ y las densidades del aire y del oxígeno, siendo los gases para los cuales están calibrados los flujómetros.

La densidad de los flotadores se determina aplicando la Fórmula 8 conociendo masa del flotador y su volumen respectivo que es el correspondiente a una esfera obtenido por la Fórmula 9.

$$\rho_f = \frac{m_f}{V_f} \quad (8)$$

$$V_f = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (9)$$

Sustituyendo la fórmula 8 en la 9 se obtiene la fórmula 10, con la que se calcula la densidad del flotador.

$$\rho_f = \frac{3}{4} \frac{m_f}{\pi \cdot r^3} \quad (10)$$

La densidad de los gases a condiciones estándar (STP) se determina por la ecuación de los gases ideales Fórmula 11.

$$PV = mRT \quad (11)$$

Con la relación de la masa y el volumen de la Fórmula 11, se obtiene la densidad del gas, en función de la presión, la temperatura y la constante correspondiente a cada gas.

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{P}{RT} \quad (12)$$

Donde: P es la presión atmosférica de 101,325 N/m². R es la constante para el gas en estudio; para el aire es 287 Nm/kgK, para el O₂ es 259.8 Nm/kgK, para el N₂ es 296.8 Nm/kgK, para el CH₄ es 518.2 Nm/kgK y para el CO₂ es 188.9 Nm/kgK. T es la temperatura ambiente de 273.15K..

Para obtener el flujo equivalente a los gases N₂, CH₄ y CO₂ en condiciones estándar, en la entrada, en el permeado y en el desecho del sistema de difusión, se sustituyen los flujos corregidos y las densidades en la Formula7.

Finalmente se validan las correcciones de los flujos mediante un balance de materia para cada gas, considerando que el flujo de entrada de cualquier gas es equivalente a los flujos de permeado y de desecho tal y como se presenta en la Formula 13.

$$\begin{aligned}Q_{N_2 \text{ entrada}} &= Q_{N_2 \text{ permeado}} + Q_{N_2 \text{ desecho}} \\Q_{CH_4 \text{ entrada}} &= Q_{CH_4 \text{ permeado}} + Q_{CH_4 \text{ desecho}} \\Q_{CO_2 \text{ entrada}} &= Q_{CO_2 \text{ permeado}} + Q_{CO_2 \text{ desecho}}\end{aligned}\tag{13}$$

Modelado de la selectividad en las membranas poliméricas

Las membranas poliméricas se utilizan ampliamente para separación de gases debido a su bajo coste, buenas propiedades mecánicas, facilidad de procesamiento y buena reproducibilidad. Algunos de estos materiales llegan a superar los límites establecidos por Robeson para los polímeros de muchas mezclas gaseosas de interés en la industria [13]. Sin embargo sus propiedades de permeabilidad y selectividad, su estabilidad térmica y su resistencia a ambientes severos de pH distan bastante de las obtenidas con membranas inorgánicas. Para la separación de gases se emplean habitualmente las membranas poliméricas densas y en menor medida las inorgánicas microporosas. El mecanismo de transporte de las moléculas en membranas poliméricas densas se denomina disolución - difusión y está condicionado por la naturaleza del polímero, la naturaleza de los fluidos en contacto y las posibles interacciones entre ellos. Según este mecanismo, la permeación de las moléculas a través de las membranas está controlada por dos parámetros: el coeficiente de difusión (D) que es una medida de la movilidad de las moléculas individuales que pasan a través de la membrana y el coeficiente de solubilidad (S) que representa el número de moléculas disueltas en el polímero. En una membrana polimérica densa para separación de gases, la permeabilidad (P_A) representa la capacidad de las moléculas gaseosas del gas A, para pasar a través de ella y se define con la Fórmula 14 cuando se conoce la difusión y la solubilidad o con la Fórmula 15.

$$P_A = D.S \quad (14)$$

$$P_A = \frac{Q_g d}{A \Delta P} = \frac{Q_g d}{A(P_r - P_p)} \quad (15)$$

Donde: P_A es la permeabilidad del gas A expresada en barrer ($10^{-10} \text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cm}$ de Hg). Q_g es el caudal de este gas en el lado del permeado (valor obtenido por la formula 7). d es el espesor de la membrana, en promedio se obtuvo un espesor de 0.007cm. A es el área efectiva de permeación equivalente a 2.466cm^2 . ΔP es la diferencia de las presiones parciales del gas entre el lado del retenido P_r y el del permeado P_p dado en cm de Hg.

Para la separación de una mezcla binaria de gases “A” y “B” la selectividad de “A” con respecto a “B” (S_{AB}) se define como la capacidad que tiene una membrana para separar un determinado gas “A” de otro gas “B”. Se determina relacionando sus respectivas permeabilidades tal como se presenta en la Formula 16.

$$S_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \quad (16)$$

La forma del gas influye sobre el coeficiente de difusión y selectividad, por lo que partículas de gran tamaño del gas que se difunda tienen mayor dificultad para moverse, que partículas más pequeñas. Mientras mayor sea el tamaño de la partícula, menor será el coeficiente de difusión. En el caso de moléculas lineales como el gas CO_2 , presenta un diámetro cinético mayor que para las moléculas esféricas del CH_4 , debido a la habilidad de difundirse a través del eje lineal. En la Tabla 1 se muestran los diámetros cinéticos de algunas moléculas de gases [14].

Tabla 1. Diámetro Cinético de diferentes gases

Molécula	He	H ₂	NO	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	N ₂ O	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	Xe	C ₃ H ₈
Diámetro Cinético (Å)	2.6	2.89	3.17	3.3	3.4	3.46	3.64	3.71	3.76	3.8	3.9	3.96	4.3

Para determinar cuál es el mecanismo de transporte en gases puros [15], se utiliza el número de Knudsen determinado por la Formula 17, a partir de la trayectoria libre de las moléculas del gas, en estudio Formula 18 y del radio del poro generado en cada membrana.

$$K_n = \frac{\lambda}{r} \quad (17)$$

$$\lambda = \frac{16\mu}{5\pi P_m} \left(\frac{\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (17)$$

Donde: K_n es el numero de Knudsen adimensional. λ es la trayectoria libre media de una molécula. r es el radio del poro en nm. P_m es la presión media en N/m². T es la temperatura absoluta en K.. R es la constante de los gases de 8.314 Nm/molK. μ es la viscosidad en Ns/m². M es el peso molecular en g/mol.

La trayectoria libre media de las moléculas se presenta en la Tabla 2. Podemos destacar que el gas CH₄ tiene una mayor trayectoria libre para moverse, motivo por el cual se logre la selectividad elevada de este gas con respecto al N₂ y al CO₂. Se determino la trayectoria libre de los gases para cada presión de difusión indicada en la Tabla 3.

Tabla 2. Trayectoria libre media de las moléculas de los gases

Molécula	CO₂	N₂	CH₄
Trayectoria (nm)	1.537	1.9265	2.5457

Tabla 3. Trayectoria libre de las moléculas de los gases en función de la presión

P (PSIG)	P (Pa)	λ_{CO_2} (m)	λ_{N_2} (m)	λ_{CH_4} (m)
2.5	118561.8332	1.31357E-09	1.64644E-09	2.17563E-09
5	135798.6663	1.14684E-09	1.43746E-09	1.89948E-09
7.5	153035.4995	1.01767E-09	1.27555E-09	1.68554E-09
10	170272.3326	9.14648E-10	1.14643E-09	1.51491E-09
12.5	187509.1658	8.30569E-10	1.04104E-09	1.37565E-09
15	204745.9989	7.60646E-10	9.534E-10	1.25984E-09
17.5	221982.8321	7.01582E-10	8.79369E-10	1.16201E-09
20	239219.6652	6.5103E-10	8.16007E-10	1.07828E-09
22.5	256456.4984	6.07273E-10	7.61162E-10	1.00581E-09
25	273693.3315	5.69028E-10	7.13225E-10	9.42467E-10
27.5	290930.1647	5.35315E-10	6.70968E-10	8.86628E-10
30	308166.9978	5.05373E-10	6.33438E-10	8.37036E-10

El diámetro de poro y de la partícula de sílice recubierta con el polímero se presenta en la Tabla 4, en la que podemos observar un menor diámetro de poro y de la partícula para la membrana fabricada a temperatura ambiente.

Tabla 4. Trayectoria libre media de las moléculas de los gases

Molécula	D_{poro} (nm)	$D_{particula}$ (nm)
Membrana a 65% PVAc a temperatura ambiente	9.7826	195.6522
Membrana a 65% PVAc a 40°C	84.2105	578.9474

Se determina el número de Knudsen indicado en la Tabla 5, y los datos generados indican que la separación de gases en estas membranas es mediante flujo viscoso y difusión Knudsen de acuerdo a relaciones encontradas en literatura [15].

Tabla 5. Numero de Knudsen

Molécula	λ_{CO_2}	λ_{N_2}	λ_{CH_4}
Membrana a 65% PVAc a temperatura ambiente	0.3142	0.3938	0.5204
Membrana a 65% PVAc a 40°C	0.0365	0.0457	0.0604

La mayoría de los trabajos realizados para el estudio de la separación de gases mediante membranas poliméricas utilizan el método de retardo o “time lag” para analizar la permeabilidad de los gases de manera individual [16, 17]. A partir de estos valores de permeabilidad individual se calculan los valores de selectividad para las diferentes mezclas de gases, denominadas selectividades ideales, que sirven como una primera aproximación [18], ya que hay que tener en cuenta que por norma general estos valores suelen ser más altos que los obtenidos en las mezclas reales .

En la Figura 7 se muestran las selectividades experimentales para los gases N_2 y CH_4 respecto al gas CO_2 , en la que se puede observar en general una selectividad mayor a bajas presiones y a presiones elevadas la selectividad disminuye, ya que la presión de entrada abre el microporo de la membrana facilitando la difusión de las moléculas de los gases a separar. A una presión de 0.1724 Bar (2.5 PSIG) se da la mejor selectividad del gas CH_4 respecto al CO_2 equivalente a 16.8 tal como se observa en la Figura 8b.

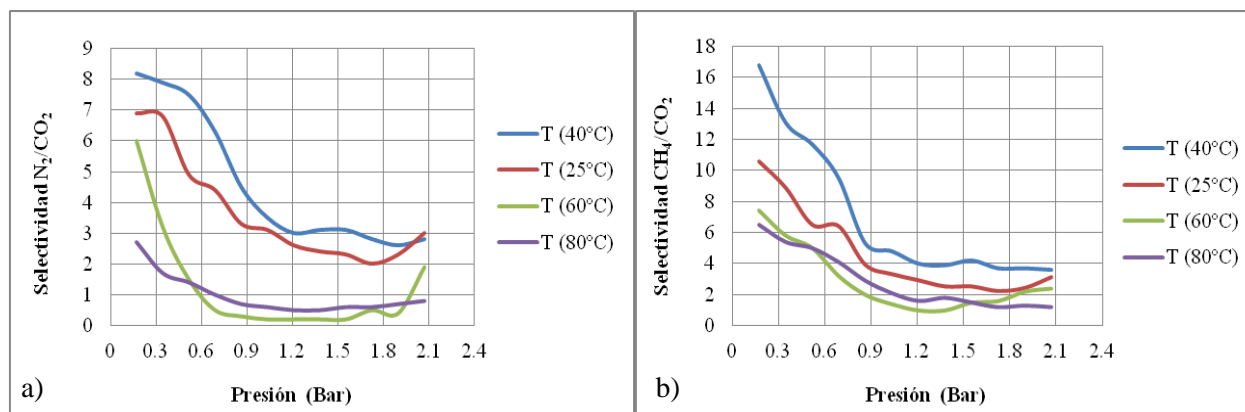


Figura 7. Selectividad de gases en membranas al 65% PVAc - metanol tratadas a diferentes temperaturas. a) N_2/CO_2 . b) CH_4/CO_2 .

Diseño del modelo

Para que un proceso de separación de gases por membranas sea económicamente rentable a nivel industrial, se deben emplear aquellas que presenten valores de permeabilidad y selectividad altos, ya que un valor de permeabilidad alto hace que disminuya el área de membrana requerida para tratar una cantidad dada de gas, mientras que una selectividad alta significa mayor pureza del gas más permeable en la corriente de salida. Motivo por el cual se hace necesario realizar el modelado de la membrana para fines industriales usando el modelo polinomial de segundo grado para dos variables; los coeficientes se determinaron por matrices.

El modelo busca determinar la selectividad del gas del CH_4 y del N_2 ambos respecto al CO_2 , a los diferentes tratamientos térmicos, dicha selectividad está en función de dos variables; el porcentaje de composición de la resina para la membrana y la presión de difusión. El área y el espesor de la membrana son constantes, las variables no incluidas en la función están presentes en la permeabilidad y selectividad de los gases obtenidos experimentalmente [19], se tomaron como base las selectividades obtenidas experimentalmente para cada temperatura de tratamiento 25°C, 40°C, 60°C, y 80°C con respecto a las presiones 10 PSIG (0.689 Bar), 20 PSIG (1.378 Bar) y 30 PSIG (2.068 Bar) y las tres composiciones de la membrana 75% PVAc, 65% PVAc, y 50% PVAc. En la Figura 9 se presenta el diagrama y las variables involucradas en el modelado de membranas poliméricas.

Modelo para determinar la selectividad o separación del gas CH_4 respecto al CO_2

Para la membrana fabricada a temperatura ambiente se presenta en la fórmula 17

$$S = -260.8 + 8.894X - 0.0716X^2 + 296.603P - 10.061PX + 0.0809PX^2 - 89.613P^2 + 3.04672XP^2 - 0.02454X^2P^2 \quad (17)$$

Para la membrana fabricada a 40°C se presenta en la formula 18

$$S = -333.2 + 11.385X - 0.0914X^2 + 363.1032P - 12.362PX + 0.09955PX^2 - 103.8131141P^2 + 3.542477895XP^2 - 0.02860908X^2P^2 \quad (18)$$

Para la membrana fabricada a 60°C se presenta en la formula 19

$$S = -61.2 + 2.276X - 0.0184X^2 + 138.874P - 4.864PX + 0.03935PX^2 - 55.0093P^2 + 1.898156XP^2 - 0.0152862X^2P^2 \quad (19)$$

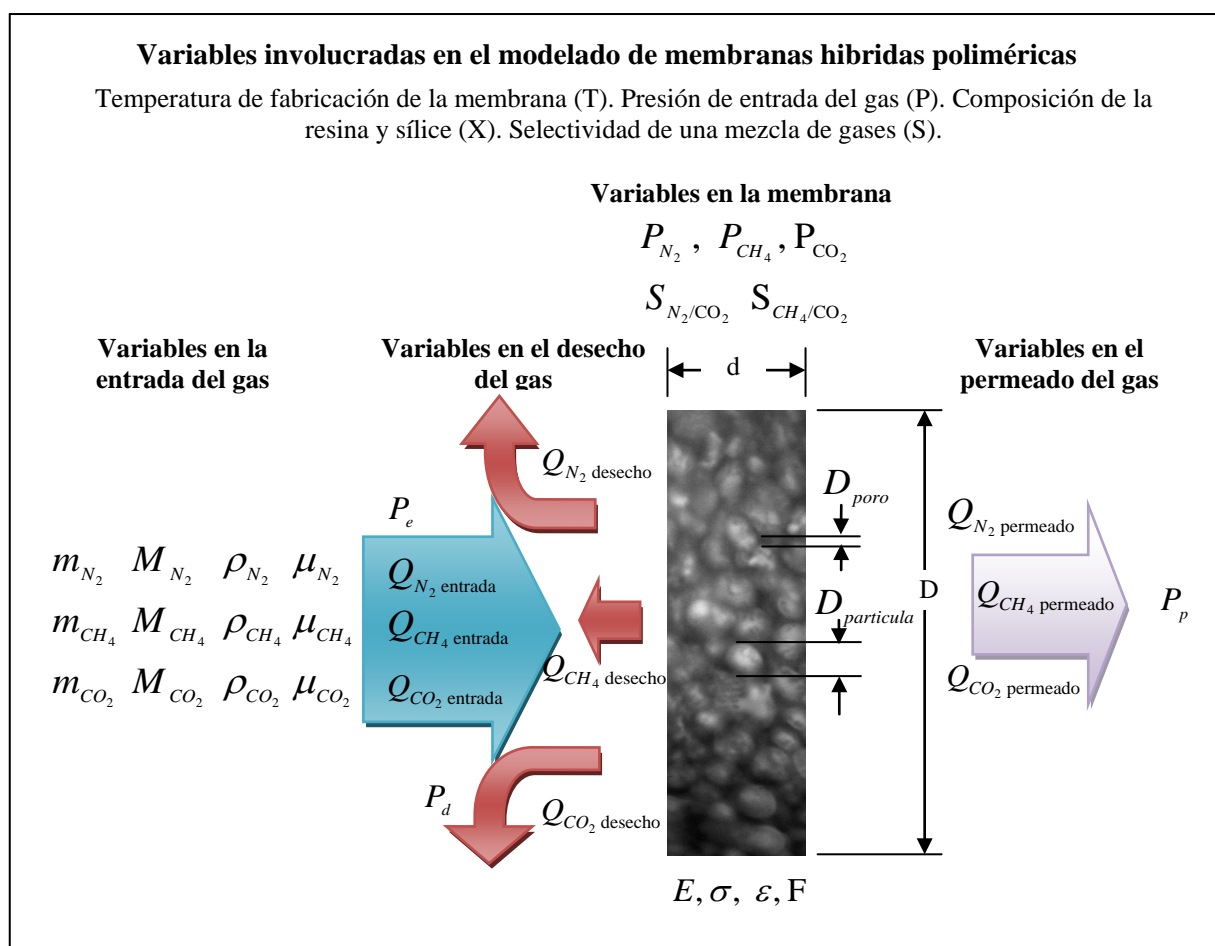


Figura 8. Esquema de las variables involucradas en el modelado de la membrana.

Para la membrana fabricada a 80°C se presenta en la formula 20

$$S = -99.8 + 3.5146X - 0.02853X^2 + 87.2405P - 3.0719PX + 0.02494PX^2 - 17.3547P^2 + 0.6226XP^2 - 0.0050417X^2P^2 \quad (20)$$

Modelo para determinar la selectividad o sepracion del gas N₂ respecto al CO₂

Para la membrana fabricada a temperatura ambiente se presenta en la formula 21

$$S = -140.5 + 4.8913X - 0.03986X^2 + 149.824P - 5.1957PX + 0.04244X^2 - 49.2244P^2 + 1.7018XP^2 - 0.01388X^2P^2 \quad (21)$$

Para la membrana fabricada a 40°C se presenta en la formula 22

$$S = -195.6 + 6.84X - 0.056X^2 + 185.1413P - 6.4798PX + 0.05327PX^2 - 48.9089P^2 + 1.72XP^2 - 0.01416X^2P^2 \quad (22)$$

Para la membrana fabricada a 60°C se presenta en la formula 23

$$S = 58.7 - 1.718X - 0.0132X^2 + 26.324P - 1.05PX + 0.00879PX^2 - 26.61P^2 + 0.9248XP^2 - 0.00743X^2P^2 \quad (23)$$

Para la membrana fabricada a 80°C se presenta en la formula 20

$$S = 21.8 - 0.577X + 0.00426X^2 - 10.007P + 0.248PX - 0.00203PX^2 + 3.576P^2 - 0.1058XP^2 + 0.0009816X^2P^2 \quad (24)$$

Para usar estos modelos solo se requiere seleccionar el tipo de mezcla de gases y la temperatura de tratamiento he introducir la composicion del polimero (X) a una determinada presion (P) y se obtiene como resultado la selectividad a los gases que se requieran. Este modelo se aplico a los datos experimental Mostrados en las Figuras 9, 10, 11, 12, y 13 en las que se observa la exelente correlacion entre los datos experimentales con los teoricos, por lo que los modelos anteriores quedan validados.

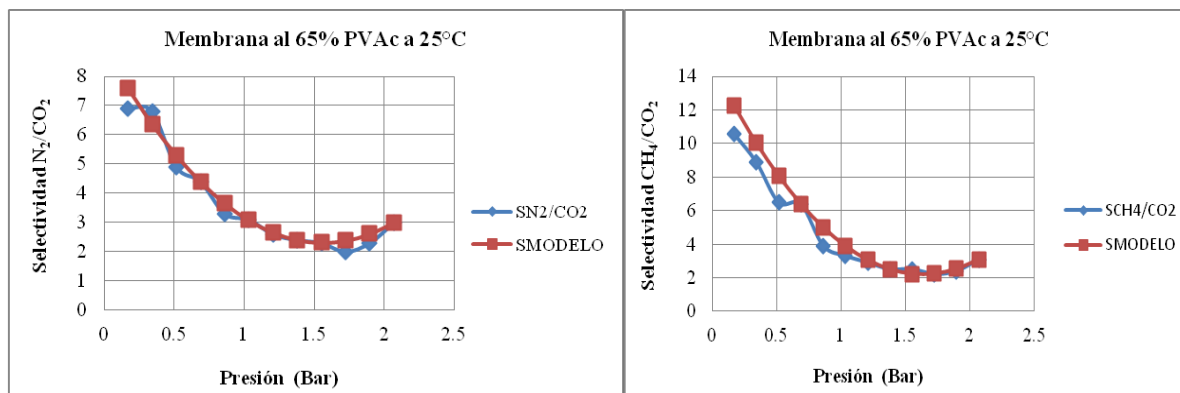


Figura 9. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a temperatura ambiente.

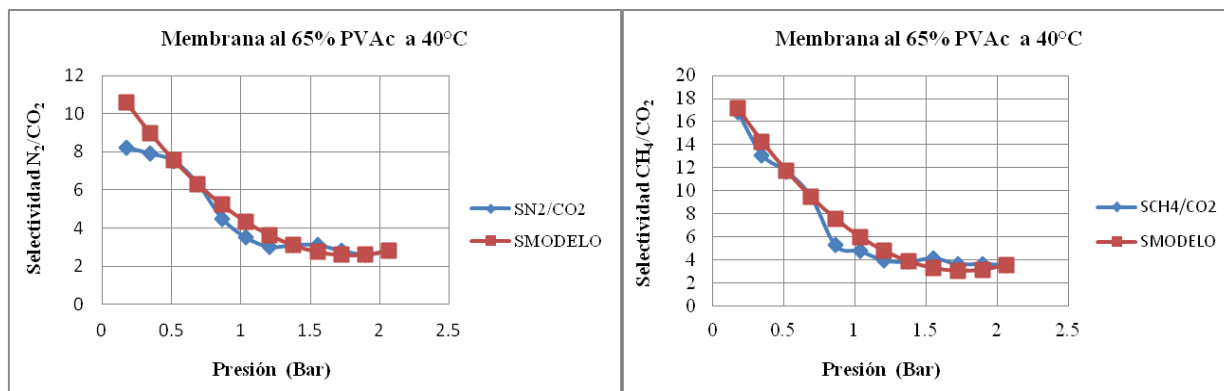


Figura 10. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas 40°C.

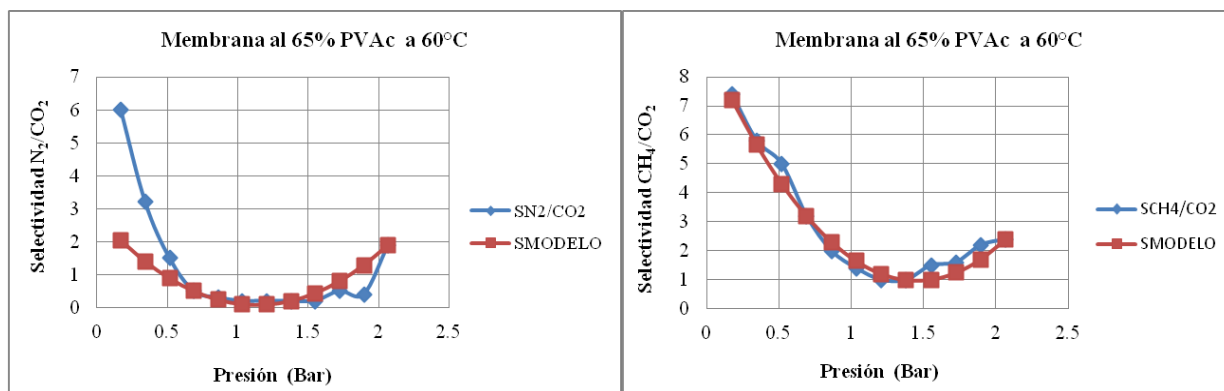


Figura 11. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a 60°C.

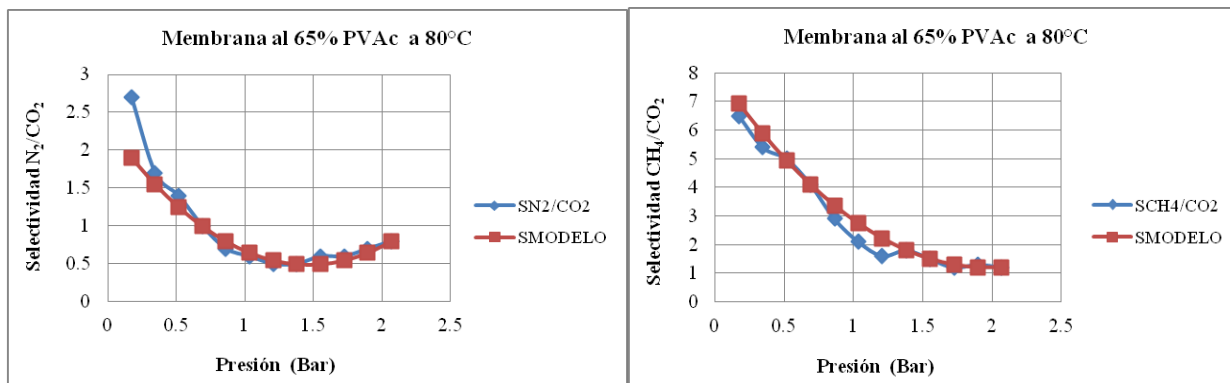


Figura 12. Relación entre los datos experimentales y el modelo aplicado a las membranas tratadas a 80°C.

4. Conclusiones

El uso de composiciones controladas del polímero, el de solventes y los tratamientos térmicos ayuda a generar diferentes porosidades y a partir de los resultados de las pruebas de tensión y la determinación de la trayectoria libre de las moléculas de los gases se determinó que el material con el que se logra una mejor porosidad, difusión y selectividad característica a los gases metano (CH_4) y Nitrógeno (N_2), fue el fabricado con 65% de resina y 35% de sílice usando como solvente el metanol llevada a un tratamiento térmico de 40°C .

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado, al proyecto FOMIX de clave QRO-2010-01-146489, al Ing. Ma. Carmen Delgado por su apoyo en TGA y DCC, al M. C. Adair Jiménez y al Ing. Francisco Rodríguez por análisis de SEM y Raman.

6. Referencias

- [1] Asim Laeeq Khan, et - al. Mixed - gas CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation with sulfonated PEEK membranes, Elsevier B. V. All rights reserved. Journal of Membrane Science 372, 87 - 96. www.elsevier.com/locate/memsci. (2011).
- [2] Biogas forum – India (BiGFIN), A Registered Society for Promotion of Biogas. Technology in India, E - Newsletter, Volume III, No. 3. (2012).
- [3] C. J. Brinker y G. W. Scherer. Sol - gel Science, Academic Press Inc. (1990).
- [4] EPA Technology Market Summit. Case Study Primer for Participant. Discussion: Biodigesters and Biogas, U. S. Environmental Protection Agency, p. 30, 5 - 6. (2012).
- [5] Fiore Pasquale N., Daniela Cupelli, et – al; Light Responsive Polymer Membranes: A Review, Membranes, 2, 134 - 197. doi:10.3390/membranes2010134. (2012).
- [6] Hans Oonk, Oonkay. Review: Methane from landfills, methods to quantify generation, oxidation and emission. Innovations in Environmental Technology. Netherlands, p 75, 8 – 11. (2010).
- [7] Reza Abedini, Amir Nezhadmoghadam. Application of membrane in gas separation processes: its suitability and mechanisms, Petroleum & Coal. 52(2), 69 – 80. (2010).
- [8] Richard W. Baker. Membrane Technology and Applications. 2nd Ed., John Wiley and Sons, Ltd. McGraw-Hill, California, p 545. (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [9] Mansoori, S. A. A Pakizeh M. Jomekian A. CO₂ Selectivity of a new PDMS/PSf Membrane Prepared at Different Conditions, Membrane Science Technology 1:106 doi:10.4172/2155-9589.1000106., (2011).
- [10] Chung, T. S.; Jiang, L. Y.; Li, Y.; Kulprathipanja, S., "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation" Prog. Polym. Sci. 32, 483-507. (2007)
- [11] Zimmerman, C. M.; Singh, A.; Koros, W. J., "Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations" J. Membr. Sci. 137, 145-154. (1997)
- [12] NMX-E-082-SCFI-2002. Resistencia a la tensión de materiales plásticos. Industria del plástico - Tubos y conexiones
- [13] Robeson, L. M., "The upper bound revisited" J. Membr. Sci. 320, 390 – 400, (2008).
- [14] Md. Nurul Islam, Weilang Zhou Honda, Kazuhiro Tanaka, Hidetoshi Kita, Ken-ichi Okamoto. "Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membrane by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides", Yamaguchi University, Japón. 18-25. (2005)
- [15] R.J.R. Uhlhorn and A.J. Burggraaf, in: (6. Gas Separations with Inorganic Membranes), " Inorganic membranes Synthesis, characteristics and applications " , R. R. Bhawe, Ed., Van Nostrand Reinhold, N. Y. p. 155-176. . (1991)
- [16] Sen, D.; Kalipcilar, H.; Yilmaz, L., "Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes" J. Membr. Sci. 303, 194-203. (2007).
- [17] Vu, D. Q.; Koros, W. J.; Miller, S. J., "Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves - II. Modeling permeation behavior" J. Membr. Sci. 211, 335-348. (2003).
- [18] Jian - Rong Li; Yuguang Ma; et – al; Carbon dioxide capture - related gas adsorption and separation in metal - organic frameworks" Elsevier – Coordination Chemistry Reviews, 255, 1791 – 1823. (2011).
- [19] Zhanat Umarova, Sharipzhan Eskendirov "Mathematical and Technical Model Biogas Plant with a Membrane Separator". International Conference on System Engineering and Modeling (ICSEM 2012). IPCSIT vol. 34, IACSIT Press, Singapore. (2012).



Estudio de las Propiedades Físicas y Mecánicas de la Madera del Genero Heliocarpus para Aerogeneradores como Fuentes de Energía Alterna.

P. Quechulpa-Pérez^{1,*}, J. F. Pérez-Robles¹

¹Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Querétaro, C.P. 76230, Libramiento Norponiente
No.2000. Frac. Real de Juriquilla Querétaro, Qro., México.

*Tel: +52 (442) 2 11 99 00, mail: martin.pompeyo@hotmail.com

ABSTRACT

Considerando la parte de energías alternas y medio ambiente se ha realizado poca investigación sobre materiales forestales para aerogeneradores, como lo es la madera de Jonote rojo de la especie *Heliocarpus appendiculatus* Turcz. En el medio rural es utilizada como leña o para herramientas agrícolas, la corteza contiene fibras largas y resistentes empleadas en la manufactura de artesanías y papel amate. Es abundante, de rápido crecimiento y producción. Siendo candidata a ser usada en la fabricación de alabes de aerogeneradores. En esta investigación se presentan los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de la especie, cuyo problema es su susceptibilidad a los rayos ultravioleta, a la humedad y a la generación de hongos, afectando sus propiedades físicas y mecánicas y para solucionar dicho problema se tomaron muestras de madera y se recubrieron usando una mezcla de sílice y resina al 65% mediante el proceso sol-gel, posteriormente se colocaron en un dispositivo de envejecimiento y generación de hongo a una temperatura constante de 20 °C diseñado, simulando las condiciones medioambientales extremas a las que puedan estar sometidas las aspas del aerogenerador.

Los resultados obtenidos en las pruebas físicas y mecánicas muestran que la madera tiene baja densidad, baja contracción volumétrica, es resistente a las fuerzas de tensión, compresión y flexión estática siendo superiores a las fuerzas provocadas por las altas corrientes de aire. En las micrografías tomadas de las maderas sometidas a envejecimiento se demostró que la madera recubierta al 65% de resina es resistente a las condiciones medioambientales y de humedad ya que con el recubrimiento no se genera hongo en la madera. La madera puede ser usada no solo para aerogeneradores sino que dependiendo de las propiedades mecánicas y físicas requeridas puede ser usada en aplicaciones industriales, construcción de viviendas, baños ecológicos, etc.

Palabras Clave: *Heliocarpus*, Tensión, Compresión, Recubrimiento.



1. Introducción

El jote rojo, corcho, majagua o jolocín. Lleva el nombre científico de *Heliocarpus appendiculatus* Turcz. Su sinónimo botánico es *Helicarpus chontalensis* Sprague. Es originario de las regiones tropicales húmedas de América. Su distribución comprende desde México a través de Centroamérica hasta Perú [1]. En la república mexicana habita en los estados de Oaxaca, Puebla, San Luis Potosí y Veracruz formando parte de la vegetación secundaria. Es un árbol común en corredores riparios y claros de bosques. Su distribución altitudinal comprende desde el nivel del mar hasta los 800 m de elevación. Florece durante los meses de enero a marzo y los frutos maduran entre febrero y mayo dependiendo de la localidad [2,3]. Alcanza hasta 25 m de altura, caducifolio, inerme, sin látex. Tronco derecho, hasta de 40 cm de diámetro, sin contrafuertes [1].

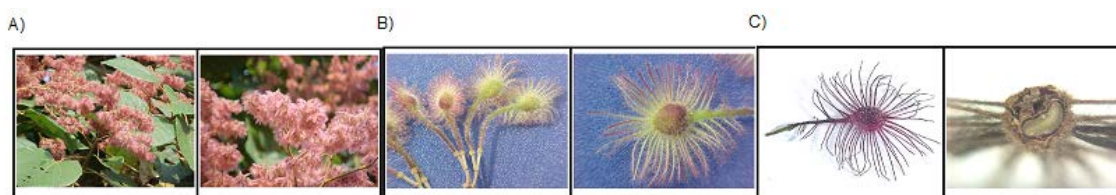


Figura 1. Características generales del *Heliocarpus appendiculatus* Turcz. A) inflorescencias. B) aspecto general del fruto. C) aspecto externo e interno del fruto

El conocimiento sobre la naturaleza de la madera, características y comportamiento, es necesario para establecer y efectuar un buen uso de este material. Independientemente de la especie, la madera puede ser considerada como un material biológico, anisotrópico e higroscópico [4].

Es un material biológico, ya que está compuesto principalmente por moléculas de celulosa y lignina. Siendo madera elaborada, puede ser biodegradada por el ataque de hongos e insectos taladradores, como son las termitas. Es un material anisotrópico debido a su particular estructura tubular y a su formación mediante sucesivas capas concéntricas, la madera es una material que no presenta las mismas propiedades físicas y mecánicas según todas las direcciones que pasan por un punto, es decir es un material anisótropo [5]. Debido a este comportamiento estructural tan desigual, se ha hecho necesario establecer: el eje axial: es paralelo a la dirección de las fibras y por ende, al eje longitudinal del tronco, forma una perpendicular respecto al plano formado por los ejes tangencial y radial; eje radial: es perpendicular a los anillos de crecimiento y al eje longitudinal; el eje Tangencial: es tangente a los anillos de crecimiento y perpendicular al eje longitudinal de la pieza Figura 2.

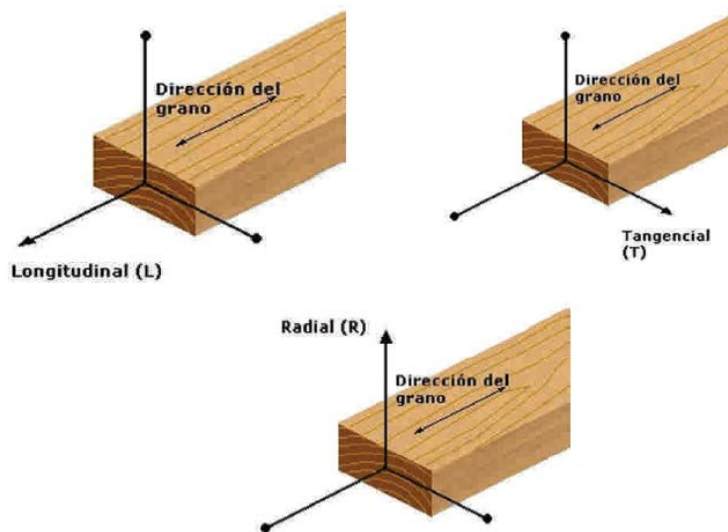


Figura 2. Diferentes ejes de la madera

Por último, higroscópico porque tiene la capacidad de captar y ceder humedad en su medio, proceso que depende de la temperatura y humedad relativa del ambiente. Este comportamiento es el que determina y provoca cambios dimensionales y deformaciones en la madera [4]. Por tanto al citar una propiedad física o mecánica debe especificarse a que dirección se refiere.

En la Tabla 1 se presentan datos de las propiedades físicas de cuatro especies; en la Tabla 2 se presentan los datos de la especie *Grevillea* [6]; en la Tabla 3 se presentan los datos de la especie *Quercus Laeta* Liemb [7] y en la Tabla 4 se presentan los datos de Sirari y Tarara Colorada [8].

Tabla 1. Variables físicas de cuatro especies

Propiedad física	Dimensión	Zarate, et-al. (2001). <i>Grevillea robusta</i> A. Cunn [6]	Najera, et-al. (2005). <i>Quercus Laeta</i> Liemb [7]	Montecinos, et-al. (2008). [8]	
				<i>Copaifera chodatiana</i> (Sirari)	<i>Platymiscium ule</i> (Tarara Colorada)
Densidad	g/cm ³	0.487	0.86	0.82	0.73
Contracción volumétrica	%		18.1	14.03	10.67

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 2. Datos obtenidos en la especie *Grevillea robusta* A. Cunn

Variable		Datos en estado verde y seco	
Especificación	Dimensión	Paralela	Perpendicular
Compresión en el límite de proporcionalidad	$f_{c,lp}$ (Kg/cm ²)	118	40
Modulo de ruptura para la flexión estática	R_f (Kg/cm ²)		433

Tabla 3. Datos obtenidos en la especie *Quercus Laeta* Liemb

Variable		Sección paralela		Sección perpendicular	
Especificación	Dimensión	Estado verde	Estado seco	Estado verde	Estado seco
Compresión máxima al límite de ruptura	R_c (Kg/cm ²)	264.277	455.651	201.53	238.30
Tensión máxima al límite de ruptura	R_{TN} (Kg/cm ²)		1214		65.55
Modulo de ruptura para la flexión estática	R_f (Kg/cm ²)	Estado verde 634.173		Estado seco 818.71	

Tabla 4. Datos obtenidos en la especie *Sirari* y *Tarara Colorada*

Variable		Sección análisis	
Especificación	Dimensión	Paralela	Perpendicular
Copaifera chodatiana (Sirari)			
Compresión máxima al límite de ruptura	R_c (Kg/cm ²)	169.4	201.85
Módulo de elasticidad en la tensión	E_{TN} (Kg/cm ²)		113.38
Modulo de ruptura para la flexión estática	R_f (Kg/cm ²)		1343.87
Platymiscium ule (Tarara Colorada)			
Módulo de elasticidad en la compresión	E_C (Kg/cm ²)	128.29	166.43
Modulo de ruptura para la flexión estática	R_f (Kg/cm ²)		1176.71

2. Sección Experimental

El conocimiento de las propiedades físicas y mecánicas de la madera es de vital importancia ya que con ello se puede determinar el uso adecuado de este material anisotrópico ya sea en estructuras, muebles, vehículos, embalajes, artículos deportivos, etc. [9].

Para determinar las propiedades físicas y mecánicas de la madera de Jonote se selecciona el área de estudio ubicada en la comunidad de Yoloxochitla Municipio de Zongolica, Veracruz, México, la cual se encuentra en las

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

coordenadas geográficas 18°42'52.04" latitud Norte y 96°59'53.37" longitud oeste a una altura de 1119 msnm. Se eligió esta zona por la gran distribución y abundancia de las especies del genero *Heliocarpus*.

Se seleccionaron 5 árboles al azar con tres características principales: diámetro normal superior a 20 cm, fuste recto, buen estado fitosanitario 0% presencia plagas y enfermedades. Del árbol se obtuvieron cuatro viguetas por cada árbol con dimensiones de 8 x 8 cm de sección transversal y 120 cm de largo. La mitad del total de las viguetas se destinaron a la elaboración de las probetas para los ensayos físicos y mecánicos en estado verde y la otra mitad para ensayos mecánicos en estado seco. Al obtener las probetas en estado verde, se depositaron en una bandeja con agua, con el objeto de evitar la pérdida del contenido de humedad de las probetas, ya que este afecta los resultados de los ensayos. Para las probetas destinadas a los ensayos mecánicos en estado seco, las viguetas se mantuvieron bajo sombra por dos meses aproximadamente para generar un contenido de humedad promedio del 12%. La forma y las dimensiones de cada probeta fueron tal y como lo marcan las normas indicadas en la Tabla 5. El número total de probetas por ensayo fue de 20 para pruebas físicas y 20 para las pruebas mecánicas. Usando el procedimiento descrito en las normas citadas. Las propiedades físicas evaluadas incluyen la densidad, el peso específico, el contenido de humedad y la contracción volumétrica. Las propiedades mecánicas comprenden la compresión, tensión paralela y perpendicular a la fibra, y flexión estática, todas en estado verde y estado seco respectivamente; y para cada una se determinó la densidad y contenido de humedad, según las normas citadas en la Tabla 5 y a la Tabla 6 en la que se indica la clasificación de la madera de acuerdo a su densidad [19]. Las pruebas para determinar las propiedades mecánicas de la madera, se realizaron en base a las normas elaboradas por la Comisión Panamericana de Normas Técnicas (COPANT) con sede en Buenos Aires Argentina, las cuales son una adaptación de las normas British Standard y ASTM (American Society for Testing and Materials). En dicha norma se describe las condiciones estándar de temperatura a las que se deben realizar las pruebas [10].

Tabla 5. Normas que indican el procedimiento de cada propiedad física y mecánica a determinar

Propiedad física/mecánica	Norma
Densidad	Norma Nch176/2 of 86. (1988). [11]
Contenido de humedad	Norma Nch176/1 of 86. [12]
Peso específico	Norma COPANT. (1972). [13]
Contracción volumétrica	NMX-EE-167-1983. [14]
Compresión	Norma Nch973 of 86. [15] Norma Nch974 of 86. [16]
Tensión, Dureza, Cizalle, Clivaje	D 143-94. ASTM. (2000). [17]
Flexión estática	British Standards Institution. (1957). [18]

Los ensayos se deben de realizar en dos estados de contenido de humedad, uno con probetas de humedad superior al 30% en estado verde, y el segundo con probetas de humedad 12% en estado seco al aire [4].

Para cada prueba mecánica se generaron gráficas de carga contra deformación, para determinar la deformación en el límite de proporcionalidad, la carga en el límite de proporcionalidad y la deformación máxima.

Tabla 6. Clasificación de la madera según Sallenave con respecto a su densidad normal.

Clase	Densidad Normal (g/cm ³)	
	Coníferas	Latifoliadas
Muy livianas	< 0.400	< 0.500
Livianas	0.400 – 0.499	0.500 – 0.649
Semi-pesadas	0.500 – 0.599	0.650 – 0.799
Pesadas	0.600 – 0.700	0.800 – 0.950
Muy pesadas	> 0.700	> 0.950

Además mediante el proceso sol-gel [20], se prepararon soluciones híbridas de Resina (PVAc B18) - Sílice (SiO₂), en concentraciones del 75, 65 y 50% en peso de resina, como solvente se uso el metanol, y un aditivo de Silquest que sirve para cerrar el poro del recubrimiento. La solución se uso como recubrimiento para las maderas de jonote (dimensiones 5mm x 20mm x40mm), mediante la técnica de inmersión-remoción (Dip-Coating) a velocidad constante, con la finalidad de aumentar la vida efectiva de la madera, que será empleada en la fabricación de las aspas de aerogeneradores para fuentes alternas de energía. Para estudiar el comportamiento del recubrimiento y la madera, se construyo un equipo de envejecimiento, para manipular las condiciones medioambientales a las que están sometidas las aspas. En el equipo se instalo un motor con control de velocidad a la salida del motor se coloco un soporte para colocar las muestras de madera recubiertas para hacer la función del movimiento radial del aerogenerador, se coloco un ventilador para generar la corriente de aire a una velocidad de 60 km/h, para simular el efecto de la lluvia se coloco una bomba para recircular al agua a la parte superior, en el interior del equipo se tiene una humedad del 100%, y una temperatura constante de 19°C, se coloco un deflector para generar calor, y los rayos ultravioleta. El análisis de envejecimiento se realizo durante un periodo de 2 meses, manteniendo una temperatura constante. Se colocaron las 5 muestras de cada composición y 5 muestras testigo, además se dejaron 10 muestras al ambiente para relacionar las condiciones de análisis.

3. Resultados y discusión

Propiedades físicas

En la Figura 3 se observan los cortes y muestras para las pruebas físicas en la madera y en la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos.



Figura 3. Muestras del *Heliocarpus appendiculatus* Turcz.

Tabla 7. Variables físicas de la especie *Heliocarpus Appendiculatus* Turcz

Propiedad física		Dimensión	Cantidad
Densidad	Básica	g/cm ³	0.2517
	Normal	g/cm ³	0.2929
	Anhidra	g/cm ³	0.2663
	Nominal	g/cm ³	0.2627
Peso específico	Anhidro	g/cm ³	0.2664
	Normal	g/cm ³	0.2627
Contracción volumétrica		%	6.9932
Coefficiente de contracción volumétrica			0.1882
Contenido de humedad		%	226.3322

La densidad que tiene el *Heliocarpus appendiculatus* Turcz corresponde a la categoría de densidad muy liviana, ya que el valor obtenido en la densidad normal es inferior a 0.500 gr/cm³ [19]. De acuerdo a la contracción volumétrica, esta se clasifica en pequeña contracción por presentar valor entre 10 a 5 % Pérez (1983) En lo que respecta al

contendió de humedad se obtuvo un valor de 226.3322 %, valor superior a la especie *Tecnona grandis* cuyo contenido de humedad es de 95 % [22] y también superior a la especie de *Gmelina arborea*, cuyo contenido de humedad es de 183% [23]. El valor de la humedad obtenido es aceptable ya que la madera de los árboles vivos presentan un contenido de humedad que varía entre los 30 a 300% [24]. Con respecto al peso específico se obtuvo un valor de 0.26 g/cm^3 , valor menor respecto a la especie de *Tectona grandis* que es de 0.58 g/cm^3 [22], y a la especie *Podocarpus Rospigliosi* que es de 0.45 g/cm^3 [25]. Por lo tanto el Jonote tiene las propiedades óptimas para ser usado en aerogeneradores por su peso ligero.

Propiedades mecánicas

Se determinaron tres propiedades mecánicas; compresión y tensión, paralela y perpendicular a la fibra en estado verde y seco; y flexión estática en estado verde y seco como se indica en la Figura 4.



Figura 4. Imágenes de las probetas para los ensayos

a). Compresión paralela y perpendicular a la fibra en estado verde y seco

La compresión paralela y perpendicular promedio en estado verde y seco se muestra en la Figura 5 y en la Tabla 8 se presentan los resultados obtenidos, en los cuales la compresión paralela a la fibra es superior a la perpendicular.



Figura 5. Imágenes de las probetas para compresión paralela y perpendicular a la fibra.

Tabla 8. Compresión paralela y perpendicular a la fibra en estado verde y seco

Variable		Compresión paralela		Compresión perpendicular	
Especificación	Dimensión	Estado verde	Estado seco	Estado verde	Estado seco
Compresión máxima al límite de ruptura	R_c (Kg/cm ²)	123.398	134.515	23.285	32.089
Compresión en el límite de proporcionalidad	$f_{c,lp}$ (Kg/cm ²)	80.340	66.667	8.910	12.188
Módulo de elasticidad en la compresión	E_C (Kg/cm ²)	3044.611	2527.52	47.386	64.662

La madera usada para la compresión paralela presenta un contenido de humedad promedio de 102 % para el estado verde y 17% para el estado seco, con una densidad de 0.34 y 0.26 g/cm³ respectivamente. La madera usada para la compresión perpendicular presenta un contenido de humedad promedio del 92% para el estado verde y 12% para el estado seco, con una densidad de 0.32 y 0.22g/cm³ respectivamente.

El jonote soporta una carga máxima de compresión paralela al límite de fractura en estado verde de 400 kg, generando una deformación de 2.6 mm, mientras que en estado seco soporta una carga de 550 kg, con la que se genera una deformación de 2.14 mm. En estado verde el material soporta una menor carga pero su elasticidad es mayor. En estado seco la madera es más resistente tal y como se muestra en la Figura 6.

Para el caso de la compresión perpendicular, la madera soporta una carga máxima de compresión al límite de fractura en estado verde de 900 kg, generando una deformación de 22.846 mm, mientras que en estado seco soporta una carga de 850 kg, generando una deformación de 25.676 mm. En estado verde el material soporta una mayor carga pero su elasticidad es menor. En estado seco la madera es más elástica tal y como se muestra en la Figura 7.

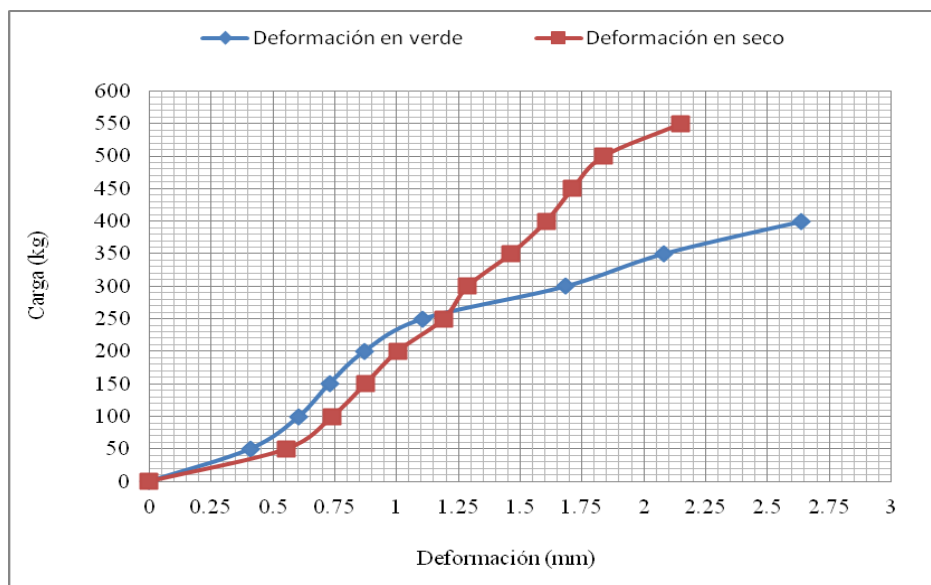


Figura 6. Grafica de carga – deformación en la compresión paralela, en estado verde y seco.

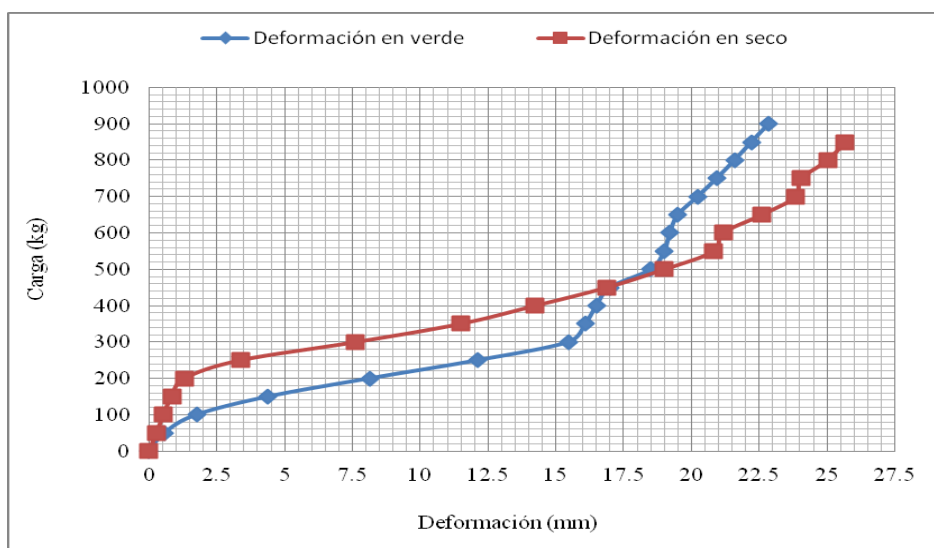


Figura 7. Grafica de carga–deformación en la compresión perpendicular, en estado seco y verde.

b). Tensión paralela y perpendicular a la fibra en estado verde y seco

La tensión paralela y perpendicular promedio en estado verde y seco se muestra en las imágenes de la Figura 8 y los resultados se presentan en la Tabla 9. Podemos observar que la tensión paralela es superior a la perpendicular.



Figura 8. Imágenes de las probetas para tensión paralela y perpendicular a la fibra.

Tabla 9. Tensión paralela y perpendicular a la fibra en estado verde y seco

Variable		Tensión paralela		Tensión perpendicular	
Especificación	Dimensión	Estado verde	Estado seco	Estado verde	Estado seco
Tensión máxima al límite de ruptura	R_{TN} (Kg/cm ²)	121.541	214.192	9.974	8.508
Tensión de tracción en el límite de proporcionalidad	f_{TN} (Kg/cm ²)	47.811	95.133	5.604	9.082
Módulo de elasticidad en la tensión	E_{TN} (Kg/cm ²)	177.064	601.145	15.144	49.036

La madera usada para la compresión paralela presenta un contenido de humedad promedio 90% para el estado verde y 11 % para el estado seco, con una densidad de 0.27 y 0.24 g/cm³ respectivamente. La madera usada para la tensión perpendicular presenta un contenido de humedad promedio del 67% para el estado en verde y 12% para el estado seco, con una densidad de 0.44 y 0.23 g/cm³ respectivamente.

El jonote soporta una carga máxima de tensión paralela al límite de fractura en estado verde equivalente a 45 kg, generando una deformación de 18.54 mm, mientras que en estado seco soporta una carga de 110 kg, con la que se genera una deformación de 4.463 mm. En estado verde el material soporta una menor carga pero su elasticidad es mayor. En estado seco la madera es más resistente tal y como se muestra en la Figura 9.

Para el caso de la tensión perpendicular, la madera soporta una carga máxima de compresión al límite de fractura en estado verde de 60 kg, generando una deformación de 5.889 mm, mientras que en estado seco soporta una carga de

90 kg, con la que se genera una deformación de 2.878 mm. En estado verde el material soporta una mayor carga pero su elasticidad es menor. En estado seco la madera es más elástica tal y como se muestra en la Figura 10.

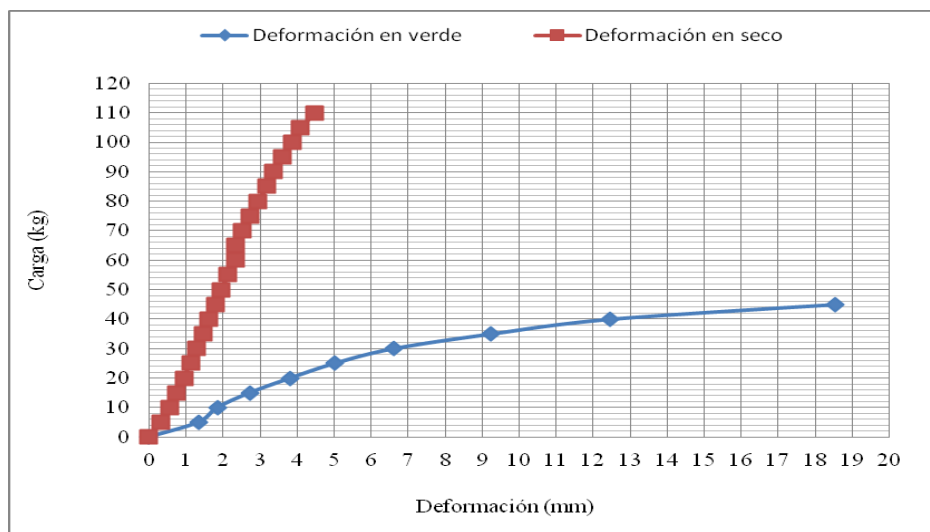


Figura 9. Grafica de carga – deformación en la tensión paralela, en estado verde y seco.

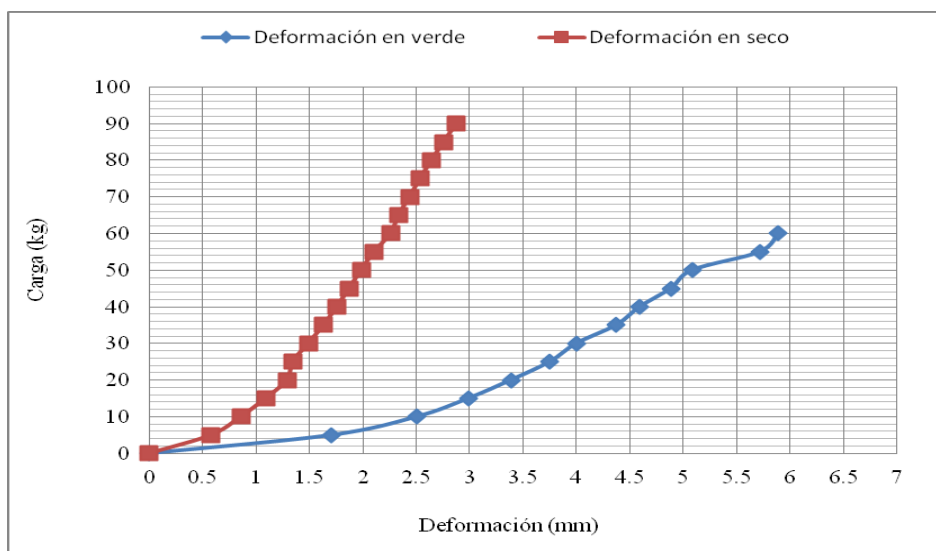


Figura 10. Grafica de carga–deformación en la tensión perpendicular, en estado seco y verde.

c). Flexión estática en estado verde y seco

La flexión estática en estado verde y seco se muestra en la Figura 11 y los resultados se muestran en la Tabla 8. Podemos observar que en estado seco se obtienen resistencias mayores. Los contenidos de humedad promedio que presentaron fueron 56% para el estado verde y 13% para el estado seco, con una densidad de 0.56 y 0.25 g/cm³ respectivamente.



Figura 11. Imágenes de las probetas para tensión paralela y perpendicular a la fibra.

Tabla 10. Tensión paralela y perpendicular en estado verde y seco

Variable Especificación	Dimensión	Flexión estática	
		Estado verde	Estado seco
Modulo de flexión para la ruptura	R_f (Kg/cm ²)	157.241	235.056
Tensión unitaria de flexión en el límite de proporcionalidad	f_{lp} (Kg/cm ²)	87.000	92.538
Módulo de elasticidad en la flexión	E_f (Kg/cm ²)	9575.484	38839.882

La madera soporta una flexión máxima al límite de fractura en estado verde es de 60 kg, generando una deformación de 11.338 mm, mientras que en estado seco soporta una carga de 95 kg, con la que se genera una deformación de

5.556 mm. Para esta prueba en estado verde el material soporta una menor carga pero su elasticidad es mayor. En estado seco la madera es menos elástica pero más resistente tal y como se muestra en la Figura 12.

Las cargas máxima que se obtuvieron en las pruebas en estado seco fueron de 90 a 140 kg con deformaciones máximas que rebasaron los 6 mm. Para el caso de los ensayos en estado verde presentaron menos carga máxima pero mayor deformación ya que estas rebasaron los 6 mm incluso algunos alcanzaron los 9.5 mm.

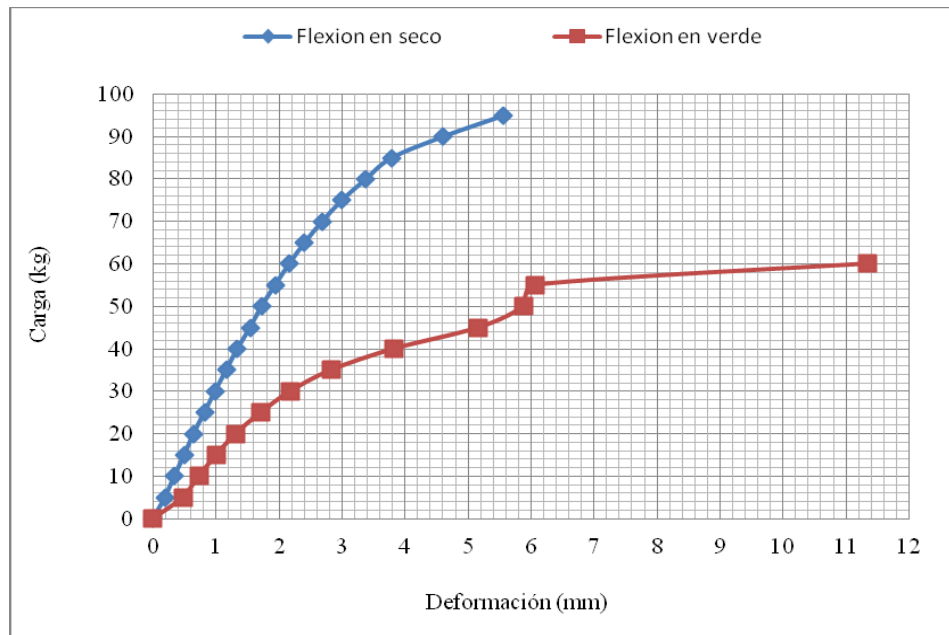


Figura 12. Grafica de carga – deformación para la flexión en estado seco y verde.

El *Heliocarpus appendiculatus* Turcz es clasificado como una madera que pertenece entre el grupo III y IV de las latifolidades de acuerdo a la Norma Técnica Complementaria del Reglamento de Construcciones para el Distrito [21]. Al grupo IV por que presenta valores en $f_{c,lp}$ y f_{lp} menores a los citados en la norma, y al grupo III por presentar valores de tensión f_{TN} mayores al grupo IV. En la compresión paralela a la fibra se obtuvo un valor de 66.67 kg/cm^2 valor menor al reportado en la norma donde el $f_{c,lp}$ es de 80 kg/cm^2 . En la compresión perpendicular se obtuvo un valor de 12.19 kg/cm^2 menor a 20 kg/cm^2 según la norma. En la tensión paralela se obtuvo un f_{TN} de 95.13 kg/cm^2 valor que es superior a 55 kg/cm^2 de acuerdo a la norma este valor lo sitúa en el grupo III. Para la flexión estática se obtuvo un f_{lp} de 92.54 kg/cm^2 superior al registrado por la norma de 80 kg/cm^2 ligeramente superior al grupo IV pero tampoco alcanza el valor de 160 kg/cm^2 correspondiente al Grupo III.

Además del estudio físico y mecánico de la madera. Se realizó el estudio de un recubrimiento al 65% de PVAc- 35% de Metanol con Silquest. A dicho recubrimiento en película se le determino el esfuerzo de tensión en el primer día y al mes, en el que se determino que el tiempo hace que la película se vuelve más resistente y elástica debido a que el material se polimeriza Figura 13.

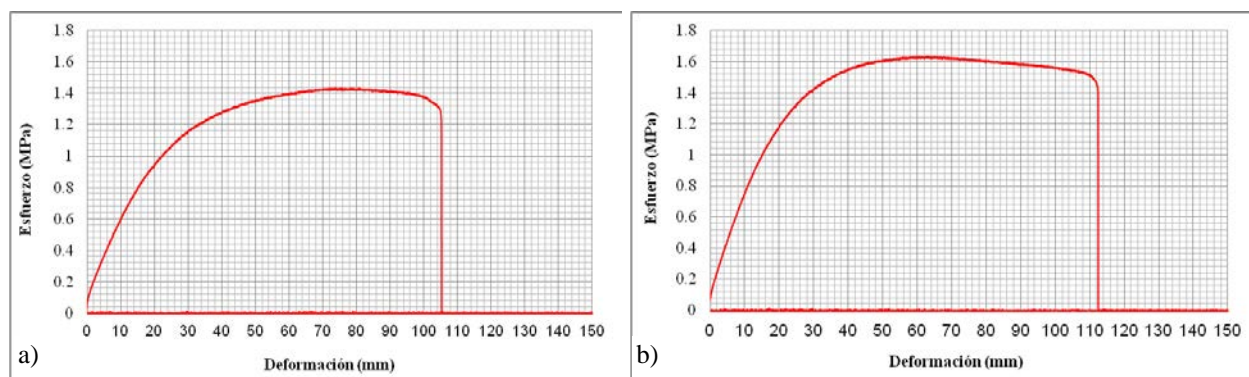


Figura 13. Grafica de esfuerzo de tensión – deformación para la película al 65% PVAc-Metanol-Silquest. A) Muestra al día 1, b) Muestra a 1 mes.

Las muestras de madera se recubrieron y se dejaron reposar por un periodo de 2 días y la presencia del aire del ambiente reacciona con la solución polimerizando el recubrimiento, serrando los micro poros, con lo que se logra un material hermético según análisis por SEM, Figura 14. Posteriormente cada madera se sometió a las pruebas de envejecimiento y al realizar los análisis por SEM no se observan fracturas en el recubrimiento, ni la presencia de hongos tal y como se observa en la micrografías de la Figura 15.

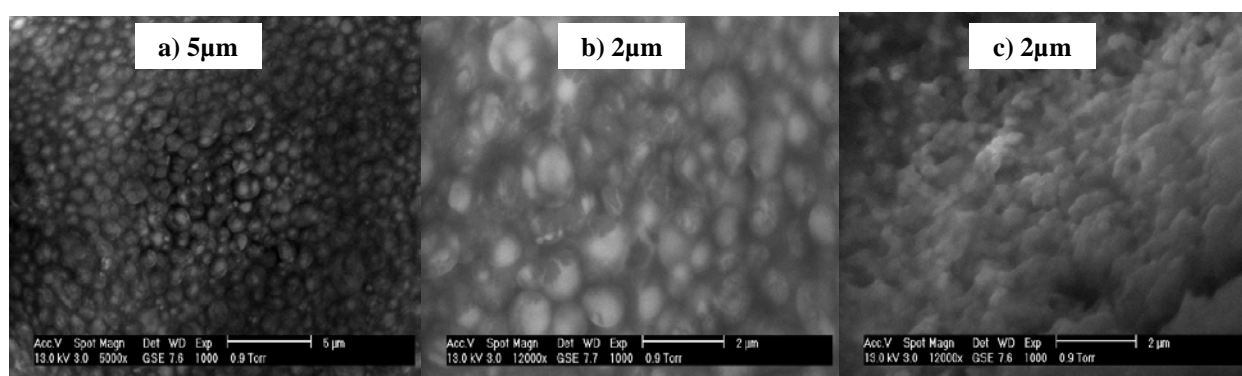


Figura 14. Micrografías por SEM del recubrimiento sobre madera al 65% PVAc expuesta al ambiente a). Día 1. b) Día 2. c) 1 mes. c) 2 meses

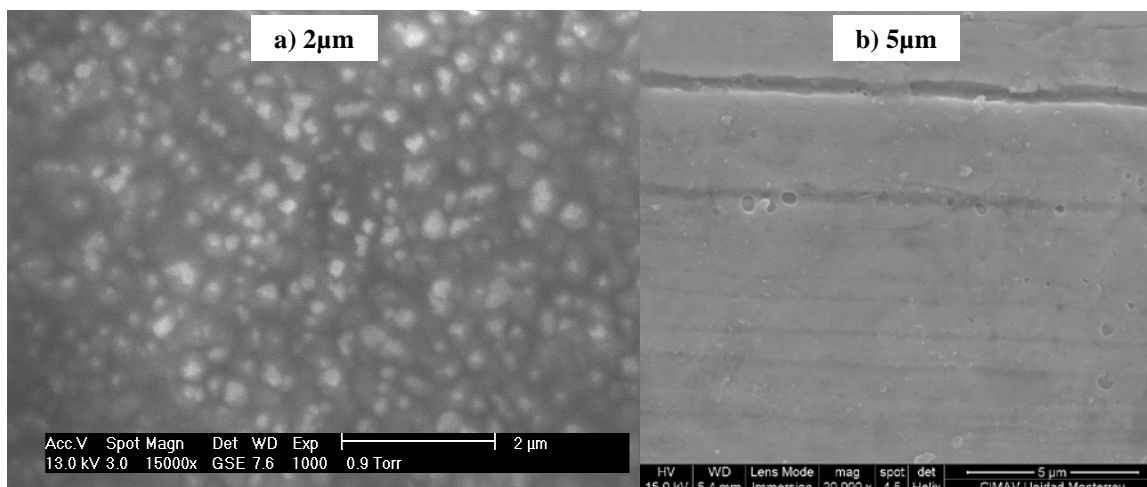


Figura 15. Micrografías por SEM del recubrimiento sobre madera al 65% PVAc expuesta a pruebas de envejecimiento. a) 1 mes de exposición. b) 2 meses de exposición.

Uno de los principales gases del ambiente que daña la madera es el CO_2 , motivo por el cual es necesario que dicho gas no se difunda en el recubrimiento y llegue a las paredes de la madera. Para analizar la penetración de dicho gas sobre la película, se le difundieron los gases puros CO_2 , N_2 , CH_4 e H_2 y mediante el análisis del flujo, Figura 16, se determinó que después de los 2 minutos de difusión el CO_2 ya no se difunde y el flujo de los siguientes gases decae,

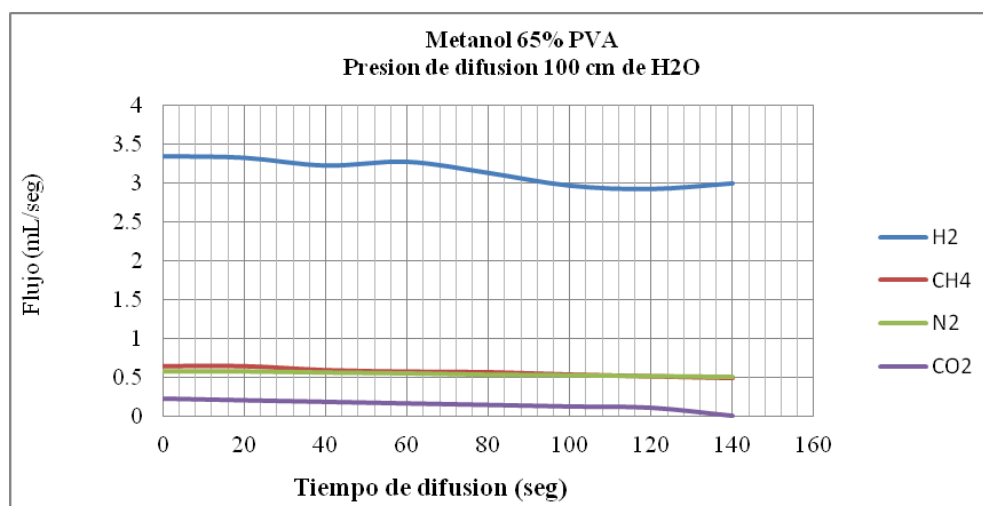


Figura 15. Gráfica de difusión de gases puros sobre la película del recubrimiento al 65% PVAc

en virtud de que el gas CO₂ satura los micro poros de la película. Por lo tanto el recubrimiento se vuelve hermético con en la presencia del CO₂.

4. Conclusiones

En el estudio de las propiedades físicas y mecánicas del genero *Heliocarpus* de la especie *Heliocarpus appendiculatus* Turcz, posee propiedades optimas, para ser usada en paletas de aerogeneradores, cercos, construcción de casas y demás, por su baja densidad y peso especifico, el problema que presenta su humedad, esto significa que en los poros de la madera, se atrapa agua y aire del ambiente la cual provoca la generación de hongos, problema que se soluciona con un tratamiento previo de la madera. De acuerdo a las propiedades mecánicas de compresión, tensión y flexión estática. La especie es muy resistente a las fuerzas provocadas por las corrientes de aire, y a las provocadas por el movimiento radial de las paletas de los aerogeneradores.

La el proceso Sol- Gel y la técnica de inmersión remoción (Dip Coating) presenta excelentes alternativas para la fabricación de recubrimientos para madera.

La mezcla polimérica fabricada al 65% de PVAc - Sílice, Silquest y metanol como solvente, presenta excelentes propiedades como recubrimiento de madera para ser usado en fuentes alternas de energía.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo otorgado, al proyecto FOMIX de clave QRO-2010-01-146489, al alumno Gumersindo Mixteco Zepahua por su apoyo y participación en el proyecto.

6. Referencias

- [1] Niembro Rocas Aníbal, et-al. Catalogo de frutos y semillas de árboles y arbustos de valor actual y potencial para el desarrollo forestal de Veracruz y Puebla. (*Heliocarpus appendiculatus* Turcz (TILIACEAE) Jonote. INECOL, A.C. Xalapa, Veracruz, México. 485-489 pp. (2004).
- [2] Pennington T.D & J. Sarukhán. Árboles Tropicales de México, manual para la identificación de las especies. Texto Científico Universitario. UNAM-FCE. México. 523 p. (2005).
- [3] Pennington, T. D. y Sarukhán, J. Árboles tropicales de México. Manual para la identificación de las principales especies. Serie Texto Científico Universitario. Instituto de Ecología. UNAM-FCE, D. F. 521. p. (1998).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [4] Fritz Duran Alexander. Manual, La Construcción de Viviendas en Madera. Capítulo 1. Centro de transferencia tecnológica. Corporación Chilena de la Madera, 13 – 55 pp. Revisado el 20 de noviembre del 2012 en: <http://www.cttmadera.cl/2007/03/31/la-construccion-de-viviendas-en-madera>. (1991).
- [5] Raven Peter, F. Evert Ray, E. Eichhom Susan. Biología de las plantas. 2. Reverte. 402 pp. Revisado el 20 noviembre del 2012 en: http://books.google.es/books?id=xvNd3udrh1YC&dq=Biolog%C3%ADa+de+las+plantas+volumen+2&hl=es&source=gbs_navlinks_s. (1992).
- [6] Zarate Morales R.P. et – al. Determinación de algunas propiedades físicas y mecánicas de grevillea robusta a Cunn. Edit. Madera y bosques instituto de ecología a. C. México. Vol. 7 numero 001. Pp. 14. (2011).
- [7] Nájera Luna, Juan Abel, et-al. Propiedades físicas y mecánicas del Quercus laeta Liemb de El salto de Durango. Ra Ximhai. 1. p. 19. (2005).
- [8] Montecinos José A, Cerrogrande T. Gregorio, Ponce C. Juan Edgar. Propiedades físico-mecánicas de la madera de las especies forestales Sirari (Copaifera chodatiana) y Tarara colorada (Platymiscium ulei). Documento científico No. 1 – 2008 FOMABO-PROINFOR. Sata Cruz de la sierra Bolivia. 32 pp. (2008).
- [9] González Ahumada Israel, Cerón Cardeña Miguel A., Solís Rodríguez Luis E. Esfuerzos cortante y de tensión paralelos a la fibra en madera tropical de crecimiento rápido. FIUADY. 8. 32 pp. (2004).
- [10] Echenique-Manrique, Ramón, y Robles Fernández Francisco. (1993). Ciencia y Tecnología de la Madera I. Veracruz. México 136 pp. (1993).
- [11] Norma Nch176/2 of 86. Madera-parte 2 Determinación de la densidad. Instituto Nacional de Normalización. INN. Chile. 17 p. (1988).
- [12] Norma Nch176/1 of 86. Madera- Determinación de humedad. Instituto Nacional de normalización. INN. Chile. 4 p. (1986).
- [13] Norma COPANT 461-1972. Maderas – Método de determinación del peso específico aparente. Buenos Aires Argentina.
- [14] NMX-EE-167-1983. Envase y embalaje - Madera contracción – lineal método de prueba.
- [15] Norma Nch973 of 86. Madera- Determinación de las propiedades mecánicas- Ensayo de compresión paralela. Instituto Nacional de normalización. INN. Chile. 13 p. (1986).
- [16] Norma Nch974 of 86. Madera- Determinación de las propiedades mecánicas- Ensayo de compresión perpendicular a las fibras. Instituto Nacional de normalización. INN. Chile. 11 p. (1986).
- [17] D 143-94. ASTM. Standard Test Methods for Small Clear Specimens of timber. (2000).
- [18] Methods of Testing Small Clear Specimens of Timber. British Standard. 28 pp. (1957).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [19] Campos, A. Cubillos, G. Morales, F. Pastene, A. Propiedades y usos de especies de maderas de corta rotación. Santiago de Chile. Corporación de Fomento de la Producción (CORPO). 87 p. (1990).
- [20] C. J. Brinker y G. W. Scherer. Sol - gel Science, Academic Press Inc. (1990).
- [21] Pérez, V. Manual de propiedades físicas y mecánicas de maderas Chilenas. Santiago de Chile. Corporación Nacional Forestal. 451 p. (1983).
- [22] Castro Fernando y Raigosa Jaime. Crecimiento y propiedades físico-mecánicas de la madera de teca (*Tectona grandis*) de 17 años de edad en san Joaquín de abangares Costa rica. Universidad de Costa Rica. Costa rica. 24. 7-23 pp. (2000).
- [23] Rivero Jaime. Propiedades Físico-Mecánicas de *Gmelina arborea* Roxb. y *Tectona grandis*. Bolivia. Revisado el 05 de diciembre del 2012 en: http://www.monografias.com/trabajos16/gmelina-arborea/gmelina_arborea.shtm l#h#ixzz2H8eVuan3. (2004).
- [24] Vargas, J. "Cultivo de Teca (*Tectona grandis* L.F.) en el Valle de Sacta". II Reunión Nacional sobre Investigación Forestal. Cochabamba, Bolivia. (2003).
- [25] Arostegui, A. Sato A. Propiedades físico-mecánicas y usos de dos especies de *Podocarpus* (P. Rospigliosi Pilger, P. Montanus var. Meridensis Bucholz y Gray) Revista Forestal del Perú. 4. 10 pp. (2000).
- [26] Normas Técnicas Complementarias del Reglamento de Construcciones para el Distrito Federal. Norma técnica complementaria para diseño y construcción de estructuras de madera. Tomo 1. Gobierno del Distrito Federal. 284 pp. (2004).

Use of an Inoculum Enriched in Mn(IV)-reducing Bacteria for Bioelectricity Production from Municipal Leachates in a Microbial Fuel Cell

A. L. Vázquez-Larios¹, O. Solorza-Feria², R. de G. González-Huerta³, M., E. Ríos-Leal¹, N. Rinderknecht-Seijas³,
H. M. Poggi-Varaldo^{1,*}

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Depto. Biotecnología y Bioingeniería, Environmental Biotechnology and Renewable Energy R&D Group, Apdo. Postal 14-740, 07000 México D.F., México,

²Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, México D.F., México.

³ESIQIE del IPN, México D.F., México

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the use of an inoculum enriched in Mn(IV)-reducing bacteria for bioelectricity production from municipal leachates in a microbial fuel cell. The cell *MFC-G* consisted of a horizontal cylinder built Plexiglass 90 mm long and 57 mm internal diameter. The opposing faces of the cylindrical shell were fitted with corresponding sets of an assemblage of (inside to outside) proton exchange membrane (Nafion 117), a Toray flexible carbon-cloth containing 1 mg/cm² Ru_xMo_ySe_z (20wt%/C), and a perforated plate of stainless steel 1 mm thickness. Each assemblage was corresponded with anodes made of graphite flakes and a graphite rod as collector.

The cell was loaded with an inoculum enriched for Mn(IV) reducing bacteria and leachate from Mexico City landfill as substrate. Faces I and II, when characterized by separate, showed internal resistance values (R_{int}) of 82 y 66 Ω , respectively. Afterwards, Faces I and II were connected in series and parallel with R_{int} of 98 and 44 Ω , respectively. A maximum volumetric power P_v of 1 239 mW/m³ was observed in the characterization of the *MFC* with Faces connected in parallel; this value was similar to high values reported in the open literature with cells using Pt as cathodic catalyst (Zhong *et al.*, 2011). After characterization, the *MFC-G* was operated in repeated batch mode. In each cycle, only the leachate was changed (spent leachate withdrawn and fresh leachate loaded) whereas the electrodes, membranes, and inoculum remained in the cell. It was observed that performance of the cell improved with consecutive periods of operation, which suggests that an additional in-cell enrichment of the inoculum could have occurred. In the 2nd and last cycle of operation, the following maximum values were observed: $E = 0.434$ V, $P_v = 1\,045$ mW/m³, and average values of COD removal efficiency = 70%; and coulombic efficiency = 14%. We conclude that it is feasible to produce electric energy from actual municipal leachates of Mexico City using a Mn(IV)-enriched inoculum in a cell that uses an alternative cathodic catalyst to Pt.

*Corresponding author. E-mail: r4cepe@yahoo.com; Tel: (5255) 5747 4324; Fax : (5255) 5747 3313

1. Introduction

A microbial fuel cell (MFC) is an electro-biochemical reactor capable of directing converting organic matter into electricity [1]. Platinum has been commonly used as a catalyst of the oxygen reduction reaction (ORR) in *MFCs*. Yet the high cost of an *MFC* is mainly due to the high price of this noble metal. This, in turn, could deter the commercial *MFC* applications. So, the development of new materials with high catalytic properties to perform oxygen reduction is presently a task of great importance [2-5]. One of the challenges in microbial fuel cells research consists of the application of new electrochemically active catalytic materials (such as $\text{Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ [6]) as alternative electrocatalysts to replace the extensive use of the more expensive platinum.

On the other hand, municipal leachate is an aggressive effluent with relatively high concentration of organic matter. Leachate from sanitary landfills is of concern in Mexico City, since very recently the Bordo Poniente mega landfill has been closed and it is known that it generates large amounts of both fresh and aged leachates. We hypothesized that organic substances contained in leachates could be possibly recovered into electricity in a *MFC*. Thus, the objective of this work was to evaluate the use of an inoculum enriched in Mn(IV)-reducing bacteria for bioelectricity production from municipal leachates in a microbial fuel cell.

2. Materials and methods

2.1. Microbial fuel cell architecture

The *MFC-G* (Figure 1) consisted of a horizontal cylinder built Plexiglass 90 mm long and 57 mm internal diameter. The opposing faces of the cylindrical shell were fitted with corresponding sets of an assemblage of (inside to outside) proton exchange membrane (Nafion 117), a Toray flexible carbon-cloth containing $1 \text{ mg/cm}^2 \text{ Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ (20wt%/C) and a perforated plate of stainless steel 1 mm thickness. Each assemblage was corresponded with anodes made of granular graphite and a graphite rod as collector (80 mm long and 5 mm diameter). The average separation between cathode-anode in *MFC-G* was 17.5 mm. The anode chamber volume was 100 mL.

All the cathodes in cell were in direct contact with atmospheric air on the perforate metallic plate side. When the cathodic biocatalyst was the chalcogenide, the cathode had a loading of $1.0 \text{ mg/cm}^2 \text{ Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ 20 wt% dispersed in Vulcan carbon XC-72 as it was mentioned above. The catalytic ink was prepared by mixing $11.1 \mu\text{L/cm}^2$ Nafion® 5 wt% and $333.3 \mu\text{L/cm}^2$ of ethanol and the resulting suspension was sprayed onto the PEM of a home fabricated electronic semiautomatic device. Afterwards, the PEM was pressed the by hot pressing (4.4 kg/cm^2) at 120°C for 3 min to improve adherence of catalyst to the membrane [7,8].

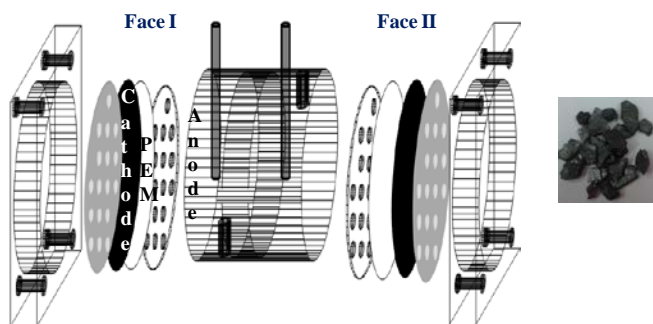


Figure 1. Schematic diagram a microbial fuel cell *MFC-C* (material electrode granular graphite).

2.2. Catalyst synthesis

The $\text{Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ catalyst was synthesized by decarbonylation of transition-metal carbonyl compounds in organic solvent, under refluxing [9-11]. The $\text{Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ catalyst was synthesized by reacting 0.07 mM $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich) with 0.20 mM $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (Strem) and 0.20 mM of elemental selenium (Strem) in a chemical reactor containing 150 mL of 1,6-hexanediol for 3 hours at 230 °C. The un-reacted precursors and the organic reaction medium were eliminated by several washes using organic solvents, and dried overnight at room temperature [7,8].

The catalyst was composed of uniform agglomerates of nanocrystalline particles with an estimated composition of $\text{Ru}_6\text{Mo}_1\text{Se}_3$, embedded in an amorphous phase. Tafel slopes for the ORR remained invariant with temperature at $-0.116 \text{ V dec}^{-1}$ with an increase of the charge transfer coefficient in $d\alpha/dT = 1.6 \times 10^{-3}$, ascribed to an entropy turnover contribution to the electrocatalytic reaction. The apparent activation energy was $45.6 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$. The catalyst generated less than 2.5% hydrogen peroxide during oxygen reduction [7,8].

2.3. Municipal Leachates

The cells were loaded with 12 ml of municipal leachates. The characterization of the leachate is given in Table 1. The high COD and BOD_5/COD ratio indicated that the leachate is young and highly biodegradable. The cells were also loaded with 90 mL of mixed liquor from Mn(IV)-reducing bacteria, mesophilic.

Table1. Characterization of municipal leachate

Parameters	Value
pH	8.26
COD (g/L)	12.3
BOD (g/L)	6.3
Conductivity (mS/cm)	36.7
SO_4^{2-} (mg/L)	281.1

2.4 Inoculum: sample collection and enrichment

Sample from soil was collected in the CINVESTAV-IPN to a depth 2 m that was transferred to anaerobic bottle. The soil sample was moved to the laboratory without oxygen contact, and 5g of soil sample was suspended in 50 mL of anaerobic saline solution. 5 mL of sample was transferred to 50 mL metal-reduction medium with acetate and Mn (VI). Duplicate enrichments were incubated at 30 °C for 15 d in the dark condition. The enrichment procedure was repeated 3 times.

2.5 Electrochemical and analytical methods

Potential sweep experiments were carried out from open-circuit cell voltage (E_{OCP}), to the final potential of 0.02 V at a scan rate of 1mV/s, performed in a potentiostat/galvanostat Voltalab model PGZ402 [12,13]. Values of R_{int} were estimated from the slopes of corresponding regression lines selected in the linear range of the polarization curves. The current (I_{MFC}), power (P_{MFC}) and volumetric power (P_V) were calculated as previously described [14]. The power density was normalized to the projected cathode surface area (surface power density P_{S-max}). The COD and VSS of the liquors of sulphate-reducing seed bioreactor and cells were determined according to the Standard Methods [15]. Manganese (Mn II) contents were determined by a modification of the method of Brewer and Spencer [16] and the presence of Mn (IV) was assessed with a benzidine acetate reagent [17].

3. Results and discussion

The first set of experiments consisted of the application of $Ru_xMo_ySe_z$ as a cathodic catalyst for ORR in the *MFC-G*. Each face (I and II) of the *MFC-G* was characterized by separate (I and II), in series, and parallel electric arrangements (Figure 2).

Parallel connection of faces increased P_{V-max} up to 1239 mW/m³ value, compared with 575 and 818 mW/m³ for face I and face II by separate (*MFC-G*). Parallel connection significantly decreased the R_{int} of the cell and almost doubled volumetric power, respectively. The P_{V-max} for the *MFC-G* when faces were connected in series and parallel were higher than that reported by Ortega-Martinez *et al.* [18], when characterizing a novel, multi-face parallelepiped *MFC* (Pt for ORR). This cell was fitted with a ‘sandwich’ cathode-membrane-anode assemblage in five of their faces. When the 5 faces of the *MFC-P* were connected in series and parallel, the P_{V-max} achieved values of 62 and 570 mW/m³, respectively.

On the one hand, the increment of P_{V-max} for our *MFC-G* could be attributed to the increase of the total electrode surface area by the application of granular graphite, and this, in turn, would have improved the electron transfer microbe-to-anode process [38]. Also, our work demonstrated that parallel connection of cell faces was more appropriate. On the other hand, the increase of power could be ascribed to the use of the enriched inoculum.

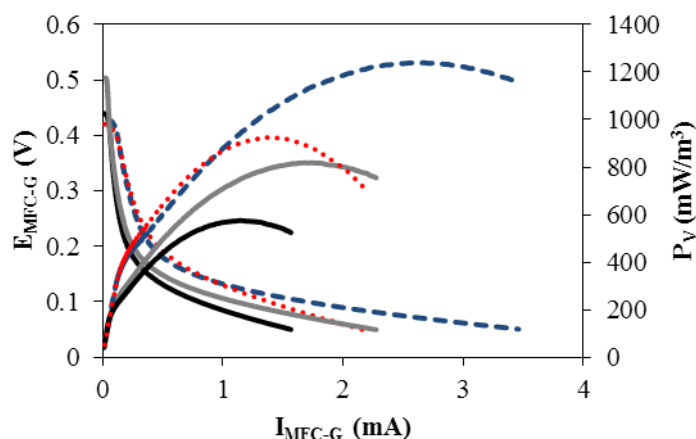


Figure 2. Curves of polarization: *MFC-G* (—, face I; ---, face II; ···, series and ---, parallel) and volumetric power (—, face I; ---, face II; ···, series and ---, parallel) of microbial fuel cell using a inoculum enriched in Mn(IV)-reducing bacteria and $\text{Ru}_x\text{Mo}_y\text{Se}_z$ catalyst.

It is known that inocula cultured with metal cations as electron acceptors (such as Fe(III) or Mn(IV) as in our work) very often end enriched in electrochemically active bacteria that facilitate the electron transport between bacteria-substrate to anode [18].

Figure 3 shows the time course of voltage of the *MFC-G* loaded with a inoculum enriched in Mn(IV)-reducing bacteria during 260 h of operation. The *MFC-G* was connected to an $R_{\text{ext}} = 1\,800\,\Omega$. The gray area shows that the maximum, open circuit potential (the 24 h and without a resistance in the external circuit) of the cell was 411 V. Two repetitive cycles of electricity generation with 3 500 mg/L municipal leachate were carried out (Period I and Period II in Fig. 3). In Period I, for one cycle a maximum voltage of 0.285 V was obtained that was associated to a volumetric power of 437 mW/m^3 . A possible factor contributing to relatively low potential and volumetric power in this Period could be lack of acclimation of the inoculum enriched to the new substrate. In effect, inoculum enriched used in our experiments were fed with an acetate solution as carbon source.

In Period II, the cell reached a maximum potential of 0.433 V that was associated to an attractive maximum volumetric power of 1 045 mW/m^3 . These values were higher than those reported by Vazquez-Larios et al. [19] with a *MFC* equipped with sandwich electrodes AMC and sulfate-reducing inoculum. After day 248 the potential of the cell fell, presumably to substrate depletion. Yet, we did not validate this assumption because the experiment was terminated at day 260.

The noticeably improvement of potential and power in Period II over Period I suggests that either an acclimation from acetate to leachate as carbon source or an in-cell enrichment or both might have occurred [20].

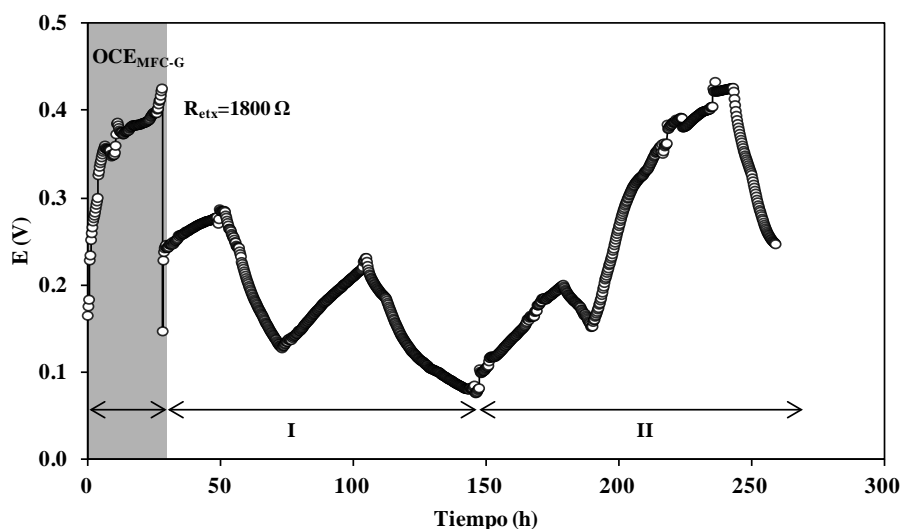


Figure 2. Time course of voltage outputs of MFC-G cell using a inoculum enriched in Mn(IV)-reducing bacteria, fed with a municipal leachates and $Ru_xMo_ySe_z$ catalyst.

4. Conclusion

We conclude that it is feasible to produce electric energy from municipal leachates of Mexico City using a Mn(IV)-enriched inoculum in a cell that uses a calchogenide catalyst as an alternative cathodic catalyst to Pt. During the repetitive batch operation of the *MFC-G* loaded with an actual leachate there was preliminary evidence of either an in-cell enrichment process or acclimation to the change of carbon source.

5. Acknowledgements

ICyTDF now SECITI-DF (PICCO 10-28) and CINVESTAV-IPN (Mexico) financial support to this research is gratefully acknowledged. CONACYT granted a graduate scholarship to ALV-L. The authors wish to thank the help of Research Assistants and Technicians from the Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group and the Hydrogen and Fuel Cell Group. HMP-V gratefully acknowledges the use of a free license of software Design-Expert v8.0 from Stat-Ease, Inc.

6. References

- [1] A.L. Vazquez-Larios, O. Solorza-Feria, G. Vazquez-Huerta, F. Esparza-Garcia, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 36, 6199 (2011).
- [2] C. Fuentes-Albarran, A. Del Razo, K. Juarez, A. Alvarez-Gallegos, *Solar Energy*, 86 (4), 1099 (2012).
- [3] M. Mahmoud, T. A. Gah-Allah, K. M. El-Khatib, F. El-Gohary, *Bioresource Tecnology*, (102): 10459 (2011).
- [4] L. A. Estudillo-Wong, E. M. Arce-Estrada, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo, *Catalysis Today*, 166, 201 (2011).
- [5] T. Romero-Castanon, L.G. Arriaga, U. Cano-Castillo, *Journal of Power Sources*, 118(1-2), 179 (2003).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6]H. Cheng, W. Yuan, K. Scott, *Electrochimica Acta*, 52, 466 (2006).
- [7] K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *Electrochimica Acta*, 53, 4981(2008).
- [8]K. Suárez-Alcántara, O. Solorza-Feria, *Journal of Power Sources*, 192, 165(2009).
- [9]R.G. González-Huerta, J.A. Chávez-Carvallar, O. Solorza-Feria, *J Power Sources*, 153, 11 (2006).
- [10]R.G. González-Huerta, R. González-Cruz, C. Montero-Ocampo, J. Chávez-Carvallar, O. Solorza-Feria, *J New Mater Electrochem Syst*, 8, 15 (2005).
- [11]K. Suárez-Alcántara, A. Rodríguez-Castellanos, R. Dante, O. Solorza-Feria, *J Power Sources*, 157, 114 (2006).
- [29]I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, F. Esparza-García, F. Cecchi, H.M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 30,1383 (2005).
- [30]I Valdez-Vazquez, H.M. Poggi-Varaldo, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 1000 (2009).
- [31]H.M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-García, G. Fernández-Villagómez, *Water Sci Technol* 35 (2-3),197 (1997).
- [32]R. Sparling, D. Risbey, H.M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 22 (6), 563(1997).
- [12]K. Sathish-Kumar, O. Solorza-Feria, R. Hernández-Vera, G. Vazquez-Huerta, H.M. Poggi-Varaldo, *J New Mater Electrochem Syst*, 15(3),195(2012).
- [13]K. Sathish-Kumar, O. Solorza-Feria, G. Vázquez-Huerta, J.P. Luna-Arias J.P., H.M. Poggi-Varaldo, *J New Mater Electrochem Syst*, 15(3), 181(2012).
- [14]A.L. Vazquez-Larios, O. Solorza-Feria, G. Vazquez-Huerta, E. Rios-Leal, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *J New Mater Electrochem Syst*, 14(2),99 (2011).
- [15]APHA. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington DC: American Public Health Association, 17th edn.; 1989.
- [16] P. G. Brewer, D. W. Spencer. Colorimetric determination of manganese in anoxic waters. *Limnol. Oceanogr.* 16,107 (1971).
- [17] F. Feigl, *Spot tests in inorganic analysis*. Elsevier, New York, N.Y.; 1958
- [18]A. Ortega-Martínez, K. Juárez-López, O. Solorza-Feria, M.T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *J New Mater Electrochem Syst*, 5(3), 187(2012).
- [19]A.L.Vazquez-Larios, O. Solorza-Feria, G. Vazquez-Huerta, F. Esparza-Garcia, E. Rios-Leal, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *J New Mater Electrochem Syst*,13(3), 219 (2010).
- [20] A.C. Ortega-Martinez, K. Juarez-Lopez, O. Solorza-Feria, M.T. Ponce-Noyola, J. Galindez-Mayer, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy*. Published on-line DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.023> (2013).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Increased Energetic Potential of Biohydrogen Production from Organic Municipal Wastes through Coupled Methane Generation

C. Escamilla-Alvarado ¹, M.T. Ponce-Noyola ², E. Ríos-Leal ³, J. García-Mena ⁴, N. Rinderknecht-Seijas ⁵,
H.M. Poggi-Varaldo ^{1,*}

¹Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group, Dept. of Biotechnology and Bioengineering, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, P.O. Box 14-740, 07000 México D.F., México;

²Microbial Genetics Group, ibidem; ³Analysis Central, ibidem; ⁴Dept. of Genetics and Molecular Biology, ibidem;

⁵Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, Mexico D.F., México.

*Author for all correspondence: r4cepe@yahoo.com

ABSTRACT

The organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) is considered a renewable source of power because of its wide availability and low-cost. Part of the energy contained in OFMSW may be 'extracted' in the form of pollution-free combustible hydrogen through anaerobic fermentation, and its energetic balance may be leaned positively by coupling a methane production stage, as demonstrated in this work. Hereby it was assessed the energy balance of coupling either a semi-continuous or batch hydrogen generation process to a methanogenic stage. In all three cases, the processes were performed on solid substrate fermentation.

Hydrogen productivity (I_{H_2}) averaged 202 NmL H_2 /kg_{wmr}/d in the semi-continuous stage (Hsc), operated at 20.9 % total solids (TS), 21 d mass retention time (MRT) and 55 °C. In the batch hydrogen stage (Hbt, operating conditions: 20.9 % TS, 50 h, 55 °C), the hydrogen yield (Y'_{H_2}) and hydrogenogenesis rate (R_{H_2}) were 1 200 mmol_{H₂}/kg_{VS} and 68.3 mmol_{H₂}/kg_{VS}/h, respectively. The methanogenic stage (M, operating conditions: 18.4 % TS, 28 d MRT, 55 °C) produced 2 023 NmLCH₄/kg_{wmr}/d. Resultant energetic potentials from the theoretical combustion of the total hydrogen and/or methane produced by all the substrate fed (in g_{dry substrate}) to the process for each stage were 256 (Hsc), 271 (Hbt) and 11 889 kJ/kg_{db} (M). Correspondingly, energetic fluxes from the combustion of the average hydrogen and/or methane production based on either H_2 or CH₄ productivity were 2.55 (Hsc), 24.11 (Hbt) and 80.25 kJ/kg_{wmr}/d (M). Indeed, coupling of M stage to Hsc and Hbt increased the energetic potential by 4 600 and 4 300 %, respectively. These results show the clear advantage of the M coupling in order to yield high energetic potential processes from wastes.

Keywords: biohydrogen; high total solids; intermittent venting; municipal organic solid wastes

1. Introduction

The world has been facing the risk of conventional oil reserves depletion and its consequent increment of prices [1].

Moreover impacts from its exploration, production, refining, handling and combustion [2, 3] affect negatively our environment. Therefore, new and environmentally friendly forms of producing energy are required. Biofuels such as biohydrogen, methane, biodiesel or even microbial fuel cells are promising alternatives [4-6]. However no single biofuel-type is expected to completely replace fossil fuel consumption. Rather, biofuels would add up to reduce fossil fuel dependence as well as environmental impacts.

Actual development in biofuels has proved their technical feasibility, which has lead to a consequent effort to evaluate both energetic and economic feasibility. Economic feasibility is influenced by the cost of the substrate, operation and plant expenses and the value of the products. One of the choices to cheapen biofuel producing processes is to use refuse or waste biomass, as there is no production cost associated to it. Agroindustrial wastes (e.g. wheat straw, corn cobs, sugarcane bagasse) and the organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW) are well-known choices.

When producing biofuels, the type of product also influences energy feasibility, and it is expected that the energy obtained from its application to be greater than the energy input required for its production. For instance, there has been a large debate in the case of bioethanol, as there are reports that argue on the sustainability of its production as biofuel [7]. Indeed, this discussion has led to shift bioethanol production from corn to second generation cellulosic biofuels [8].

Concerning biohydrogen, its production has been assessed from different substrates such as wheat straw, wastewater, potato waste, cheese whey, cow manure, municipal solid waste, among others [9]. Yet, modest energetic gains need to be improved [10]. One strategy aimed at this purpose is to use the fermented solids from hydrogen production as substrate for a methanogenic digestion. This is biologically feasible because both hydrogen and methane are produced from complimentary stages of the anaerobic decomposition of biomass [11]. Firstly, cellulose and hemicellulose from vegetable biomass are firstly breakdown in the hydrolysis stage. Then hydrogen along with short and long chain fatty acids are produced in the acidogenic stage. In the acetogenic stage these long chain fatty acids are further fermented into acetate, which is then converted to methane in the methanogenesis stage. All these cycles occur simultaneously during simple stable anaerobic digestion with the production of sole methane. Yet by controlling acid and basic pH, hydrogen and methane coupled production has been assayed and attained from biomass [12]. However the energetic feasibility studies on OFMSW are still scarce.

Thus, the purpose of this research was evaluate from an energy standpoint the batch and semicontinuous hydrogen production coupled to a methanogenic process.

2. Materials and methods

2.1. Substrate formulation

The OFMSW was prepared of dried food wastes from local dining hall and waste office paper, in a mass concentration of 60 and 40 % w/w, respectively [12, 13]. The OFMSW had the following characteristics: pH 6.87 ± 0.21 ; total solids 93.4 ± 0.2 %; volatile solids 87.5 ± 0.5 % dry basis (db); cellulose, lignin and hemicellulose contents of 41.2 ± 7 , 09.2 ± 4.6 , 21.7 ± 3.6 % db, respectively; total Kjeldahl nitrogen 0.98 ± 0.1 % db; a ratio C/N 50.0 ± 1.5 ; Phosphorus 1848 ± 203 mg/kg_{db}; and ashes 11.9 ± 0.3 %. Previous to feeding, OFMSW was conditioned with a $\text{NaHCO}_3\text{-K}_2\text{HPO}_4$ buffer (55.7 g CaCO_3 /L) to a total solids concentration of 20.9 % w/w.

2.2. Hydrogen production (Hsc and Hbt stages)

The semi-continuous hydrogen stage (Hsc) was operated at 20.9 % total solids (TS), 21 d mass retention time (MRT) and 55 °C. Bioreactors consisted of 1 L glass bottles closed with perforated rubber stoppers for biogas outlet, and contained 500 g of biomass acclimated to OFMSW. The gas outlet was connected to a gas-sampling port and to an acid brine displacement glass bottle for measuring biogas production. Bioreactors were placed in an insulated wood-incubator with temperature control set at 55 ± 1 °C. The feeding was OFMSW at 20.9 % TS according to previous hydrogenogenic dark fermentation results.

Batch intermittently vented mini-reactors, namely SSAHF-IV were used for the batch hydrogen stage (Hbt). The mini-reactors were 250 mL glass bottles containing 48 g OFMSW (20.9% TS) and 12 g inocula acclimated to OFMSW [14, 15]. Each mini-reactor was closed with a rubber stopper through which gas sample was taken. Alike to semi-continuous reactors, batch mini-reactors were put in a wood-incubator (55 ± 1 °C).

During operation, Hsc and Hbt bioreactors were shaken twice a day for 2 min for homogenizing contents and releasing gas bubbles. The fermented solids from semi-continuous effluents in Hsc stage and those remaining after batch operation in Hbt, were preserved at 4 °C in a cold chamber for posterior feeding of the methanogenic bioreactors. All treatments were run by duplicate.

2.3. Methane production (M stage)

Methane bioreactors were fed with the fermented solids preserved from hydrogen producing stage without being subjected to any pretreatment. Operation was effected at 28 d MRT and 55 ± 1 °C in a wood-incubator. The type of semi-continuous bioreactors, agitation and biogas measurement were exactly as in Hsc stage.

2.4. Analyses

Volatile solids (VS) and total solids (TS), pH, volatile organic acids (VOA), lactic acid and solvents were analysed

as reported elsewhere [12, 16, 17]. Gas volumes were normalized (Nml or NL) to 273 K and 101.325 kPa. H₂ and CH₄ contents were determined by gas chromatography using a Molecular Sieve 5A packed column in a GOW-MAC chromatograph model 350 fitted with TCD (injector, detector and column temperatures were 37, 100 and 70°C, respectively), and argon as carrier gas.

Cellulose, lignin and hemicellulose contents in substrates were determined as reported elsewhere [16, 18] following the methods of AOAC [19]. All determinations were made by triplicate.

2.5. Energetic calculations

Two methodologies for evaluating energetic feasibility were followed: gross energetic potential (E_P) and energetic flux (E_F). The E_P accounted for the yield of energy (in Joules) from the theoretical combustion of the total hydrogen and/or methane produced by all the substrate fed (in g dry substrate) to the process during a given amount of time. Hydrogen and methane energetic potentials (E_{H_2} , E_{CH_4}) are the total hydrogen or methane production (Q_{H_2} , Q_{CH_4}) converted into energy values according to their respective ΔH_C enthalpies of combustion (Eqs. 1 and 2). The sum of both E_{H_2} and E_{CH_4} yields the gross energetic potential E_P . Then, E_P was divided by the total inflow in hydrogenogenic stage in order to obtain \hat{E}_P , which is the specific gross energetic potential per unit mass of dry substrate fed (Eq. 3). \hat{E}_P may also be expressed particularly for each stage for fairer comparisons. Combustion enthalpies considered corresponded to the higher heating values of hydrogen, 282.8 kJ/mol (141.9 kJ/g), and methane, 889.9 kJ/mol (55.6 kJ/g).

$$E_{H_2}[\text{kJ}] = \int_0^t Q_{H_2}[\text{NL/d}] dt \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ NL}} \cdot \Delta H_{C_{H_2}}[\text{kJ/mol}] \quad (1)$$

$$E_{CH_4}[\text{kJ}] = \int_0^t Q_{CH_4}[\text{NL/d}] dt \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ NL}} \cdot \Delta H_{C_{CH_4}}[\text{kJ/mol}] \quad (2)$$

$$\hat{E}_P[\text{kJ/kg}_{\text{db}}] = \frac{E_P[\text{kJ}]}{\int_0^t m_{i,H}[\text{kg/d}] \left(\frac{TS_{i,H}}{100} \right) dt} \quad (3)$$

The E_F represents a dynamic energy equivalent (in Joules per unit mass in bioreactor per day) from the combustion of the average hydrogen and/or methane production based on either H₂ or CH₄ productivity.

$$E_{F,H_2}[\text{kJ/kg}_{\text{wnt}}/\text{d}] = I_{H_2}[\text{NL/kg}_{\text{wnt}}/\text{d}] \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ NL}} \cdot \Delta H_{c,H_2}[\text{kJ/mol}] \quad (4)$$

$$E_{F,CH_4}[\text{kJ/kg}_{\text{wnt}}/\text{d}] = I_{CH_4}[\text{NL/kg}_{\text{wnt}}/\text{d}] \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ NL}} \cdot \Delta H_{c,CH_4}[\text{kJ/mol}] \quad (5)$$

Although E_P and E_F could be related, they are associated to different concepts: E_P represents the amount of energy obtained as biofuel from a unit mass of dry substrate fed to the process at the given conditions of operations. On the other hand, the E_F represents the intensity of energy obtained as biofuel. That is E_F is a dynamic representation of energy generation since it contains the variable time in its definition, so, it is not only function of the substrate fed but also is a function of the mass retention time (velocity of substrate feeding).

3. Results and discussion

Both semi-continuous and batch hydrogen production were similar in volatile solids (VS) and holocellulose content (Table 1). Reduction of VS in fermentates from Hsc and Hbt was small, considering that OFMSW had an original VS content was 87.5 % dry basis. Digestates from M stage showed a higher reduction of VS, with a consequent increase in ashes content. Such is congruent as in acidogenesis phase most biochemical reactions are fermentative, whereas in methanogenesis most of biodegradable matter has already been transformed into biogas and cells [11].

Table 1. Characterization of effluents

Parameter	Hsc ^b	Hbt ^b	M _e ^c
pH	7.43 ± 0.04	6.20 ± 0.03	10.48 ± 0.05
VS ^d (%db)	81.6 ± 0.33	78.1 ± 3.7	30.3 ± 0.20
Alkalinity ^e (mgCaCO ₃ /kg _{wb})	2309 ± 45	2583 ± 37	3595 ± 323
TKN ^f (%db)	0.84 ± 0.11	0.88 ± 0.13	1.1 ± 0.09
Cellulose (%db)	66.2 ± 0.24	64.3 ± 0.24	14.8 ± 0.81
Holocellulose (%db)	71.6 ± 0.24	69.0 ± 0.24	16.9 ± 0.24
Lignin (%db)	9.9 ± 0.24	10.8 ± 0.36	13.5 ± 0.51
Ashes (%db)	18.4 ± 0.24	20.2 ± 3.5	69.7 ± 0.24

Notes: ^a organic fraction of municipal solid waste, ^b fermented solids from the hydrogen production stage, ^c digestates from the methanogenic stage, ^d volatile solids, ^e alkalinity is expressed as mg of CaCO₃ equivalents per wet sample, ^f total Kjeldahl nitrogen.

3.1. Comparison of hydrogen production for semi-continuous and batch processes

Operation and results from the stages are shown in Table 2. Hydrogen productivity (I_{H_2}) averaged 202 NmL

$\text{H}_2/\text{kg}_{\text{wmr}}/\text{d}$ in Hsc process. In Hbt stage hydrogen yield (Y'_{H_2}) and hydrogenogenesis rate (R_{H_2}) were 1 200 $\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{VS}}$ and 68.3 $\text{mmol}_{\text{H}_2}/\text{kg}_{\text{VS}}/\text{h}$, respectively. Although the concepts of gas production and productivity do not apply to batch processes as they refer more likely to continuous or semi-continuous process, an adaptation of E_F calculation to batch process can be performed in order to obtain similar values only for comparison reasons. Thus, although Hbt was performed in a smaller reactor volume, when operation time was 2.5 d the hydrogen production was similar to that of Hsc and I_{H_2} was almost 10 fold higher.

Table 2. Operation and results of stages

Parameter	Hbt ^a	Hsc ^b	M ^c
t_{op} ^d (d)	2.5	21	28
Q ^e (NmL/d)	114	89.5	996
I ^f (NmL/kg _{wmr} /d)	1910	202	2 023
Y' ^g (mmol/kg _{VS})	1 200	1 485	15 800
R ^h (mmol/kg _{VS} /h)	68.3	NA	NA
E_P ⁱ (kJ/kg _{db})	271	256	11 889
E_F ^j (kJ/kg _{wmr} /d)	24.11	2.55	80.25

Notes: ^a hydrogen production batch stage, ^b hydrogen production semi-continuous stage, ^c methanogenic semi-continuous stage, ^d operation time, ^e biogas production, ^f productivity, ^g yield, ^h rate of production, ⁱ energetic potential, ^j energetic flux.

Regarding energy analysis, the energetic potentials were very similar for both processes. This indicates that hydrogenogenesis at 20.9 %TS through actual operation conditions may be reaching a maximum of hydrogen that can be extracted from OFMSW. On the other hand, Hbt had also an almost 10 fold higher E_F than Hsc due to its shorter operation time, similar to the case of I_{H_2} . When analyzing results from literature (Table 3), we found that Chu et al. [20] achieved the highest E_{P,H_2} (786 kJ/kg_{db}) and E_{F,H_2} (70.7 kJ/kg_{wmr}/d). Ours E_{P,H_2} fall in the middle of the range for similar substrates. The E_{F,H_2} from Hsc was situated in the low range, whereas Hbt showed and acceptable value next to that of semi-continuous process of Ueno et al. [21].

3.2. Methane production (M stage) and its energetic potential

M stage produced 2 023 NmLCH₄/kg_{wmr}/d from fermented solids coming out from Hsc and Hbt. Resultant E_P and E_F from the theoretical combustion of methane produced by all the substrate fed (in g dry substrate) were respectively 11889 kJ/kg_{db} and 80.25 kJ/kg_{wmr}/d (M). Indeed, the coupling of M stage to Hsc increased the E_P and E_F by 46 and 31 folds, respectively; whereas the M coupling to Hbt increased the energetic potential and flux by 43 and 3.5 fold,

Table 3. Energetic performance.

Substrate	I_{H_2}, I_{CH_4}	$E_{P,H}$ (kJ/kg)	E_{P,CH_4} (kJ/kg)	E_{F,H_2} kJ/kg _{wmr} /d	E_{F,CH_4} kJ/kg _{wmr} /d	Ref
Food wastes and paper (68.3 g/L)	2.4 L H ₂ /L/d 4.4 L CH ₄ /L/d	303	11475	30.3	175	[21]
Food wastes (100 g/L)	1.05 L H ₂ /L/d 2.4 L CH ₄ /L/d	259	16309	13.3	95	[22]
Restaurant food residues (170 g/L)	1.47 L H ₂ /L/d 2.52 L CH ₄ /L/d	701	18872	18.6	100	[23]
Simulated potato waste (10 g/L)	1.28 L H ₂ /L/d 0.67 L CH ₄ /L/d	41	1303	16.2	26	[24]
Synthetic wastewater + glucose (3 g/L)	0.19 L H ₂ /L/d 0.189 L CH ₄ /L/d	684	3094	2.5	7	[25]
OFMSW (11.7% TS)	5.6 L H ₂ /L/d 3 L CH ₄ /L/d	786	13859	70.7	119	[20]
Biowaste (2.9 %TS)	0.054 L H ₂ /L/d 2.051 L CH ₄ /L/d	29	35235	0.69	81	[26]
Cow manure and dog food (2.25 %TS)	0.125 L H ₂ /L/d 0.4 L CH ₄ /L/d	281	7847	1.58	16	[9]
OFMSW (20.9% TS) semi-continuous	0.20 L H ₂ /kg _{wmr} /d 2.02 L CH ₄ /kg _{wmr} /d	256	12145	2.55	80	This work
batch	1.798 L H ₂ /kg _{wmr} /d	271	12160	24.1	80	

respectively. These results show the clear advantage of the M coupling in order to yield high energetic potential processes from wastes. On the other hand, the inclusion of the H stage in our process is valuable since an important fraction of the E_P and E_F of the coupled H and M process could be obtained as clean fuel biohydrogen.

Still, several technologies or strategies for improving productivities and energetic yield can be pursued through: (i) selection of optimal parameters such as substrate conditioning and pretreatment, inocula selection and enrichment, (ii) influence of reactor configuration for treating high solids content organic matter, and (iii) confirmation or

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

improvement of our findings at pilot scale plant tests.

4. Conclusion

- Hydrogen productivity (I_{H_2}) averaged 202 NmL H_2 /kg_{wmr}/d in the semi-continuous stage (Hsc), operated at 20.9 % total solids (TS), 21 d mass retention time (MRT) and 55 °C. In the batch hydrogen stage (Hbt, operating conditions: 20.9 % TS, 50 h, 55 °C), the hydrogen yield (Y'_{H_2}) and hydrogenogenesis rate (R_{H_2}) were 1 200 mmol_{H₂}/kg_{VS} and 68.3 mmol_{H₂}/kg_{VS}/h, respectively.
- The methanogenic stage (M, operating conditions: 18.4 % TS, 28 d MRT, 55 °C) produced 2 023 NmLCH₄/kg_{wmr}/d.
- Energetic potentials based on combustion enthalpies for the total hydrogen and methane produced by all the substrate fed (in g_{dry substrate}) to the process for each stage were 256 (Hsc), 271 (Hbt) and 11 889 kJ/kg_{db} (M).
- Indeed, coupling of M stage to Hsc increased the energetic potential 46 fold. On the other hand, the M coupling to Hbt increased the energetic potential by 43 fold. These results show the clear advantage of the M coupling in order to yield high energetic potential processes from wastes.

5. Acknowledgements

This work received partial funding from SECITI- ICYTDF (Project PICCO 10-27) and CINVESTAV del IPN.

6. References

- [1] M. Asif and T. Muneer, *Ren Sust Energy Rev*, 11, 1388 (2007).
- [2] P. D. Boehm, G. S. Douglas, W. A. Burns, P. J. Mankiewicz, D. S. Page, and A. E. Bence, *Marine Pollution Bulletin*, 34, 599 (1997).
- [3] W. R. Morrow, K. S. Gallagher, G. Collantes, and H. Lee, *Energy Policy*, 38, 1305 (2010).
- [4] H. M. Poggi-Varaldo, L. M. Alzate-Gaviria, A. Perez-Hernandez, V. G. Nevarez-Morillon, and N. Rinderknecht-Seijas, *Waste Management & Research*, 23, 270 (2005).
- [5] C. Dellomonaco, F. Fava, and R. Gonzalez, *Microbial Cell Factories*, 9, 3 (2010).
- [6] A. L. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, G. Vázquez-Huerta, F. Esparza-García, N. Rinderknecht-Seijas, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 36, 6199 (2011).
- [7] T. W. Patzek, *Critical Reviews in Plant Sciences*, 23, 519 (2004).
- [8] L. Luo, E. V. D. Voet, and G. Huppes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2003 (2009).
- [9] H. Yokoyama, T. Yamashita, A. Ogino, M. Ishida, and Y. Tanaka, *Japan Int Res Cent Agric Sci*, 44, 399 (2010).
- [10] K. R. J. Perera, B. Ketheesan, V. Gadhamshetty, and N. Nirmalakhandan, *Int J Hydrogen Energy*, 35, 12224 (2010).
- [11] M. T. Madigan, J. M. Martinko, P. V. Dunlap, and D. P. Clark, *Brock Biology of microorganisms*, Pearson Education, New York, (2009).
- [12] C. Escamilla-Alvarado, E. Ríos-Leal, M. T. Ponce-Noyola, and H. M. Poggi-Varaldo, *Process Biochem*, 47, 1572 (2012).
- [13] H. M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-Garcia, and G. Fernández-Villagómez, *Water Sci Technol*, 35, 197 (1997).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

- [14] C. Escamilla-Alvarado, M. T. Ponce-Noyola, E. Rios-Leal, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, In press, (2013).
- [15] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, A. Carmona-Martinez, K. M. Munoz-Paez, and H. M. Poggi-Varaldo, *Environ Sci Technol*, 40, 3409 (2006).
- [16] H. M. Poggi-Varaldo, J. Trejo-Espino, G. Fernandez-Villagomez, F. Esparza-Garcia, S. Caffarel-Mendez, and N. Rinderknecht-Seijas, *Water Science and Technology*, 40, 179 (1999).
- [17] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, F. Esparza-Garcia, F. Cecchi, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 30, 1383 (2005).
- [18] C. Escamilla-Alvarado, H. M. Poggi-Varaldo, and M. T. Ponce-Noyola, *Waste Manage Res*, Accepted for publication, (2013).
- [19] AOAC, *Official methods of analysis*, Association of official analytical chemists, Washington, D.C. U.S.A., (1984).
- [20] C. F. Chu, Y. Y. Li, K. Q. Xu, Y. Ebie, Y. Inamori, and H. N. Kong, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 4739 (2008).
- [21] Y. Ueno, H. Fukui, and M. Goto, *Environ Sci Technol*, 41, 1413 (2007).
- [22] D. Liu, D. Liu, R. J. Zeng, and I. Angelidaki, *Water Res*, 40, 2230 (2006).
- [23] X. Wang and Y. Zhao, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 245 (2009).
- [24] H. Zhu, A. Stadnyk, M. Béland, and P. Seto, *Bioresour Technol*, 99, 5078 (2007).
- [25] S. Venkata-Mohan, G. Mohanakrishna, and P. N. Sarma, *Int J Hydrogen Energy*, 33, 2156 (2008).
- [26] C. Cavinato, D. Bozonella, F. Fatone, F. Cecchi, and P. Pavan, *Bioresour Technol*, 102, 8605 (2011).

Notation

E_F	energetic flux, either from hydrogen and methane stages, or total (kJ/kg _{wmr} /d)
E_P	energetic potential, either from hydrogen and methane stages, or total (kJ)
\hat{E}_P	specific gross energetic potential (kJ/kg _{db}) in Eq. 3
Hbt	hydrogenogenic batch stage
Hsc	hydrogenogenic semi-continuous stage
I	gas productivity, either from hydrogen and methane stages (NL/kg _{wrm} /d)
$m_{i,H}$	mass inflow to H-stage (g _{wb} /d)
MRT	mass retention time (d)
M	methanogenic stage
NL	volume in litres, normalized at 273 K and 101.325 kPa
NmL	volume in millilitres, normalized at 273 K and 101.325 kPa
OFMSW	organic fraction of municipal solid waste
Q_{CH_4}	methane production (NL/d)
Q_{H_2}	hydrogen production (NL/d)
TS	total solids
VOA	volatile organic acids excluding lactic acid
VS	volatile solids
Y'	gas yield, either from hydrogen and methane stages (mmol/kg _{vs})

Greek characters

ΔH_C	either hydrogen or methane combustion enthalpy (kJ/g) in Eq. 1 or 2
--------------	---

Subindices

db	dry basis
ds	dry substrate
wb	wet basis
wmr	wet mass content of the reactor



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Hydrogen Production from Organic Wastes and Re-Use of Fermented Solids to Produce Holocellulases: A
Crucial Combination for Biorefinery of Organic Wastes**

C. Escamilla-Alvarado ¹, E. Ríos-Leal ², J. Barrera-Cortes ³, F. Esparza-García ⁴, M.T. Ponce-Noyola ^{5,*}
H.M. Poggi-Varaldo ^{1,*}

¹Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group, Dept. of Biotechnology and Bioengineering, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, P.O. Box 14-740, 07000 México D.F., México; ²Central Analítica, *ibidem*; ³Intelligent Control, *ibidem*; ⁴Biochemical Ecology, *ibidem*; ⁵Microbial Genetics Group, *ibidem*.

*Authors for all correspondence: r4cepe@yahoo.com; tponce@cinvestav.mx,

ABSTRACT

This work reports results from semi-continuous hydrogen production (H-stage) followed by a methanogenic stage (M-stage), and the re-use of its fermented and digested solids for the production of holocellulolytic enzymes (Z-stage) with the purpose of performing a holistic evaluation of a biorefinery model. The H-stage, fed with organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW) at 20.9 % total solids, operated at 21 d mass retention time (MRT) and 55 °C. It exhibited a hydrogen productivity (I_{H_2}) of 202 NmL H_2 /kg_{wmr}/d. The fermented solids (FS) from this stage were either washed and conditioned to serve as substrate to *Trichoderma reesei* MCG 80 (Z-stage), or were used directly to feed methanogenic digesters (M-stage). The M-stage was operated at 28 d MRT and 55 °C, yielding 2 023 NmLCH₄/kg_{wmr}/d. Its digestates (DS) were also washed and conditioned to serve as substrate in Z-stage. The Z-stage also was fed with OFMSW as a positive control. Regarding the Z-stage, OFMSW was compared against OFMSW supplemented with lactose, FS, and DS. No positive effect on enzyme production from OFMSW due to lactose was found. The highest enzymatic titres were in the order FS > OFMSW ≈ OFMSW + lactose > DS. The use of FS from hydrogenogenic fermentation for enzyme production holds promise for waste management. It promotes energy and added-value bioproducts generation, a green alternative to common practice of management and disposal of organic wastes. Our results also demonstrate the key role of hydrogen production from solid wastes in biorefinery approaches.

1. Introduction

Biorefineries based on the cascade principle aim at obtaining as many bioproducts as possible (biofuels and added-value products) from biomass through series and/or parallel bioprocesses [1, 2]. In direct cascading, the biorefinery is focused on obtaining firstly bioproducts and lastly biofuels. For instance, industrial and agricultural wastewater conversion to bioenergy (hydrogen, methane, microbial fuel cells) is deferred to favor biochemicals production (enzymes, biomass protein, organic acids and antibiotics) which have a higher added value compared to biofuels [3].

Yet as a consequence of energetic crisis and unfavorable fossil fuel forecasts [4], biorefinery may also be regarded on a different perspective that we have coined as inverse cascading. In this concept the main products are first biofuels, followed by reclaiming the processed biomass waste for generating added-value products (for instance, enzymes, pharmaceuticals). Lastly, the waste streams discharged from the latter, can be used for more biofuel production [5]. In this way the biorefinery increases the energy yields and use part of this energy for self-sustainable operation.

Some biorefinery prospects appeal to prioritize trendy bioethanol production and to use residual biomass and wastes either to obtain methane or to burn it directly for heat production [6, 7]. Others have proposed coupled hydrogen and methane generation from biomass, which is based on previous acidogenic-methanogenic process [8] and indeed feasible since both gases are produced from the anaerobic putrefaction of the biomass ([9]. In such processes, hydrolysis of the organic matter and its conversion to short-chain organic acids and hydrogen occurs in the hydrogen producing bioreactor, and so, microorganisms in the coupled methanogenic reactor profit from organic acids and metabolites already produced so methane generation is hastened and further biomass degradation occurs at the same time. This, has proved to enhance methane yields when compared to one-phase methanogenic process [10, 11].

However hydrogen and methane producing processes also produce effluents containing considerable amounts of organic matter, which consequently must be managed and disposed off [12]. Recently, digestates proved to be feasible substrates for xylanases and cellulases induction [13]. Indeed, other wastes or refuse materials such as animal manure [14] or Kraft paper mill sludge [15] have also proven to be adequate substrates for cellulases and xylanases induction.

The cellulases and xylanases are enzymes with recognized industrial applications to the conditioning of fabrics in textile industry, biobleaching of Kraft pulp in the pulp and paper industry, animal feed digestibility and more recently to the saccharification of lignocellulosic substrates for biofuel production [16-18]. The cellulolytic complex constituted by β -1,4 endoglucanases, β -1,4 exoglucanases (or cellobiohydrolases) and β -glucosidases perform the synergic function of breaking through β -1,4 glucosidic linkages in the polymeric structure of amorphous cellulose [19-21]. On their behalf, β -1,4-endoxylanases that cleave the β -(1-4)-D-xylopyranosyl linkages of xylans in hemicellulose, β -xylosidases that hydrolyse short xylooligosaccharides to yield xylose, and other enzymes such as α -L-arabinofuranosidases, α -glucuronidases and acetyl xylan esterases, are engaged in breaking down hemicellulose polymers to simple sugars [22-24].

Trichoderma reesei (*T. reesei*) is a brown-rot filamentous fungus capable of growing on both cellulose and hemicellulose [25] through the production of a cellulolytic complex conformed of two exoglucanases, five endoglucanases and two β -glucosidases [20, 26]. *T. reesei* MCG 80 is a 4th generation mutant variety from the parent strain *T. reesei* QM 6a [27], isolated from military facilities in Natick, U.S.A. Although widely used on residual biomass such as wheat straw, rice hulk and others, information on enzyme production using OFMSW and digestates from anaerobic fermentation of OFMSW is still limited [13, 28-31].

Considering this, we evaluated the production hydrogen, methane and holocellulases from the exhaustion of OFMSW on a biorefinery conception.

2. Materials and methods

2.1. Substrate Formulation

The OFMSW was the substrate for the H-stage. It was prepared of dried food wastes from local dinning hall and waste office paper, in a mass concentration of 60 and 40 % w/w, respectively [11, 32]. Table 1 shows the characteristics and composition of OFMSW as well as those of the fermented and digested solids.

Previous to feeding, OFMSW was conditioned with a NaHCO_3 - K_2HPO_4 buffer (55.7 g CaCO_3 /L) to a total solids concentration of 20.9 % w/w.

Table 1. Substrates characterization and composition.

Parameter	OFMSW ^a	FS ^b	DS ^c
pH	6.41 \pm 0.05	7.43 \pm 0.04	10.48 \pm 0.05
VS ^d (%db)	85.8 \pm 0.24	81.6 \pm 0.33	30.3 \pm 0.20
Alkalinity ^e (mg CaCO_3 /kg _{wb})	2956 \pm 750	2309 \pm 45	3595 \pm 323
TKN ^f (%db)	0.69 \pm 0.10	0.84 \pm 0.11	1.1 \pm 0.09
Cellulose (%db)	46.6 \pm 0.96	66.2 \pm 0.24	14.8 \pm 0.81
Holocellulose (%db)	77.7 \pm 0.24	71.6 \pm 0.24	16.9 \pm 0.24
Lignin (%db)	8.1 \pm 0.98	9.9 \pm 0.24	13.5 \pm 0.51
Ashes (%db)	14.2 \pm 0.24	18.4 \pm 0.24	69.7 \pm 0.24

Notes: ^a organic fraction of municipal solid waste; ^b fermented solids from the hydrogen production stage; ^c digestates from the methanogenic stage; ^d volatile solids; ^e alkalinity is expressed as mg of CaCO_3 equivalents per wet sample; ^f total Kjeldahl nitrogen.

The fermented solids (FS) and the digestates (DS) coming out of the H and M stages were first washed with distilled boiling water, filtered, washed with ethanol 50 % v v⁻¹, and then again washed with boiling water, similarly to the

procedure for determination of extractives in biomass [33]. Washed digestates were then dried in an oven at 60 °C, 24 h, and milled (mesh No. 35). FS presented similar characteristics to OFMSW, whereas DS was markedly different in most characteristics (Table 1). Indeed, contents of biodegradable organic matter such as cellulose and hemicellulose were lower in DS than those of FS and OFMSW. Also, after washing, the pH of DS was in the alkaline side, in contrast to the neutral and slightly acidic pH of FS and OFMSW. In anyway, the initial pH of all the substrates plus media was set at 4.8 in the fermentation runs, so the pH of the substrate would not be a noisy factor. Characterization and composition of FS and DS is shown also in Table 1. All substrates for Z-stage were tyndalised in mineral medium prior to inoculation.

2.2. Hydrogen and Methane Production (H and M stages)

Hydrogen and methane production was performed on one-liter glass jars used as bioreactors, containing 500 g working mass volume (Fig. 1). The H-stage, was fed with 20.9% TS OFMSW at 55 °C and 21 d mass retention time (MRT). For the M-stage, the fermented solids from the first stage were fed to the methanogenic bioreactor working at 55 °C and 28 d MRT. Bioreactors were placed in an insulated wood-incubator with temperature control set at 55 ± 1 °C.

Feeding strategy for both H and M stages was performed by a draw-&-fill mode, which was performed twice a week at corresponding MRT. Treatments and controls were run by duplicate. The main response variables used for evaluating the process performance was H₂ and CH₄ productivity (NmL/(kg_{wmr} d)). Operation of bioreactors was over 50 d.

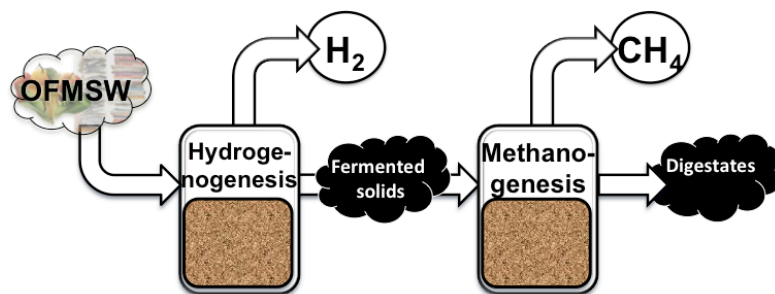


Figure 1. Flow diagram of the H and M stages

2.3. Holocellulases production (Z-stage)

Trichoderma reesei MCG 80 propagation was carried out on Petri plates containing potato-dextrose agar (PDA) prepared according to manufacturer (Bioxon, Becton Dickinson, Mexico), and incubated at 30 °C. Plates completely sporulated with greenish conidia were harvested or maintained at 4 °C. Spores were harvested by washing the spores

from PDA plates in four milliliters of distilled water containing Tween 80 at 0.1 % v v⁻¹. Then, $1 \times 10^6 - 10^7$ spores were then germinated in 250 mL Erlenmeyer flasks containing 50 mL of Mandels medium at 1 % w/v Solka floc BW 100 as substrate, 30 °C and 300 rpm. Posterior seed cultures were inoculated at 10 % v/v with suspended mycelium from previous Solka floc cultures.

The studies on enzymatic production using the substrates FS, DS and OFMSW at 1 % VS were carried out in Erlenmeyer flasks at similar cultivation conditions than those used for seed cultures. Also, experiments on fermenters were run using 1.5 % VS FS as substrate, in 450 mL working volume Sixfors fermenters (Infors HT, Switzerland) at 30 °C, 350 – 450 rpm, pH 4.8. Inoculation was performed at 10 % v/v from suspended mycelium seed cultures. Agitation was effected through two propellers Rushton, each with 6 blades. The pH was measured with an electrode Fermprobe (Broadley-James Corp., USA). Duration of fermentation was over 5 d.

Composition of mineral medium (pH 4.8) was (in g/L; [34]): Urea (0.3); (NH₄)₂SO₄ (1.4); KH₂PO₄ (2); CaCl₂·2H₂O (0.3); MgSO₄·7H₂O (0.3); FeSO₄·7H₂O (0.005); MnSO₄·4H₂O (0.001); ZnSO₄·7H₂O (0.001); CoCl₂ (0.002); soy peptone (1); Tween-80 (1).

The enzyme extracts were recovered by centrifuging the samples at 6 000 g, 10 min and taking the supernatant. Fermenters conditions were run by duplicate.

2.4. Analyses

Volatiles solids (VS) and total solids (TS), pH, volatile organic acids (VOA), lactic acid and solvents were analysed as reported elsewhere [11, 35-37]. Biogas production in H and M stages was measured by acid brine displacement [36]; gas volumes were normalized (NmL or NL) to 273 K and 101.325 kPa. H₂ and CH₄ contents were determined by gas chromatography using a Molecular Sieve 5A packed column in a GOW-MAC chromatograph model 350 fitted with TCD (injector, detector and column temperatures were 37, 100 and 70°C, respectively), and argon as carrier gas.

Samples from the Z-stage for xylanases and cellulases analyses were taken during fermentation. Enzymatic activities were assayed by measuring reducing sugars by the dinitrosalicylic acid method [38] according to Mandels et al. [34] and as reported by Ponce-Noyola and de la Torre [39]. Absorbance was measured in a spectrophotometer Jenway 6320D (Barloworld Scientific LTD, U.K.) and compared to standard curves using xylan, cellobiose or glucose as reducing sugar. Enzymatic activities in samples were expressed in either international units (IU) for xylanase activity, enzymatic units (U) for endoglucanase activity, and filter paper units (FPU) for filter paper activity. These enzymatic units were defined as the amount (μmol) of xylose, cellobiose or glucose released per minute under assay

standard conditions. Cellulose, lignin and hemicellulose contents in substrates were determined as reported elsewhere [35, 40] following the methods of AOAC [41]. All determinations were made by triplicate.

3. Results and discussion

3.1. Hydrogen and methane production in series

Hydrogen and methane productions were according to expected ones for solid substrate fermentation. Fig. 2 shows for both H and M stages, a first profile of probable acclimatization to operation condition, with a posterior tendency to stabilization of their productivities. Average productivities were $I_{H_2} = 202 \text{ NmL H}_2/\text{kg}_{\text{wmmr}}/\text{d}$ for H-stage (Table 2), and $I_{CH_4} = 2023 \text{ NmLCH}_4/\text{kg}_{\text{wmmr}}/\text{d}$ for M-stage (Table 3). This was a result of applying the operation conditions found to be the best from previous reports [11, 36, 40]. Several authors coincide with thermophilic bioreactors to give better results than mesophilic ones [36, 42, 43]. Youn and Shin [44] reported that thermophilic operation had higher hydrogen production, ascribing this to a reduction of the dissolved hydrogen and to the consequent release of higher amounts of hydrogen due to the higher temperature in thermophilic reactors. However, other authors consider that mesophilic regime leads to a more economically feasible process [42, 45, 46]. It is noteworthy that mesophilic bioreactors are predominant in the context of wastewater treatment [47, 48].

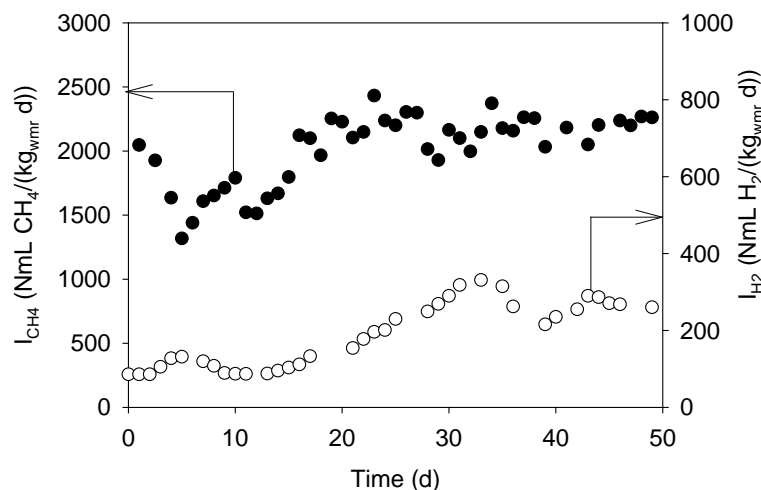


Figure 2. Time courses of H and M stages. (●) methane productivity, (○) hydrogen productivity.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 2. Average results from hydrogenogenic stage

Parameter	Units	H-stage (std dev) ^a
Hydrogen content	%	42.2 (5.4) ^a
Biogas production	NmL/d	212 (69)
I _{H₂} ^b	NmL H ₂ /(kg _{wmr} d)	202 (69)
pH	-	6.29 (0.12)
COD _{VOA} ^c	mgCOD/ Kg _{wb}	7647 (515)
COD _{solvents} ^d	mgCOD/ Kg _{wb}	371 (18)
Alkalinity ^e	mgCaCO ₃ / Kg _{wb}	1070 (14.1)
A/B ratio ^f	-	0.89 (0.06)
Lactic acid concentration	mgCOD/Kg _{wb}	2924 (987)

Notes: ^a standard deviation, ^b hydrogen productivity, ^c chemical oxygen demand due to volatile organic acids, ^d COD due to solvents, ^e total alkalinity added for intervention of pH, ^f acetate to butyrate ratio.

Table 3. Average results from methanogenic stage

Parameter	Units	M-stage (std dev) ^a
Methane content	%	69.2 (9.4) ^a
Biogas production	NmL/d	1 190 (52)
I _{CH₄} ^b	NmL CH ₄ /(kg _{wmr} d)	1 688 (30)
Y _{CH₄} ^c	NmL CH ₄ / (g VS _{rem})	755 (32)
pH	-	8.16 (0.21)
Alkalinity	mg CaCO ₃ / kg _{wmr}	11 396 (265)
Alpha ^d	-	0.40 (0.18)
η _{vs} ^e	% VS _{rem}	58.6 (1.0)

Notes: ^a standard deviation, ^b methane productivity, ^c methane yield, ^d alpha ratio (intermediate alkalinity/partial alkalinity), ^e volatile solids removal efficiency.

3.2. Holocellulases production

The highest enzymatic titres were in the order FS > OFMSW \approx OFMSW + lactose > DS (Table 4). The FS was the best substrate, as its filter paper activity (FPx) was superior to that of DS and OFMSW in about 180 and 23 %, respectively. The highest enzyme activities obtained from FS suggest that the microbial hydrolysis that occurred during its hydrogenogenic fermentation might have contributed to expose cellulose and/or to favored amorphous regions, which made FS a more degradable/inducer substrate. This effect may be compared to that observed in H-M processes, where methane generation has been improved as a result of being fed with partially degraded substrate from hydrogenogenic stage [11].

Regarding the low results from DS, explanations might be the inhibitory effect from compounds that were not correctly removed during washes, low availability of holocellulose (16.9 %db, Table 1) or even high contents of ashes (69.7 %db). Wang *et al.* [15] reported that high ash content (36 %db) in Kraft paper mill sludge fed for enzyme production with *T. reesei* RUT C30 was deterrent to the growth of this microorganism and a strong inhibitor to cellulases enzyme production. They improved their cellulases production by removing the ash content of the sludge to less than 4% by means of a de-ashing treatment with H₂SO₄ (concentration not specified). Moreover, partial improvement of their > 2 fold FPx results with de-ashed sludge could have been positively influenced by the acid hydrolysis from the use of H₂SO₄.

Unexpectedly, addition of lactose did not improve results for OFMSW. Although it is a weak inducer for *T. reesei* [49]), lactose is commonly preferred over other inducers because of its low cost [27].

Table 4. Results from holocellulases production evaluating different substrates in Erlenmeyer flasks

Substrate	Pe ^a (g/L)	CMCx ^b (IU/L)	FPx ^c (FPU/L)	Xylx ^d (IU/L)
FS ^e	1 737	1 130	1 319	7 555
DS ^f	338	720	466	5 760
OFMSW ^g	812	1 010	1 068	6 700
OFMSW + L ^h	826	1 010	1000	6 870

Notes: ^a extracellular protein, ^b carboxymethyl cellulase activity, ^c filter paper activity, ^d xylanase activity, ^e fermented solids, ^f digested solids, ^g organic fraction of municipal solid waste, ^h OFMSW supplemented with lactose as inducer.

Next, FS were tested as substrate in 450 mL fermenters. Fig. 3 displays the profile of the enzyme activities measured during the fermentation. At 132 the activities were 1 611 FPU/L, 1 067 IU/L for endocellulases (CMCx) and 3 131

IU/L for xylanases (Xylx). Productivity was 11.3 FPU/L/h. When comparing fermenter results to those obtained in Erlenmeyer flasks we observe that FPx was improved over 22 %, CMCx was similar, and Xylx was impaired in about 40 %. Table 5 shows different results from literature. We observe that FPx from fermenters fall in the upper side of similar non-optimization works. Indeed some other works show higher results than ours. For instance Rojas-Rejón et al. [50] reported higher CMCx and Xylx when working with *Cellulomonas flavigena* PR22, a mutated and improved actinobacteria. However comparison between enzyme activities from fungi and bacteria is not always feasible because cellulolytic systems differ and also because activity is also dependent on the substrate [51]. For correctly assessing enzyme extracts, saccharification studies should be needed. Other works in Table 5 deal with complex substrates, as manure, partially saccharified newspaper and de-ashed Kraft paper mill sludge. To work with pure substrates such as Solka floc and Avicel may give better results than using refuse or waste substrates, as in the case of Domingues et al. [52]. This may be partially due to the inexistence or a relatively low presence of inhibitor compounds, as already discussed above.

Further exploration of parameters in fermenter is needed in order to correctly assess its performance, potential and to improve results.

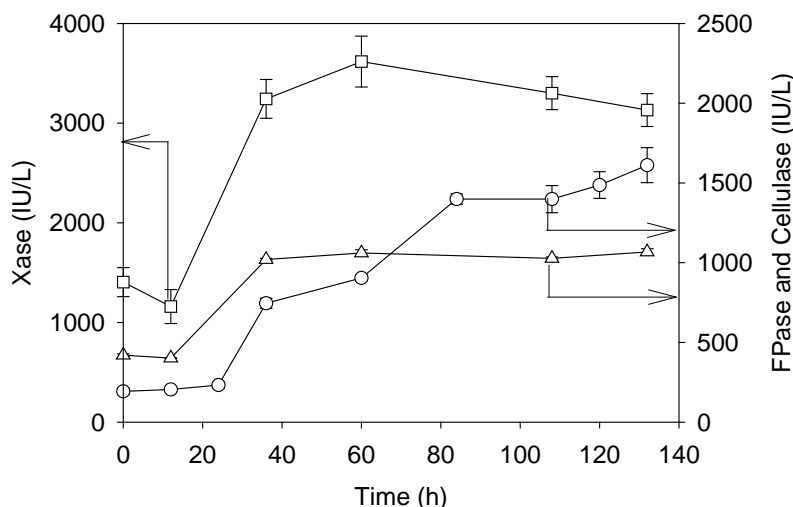


Figure 3. Enzyme activities using FS as substrate. (□) xylanase activity, (○) filter paper activity, (△) carboxymethyl cellulase activity.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 5. Summary of holocellulase production in open literature

Microorganism	Substrate	Process information	Results	Ref
<i>Cellulomonas flavigena</i> PR22	1 % w/v sugarcane bagasse	37 °C, t_{inc} = 2 d, 1 vvm, 400 rpm, pH = 7	C ^a : 1 630 U/L X ^b : 21 700 IU/L	[50]
<i>Trichoderma reesei</i> Rut C-30	Partially saccharified newspaper 10 – 15 g/L	34 °C, t_{inc} = 9 d, 200 rpm, pH = 5	F ^c : 2 000 FPU/L	[53]
<i>Trichoderma reesei</i> Rut C-30	Solka Floc 10g/L, glucose 10 g/L	28 °C, t_{inc} = 5 d, 150 rpm, pH = 4.8	F: 2 200 FPU/L	[52]
<i>Trichoderma reesei</i> Rut C-30	Manure 6.7 g/L	27 °C, t_{inc} = 6 d, 175 rpm, pH = 5.5	F: 800 FPU/L	[54]
<i>Trichoderma reesei</i> Rut C-30	Kraft paper mil sludge (de-ashed) 2.5 g glucan/L	28 °C, t_{inc} = 3 d, 180 rpm, pH = 3.5	F: 1 600 FPU/L	[15]
<i>Trichoderma reesei</i> MCG 80	1.5 % VS FS	30 °C, t_{inc} = 6 d, pH=4.8	F: 1 611 FPU/L C: 1 067 IU/L X: 3 113 IU/L	This work

Notes: ^a carboxymethylcellulase activity, ^b xylanase activity, ^c filter paper activity; t_{inc} , incubation time; VS, volatile solids; FS, fermented solids

4. Conclusion

In a biorefinery approach of three stages represented as H-M-Z for reclaiming OFMSW we have found the following:

- The H-stage was operated at 20.9 % total solids, 21 d mass retention time (MRT) and 55 °C, thus yielding a hydrogen productivity (I_{H_2}) of 202 NmL H_2 /kg_{wmr}/d.
- The M-stage operated at 28 d MRT and 55 °C yielded 2 023 NmLCH₄/kg_{wmr}/d.
- In the Z-stage, FS were compared to DS, OFMSW and OFMSW supplemented with lactose. No positive effect on enzyme production from OFMSW due to lactose was found. The highest enzymatic titres were in the order FS > OFMSW \approx OFMSW + lactose > DS.

The production of added-value bioproducts along with bioenergy opens up a variety of possibilities for biorefinery configurations and for increasing the economic potential of OFMSW. Indeed favorable results from FS holds promise as a different approach for waste management and disposal of organic wastes, which would be a green alternative to the common practice of waste management.

5. Acknowledgements

This work received funding from ICYTDF now SECITI-DF (Project PICCO 10-27) and Cinvestav-IPN. CONACYT

awarded a graduate scholarship to CE-A.

6. References

- [1] J. G. Zeikus, *Annu Rev Microbiol*, 34, 423 (1980).
- [2] B. Kamm and M. Kamm, *Appl Microbiol Biotechnol*, 64, 137 (2004).
- [3] L. T. Angenent, K. Karim, M. H. Al-Dahhan, B. A. Wrenn, and R. Dominguez-Espinosa, *Trends Biotechnol*, 22, 477 (2004).
- [4] M. Asif and T. Muneer, *Ren Sust Energy Rev*, 11, 1388 (2013).
- [5] P. Robledo-Narváez, K. M. Muñoz-Páez, H. M. Poggi-Varaldo, E. Rios-Leal, G. Calva-Calva, A. Ortega-Clemente, N. Rinderknecht-Seijas, C. Estrada-Vazquez, M. T. Ponce-Noyola, and J. Salazar-Montoya, *J Environ Management*, 128, 126 (2013).
- [6] P. Kaparaju, M. Serrano, A. B. Thomsen, P. Kongjan, and I. Angelidaki, *Bioresour Technol*, 100, 2562 (2009).
- [7] S. C. Rabelo, H. Carrere, R. M. Filho, and A. C. Costa, *Bioresour Technol*, 102, 7887 (2011).
- [8] H. Plantation, *Idea*, 33, 2129 (2008).
- [9] M. T. Madigan, J. M. Martinko, P. V. Dunlap, and D. P. Clark, *Brock Biology of microorganisms*, Pearson Education, New York, (2009).
- [10] B. Demirel and O. Yenigün, *J Chem Technol Biotechnol*, 77, 743 (2002).
- [11] C. Escamilla-Alvarado, E. Ríos-Leal, M. T. Ponce-Noyola, and H. M. Poggi-Varaldo, *Process Biochem*, 47, 1572 (2012).
- [12] C. G. Alfafara, V. P. Migo, J. A. Amarante, R. F. Dallo, and M. Matsumura, *Water Sci Technol*, 42, 193 (2005).
- [13] C. Escamilla-Alvarado, H. M. Poggi-Varaldo, and M. T. Ponce-Noyola, *Waste Manage Res*, Accepted for publication, (2013).
- [14] P. Wechter, J. Williamson, A. Robertson, and D. Kluepfel, *System*, 11, 85 (2003).
- [15] W. Wang, L. Kang, and Y. Lee, *Appl Biochem Biotechnol*, 161, 382 (2010).
- [16] M. K. Bhat, *Biotechnol Adv*, 18, 355 (2000).
- [17] K. G. Sonia, B. S. Chadha, and H. S. Saini, *Biores Technol*, 96, 1561 (2005).
- [18] G. K. Villena and M. Gutiérrez-Correa, *Electron J Biotechnol*, 10, 124 (2007).
- [19] J. Knowles, P. Lethovaara, and T. T. Reeri, *Trends Biotechnol*, 5, 255 (1987).
- [20] L. R. Lynd, P. J. Weimer, W. H. van Zyl, and I. S. Pretorius, *Microbiol Mol Biol Rev*, 66, 506 (2002).
- [21] Y. H. P. Zhang, M. E. Himmel, and J. R. Mielenz, *Biotechnol Adv*, 24, 452 (2006).
- [22] K. B. Bastawde, *World J Microbiol Biotechnol*, 8, 353 (1992).
- [23] Q. K. Beg, M. Kapoor, L. Mahajan, and G. S. Hoondal, *Appl Microbiol Biotechnol*, 56, 326 (2001).
- [24] P. Biely, D. Mislovicová, and T. Rudolf, *Methods enzymol*, 160, 536 (1988).
- [25] K. C. B. Dekker and G. N. Richards, *Adv Carbohydr Chem Biochem*, 21, 278 (1976).
- [26] K. Reczey, Z. Szengyel, R. Eklund, and G. Zacchi, *Biores Technol*, 57, 25 (1996).
- [27] H. Esterbauer, W. Steiner, I. Labudova, A. Hermann, and M. Hayn, *Biores Technol*, 36, 51 (1991).
- [28] R. Doppelbauer, H. Esterbauer, W. Steiner, R. M. Lafferty, and H. Steinmüller, *Appl Microbiol Biotechnol*, 26, 485 (1987).
- [29] S. Silva, B. B. Elmore, and H. K. Huckabay, *Appl Biochem Biotechnol*, 51/52, 145 (1995).
- [30] Z. Wen, W. Liao, and S. Chen, *Biores Technol*, 96, 491 (2005).
- [31] F. Xin and A. Geng, *Appl Biochem Biotechnol*, 162, 295 (2010).
- [32] H. M. Poggi-Varaldo, L. Valdés, F. Esparza-Garcia, and G. Fernández-Villagómez, *Water Sci Technol*, 35, 197 (1997).
- [33] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, Vol. NREL/TP-510-42619, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, (2008).
- [34] M. Mandels, L. Hontz, and J. Nystrom, *Biotechnol Bioeng* 16, 1471 (1974).
- [35] H. M. Poggi-Varaldo, *Water Environment Research*, 71, 737 (1999).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

- [36] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, F. Esparza-Garcia, F. Cecchi, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, 30, 1383 (2005).
- [37] B. Baghchehsaraee, G. Nakhla, D. Karamanev, and A. Margaritis, *Int J Hydrogen Energy*, 34, 2473 (2009).
- [38] G. L. Miller, *Anal Chem*, 31, 426 (1959).
- [39] T. Ponce-Noyola and M. de la Torre, *Appl Microbiol Biotechnol* 42, 709 (1995).
- [40] C. Escamilla-Alvarado, M. T. Ponce-Noyola, E. Rios-Leal, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int J Hydrogen Energy*, In press, (2013).
- [41] AOAC, Official methods of analysis, Association of official analytical chemists, Washington, D.C. U.S.A., (1984).
- [42] D. Liu, D. Liu, R. J. Zeng, and I. Angelidaki, *Water Res*, 40, 2230 (2006).
- [43] H. S. Shin, J. H. Youn, and S. H. Kima, *Int J Hydrogen Energy*, 29, 1355 (2004).
- [44] J. H. Youn and H. S. Shin, *Waste Manage Res*, 23, 32 (2005).
- [45] K. R. J. Perera, B. Ketheesan, V. Gadhamshetty, and N. Nirmalakhandan, *Int J Hydrogen Energy*, 35, 12224 (2010).
- [46] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, K. M. Munoz-Paez, A. Carmona-Martinez, and H. M. Poggi-Varaldo, *Biotechnol Bioeng* 95, 342 (2006).
- [47] L. de Baere, *Water Sci Technol*, 41, 283 (2000).
- [48] B. Demirel, P. Scherer, O. Yenigun, and T. T. Onay, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 116 (2010).
- [49] X. Fang, S. Yano, H. Inoue, and S. Sawayama, *J Biosci Bioeng*, 106, 115 (2008).
- [50] O. A. Rojas-Rejón, H. M. Poggi-Varaldo, A. C. Ramos-Valdivia, A. Martínez-Jiménez, E. Cristiani-Urbina, M. de la Torre, and M. T. Ponce-Noyola, *J Ind Microbiol Biotechnol*, 38, 257 (2011).
- [51] I. Persson, F. Tjerneld, and B. Hahn-Hägerdal, *Process Biochem*, 26, 65 (1991).
- [52] F. Domingues, J. Queiroz, J. Cabral, and L. Fonseca, *Enzyme Microb Technol*, 26, 394 (2000).
- [53] S. Chen and M. Wayman, *Process Biochem*, 26, 93 (1991).
- [54] S. Chen, Z. Wen, W. Liao, C. Liu, R. Kincaid, J. Harrison, D. Elliot, M. Brown, and D. Stevens, *Appl Biochem Biotechnol*, 121-124, 999 (2005).

Notation

A/B	acetate to butyrate ratio
CMC _x	carboxymethyl cellulase activity
COD	chemical oxygen demand
db	dry basis
DS	digestates or digested solids
FP _x	filter paper activity
FS	fermented solids
H-stage	hydrogen producing stage
I _{CH₄}	methane productivity
I _{H₂}	hydrogen productivity
M-stage	methanogenic stage
MRT	mass retention time
OFMSW	organic fraction of the municipal solid waste
PDA	potato dextrose agar
t _{inc}	incubation time
TKN	total Kjeldahl nitrogen
TS	total solids
VS	volatile solids
wb	wet basis
Xyl _x	xylanase activity
Z-stage	holocellulases production stage

Effect of Temperature and Addition of Buffer on Biohydrogen Production from Cheese Whey

K. M. Muñoz- Páez ¹, H. M. Poggi-Varaldo^{1*}, J. García-Mena ², M. T. Ponce-Noyola³, A. C. Ramos-Valdivia³, I. V. Robles- González⁴, N. Ruiz-Ordáz⁵, L. Villa- Tanaca⁵, N. Rinderknecht-Seijas⁶

¹Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group, Dept. Biotechnology and Bioengineering, CINVESTAV-IPN. P.O. Box 14-740, México D.F.; ². Dept. Genetic and Molecular Biology, ibidem; ³ Dept. Biotechnology and Bioengineering, ibidem; ⁴ NOVA Universitas. Oax., México; ⁵ ENCB-IPN. México, D.F.; ⁶ ESIQIE- IPN, México D.F., Mexico. *Author for all correspondence: r4cepe@yahoo.com

ABSTRACT

One of the principal residues of dairy industry is the cheese whey (CW). CW is a source of contamination if it is discharged without treatment. One treatment of CW could be its fermentation for H₂ production due to its high content of organic matter. The pH and the incubation temperature are variables that could affect the H₂ production, rate of production and metabolites generation. Thus, the aim of this work was to evaluate the H₂ production (with cheese whey as substrate) in batch fermentation at two levels of operational temperature: ambient temperature 18oC average (A) and 35 °C (M) and the presence of absence of phosphate buffer. The fermentation was carried out with intermittent venting and headspace flushing. The reactors consisted in vials with 40 mL of working volume (10 g CW/L) and 1g of inoculum (bioparticles of a fluidized bed reactor). The presence of buffer had positive effects in H₂ production and 48% more H₂ was obtained compared to unbuffered reactors. Two cycles of H₂ production were achieved whereas unbuffered reactors only showed one cycle of H₂ production. Regarding the process temperatures there was no significant difference between the H₂ production of reactors incubated at ambient temperature and a 35°C. This means that ambient temperature was as effective for H₂ production as mesophilic operation. This is novel result with several practical advantages. Maximum yields of 3.1 mmol H₂/g_{TS} CW were observed at ambient temperature and buffered feedstock. This amount is in the high side of the range of H₂ productions reported in the open literature for hydrogen fermentation of CW.

1. Introduction

Hydrogen is one of the most attractive biofuels, because it is a clean energy carrier [1-2]; it has an energy content per unit mass of 142 kJ/g o 61,000 Btu/lb[3] that is almost 3 times greater than that in some hydrocarbon [4] and it is more secure to utilize than domestic natural gas [3]. An important point to consider

for H_2 generation is the sustainability, that depends on several aspects: (i) the availability of low cost, (ii) the use of renewable substrate, and (iii) the establishment of fermentation conditions that augment both the rate and the yield of hydrogen production, among others [5].

The type of substrate, temperature and alkalinity are fermentation conditions that could allow the increment the H_2 production. [1, 6-8]. The incubation temperature can affect the growth rate and metabolic activity of microorganisms, the distribution of aqueous products and substrate degradation [7]. The optimal temperature for H_2 production by mixed-culture systems varied widely due to the presence of more complex bacterial populations [9]. The selection of the temperature of operation should contemplate that the heat energy required to preserve higher operation temperatures can abate the net energy gain of biofuel production [10].

The pH may influence the microorganisms in several ways: (i) it impacts on the electrical charge of the cell membranes, (ii) could influence the uptake of nutrients and (iii) it has an important effect on enzymatic activities such as (hydrogenasa) ; (iv) determine product distribution in fermentation [11-15]. In H_2 production can also inhibit hydrogen- consuming methanogenic microorganisms [16]. Decay of pH associated to low contents of alkalinity and organic acids concentration imbalances might result in arrest of H_2 production [17]. An alternative is to add the sufficient buffer to compensate for the pH decrease resulting from the generation of organic acids [18]. Ferchichi *et al.*, [5] suggested that could be increased the H_2 production by regulating the pH.

Regarding the substrate, several authors have demonstrated that the use of organic waste is viable. One residue that could be employed for H_2 production is the cheese whey (CW). CW is the liquid that apart from the milk during cheese generation, it has the main of the water soluble components that were not integrated in the coagulation of casein. CW is considered a residue of dairy industry and corresponds to around 85–90% of the total volume of processed milk and its cost-effective utilization or disposal has become more and more important due to the legislative demands [19].

There are different schemes of CW recovery: (i) use in fermentative processes, as culture medium for biomass, poly-(3-hydroxybutyrate), enzymes or biofuels production; (ii) beverage manufacture, and (iii) biofilm production [20-22]. Despite the technological developments for CW reuse and reclaiming, its disposal remains to be an important issue in the dairy industry. There are works that produced H_2 from CW at

mesophilic and thermophilic range of temperature [23-26] but little is known on dark fermentation of CW at ambient temperature. Therefore the study the H_2 production at ambient temperature is interesting due to it could save processes energy expenses such as heating.

The aim of this work was to evaluate the effect of buffer addition and process temperature (two levels, ambient (A) and 35 °C (M)), on H_2 production in batch fermentation of CW.

2. Methodology

2.1. Experimental design and bioreactors

The experimental design examined the effect of two factors on H_2 production in batch fermentation (using cheese whey as substrate), i.e., phosphate buffer addition (PB) and process temperature at two levels, ambient (A) and 35 °C (M). The main response variables were: cumulative H_2 production ($\text{mmol } H_2/\text{g}_{TS}$), initial rate of hydrogen accumulation ($\text{mmol } H_2/(\text{g}_{TS} \cdot \text{h})$), lag time of H_2 production (h), A/B (defines as the ratio between the acetic acid production and butyric production) and ρ (defined as the ratio between sum of organic acid production and sum of solvents production).

The bioreactors were glass vials of 60 ml of capacity with 40 mL of working volume and 1 g of inoculum. The fermentation was carried on batch mode with intermittent venting and headspace flushing according to procedures reported by Valdez-Vazquez *et al.* [27]. During the incubation the biogas in headspace was frequently released (intermittently vented) to maintain atmospheric pressure of 0.77 atm., and when a maximum H_2 cumulative production was observed (no more H_2 production), the reactors' headspace was flushed with N_2 to wash-out the accumulated H_2 . Afterwards, the bottles were re- incubated; neither fresh inoculum nor substrate was added.

2.2. Inocula and substrate

The inocula were bioparticles from two Anerobic Fluidized Bioreactors (AFBR's) that produced H_2 from cheese whey; one AFBR was operated at ambient temperature and one at 35°C. The structure of the reactors is similar to those of [28-29]. The substrate was powder cheese whey (10 g CW/L). The reactors without buffer (A-NPB and M-NBP) were fed with a synthetic wastewater with the following composition (mg/L; [30-31]): CH_4N_2O (125); $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (1); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (5); $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0.5); $CoCl_2 \cdot 2H_2O$

(0.08); $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (47); SeO_2 (0.07); KH_2PO_4 (85); K_2HPO_4 (21.7); $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (33.4); NaHCO_3 (1000). The buffer solution used in buffered units (A-PB and M-PB) was composed by 24.5 g/L of KH_2PO_4 and 3.5 g/L K_2HPO_4 .

2.3. Analyses

The main monitoring parameters were hydrogen and methane concentration in biogas; pH and soluble concentration in the effluent. Hydrogen and methane contents in biogas were determined by gas chromatography [32,33] in a Gow-Mac chromatograph (model 350) fitted with a thermal conductivity detector and Molecular Sieve 5A packed column (injector, detector and column temperatures were 25, 100 and 25 °C, respectively) and argon as carrier gas.

Soluble metabolites (volatile organic acids and solvents) were determined in the effluent, after filtration through a glass-membrane filter in a gas chromatograph (Varian Star 3400) equipped with a flame ionization detector. The injector and detector temperatures were set at 250°C. The oven temperature was programmed as follows: 60 °C for 2 min, increasing to 140 °C at 5°C/min, and then kept constant at 140°C for another 6 min. A 50 m 0.32 mm internal diameter fused silica capillary column coated with 0.2 mm CP-Wax 57 CB was used. Nitrogen was used as a carrier gas with a 20 mL/min flow rate. Lactic acid was measurement as [34] reported.

3. Results and discussion

3.1. Effect of buffer addition

The addition of buffer showed a positive effect on H_2 production. A 2nd cycle of H_2 production (after the headspace flushing) was observed at both temperatures (Fig. 1). The H_2 production in the 2nd cycle was approximately 60% of that obtained in the 1st cycle alone (Table 1). No CH_4 was observed in biogas of our batch bioreactors. The lag time was less than 24 h in all cases in our work.

In the 1st cycle the units with buffer (PB) had 1.3 times more cumulative H_2 production than non-buffered ones (NPB; 1.85 ± 0.14 and 1.37 ± 0.07 mmol H_2 /g_{TS}, respectively, Table1) and lower initial rate of H_2 accumulation (0.6 times) than NPB. Higher cumulative H_2 production in PB compared to NPB could be due to a lower ΔpH (1.9; defined as pH initial – pH final) than ΔpH in NPB (2.8). The high ΔpH (lower final pH)

could affect the H_2 producers, the microorganisms could not adjust to the fast change [35] and the fermentation could be driven to solvent production with detriment of H_2 accumulation. Acetic acid (HAc), butyric acid (HBu), propionic acid (HPr), lactic acid (HLac), ethanol (EtOH) and butanol (BuOH) were the soluble microbial products (SMP) detected in this fermentation (Table 2).

The A/B in all reactors were lower than the threshold value (0.79; [36]) and it can be said that the H_2 production via HBu was likely predominant. There was a significant difference in HBu production between buffered and non-buffered reactors. It is important to mention that the HBu production in non-buffered was 1.3 fold higher than in PB reactors despite that there was only one cycle of hydrogen production in non-buffered ones.

There are several studies that relate high concentration of HBu with low H_2 production [37]. The undissociated HBu acid was related with the initiation of solventogenesis [38] and in our work the ratio ρ in non-buffered reactors were less than in PB indicating a high solvent production. It is known that butyrate production regenerates NAD^+ through both H_2 production and butyrylphosphate reduction, but, if the butyrate production pathway is inhibited by excess butyrate, and if H_2 production is disadvantageous because of high concentrations of dissolved hydrogen, the only electron sink left is by solvent production which does not result in any H_2 production [37]. Van den Heuvel *et al.* [39] determined that the critical inhibitory concentration of undissociated HBu was 50 mM for a metabolic switch to solventogenesis; in our work the unbuffered units exhibited a HBu concentration nearly that value (49.59) in the first cycle, whereas the PB units had 37.5 after the 2nd cycle.

3.2. Effect of temperature

Regarding the process temperature there was no significant difference between the cumulative H_2 production, H_2 production rate, concentration of organic acid and ρ of units incubated at ambient temperature and a 35°C. Several authors reported highest H_2 production at higher temperatures [7, 40-42]. Yet, in our work we obtained a good performance with the ambient temperature. It is important to mention that the inocula of batch fermentation comes from Fluidized Bed Reactors that had been operated with sucrose, during the

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 1. Hydrogen production, initial rate of hydrogen accumulation, pH and Δ pH of the batch fermentation of cheese whey.

Reactor	P_H (mmol H_2 /g _{TS})			$R_{i,H}$ (mmol H_2 /(g _{TS} *h))		Initial pH	Final pH	Δ pH
	1 Cycle	2 Cycle	Total	1 Cycle	2 Cycle			
A-NPB	1.37 \pm 0.14	-----	1.37 \pm 0.14	0.031	-----	7.39	4.70 \pm 0.08	2.70 \pm 0.08
A-PB	1.71 \pm 0.02	1.35 \pm 0.15	3.07 \pm 0.13	0.025	0.028	5.9	4.02 \pm 0.03	1.88 \pm 0.03
M- NPB	1.36 \pm 0.01	0.15 \pm 0.13	1.51 \pm 0.12	0.040	-----	7.39	4.47 \pm 0.01	2.93 \pm 0.01
M-PB	1.99 \pm 0.03	0.96 \pm 0.46	2.95 \pm 0.13	0.016	0.02	5.9	3.99 \pm 0.02	1.92 \pm 0.02
PB*	1.85 \pm 0.20	1.16 \pm 0.28	3.01 \pm 0.08	0.035	0.024	5.9	4.00 \pm 0.03	1.90 \pm 0.03
NPB**	1.37 \pm 0.001	0.07 \pm 0.10	1.44 \pm 0.10	0.021	-----	7.39	4.58 \pm 0.14	2.81 \pm 0.14
A***	1.54 \pm 0.25	0.68 \pm ---	2.22 \pm 1.20	0.023	0.014	6.65	4.36 \pm 0.39	2.29 \pm 0.47
M****	1.68 \pm 0.45	0.55 \pm ---	2.23 \pm 1.02	0.032	0.01	6.65	4.23 \pm 0.28	2.42 \pm 0.58

Notes: A-NPB: ambient temperature without buffer ; M-NPB: 35°C without buffer; A-PB: ambient temperature with buffer; M-PB: 35°C with buffer. P_H : Cumulative H_2 production, $R_{i,H}$ initial rate of hydrogen accumulation. *Average result calculated by pooling A-PB and M-PB results. ** Average result calculated by pooling A-NPB and M-NPB results. *** Average result calculated by pooling A-NPB and A-PB results. **** Average result calculated by pooling M-NPB and M-PB results. The lag time T_{lag} for hydrogen production onset in all reactors was < 24 h.

Table 2. Acid and solvent concentration of hydrogen production with cheese whey

Concentration (mg COD/ L)	A-NPB	A-PB	M-NPB	M-PB
Acetic acid	1 308 ± 207	1 675 ± 591	1 966 ± 232	1 462 ± 883
Propionic acid	523 ± 105	1 783 ± 845	400 ± 60	671 ± 43
Butyric acid	4362 ± 186	3 136 ± 125	4337 ± 255	3 464 ± 304
Lactic acid	LDL	389 ± 70	LDL	367 ± 7
Acetone	LDL	LDL	LDL	LDL
Methanol	LDL	LDL	LDL	LDL
Ethanol	304 ± 161	55.1 ± 14.7	128 ± 26	173 ± 26
Butanol	1422 ± 109	56.5 ± 41.8	217 ± 47	86.7 ± 38.
EtOH/SMP (%)	3.9 ± 2.2	0.8 ± 0.2	1.8 ± 0.3	2.9 ± 0.7
BuOH/SMP (%)	18.3 ± 1.5	1.2 ± 1.0	3.1 ± 0.5	1.5 ± 0.8
HAc/SMP (%)	15.8 ± 2.2	28.8 ± 1.6	26.9 ± 2.9	30.2 ± 1.2
HPr/SMP (%)	6.2 ± 1.3	27.5 ± 15.0	5.1 ± 0.7	10.5 ± 1.7
HBu/SMP (%)	54.6 ± 1.0	48.8 ± 5.0	61.2 ± 3.7	56.5 ± 8.3
A/B	0.3 ± 0.0	0.5 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.3
TVOA	6 193 ± 349	5 702 ± 1281	6 743 ± 259	5 842 ± 652
SMP	7 919 ± 214	5 776 ± 1270	7 088 ± 326	6 101 ± 600
ρ	3.6 ± 0.5	79.2 ± 27.1	19.9 ± 2.9	23.6 ± 7.3

Notes: A/B: acetic to butyric acid ratio. EtOH: ethanol; BuOH: butanol; HAc: acetate; HPr: propionate; HBu: butyrate; TVOA: total volatile organic acids= HAc+HPr+HBu; SMP: soluble microbial products= TVOA+EtOH+BuOH. Based in COD/L. LDL: low that detection limit.

operation with sucrose the continuous bioreactors ambient temperature showed better performance than at 35°C [29]. The favorable H₂ production obtained at low temperature is in agreement with the obtained by Infantes *et al.* [43] who investigated the influence of pH and temperature on acidogenic fermentation and bio-hydrogen production in batch fermentation, using glucose as substrate. They suggested that the net dissociated organic acids. The increase of temperature induces two opposite effects: (i) to elevate the microbial metabolism and (ii) increased membrane permeability [44-45].

Table 3 shows the H₂ production of several systems that used CW as substrate and it can be observed that the pseudoyield of hydrogen in our work (3.07 at ambient temperature and 2.95 at 35°C) is in the middle of the reported range.

Table 3. Hydrogen production using cheese whey as substrate

Inocula	Conditions	Substrate Volumetric loading rate (gCOD/(L*day))	Y' Hydrogen Pseudoyield (mmolH₂/gTS⁻¹)	Soluble microbial products	Ref
Sludge Heat shock treatment (85°C/45 min)	HRT ^a : 1, 2 and 3.5 d T: 55°C pH 5.5 Continuous	Fresh raw cheese whey with heat shock treatment (105°C/ 5min) 47	0.91	Acetate, butirate, propionate, isobutyrate, isocaproate, formate, lactate	[23]
Acidogenic lab- scale reactor	HRT=12 h pH=5 T=30°C Continuous	Cheese whey stored at 4°C 20	0.18	Acetate, butyrate, lactate and valerate	[25]
Digestates of a CSTR ^b	HRT = 24 h T:35°C pH: 5.2 Continuous	Cheese whey stored at -20°C 30	1.5	Acetate, butyrate, lactate	[26]
Anaerobic mixed microflora from an UASB ^c Heat shock treatment	HRT = 24 h T:55°C pH=5.5 Continuous	Cheese whey with heat shock pretreatment 85°C / 30 min 30	3.5	Lactate, butyrate	[24]
Bioparticles of AFBR ^d	Batch T: 15-22°C (ave 18°C); 35°C pH: 5.9	Powder 10.04* With phosphate buffer	3.07 At 18°C 2.95 At 35°C	Acetate, propionate, butyrate, ethanol, butanol, lactate	This study

Notes: ^a Hydraulic retention time; ^b continuous stirred tank reactor; ^c upflow anaerobic sludge blanket reactor; ^d anaerobic fluidized bed reactor. *Substrate concentration (g COD/L).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

4. Conclusion

- The reactors with phosphate buffer showed a second cycle of H₂ production after the headspace flushing.
- H₂ production in the 2nd cycle was approximately 60% of that in the 1st cycle.
- After flushing of the headspace at the end of the 2nd cycle the H₂ production did not resume.
- The initial rate of H₂ accumulation in the 2nd cycle was lower than in the 1st one at both temperatures.
- A high solvent production was observed in non-buffered units as given by low ρ ratios.
- There was no significant difference between the H₂ production of units incubated at ambient temperature and a 35°C.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank project PICCO 10-27 ICYTDF now SECITI-DF and CINVESTAV del IPN for financial support to this research, and CONACYT for a graduate scholarship to KMM-P. The excellent help of Professor Elvira Ríos Leas, Mr. Cirino Chávez-Rojas and Mr. Gustavo Medina (Central Analítica) as well as Mr. Rafael Hernández-Vera from the GBAER-EBRE Group, CINVESTAV del IPN, is gratefully acknowledged.

6. References

- [1] H. Argun, F. Kargi., K.I. Kapdan and R. Oztekin, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 6115 (2008).
- [2] O. Mizuno, R. Dinsdale, F. R. Hawkes, D.L. Hawkes and T. Noike, Bioresource Technol, 73, 65 (2002).
- [3] D. Das and N. T. Veziroglu, N.T. Int. J. Hydrogen Energy, 33,6057 (2008).
- [4] R. Ramachandran, and R. K. Menon, R. K., Int. J. Hydrogen Energy, 23(7), 598 (1998).
- [5] M. Ferchichi, E. Crabbe, G. H. Gil, W. Hintz, and A. Almadidy, J. Biotechnol, 120,409 (2005).
- [6] C. Cavinato, D. Bolzonella, F. Fatone, F. Cecchi, and P. Pavan, Bioresource Technol, 102 (18), 11(2011).
- [7] K. Lee, P. Lin, and J. Chang, Int. J. Hydrogen Energy, 31(4), 472 (2006).
- [8] I. Valdez-Vazquez, and H. M. Poggi-Varaldo, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 3646 (2009).
- [9] H. Q Yu, Z. H. Zhu, W. R. Hu, and H. S. Zhang, Int. J. Hydrogen Energy, 365 (2002).
- [10] K. R. J. Perera, B. Ketheesan, Y. Arudchelvam, and N. Nirmalakhandan, Int. J. Hydrogen Energy, 37(1), 178 (2012).
- [11] B. Dabrock, H. Bahl, and G. Gottschalk, Appl. Environ. Microbiol., 58, 1239 (1992).
- [12] J. Horiuchi, T. Shimizu, K. Tada, T. Kanno, M. Kobayashi, BioresourceTechnol., 82 (3), 209–213 (2002).
- [13] C. L. Li, H. H. P. Fang, Crit. Rev. Env. Sci. Technol., 37(3), 39 (2007).
- [14] N. Kataoka, A. Miya, and K. Kiriya, Water Sci. Technol., 36(6-7), 47(1997).
- [15] Y. Zhu, S.T Yang, J. Biotechnol. 110 (2), 157 (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [16] S.-Y. Wu, C.-H. Hung, C.-Y. Lin, P.-J. Lin, K.-S. Lee, C.-N. Lin, F.-Y. Chang, Jo-Shu Chan, Int. J. Hydrogen Energy, 33 (5), 1549 (2008).
- [17] C.-Y. Lin, and C. H. Lay, Int. J. Hydrogen Energy, 29, 275-281 (2004).
- [18] h. Zhu, W. Parker, R. Basnar, A. Proracki, P. Falletta, M. Béland, M., and P. Seto, Bioresource Technol. , 100 (21), 5102 (2009).
- [19] G. M. I. Siso, Bioresource Technol., 57, 11 (1996).
- [20] A. E. Cunningham, OEA, (2000).
- [21] G. G. Fonseca, G. G. Fonseca, J. C. de Arruda-Caulkins, and R. Vasconcellos, Waste Manage. Res, 26(6), 552 (2008).
- [22] E. Valencia-Denicia, and M.L. Ramírez- Castillo, Elementos: Ciencia y cultura.16 (73).Enero-marzo, 31 (2009).
- [23] N. Azbar, F. T. C. Dokgoz, F. Tuba, T. Keskin, K. S. Korkmaz, and H. M. Syed, H.M. Int. J. Hydrogen Energy. 34, 7447 (2009).
- [24] N. Azbar, and F. T. C. Dokgoz, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5033 (2010).
- [25] E. Castelló, C. García y Santos, T. Iglesias, G. Paolino, J. Wenzel, L. Borzacconi, and C. Etchebehere, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 5682 (2009).
- [26] N. Venetsaneas, G. Antonopoulou, K. Stamatelatos, M. Kornaros, and G. Lyberatos, Bioresource Technol., 100 (15), 3717 (2009).
- [27] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. M. Muñoz-Páez, and H. M. Poggi-Varaldo, Environ. Sci. Technol. ,40(10), 3415 (2006).
- [28] C. Garibay-Orijel, E. Ríos-Leal, J. García-Mena, H. M. Poggi-Varaldo, J. Chem Technol Biotechnol, 80(10), 1187 (2005).
- [29] K. M. Muñoz-Páez, N. Ruiz-Ordáz, J. García-Mena, M. T., Ponce-Noyola, A. C. Ramos-Valdivia, I. V. Robles-González, L. Villa-Tanaca, J., Barrera-Cortés, N. Rinderknecht-Seijas, and H. M. Poggi-Varaldo, Int. J. f Hydrogen Energy, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.172>. (2012)
- [30] J. A. C. Leite, B. S. Fernandes, E. Pozzia, M. Barboza, and M. Zaiata, M. Int. J. Hydrogen Energy, 33, 586 (2008).
- [31] Z. P Zhang, J. H. Tay, K.Y. Show, R. Yan, D. T. Liang, D.J. Lee, and W. J. Jiang, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 191(2007) .
- [32] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, K. M. Muñoz-Páez, A. Carmona-Martínez, and H. M. Poggi-Varaldo, 95(3), 349(2006).
- [33] K. M. Muñoz-Páez, E. Ríos-Leal, I. Valdez-Vazquez, N., Rinderknecht-Seijas, and H. M. Poggi-Varaldo. J. Environ Manage, 95, S359 (2012).
- [34] C. Escamilla-Alvarado, E. Ríos-Leal, M. T. Ponce-Noyola, and H. M. Poggi-Varaldo, Process Biochem.,

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

47(11), 1587 (2012).

[35] S. K. Khanal, W.-H. Chen, L. Li, and S. Sung, *Int. J. Hydrogen Energy*, 29,1131 (2004).

[36] P. N Robledo-Narváez, K. M. Muñoz-Páez, H. M. Poggi-Varaldo, E.. Ríos-Leal, G. Calva-Calva, L. A. Ortega-Clemente, N. Rinderknecht-Seijas, C. Estrada-Vázquez, M. T. Ponce-Noyola, M.T., and J. A. Salazar-Montoya, *J. Environ. Manage.*, 128, 137 (2013).

[37] S. Van Ginkel, and B. Logan, *Environ. Sci. Technol.*, 39,9356 (2005).

[38] M. H. W. Husemann, and E. T. Papoutsakis, *Biotechnol Bioeng*, 32 (7), 852 (1987).

[39] J. C. van den Heuvel, M. H. Beeftink, P. G. Verschuren, and D. deBeer, *Biotechnol Tech*, 6,38 (1992).

[40] Y. Akutsu, Y.-Y. Li, H. Harada, and H. Q. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2566 (2009).

[41] C.-Y Lin, C.-C. Wu, and C. H. Hung, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 50 (2008).

[42] J.-H. Youn, and H.-S. Shin, *Waste Manage Res*, 23, 38 (2005).

[43] D. Infantes, A. González del Campo, J. Villaseñor, F. J. Fernández, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, 15601 (2011).

[44] J. C. Bischof, J. Pandanilam, W. H. Holmes, R. M. Ezzell, R. C. Lee, R. G. Tompkins, M. L. Yarmush, and M. Toner, *Biophys J.* 68, 2614 (1995).

[45] R. J. Zoetemeijer, J. C. van den Heuvel, and A Cohen, *Water Res*, (16), 311 (1982).

Notation

A/B	ratio production of acetic acid/production of butyric acid
BuOH	butanol
COD	chemical oxygen demand
EtOH	ethanol
HRT	hydraulic retention time
HAc	acetic acid concentration
HBu	butyric acid concentration
HLac	lactic acid
HPr	propionic acid concentration, (mgCOD /L)
SMP	soluble microbial products, (mgCOD/L)
TVOA	total volatile organic acids, (mgCOD/L)
VOA	volatile organic acids
Y'	hydrogen pseudo yield

Greek characters

ρ	Factor or ratio sum of volatile organic acids/sum solvents on COD basis, dimensionless
--------	--

The effect of substrate concentration and pH in batch hydrogen production from cheese whey at ambient temperature

K. M. Muñoz- Páez¹, H. M. Poggi-Varaldo^{1*}, J. García-Mena², E. Ríos-Leal³, M. T. Ponce-Noyola⁴, A. C. Ramos-Valdivia⁴, I. V. Robles- González⁵, N. Ruiz-Ordáz⁶, L. Villa- Tanaca⁶, N. Rinderknecht-Seijas⁷

¹Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group, Dept. Biotechnology and Bioengineering, CINVESTAV-IPN, P.O. Box 14-740, México D.F.; ² Dept. Genetic and Molecular Biology, ibidem; ³ Central Analítica, Dept. Biotechnology and Bioengineering, ibidem; ⁴ Dept. Biotechnology and Bioengineering, ibidem;

⁵NOVA Universitas. Oax., México; ⁶ ENCB-IPN. México, D.F.; ⁷ ESIQIE- IPN, México D.F., Mexico.

*Author for all correspondence: r4cepe@yahoo.com

ABSTRACT

The cheese whey (CW) is one of the main residues in dairy industry; it has a high content of organic matter that could be used as substrate for H₂ production. The H₂ production is affected by several factors such as substrate concentration and the initial pH. The H₂ production at ambient temperature could be interesting because of the savings of energy associated to process heating compared to operation at 35 or 55°C. To the best of our knowledge, there are no works on H₂ fermentation of CW at low or ambient temperature.

Thus, the aim of this work was to determine the effect of substrate concentration and pH on batch hydrogen production of CW at ambient temperature and 35°C. The experiment was a response surface based on 2² factorial with central and axial points with substrate concentration (10 to 35 g DQO/L), initial pH (4.8 to 6.2) and incubation temperature (ambient and 35°C) as factors. The reactors consisted in vials with 20 mL of working volume (with phosphate buffer) and 0.5 g of inoculum (bioparticles of a fluidized bed reactor) with intermittent venting and periodic flushing with inert N₂ gas. At 35°C only one cycle of hydrogen production was observed whereas two cycles was observed at ambient temperature. There was a significant effect of substrate concentration and pH on hydrogen production at both temperatures. 8.30 ± 1.28 and 4.05 ± 1.89 mmol H₂/g TS CW were observed and ambient temperature and 35°C, respectively. The good performance at ambient temperature is a promising result for hydrogen production. The yields achieved at both temperatures are in the high side of the range of H₂ productions reported in the open literature for Hydrogen fermentation of CW.

1. Introduction

Hydrogen is one of the most promising biofuel because has the highest energy content per unit mass of any known fuel [1] and it generates only water in a controlled combustion [2-3]. The H₂ production could be performed by physico-chemical and biological processes [4-5]. The biological processes have the advantage that is performance at lower temperatures and pressure than the chemical or thermochemical technologies [6-7]. The biological process could be divided in: (i) photolysis; (ii) photo-fermentation and (iii) dark fermentation [8-9].

In dark fermentation, the pH, temperature and substrate (type and concentration) are fermentation conditions that could allow the yield increase of H₂ generation [10]. The pH has many effects on biohydrogen generation, some of the most important are: (i) pH could inhibit methanogenic archaea (microorganisms that consume H₂; [11-12]; (ii) low pH could drive the fermentation to solvent production (with H₂ consume or not production; [13]; (iii) may influence the distribution of metabolites [14]. There are no consensus about which is the optimum pH range for H₂ production, some authors mentioned that the optimum range of pH is 5.2 - 6.0 using pure or mixed cultures of bacteria [15-17]. Khanal *et al.* [18] using sucrose and starch as substrate observed that the initial pH is affected strongly the H₂ production, and the best pH may depend of the substrate, type of inhibition treatment, inocula [19] and other fermentations conditions.

The incubation temperature could affect the growth rate, substrate degradation, metabolic activity of microorganisms and distribution of sub- products [20-21]. Many of the research of biohydrogen production are carried out at mesophilic and thermophilic range of temperature [14, 22] and few works are at ambient temperature. The H₂ production at ambient temperature has the advantage that could save energy that is use to conserve higher fermentation temperatures and allow a higher net energy gain of H₂ production [23].

The type of the substrate is very important due to the use of a cheap and renewable one could allow an economical and sustainable H₂ production [24]. The organic wastes are good candidates for be substrate for H₂ because are cheap and its re-use could help to the waste management [23, 25]. Regarding the substrate concentration, high concentrations could be inhibitory because: (i) pH depletion, (ii) acid production, or (iii) high H₂ partial pressures [26].

One of the organic wastes that could be used as substrate is cheese whey (CW). Cheese whey is the liquid that separates of the coagulation of milk, the CW composition depends of the quality of the milk, the type of technology used for cheese manufacture, type of cheese produced [27-28]. A cheese factory producing 40,000 liters of CW could generate a daily pollution similar to a population of 1,250,000 habitants [29]. It is known that CW has high content of organic matter and low bicarbonate alkalinity [30]; the last characteristics may difficult the CW treatment [29, 31]. For that is interesting to study the optimization of the concentration of the CW and the pH used for H₂ production at low temperature and mesophilic temperature. Thus, the aim of this work was to determine the effect of substrate concentration and pH on batch hydrogen production of CW at ambient temperature and 35°C. To this goal we applied a statistical model known as response surface analysis [32].

2. Methodology

Experimental design and bioreactors

The experiment was a response surface based on 2^2 factorial with central and axial points with substrate concentration (10 to 35 g DQO/L), initial pH (4.8 to 6.2) and incubation temperature (ambient and 35°C) as factors, the levels and the terms coded are shown in Table 1. The cumulative H_2 production ($\text{mmol } H_2 / \text{g}_{TS}$), the ratio between sum of organic acid production and sum of solvents production (ρ), and the ratio between the acetic acid production and butyric production (A/B) were the main response variables.

Table 1. Levels of independent variables in terms of coded and natural units.

Treatment	Range of levels			
	Coded		Actual	
	X_1	X_2	CW concentration (g COD/L)	Initial pH
1	+	+	35	6.2
2	+	-	35	4.8
3	-	+	10	6.2
4	-	-	10	4.8
5	0	0	22.5	5.5
6	0	0	22.5	5.5
7	0	0	22.5	5.5
8	0	0	22.5	5.5
9	0	0	22.5	5.5
10	$+\alpha$	0	40.2	5.5
11	$-\alpha$	0	4.8	5.5
12	0	$+\alpha$	22.5	6.5
13	0	$-\alpha$	22.5	4.5

Glass vials of 60 ml of capacity were used as bioreactors for batch biohydrogen production with a working volume of 20 mL and 0.5 g of inoculum. During the incubation, the H_2 concentration in the biogas was analyzed, the headspace was frequently released (intermittently vented) to maintain atmospheric pressure of 0.77 atm; when no more H_2 production was observed, the bioreactors' headspace was flushed with N_2 to wash-out the accumulated H_2 and re-incubated neither fresh inoculum nor substrate addition [33].

Inocula and substrate

Bioparticles from two Anaerobic Fluidized Bed Bioreactors that produced H_2 from CW (at ambient and 35°C) were employed as inocula. The medium support of the bioparticles was activated carbon (average diameter 1-2 mm) colonized by a microbial consortium [34]. The substrate was powder CW, with the following characteristics: 0.85 % fat, 12.6% protein, 7.58% ash and pH of 6.3. The buffer solution used in order to have and maintain certainly pH was a buffer the phosphates.

Analyses

Hydrogen and methane concentration in biogas was determined using a gas chromatograph (Gow-Mac model 350). The chromatograph was fitted with a thermal conductivity detector and Molecular Sieve 5A packed column and argon as carries gas. The temperatures of the injector, detector and column temperatures were 25, 100 and 25 °C, respectively [33-34].

The pH and soluble metabolites concentration were analyzed in the effluent. Metabolites (volatile organic acids and solvents) were determined in the effluent after filtration through a glass-membrane filter in a gas chromatography (Varian Star 3400) equipped with a flame ionization detector. A 50 m 0.32 mm internal diameter fused silica capillary column coated with 0.2 mm CP-Wax 57 CB was used. The injector and detector temperatures were set at 250°C., N_2 was used as a carrier gas with a 20 mLmin⁻¹ flow rate. The oven temperature was programmed as follows: 60 °C for 2 min, increasing to 140 °C at 5°C/min, and then kept constant at 140°C for another 6 min.

3. Results and discussion

Surface response 35°C vs ambient temperature

There was observed a second cycle of H_2 production (after flushing) in the experiments at ambient temperature but at 35°C not (Table 2). It is important to observe that most of the values of ratio ρ (organic acid sum/solvents sum) are higher at ambient temperature than at 35°C, this could indicate that there was more solvents production at 35°C than at ambient and it is known that the solvent production is related with low H_2 production [35-36].

The ratio A/B acetic-to-butyric acid could be used as parameter that may indicate the metabolic pathway favored in the fermentative process, values higher than the threshold (0.79; [37]) indicate that the H_2 production via HAC is likely predominant and values lower than 0.79 indicate that the H_2 production via HBU is likely predominant. The A/B values at ambient temperature are lower than the values at 35°C, this may indicate that the main contribution to H_2 production is the HBU path.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Table 2. Cumulative H₂ production, ratio ρ and A/B at 35°C and ambient temperature

	Conditions (g COD/L)/pH	35°C			Ambient temperature			
		P _{H2} (mmol H ₂ /g _{TS})	ρ	A/B	P _{H2} (mmol H ₂ /g _{TS})		ρ	A/B
					1 cycle	2 cycle		
1	35 / 6.2	1.14 ± 0.58	7.53 ± 3.32	0.56 ± 0.09	2.87 ± 0.20	0.07 ± 0.03	15.33 ± 14.98	0.027 ± 0.004
2	35 / 4.8	0.10 ± 0.01	12.21 ± 2.49	1.26 ± 0.60	0.59 ± 0.13	0.11 ± 0.08	6.03 ± 1.83	0.28 ± 0.21
3	10 / 6.2	3.53 ± 0.48	57.82 ± 6.07	0.44 ± 0.07	8.35 ± 1.24	0.02 ± 0.02	12.41 ± 8.24	0.02 ± 0.01
4	10 / 4.8	0.59 ± 0.16	2.00 ± 0.91	5.40 ± 1.66	1.30 ± 0.24	0.63 ± 0.37	3.12 ± 1.95	0.39 ± 0.33
5-9	22.5 / 5.5	1.42 ± 0.10	4.04 ± 0.99	0.29 ± 0.17	2.61 ± 0.26	0.29 ± 0.08	11.79 ± 6.38	0.10 ± 0.10
10	40.2 / 5.5	0.42 ± 0.06	13.83 ± 1.92	0.11 ± 0.02	1.79 ± 0.15	0.09 ± 0.09	10.53 ± 4.27	0.19 ± 0.19
11	4.8 / 5.5	4.05 ± 1.89	1.04 ± 0.09	2.23 ± 0.18	6.51 ± 0.48	0.53 ± 0.16	23.26 ± 23.26	0.24 ± 0.12
12	22.5 / 6.5	2.70 ± 0.51	7.91 ± 1.37	0.48 ± 0.02	4.90 ± 0.45	0.67 ± 0.67	10.84 ± 10.84	0.35 ± 0.04
13	22.5 / 4.5	0.00 ± 0.00	4.01 ± 0.10	2.01 ± 0.95	0.14 ± 0.05	0.01 ± 0.01	8.90 ± 1.32	5.88 ± 5.88

Notes: ^a H₂ cumulative production (mmolH₂/gTS); ^b Ratio between sum of organic acid production and sum of solvents production (dimensionless); ^c ratio between the acetic acid production and butyric production (dimensionless).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

The cumulative H_2 production at ambient temperature (two cycles) was almost two fold of that obtained at 35°C. The ANOVA analysis with Design Expert 6.0 (Table 3) shows that the substrate concentration and pH had significant effects on cumulative H_2 production at both temperatures, whereas the interaction of those two factors was only significant at ambient temperature.

Table 3. Significance probabilities of ANOVAs of the response variables

Temperature	Source	Response variables		
		$P_{H_2}^a$	ρ^b	A/B ^c
35°C	Substrate concentration	< 0.0001 <i>significant</i>	< 0.0001 <i>Significant</i>	0.0020 <i>Significant</i>
	pH	< 0.0001 <i>significant</i>	0.3733 <i>not significant</i>	0.0008 <i>Significant</i>
	Interaction	0.0682 <i>not significant</i>	0.0307 <i>Significant</i>	0.0060 <i>Significant</i>
Ambient	Substrate concentration	< 0.0001 <i>Significant</i>	0.36 <i>not significant</i>	0.9607 <i>not significant</i>
	pH	< 0.0001 <i>significant</i>	1.10 <i>not significant</i>	0.0385 <i>Significant</i>
	Interaction	< 0.0001 <i>significant</i>	5.351E-008 <i>Significant</i>	0.9662 <i>not significant</i>

Notes: ^a H_2 cumulative production (mmol H_2 /gTS); ^b Ratio between sum of organic acid production and sum of solvents production (dimensionless); ^c ratio between the acetic acid production and butyric production.

The final equations in terms of actual factors of are shown in Table 4. The higher cumulative H_2 observed in the experiments at ambient temperature than at 35°C is congruent with the higher value predicted by the model equations.

Table 4. Final equations in Terms of Actual Factors

Temperature	Source or coefficient	Response variables		
		$P_{H_2}^a$	ρ^b	A/B ^c
35°C	b_0 , Independent	- 11.07854	- 253.47070	+ 25.57137
	b_1 , Substrate concentration	+ 0.21971	+ 9.28572	- 0.73877
	b_2 , pH	+ 2.62221	+ 49.00168	- 4.13335
	b_{12} , Interaction	- 0.054571	- 1.72829	+ 0.12157
Ambient	b_0 , Independent	- 27.37059	- 6.82911	+ 9.51479
	b_1 , Substrate concentration	+ 0.62654	- 0.12214	-0.020254
	b_2 , pH	+ 6.13611	+ 3.80946	-1.57997
	b_{12} , Interaction	- 0.13800	+ 9.52381E-005	+ 3.33333E-003

Notes: ^a H_2 cumulative production (mmol H_2 /gTS); ^b Ratio between sum of organic acid production and sum of solvents production (dimensionless); ^c ratio between the acetic acid production and butyric production (dimensionless);.

In Figure 1(a) and 2 (a) we can observe the response surface of H_2 accumulation, with low substrate concentration and high pH value it can be produced higher H_2 than with high substrate concentration of CW and low pH. A similar

pattern was observed in the response surface of the ratio ρ at both temperatures (Figures 1b and 2b). This is congruent with the fact that low solvent concentration is related to high H_2 production. It is known that some cultures fed with high substrate concentrations are susceptible to product inhibition [38].

Surface response at 35°C

The maximum H_2 accumulation (4.05 ± 1.89 mmol H_2 /g TS) was obtained with 4.8 gDQO/L and pH of 5.5 (treatment 11) whereas with 22.5 gDQO/L and pH of 4.5 (treatment 13) no H_2 production was detected (Table 2). The treatment 13 has the lower value of pH of all treatments, this value is considered for some authors as the threshold to solvent generation [13, 39] and this is congruent with the higher ratio ρ obtained with treatment 11 than with treatment 13 (1.5 fold).

Surface response at ambient temperature

The maximum H_2 accumulation (8.38 ± 1.28 mmol H_2 /g TS) was obtained with 10 gDQO/L and pH of 6.2 (treatment 3) whereas with 22.5 gDQO/L and pH of 4.5 (treatment 13) almost no H_2 production was detected (Table 2).

Comparison with other H_2 production using cheese whey as substrate.

The maximum cumulative H_2 production at ambient temperature (8.38 mmol H_2 /g $_{TS}$) and 35°C (4.5 mmol H_2 /g $_{TS}$) is in the high range of H_2 production using cheese whey as substrate (Table 5). The good performance at ambient temperature is a promising result for hydrogen production.

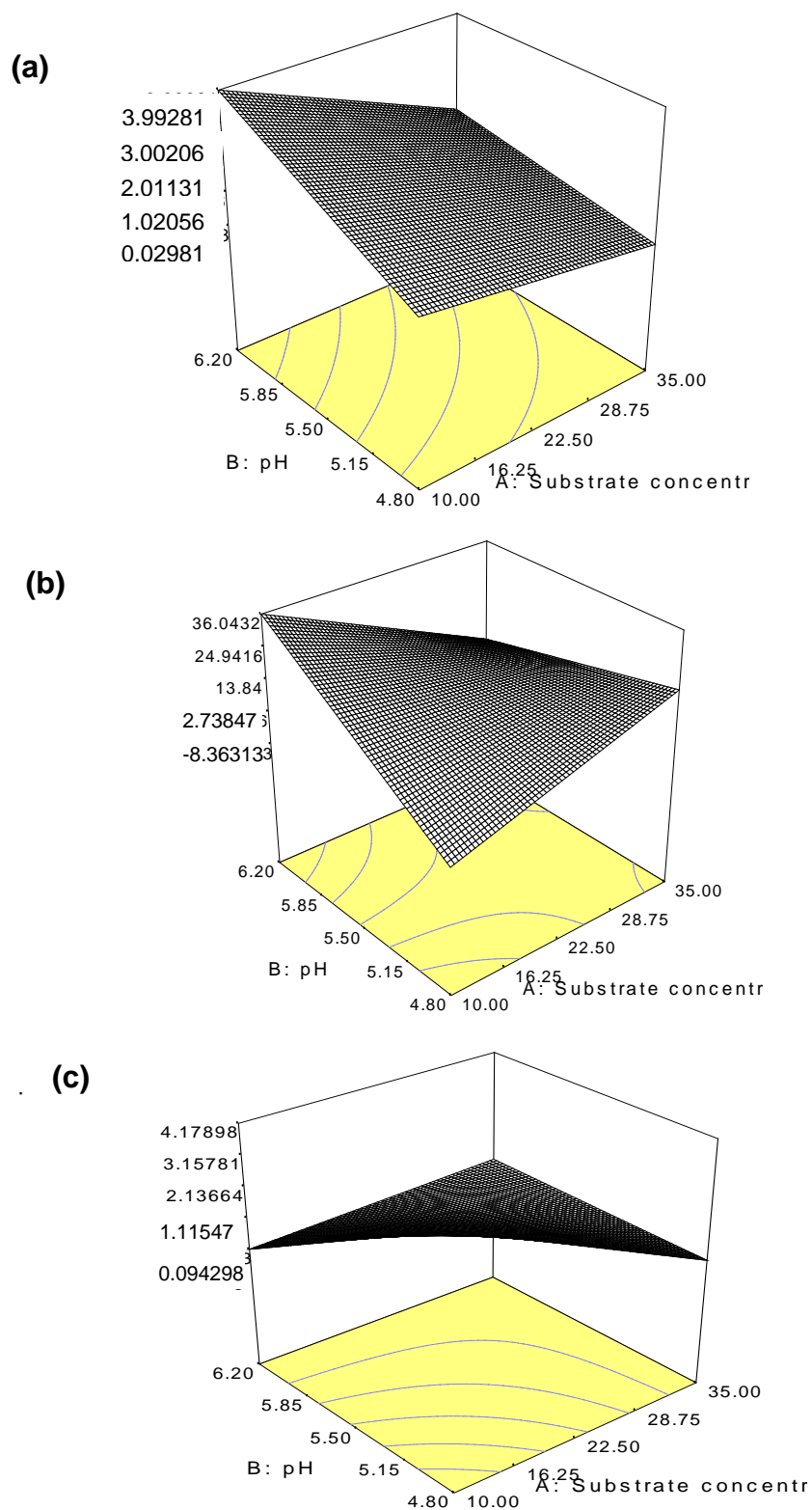


Figure 1. Response surface of : a) Cumulative H_2 production ; b) Ratio p and c) Ratio A/B at $35^\circ C$.

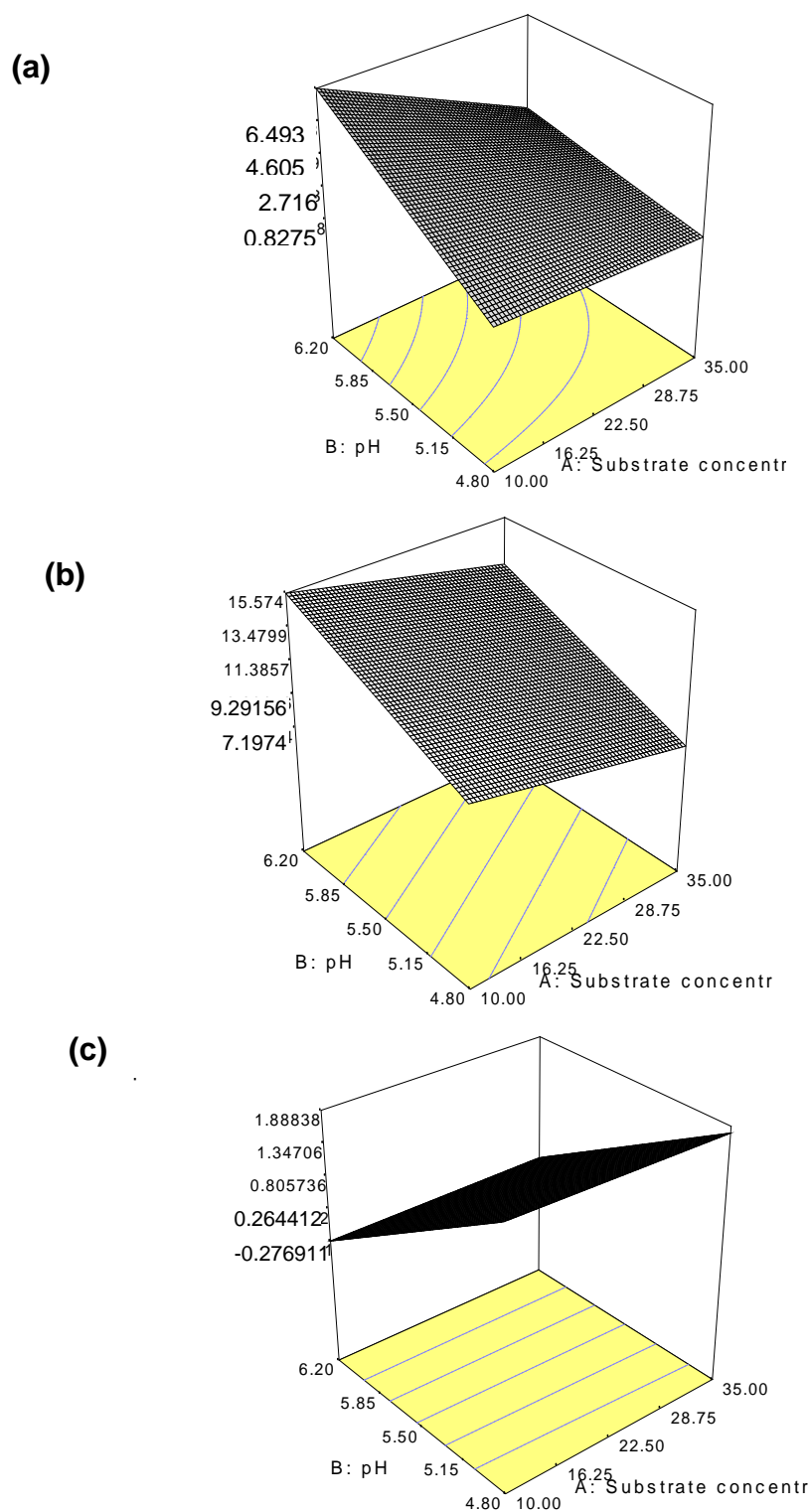


Figure 2. Response surface of : a) Cumulative H_2 production ; b) Ratio ρ and c) Ratio A/B at ambient temperature.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 5. Hydrogen production using cheese whey as substrate

Inocula	Conditions	Substrate Volumetric loading rate (gCOD/(L*day))	Y' Hydrogen Pseudoyield (mmolH₂/gTS⁻¹)	Soluble microbial products	Ref
Sludge Heat shock treatment (85°C/45 min)	HRT ^a : 1, 2 and 3.5 d T: 55°C pH 5.5 Continuous	Fresh raw cheese whey with heat shock treatment (105°C/ 5min) 47	0.91	Acetate, butirate, propionate, isobutyrate, isocaproate, formate, lactate	[40]
Acidogenic lab- scale reactor	HRT=12 h pH=5 T=30°C Continuous	Cheese whey stored at 4°C 20	0.18	Acetate, butyrate, lactate and valerate	[41]
Digestates of a CSTR ^b	HRT = 24 h T:35°C pH: 5.2 Continuous	Cheese whey stored at -20°C 30	1.5	Acetate, butyrate, lactate	[42]
Anaerobic mixed microflora from an UASB ^c Heat shock treatment	HRT = 24 h T:55°C pH=5.5 Continuous	Cheese whey with heat shock pretreatment 85°C / 30 min 30	3.5	Lactate, butyrate	[43]
Bioparticles of AFBR ^d	Batch T: ambient; 35°C pH: 5.9	Powder 10.04* With phosphate buffer	3.07 At 18°C 2.95 At 35°C	Acetate, propionate, butyrate, ethanol, butanol, lactate	[44]
Bioparticles of AFBR ^d	Batch T: ambient; pH: 6.2 35°C pH: 5.5	Powder 10.04* With phosphate buffer 10 22.5	8.38 At ambient 4.5 At 35°C	Acetate, propionate, butyrate, ethanol, butanol	This study

Notes: ^a Hydraulic retention time; ^b continuous stirred tank reactor; ^c upflow anaerobic sludge blanket reactor; ^d anaerobic fluidized bed reactor. *Substrate concentration (g COD/L).

4. Conclusion

- At 35°C only one cycle of hydrogen production was observed whereas two cycles was observed at ambient temperature in batch bioreactors fed with cheese whey.
- There were significant effects of substrate concentration and initial pH on hydrogen production at both temperatures.
- The maximum yields of 8.30 ± 1.28 and 4.05 ± 1.89 mmol H₂/g dry CW were observed at ambient temperature and 35°C, respectively.
- The good performance at ambient temperature is a promising result for hydrogen production.

On the one hand, the yields achieved at both temperatures are in the high side of the range of H₂ productions reported in the open literature for Hydrogen fermentation of CW. On the other hand, the highest results obtained at ambient temperature strongly suggests the implementation of a dark fermentation bioH₂-producing process with important energy savings.

5. Acknowledgements

The authors wish to thank SECITI for financial support (project PICCO 10-27) and CINVSTAV del IPN for partial support to this research. CONACYT granted a graduate scholarship to KMM-P. The excellent help of Mc. Elvira Ríos Leas, Mr. Cirino Chávez-Rojas and Mr. Gustavo Medina (Central Analítica) as well as Mr. Rafael Hernández-Vera from the GBAER-EBRE Group, CINVSTAV del IPN, is gratefully acknowledged.

6. Referencias

- [1] D. Das. Int J Hydrogen Energy. 34, 7357. (2009).
- [2] F.R. Hawkes, R. Dinsdale R, D.L. Hawkes DL, and I. Hussy. Int J Hydrogen Energy, 27, 1347 (2002).
- [3] T.N. Veziroglu, F. Barbir. Int J Hydrogen Energy.;17, 404. (1992).
- [4] I. Dincer. Renew Sust Energ Rev. 4, 175. (2000).
- [5] K.-W. Jung, D.-H. Kim, S.-H. Kim, H.-S. Shin. Bioresource Technol. 102 (18), 8620. (2011).
- [6] D. Das, N. Veziroglu. Int J Hydrogen Energ. 26, 28. (2001).
- [7] P.C. Hallenbeck. Int. J Hydrogen Energy.;34(17), 7389. (2009).
- [8] P.C. Hallenbeck, and J.R. Benemann. Int. J. Hydrogen Energy. 27, 1193. (2002).
- [9] B.D. Levin, L.Pitt, M. Love M. Int. J Hydrogen Energy. 29, 185. (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [10] X.M. Wu, H.H. Yang, L.J. Guo. *Int. J Hydrogen Energy*. 35(1), 51. (2010).
- [11] J.-S. Chang, K.-S. Lee K-S, P.-J. Lin P-J. *Int. J Hydrogen Energy*. 27,1174. (2002).
- [12] K.-Y. Show, D. -J. Lee, J.-S. Chang. *Bioresource Technol.* 102, 18,8533. (2011).
- [13] H.H.P. Fang, and H. Liu. *Bioresource Technol.* 82(1), 93. (2002).
- [14] C.L. Li, and H.H.P Fang. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 37 (1), 1–39. (2007).
- [15] C.Y. Lin CY, and C.H. Cheng. *Int J Hydrogen Energy*. 31(7), 840. (2006).
- [16] Y. Mu, G. Wang, H.Q. Yu. *Enzyme Microbiol Tech nol.* 38(7),913. (2006).
- [17] Y.-K. Oh, S.H. Kim, M.-S. Kim, S. Park. *Biotechnol Bioeng.* 88 (6), 698. (2004).
- [18] S.K. Khanal, W.H. Chen, L. Li , S. Sung. *Int J Hydrogen Energy*. 29,1131. (2004).
- [19] I. Valdez-Vazquez, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3646 (2009).
- [20] K. Lee, P. Lin, and J. Chang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31(4), 472 (2006).
- [21] Y. Mu, X Zheng, H. Yu, and R. Zhu. *Int J Hydrogen Energy*. 31 (6), 785. (2006).
- [22] F. Hawkes, I.Hussy, G. Kyazze, R. Dinsdale, D. Hawkes. *Int J Hydrogen Energy*. 32 (2), 184. (2007).
- [23] K.R.J. Perera, B. Ketheesan, Y Arudchelvam, N. Nirmalakhandan. *Int J Hydrogen Energy*. 37(1), 178. (2012).
- [24] K.R.J. Perera, B. Ketheesan, V. Gadhamshetty, N. Nirmalakhandan. *Int J Hydrogen Energy*. 35(22):, 1233. (2010).
- [25] I.K. Kapdan, F. Kargi. *Enzyme Microbial Technol.* 38, :582. (2006).
- [26] S.W. Van Ginkel, S. Sung , J.J. Lay. *Environ Sc Technol.* 35(24),4730. (2001).
- [27] A. E. Cunningham, OEA, (2000).
- [28] B. Kavacik, B. Topaloglu, B. Biomass Bioenerg. 34(9), 1329. (2010).
- [29] E. Valencia-Denicia, and M.L. Ramírez- Castillo, *Elementos: Ciencia y cultura*.16 (73).Enero-marzo, 31 (2009).
- [30] A.J. Mawson, A.J. Bioresour Technol. 47, 03. (1994).
- [31] F. Malaspina, C.M. Cellamare, L. Stante, L. and A. Tilche. *Biores Technol.* 55, 139. (1996).
- [32] R.H. Myers, D.C Montgomery. *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*. 2nd ed, New York: John Wiley and Sons. (2007).
- [33] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, A. Carmona-Martínez, K. M. Muñoz-Páez, and H. M. Poggi-Varaldo, *Environ. Sci. Technol.* ,40(10), 3415 (2006).
- [34] K. M. Muñoz-Páez, N. Ruiz-Ordáz, J. García-Mena, M. T., Ponce-Noyola, A. C. Ramos-Valdivia, I. V. Robles-González, L. Villa-Tanaca, J., Barrera-Cortés, N. Rinderknecht-Seijas, and H. M. Poggi-Varaldo, *Int. J. f Hydrogen Energy*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.172>. (2012).
- [35] M. Gottwald, G. Gottschalk.ation. *Arch. Microbiol.* 143, 46. (1985).
- [36] J. S. Terracciano, E. R. Kashket. *Appl. Environ. Microbiol.* 52 (1), 91. (1986).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [37] P. N Robledo-Narváez, K. M. Muñoz-Páez, H. M. Poggi-Varaldo, E.. Ríos-Leal, G. Calva-Calva, L. A. Ortega-Clemente, N. Rinderknecht-Seijas, C. Estrada-Vázquez, M. T. Ponce-Noyola, M.T., and J. A. Salazar-Montoya, J. Environ. Manage., 128, 137 (2013).
- [38] S. Van Ginkel, B.E. Logan. Environ Sci Technol. 39 (23), 9356.(2005).
- [39] D.T. Jones, D.R. Woods. Microbiol. Rev. 50 (4), 524. (1986).
- [40] N. Azbar, F. T. C. Dokgoz, F. Tuba, T. Keskin, K. S. Korkmaz, and H. M. Syed, H.M. Int. J. Hydrogen Energy. 34, 7447 (2009).
- [41] E. Castelló, C. García y Santos, T. Iglesias, G. Paolino, J. Wenzel, L. Borzacconi, and C. Etchebehere, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 5682 (2009).
- [42] N. Venetsaneas, G. Antonopoulou, K. Stamatelatos, M. Kornaros, and G. Lyberatos, Bioresource Technol., 100 (15), 3717 (2009).
- [43] N. Azbar, and F. T. C. Dokgoz, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 5033 (2010).
- [44] K. M. Muñoz-Páez, H. M. Poggi-Varaldo, J. García-Mena, M. T., Ponce-Noyola, A. C. Ramos-Valdivia, I. V. Robles-González, N. Ruiz-Ordáz,, L. Villa-Tanaca, J., Barrera-Cortés and N. Rinderknecht-Seijas. SMH Congress, 2013.

An Overview of Hydrogen Fermentation, Methane and Bioelectricity as Key Contributions to Biorefineries of Organic Wastes

Héctor M. Poggi-Varaldo^{1*}, Paula N. Robledo-Narváez¹, Karla M. Munoz-Paez¹, Carlos Escamilla-Alvarado¹; M. Teresa Ponce-Noyola¹, Graciano Calva-Calva¹, Elvira Ríos-Leal¹, Juvencio Galíndez-Mayer², Noemí F. Rinderknecht-Seijas³; Carlos Estrada-Vázquez⁴, Alfredo Ortega-Clemente⁵

¹ CINEVESTAV-IPN, DF., México. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Código Postal 07360, México D.F.

² ENCB-IPN, D.F., México. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomas, Delegación Miguel Hidalgo, C.P. 11340, México D.F.

³ ESIQIE-IPN, D.F., México, Edificio N° 7, Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, C.P. 07738, México D.F.

⁴ UMAR, Puerto Angel, Oaxaca, México, Ciudad Universitaria, Puerto Ángel, Distrito de San Pedro Pochutla, C.P. 70902, Oax., México.

⁵ ITBoca, Boca del Río, Veracruz, México, Kilómetro 12 Carretera Veracruz-Córdoba. C.P. 94290 Boca del Río, Ver., México.

*Author for all correspondence: r4cepe@yahoo.com

Keywords: agricultural wastes, municipal wastes, batch dark fermentation, biohydrogen, methane, biorefinery, microbial fuel cell, bioelectricity

ABSTRACT

Biohydrogen is an attractive and sustainable energy source as it can be produced from organic waste through fermentation processes involving dark fermentation (DF) and photofermentation (PF). Very often biohydrogen is included as a part of biorefinery approaches for reclaiming organic wastes that are abundant sources of renewable and low cost substrate, which in turn, can be efficiently fermented by microorganisms. The aim of this work is to critically review selected bioenergy alternatives from organic solid waste, with emphasis on biohydrogen as well as combinations of biohydrogen with other bioenergy-generating processes, and to evaluate their relative advantages and disadvantages in the context of biorefineries. Last, we will indicate the trends for future research and development. Biorefining is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products, which means: materials, chemicals, food and feed, and energy. Biorefineries are based on the Principle of Sustainability as well as a group of Principles that help to accomplish the first one. Among the second Group, we highlight the Principle of Cascading, that is, the use of the resource organic waste in subsequent processes for maximum yields and profits. DF of organic wastes could be the beach-head of complete biorefineries that generate biohydrogen as a first step and could significantly change the future of solid waste management. Series systems show a better efficiency than one-stage process regarding substrate conversion to hydrogen. The DF also produces fermented by-products (fatty acids and solvents), so there is an opportunity for further combining with other processes that yield more bioenergy. PF is one of them: photosynthetic heterotrophs such as non sulphur purple bacteria can thrive on the simple organic substances produced in DF and light, to give more hydrogen. PF can be combined with DF in series,

in sequence, or co-cultivation. Leachates and extracts from PF digestates are then processed in microbial fuel cells for bioelectricity production and methanogenic digestion for methane generation, respectively, thus integrating a diverse block of bionergies. Digestates from either DF or methanogenesis could be used for bioproducts generation such as holocellulolytic enzymes, whereas the discarded solids mixed with fresh organic waste are subjected to saccharification processes to be ready for ethanol fermentation (another bioenergy), thus completing the cascading approach.

Biohydrogen, biomethane and bioelectricity could contribute to significant improvements on solid organic waste management in agricultural regions, as well as in urban areas. Indeed, biohydrogen production from solid organic wastes can be integrated with biorefinery approaches that will undoubtedly also lead to production of added value bioproducts such as enzymes, as well as other bioenergies.

1. Introduction

In the last 15 years, research interest on bioH₂ has resurrected, particularly from the dark fermentation (DF) of solid wastes [1,2] as a way to contribute to the crisis of fossil fuels occurring since the late 20th and early 21st centuries. From DF to the use of cyanobacteria and purple non-sulphur bacteria (PNSB), studies have focused on achieving better bioH₂ yields that can compete with H₂ costs from traditional non-renewable fuels [3]. In bioH₂ production by DF of organic wastes, several microbial groups that consume bioH₂ coexist with the H₂-producing microbes [4]. So, it is paramount to process feasibility to find techniques to inhibit the H₂-consuming microorganisms, such as the methanogenic archaea to cite one of the most important groups. It has been reported a variety of methanogenesis inhibitors, inter alia: acetylene, bromo-ethanesulphonate (BES), heat-shock pretreatment and low pH [5-9]. The pH strongly influences bacteria metabolism and viability, the overall bioH₂ production, the specific rate of bioH₂ generation, and type and concentration of organic acids and solvents, among others [10,11]. Another significant factor for hydrogen production is the total solids contents of feeds, because dry matter concentration of substrate or substrate concentrations is a crucial variable in solid substrate hydrogenogenic fermentation of organic wastes. Regarding the effect of substrate concentration, most of the research has been focused on submerged dark fermentation or slurry fermentation [12-17], whereas the information for dark SSF is still scarce [18].

Mass retention time is also an important parameter in biohydrogen production. It sets the amount of organic load to bioreactors. For instance, Robledo-Narváez [19] evaluated the effect of mass retention time (MRT) on hydrogen generation in mesophilic solid substrate fermentation of a feedstock mixture of sugarcane bagasse, pineapple bagasse, and waste activated sludge. Lab scale, semicontinuous reactors were run at four MRT of 7, 10, 13, and 22 d. and 35°C. The feedstock was conditioned to 35% total solids. The process performance was generally poor. Slight effect of MRT was observed on hydrogen productivity, the best results were achieved at MRT of 13d. Thus, even in this condition the organic acids production was low, which was consistent with the low productivity of hydrogen.

Escamilla-Alvarado et al. [18] studied the performance of a two-stage hydrogenogenic–methanogenic (H–M) semi-continuous process in terms of mass retention time (MRT) for hydrogenogenic stage (H-stage), feed source for methanogenic stage (M-stage) and thermal regime (35 and 55 °C) for both stages. The substrate was a model organic fraction of municipal solid wastes (OFMSW) at 35% total solids. Bioreactors in thermophilic regime performed better than mesophilic ones. Maximum methane productivity was 341 NmL CH₄/(kgw_{mr} d) that corresponded to the thermophilic bioreactor fed with fermented solids from H stage at 14 d MRT. The two-stage process showed higher gross energetic potential when compared to an only methanogenic process operated at equivalent MRT (control); this was due to a higher methane productivity in the M-stage of the series process.

Recently, there has been a growing interest on processes with coupled or in-series of two or more stages to obtain other products besides bioH₂, such as DF followed by another stage such as phototrophic biohydrogen or followed by microbial fuel cells (MFC) or other systems. This has the purpose of reclaiming increased amounts of bioenergy from organic wastes [18,20]. Moreover, especially because of the lucrative production of biogas, CH₄ and H₂, [21] a methanogenic stage has also been successfully coupled to bioH₂, which increased energetic potential [18,22]; methane generation also could be obtained from environmentally friendly bioremediation of effluents [23].

There is also interest in developing potential use for the chemical energy present in organic wastes. Indeed, organic solid wastes are a growing problem for modern societies: every year constantly rising amounts of municipal solid wastes are generated and disposed of in landfills [24]. In the country-side, similar problems are faced as constantly demand of feed and food of societies are corresponded by increased amounts of agricultural wastes, which also pose environmental concerns and management challenges [25,26]. So, agricultural wastes along with food industry wastes, which contain complex carbohydrates such as starch and/or cellulose, are suitable candidates for bioH₂ and other bioproducts generation [27,28]. In México alone, the annual generation of sugar-cane bagasse from the sugar industry is nearly 4 million metric tons. On the other hand, the annual production of pineapple in 2009 was 737 000 metric tons whose waste peelings represent 211 000 tons. These agro-industrial residues are rich in cellulose (44% for sugar cane bagasse and 31% for pineapple peel [29,30] that in principle can be fermented to generate biohydrogen.. Thus, the treatment of the degradable fraction of solid wastes, or biowaste, allows for the generation of carbon-neutral bioenergy, nutrients, and other resources or valuable bioproducts such as enzymes [22, 31-34].

The aim of this work is to critically review selected bioenergy alternatives from organic solid waste, with emphasis on biohydrogen as well as combinations of biohydrogen with other bioenergy-generating processes, and to discuss their relative advantages and disadvantages in the context of biorefineries; . Last, we will indicate the trends for future research and development.

2. Biorefineries

Exhaustion fossil fuel resources and environmental damages due to petroleum production and consumption highlight the importance of a shift to renewable sources for fuels and chemicals. The carbohydrate derived chemical furfural is widely seen as a promising biobased platform chemical, which can be further converted to a range of products including plastics, pharmaceuticals and agrochemicals [35-37].

Biorefinery is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products [18,32,33,38], which means: materials, chemicals, food and feed, and energy (Figure 1). Biorefining is a worldwide growing technology. Biorefineries use biotechnological methods and processes that ultimately may make it possible to produce many things; biotechnology is using for novel uses like oilseed can be modified to produce fatty acids for detergents, substitute fuels and petrochemicals.

2.1. Main principles of biorefineries

Biorefineries are based on four principles: a main one, known as principle of sustainability and environmental friendliness, and other principles that contribute to the main, such as the principle of cascading, principle of non conflict food-bioenergy, and principle of neutral carbon fingerprint [39].

2.1.1. Principle of Sustainability and Environmental Friendliness

Sustainability and Environmental Friendliness are two concepts related in general to actual human development and progress; and biorefinery by its nature is bound to them. Sustainability defined by the Brundtland is: "...development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs" [40]. Environmental friendliness proposes that processes and services to have the lower impact on environment as possible, and in order to accomplish this an assessment is required. The most common used methodologies that provide adequate assessments are life cycle analysis (LCA), environmental assessment, and cost benefit analysis (CBA), all of which have similar basis, but different objective.

The environmental assessment of a product or service can be defined as: "to define and quantify the service provided by the product, to identify and quantify the environmental exchanges caused by the way in which the service is provided, and to ascribe these exchanges and their potential impacts to the service" [41]. Mostly, environmental assessment covers the analysis of environmental impact from human activities, however its focus is to serve as decision support tool and acceptability in society rather than a decision tool.

Cost-benefit analysis (CBA) has been used to find the most optimal in respect to economic and environmental costs

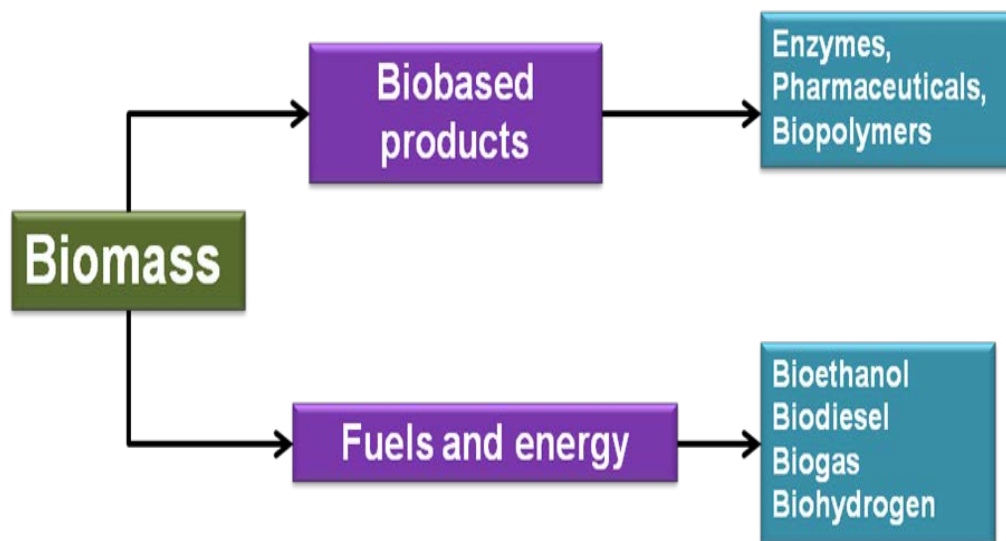


Figure 1. Diagram representing a generic biorefinery

and consequences. CBA has been applied on beverage containers, paper and organic waste, among others [42]. A main characteristic of CBA is optimising the benefits of society through an outweighing of economical and environmental consequences on preference based assumptions. However, CBA is often used on a national level disregarding environmental impacts occurring abroad and focusing on the costs for import of materials.

On the other hand, Life-cycle analysis (LCA) has been regarded as one of the most complete tools for evaluating the environmental impacts and consumption of resources because of the holistic view, systematic approach and its standardization [42]. It was initially developed for evaluating the whole life cycle of products including extraction of resources, production, distribution, use and disposal. LCA was standardised [43] to evaluate product systems and services systematically and adequately on their environmental aspects from raw material extraction to final disposal, the “Cradle to grave” concept. In the development of an LCA of a product or service, like waste management, at least three main groups, also referred as areas of protection [44] have to be included: (i) human health, (ii) natural environment, and (iii) natural resources. According to some experts, a fourth area could be included, if there would be a human environment consisting of cultural, economic and intrinsic values. Traditionally, LCA does not include this area of protection, yet other tools more advanced than LCA can be used for evaluating this issue.

When comparing the most common transportation biofuels (bioethanol and biodiesel that can be produced in biorefineries) used to replace conventional diesel and gasoline, most LCAs have found a significant net reduction in green house gases (GHG) emissions and fossil energy consumption [45,46]. However some other LCA studies have

also examined life cycle impacts on other environmental aspects, including local air pollution, acidification, eutrophication, ozone depletion, land use, etc. [47,48], and have concluded that most, but not all, biofuels substituting fossil fuels will lead to increased negative impacts [49]. This applies particularly to bioenergy crops where contamination of water and soil resources was a consequence of the intensive use of fertilizers (compounds based on N and P) and pesticides.

On this basis, biofuels and biorefinery technologies have focused on the use of waste biomass, as the organic fraction of municipal solid waste, agricultural and agroindustrial waste, which has proved through LCA to be energy profitable and environmentally friendly. In two models of biorefinery proposed by Cherubini and Ulgiati [50] the use of crop residues (corn stover and wheat straw) saved GHG emissions and reduced fossil energy demand. For instance, GHG emissions were reduced by about 50% and more than 80% of nonrenewable energy was saved. However these biorefinery systems needed a higher cumulative primary energy supply than the fossil reference system, but it was mainly based on renewable energy (i.e. the energy content of the feedstock itself). Yet, the energy output of these systems contains from 4 to 5 times the non-renewable energy invested.

Energetic and economic profit from bioethanol as only product has been very controversial. Most pretreatments of lignocellulosic biomass and size reduction of particles are energy intensive processes, whereas enzymatic saccharification is expensive. Afterwards distillation and separation techniques employ more energy in form of heat and pressure [51]. In order to overcome these limitations, the production of biofuels other than ethanol (bioH₂, methane) and bioproducts (adhesives, dyes, pectins, solvents) has been suggested [18,50-52].

2.1.2. Principle of Cascading

The principle of cascading consists of using the organic wastes as raw material in sequential processes for maximum product yields and profits. We distinguish two cascading modes, direct and inverse cascading (Figure 2). In the direct or traditional cascading (Figure 2a), the organic wastes are first used for production of added-value bioproducts, and afterwards the remaining residues of these processes are subjected to bioenergy-generating processes. In the inverse cascading (Figure 2b), the organic wastes enter a bioenergy-bioproduct-bioenergy approach. The selection of cascading type depends on regional/national needs and priorities. For countries that are (or about to be) importers of fossil energy, such as USA, inverse cascading could be more attractive.

2.1.3. Principle of Non conflict food-bioenergy

The principle of non-conflict between food and energy can be considered a corollary of both sustainability and ethical issues. Yet, because of its importance, very often is highlighted and discussed in a separate way. Particularly in developing countries with typically up to 40-50% of the population below the poverty line, it is immensely

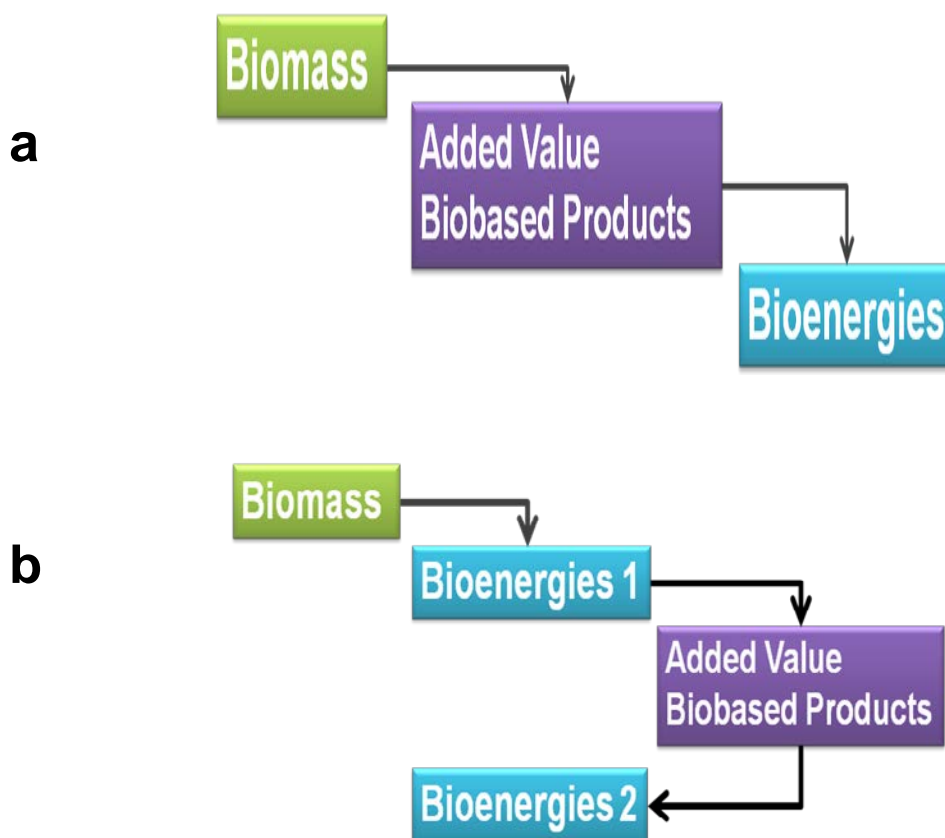


Figure 2. Diagram of Principle of Cascading in biorefineries: (a) direct cascading; (b) inverse cascading.

debatable to earmark food and feed crops for bioenergy generation. According to this idea, the European Union and independent researchers of developing countries advocate the use of organic wastes, such as agro-industrial waste and/or municipal organic waste to name a few, as the most convenient input to biorefineries. Hence the biomass energy potential is addressed to be the most promising among the renewable energy sources, due to the waste availability worldwide [53]. Biomass and biomass-derived fuels can be used to produce hydrogen sustainably and to reduce the net amount of CO₂ released to the atmosphere; but this technology urgently needs further development [54].

The production of renewable bioH_2 from biomass requires a co-product strategy to compete with conventional production of hydrogen from the steam reforming of natural gas. So far, the main advantages of bioH_2 technology are the ease and greenness of its required equipment/processes, and the widespread availability and apparent no cost of the substrate (biomass). However, research and development of this technology is still insufficient in order to reach the industrial scale needed to make the required paradigm shift before combustibles fossils are exhausted.

2.1.4. Principle of neutral carbon fingerprint

The continued use of fossil fuels to meet the majority of the world's energy demand has lead to increased concentrations of CO_2 in the atmosphere and the associated global warming [55]. So, the use of lignocellulosic biomass and other organic wastes is a viable option for generating renewable energy (Vancov et al., 2012) with a neutral carbon fingerprint [54]. It is known that bioprocessing these wastes to produce bioH_2 indeed reduces the net amount of CO_2 released to the atmosphere, because the CO_2 generated when the biomass is gasified was previously absorbed and fixed from the atmosphere by photosynthesis of plants [56,57]. In this way, the biorefinery is naturally integrated to the biogeochemical cycle of carbon and does not become a net generator of CO_2 , in contrast with oil and coal exploration, exploitation and use.

2.2. Case studies of selected biorefinery approaches

Table 1 summarizes several biorefinery arrangements reported in the open literature. Escamilla-Alvarado et al. [58] proposed a biorefinery design coined H-M-Z-S that meets the four principles underlying the biorefinery and uses OFMSW as input material. In effect, their biorefinery approach is based on the principle of (inverse) cascading, since they use organic waste to generate hydrogen in a first stage and methane in a second stage, then get enzymes of commercial interest to be applied in a last stage of saccharification of digestates and OMFSW, where the sugars could be used to generate more energy in the form of bioethanol or lipids as precursors of biodiesel.

In another approach used waste biomass generated in an algae biorefinery was used to obtain fats and sugars [59], can be proposed that these value-added products and in turn used in the production of biodiesel complying with the principles of the biorefinery and exemplifies the principle of direct cascade. These are a few examples of efforts to develop biorefineries that respect the above mentioned four basic principles and especially the third principle which can develop sustainable processes using organic waste and therefore do not use arable land.

3. Biohydrogen from biomass

Biomass has been used since the beginnings of humankind as a fuel, then by burning wood for producing heat and light (a not so green process due to the generation of toxic gaseous products), and nowadays for producing a variety of new biofuels such as bioH_2 , bioethanol, and diesel from organic sources (vegetables, algae, wastes). The

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Table 1. Biorefinery approaches reported in the literature

Biomass type used/substrate	Bioenergy/Bioproductions manufactured	Scale up stage	Remarks	Ref.
Solid by-product (dry algae)	Algae biorefinery for production of lipids, sugars	Lab scale 110 mg glucose/g dry algae	R. toruloides Y4 Top:55°C Top:20h 75% conversion Increase the overall lipid yield by 5–15% depending on the carbohydrate content of the algae.	59
Lignocellulosic biomass (glucose, xylose, arabinose, cellobiose, among other sugars)	Lipid (fatty acid of 16-18C)	Lab scale	L. starkeyi AS 2.1560 Lipids produced by use for biofuel production Used mixtures cellobiose/xylose	92
Rice straw	Laccase (to oxidize phenolic compounds)	Lab scale	Yarrowia lipolytica Laccase foster saccharification and demonstrated its potential for industrial uses, such as bioremediation, and in the textile, paper and pulp industries	93
Four types of biorefinery feedstocks (ethanol, butanol, xylitol, lactic acid)	Wood adhesives*	Lab scale	* by using agricultural biomass to replace petrochemical materials	94
Syngas from black liquor gasification at pulp mills	Electricity, green automobile fuels	Demo	Waste industrial plant	95 96
Frying fat, food waste	Biodiesel, bioethanol, biogas	Full scale	Waste industrial plant	95 96
Glycerine from biodiesel plant	Biomethanol	Pilot to full	Waste industrial plant	95 96
Wood, black liquor	Specialty cellulose, bioethanol, CO ₂ , methane, lignosulfonate for feed industry, soil conditions	Demo	Waste industrial plant	95 96
Grass, Lucerne and municipal waste	Insulation material from cellulose, agriPlast BW, protein, fertilizer	New		95 96
Starch and starch	Bioethanol, mauvais, fusel oil,	Existing	Starch industrial plant	95

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

derivatives	plant to send CO ₂ to greenhouse, coproducts used internally			96
Starch	Bioethanol	Existing	Starch industrial plant	95 96
Lucerne, ryegrass, fescue grass, cocks-foot grass, rye fescue, forage grass, wheat straw	Cellulosic (to bioethanol production)	Existing		97
Agriculture residues Solid waste compost	Hydrolytic enzyme (xylanase, chitinase, proteases, α -amylases)		Streptomyces sp	98
Sugarbeet	Bioethanol, sugar, tomatoes, stones recovered from crop used for aggregate, topsoil from sugar on beet, betaine	Full scale	Waste industrial plant	99
OFMSW ^a	Biohydrogen, methane, enzymes, saccharified	Lab scale		33 58

Notes: ^a organic fraction of municipal solid waste.

advantages of using biomass for bioH₂ are the following: CO₂ and other pollutants emissions reduction, added value of crop residues conversion of agricultural waste and partial substitution of fossil fuels with sustainable biomass fuel, reduction of environmental and economical costs for diverging the disposition of municipal solid wastes. Limitations are for instance, seasonal availability of agro wastes, costs of collecting wastes in dispersed waste generation scenarios, and incomplete use of the organic matter present in biomass. To avoid these limitations, the regional-based biorefineries fed with flexible feedstocks of agro, municipal, and industrial organic wastes are a good option [31,39].

3.1. Maximizing biohydrogen from biomass

3.1.1. Dark fermentation and photo-fermentation

DF of organic wastes could be the beach-head of complete biorefineries that generate bioH₂ as a first step and could significantly change the future of solid waste management. The experience shows that in-series processes such as co-culture, or in series processes perform better than only one stage on substrate conversion to hydrogen [60,61]. Robledo-Narváez [19] evaluated the effect of mass retention time (MRT) on hydrogen generation in mesophilic solid substrate fermentation of a feedstock mixture of sugarcane bagasse, pineapple bagasse, and waste activated sludge. Lab scale, semi-continuous reactors were run at four MRT of 7, 10, 13 and 22 d (i.e., organic loading rates of 15, 25, 35 y 45 kg VS/(kg.d)) and 35°C. The feedstock was conditioned to 35% total solids. Bioreactors at the highest MRT showed the higher hydrogen production; at 22 and 13 d MRT the hydrogen production was nearly 50% higher than

that at 10 and 7 d MRT. The pH was similar to all bioreactors. Concentration of ethanol in bioreactors was 451 mg COD/kg db at 13 d of MRT (the only solvent present).

Table 2 shows the average performance of mesophilic acidogenic digester at different MRT. There was a slight effect of MRT on hydrogen production, with best results obtained at 13 d MRT. Process performance was generally poor. At MRT 13 d the concentration of VFA in the bioreactors was the lowest, which was consistent with the higher H₂ productivity observed. Afterwards, and due to low production of hydrogen in semi-continuous systems, the production of hydrogen in a batch mode was evaluated [11]. The objective was to determine the effect of initial total solids content and initial pH on H₂ production in batch fermentation of the same agricultural wastes. The experiment was a response surface based on 2² factorial with central and axial points with initial TS (15 to 35%) and initial pH (6.5 to 7.5) as factors. Fermentation was carried out at 35°C, with intermittent venting of minireactors and periodic flushing with inert N₂ gas. Up to 5 cycles of H₂ production were observed; the best treatment in our work showed cumulative H₂ productions (ca. 3 mmol H₂/gds) with 18% and 6.65 initial TS and pH, respectively. There was a significant effect of TS on production of hydrogen, the latter decreased with initial TS increase from 18% onwards. Results of batch tests confirmed that the poor performance of semi-continuous hydrogen fermentation was due to the high TS contents of the feed to bioreactors, namely 35% TS. Cumulative H₂ productions achieved in this work were higher than those reported for organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) [7,62] and mixtures of OFMSW and fruit peels waste from fruit juice industry [63], using the same process. Specific energetic potential due to H₂ in our work was attractive and fell in the high side of the range of reported results in the open literature. Batch dark fermentation of agro wastes as practiced in our work could be the beach-head of complete biorefineries that generate biohydrogen as a first step and could significantly change the future of agro-waste management. However such a process can be improved by coupling to a second stage.

A common approach is a series process of DF followed by PF. The DF produces fermented by-products (such as low molecular weight fatty acids and solvents) that can be used as substrates in photofermentation (PF) (Table 3). Purple non-sulfur bacteria (PNSB) can produce hydrogen when grown in presence of light and simple carbohydrates such as the organic compounds produced during DF. The PNSB are able to grow under 4 different metabolisms, is photo-heterotrophic metabolism under the sole which can produce hydrogen consuming organic compounds and light as source of carbon and energy source [64-66]. Such bacteria grow preferentially at low concentrations of N(III), which forces the bacteria to 'dump' the excess energy and reducing power through production of biohydrogen.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Table 2. Average performance of semi-continuous mesophilic acidogenic bioreactors for hydrogen fermentation of a mixture of agricultural wastes [19].

Parameter	MRT (d)			
	22	13	10	7
pH in digestates	6.20 ± 0.42	5.53 ± 0.17	5.48 ± 0.13	5.20 ± 0.28
TS ^a digestates (%)	33 ± 1	32 ± 0	34 ± 2	33 ± 1
Q _{bg} ^b (NmL _{bg} /d)	19 ± 11	27 ± 10	6 ± 4	2 ± 2
I _{bg} ^c (NmL _{bg} /(kg.d))	46 ± 27	65 ± 21	13 ± 9	4 ± 3
[H ₂] in biogas (%)	6 ± 3	6 ± 3	6 ± 3	5 ± 3
Q _{H₂} ^d (NmL _{H₂} /d)	2 ± 2	6 ± 10	0.2 ± 0.5	0.2 ± 0.4
I _{H₂} ^e (NmL _{H₂} /(kg.d))	4 ± 5	15 ± 26	0.4 ± 1	0.5 ± 1
VS ^f removal efficiency (%)	24 ± 4	19 ± 5	19 ± 4	21 ± 6
Y _{H₂} ^g (NmL _{H₂} /gVS _{rem})	0.25 ± 0.26	11 ± 20	0.01±0.03	0.01±0.03
VFA ^h (mg COD/kg dm)	13010 ± 1864	9358 ± 2020	9985 ± 1800	9766 ± 2801
Solvents (mg COD/kg dm)	227 ± 346	451 ± 1043	323 ± 614	175 ± 173

Notes: ^a total solids; ^b biogas flowrate; ^c biogas productivity; ^d hydrogen flowrate; ^e hydrogen productivity; ^f volatile solids; ^g hydrogen yield; ^h volatile fatty acids

BioH₂ production by photosynthetic bacteria is mainly mediated through nitrogenase enzyme complex, evolved to catalyze N₂ fixation:



The activity of the enzyme is inhibited in the presence of oxygen, nitrogen (like ammonia or organic N), or at low C/N ratio [67]. It catalyzes bioH₂ production only in the absence of N₂ as shown in Eq. (1). Therefore, the process requires ammonium limited and anaerobic conditions (only mode resulting in hydrogen production). The metabolism shifts to utilization of organic substances for cell synthesis rather than hydrogen production in the presence of high nitrogen concentrations resulting in excess biomass growth and reduction of light diffusion. Ammonium salt concentrations as low as 20 μM have been found to rapidly inhibit existing nitrogenase activity in *R. sphaeroides*. However, the inhibition is reversible and nitrogenase activity could be recovered once ammonium is consumed or removed [68-71].

The PF can be combined with DF in series [72-74], in sequence [61,75-78], or co-cultivation [79]. It is estimated that DF combined with PF can increase the H₂ yield by 50% or more, depending on the substrate, lighting regime, and microbes. This value is definitively an attractive figure and conservatively low (Table 1). For instance, Sanchez-Hernández et al. [74] worked with batch photofermentation of leachate or extracts of spent solids from dark

fermentation of agricultural wastes [19]. It was reported a hydrogen production that accounted for about 40% more energy compared to the hydrogen energy generated in the DF stage.

Another way of improving photoheterotrophic bioH₂ production is to utilize mutant bacterial strains. A few strains of PNSB bacteria, which are capable of producing hydrogen under illumination by the action of the nitrogenase enzyme, when devoid of uptake hydrogenase activity (Hup-) were shown to have higher bioH₂ productions [78,80]. There are reports that *R. capsulatus*, a PNS bacteria was improved for hydrogen production by eliminating polyhydroxyalkanoate (PHA) synthesis and knocking out the uptake hydrogenase [60].

Another improvement strategy used in PNSB involved the genetic modification of the electron transfer chains in *R. capsulatus*. This study has proven that the modification increases nitrogenase expression and hydrogen production by 2-fold (Mathew & Wang, 2009). On the other hand, mutant microorganisms have been applied in the DF in order to reduce the amount of alcohols and so to increase the yield of bioH₂ in the PF stage [61].

3.1.2. Dark fermentation plus microbial electrolysis cells

Microbial electrolysis cells (MECs) have been proposed as an alternative technology for production of bioH₂ from waste and renewable materials (Fig. 3). In particular, simple organic substrates that are fermentation metabolites of DF can be used in an MEC to further increase H₂ production [81]. A MEC consists of an anode and a cathode, typically separated by a membrane (Fig. 3), with a potential of 0.3 V or higher applied across the two electrodes; the cell is loaded with a liquor with organic substrate(s) and biocatalysts [82,83]. Wang et al. [81] found, by integrating the fermentation and MFC–MEC systems, that the overall hydrogen yield of the process substantially improved to $Y_1 = 14.3 \text{ mmol H}_2/\text{g cellulose}$, or 41% more than dark fermentation alone, at an energy efficiency of 23%, in systems where the initial substrate complex the overall bioH₂ production for the integrated system could increase around 41% (Lu et al., 2012). In another work [83] a maximum of 72% energy efficiency was reported for conversion of acetate to hydrogen in a MEC and the energy content of the bioH₂ generated was estimated to be sufficient to meet 57% of the distillation energy demands in a lignocellulosic biorefinery.

Since poisoning the MEC with applied potential implies an energy expense, there is a need to assess the net energy gain of bioH₂ from MECs. On the one hand, there will be a positive amount of energy associated to the H₂ produced in the MEC; however, this energy should be compared to or discounted from the electric energy expended in poisoning the MEC. To the best of our knowledge, such a study is not yet available in the open literature.

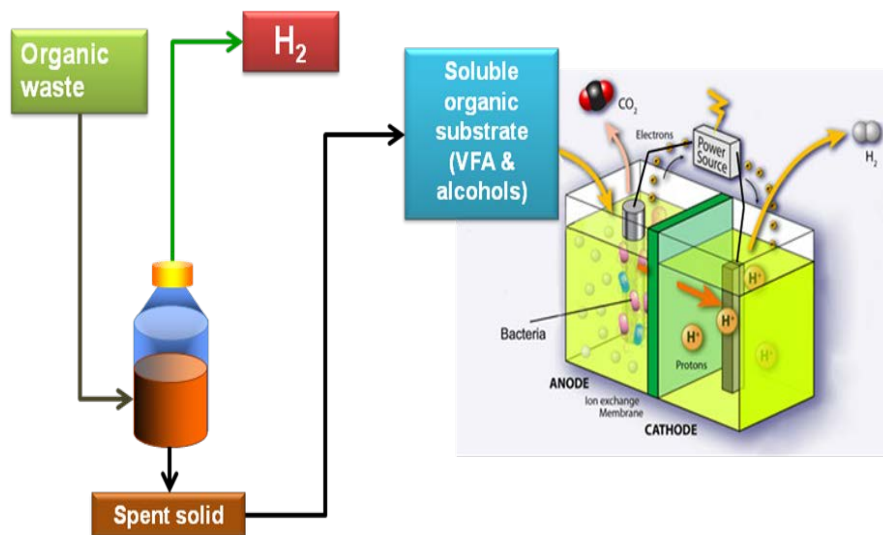


Figure 3. Dark fermentation and microbial electrolysis cells in series (adapted from <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/February/11021103.asp>)

3.2. Maximizing bioenergies from biomass

3.2.1. Dark fermentation coupled to methanogenesis

It is based on the simple and feasible idea that hydrolysis of the organic matter and its conversion to short-chain organic acids occurs in the acidogenic bioreactor where waste ferments and produces H_2 , and so, microorganisms in the coupled methanogenic reactor would benefit from this and further degrade the substrate and organic metabolites to methane and CO_2 . In fair justice, the two-phase anaerobic digestion of sludge in the 70 and 80 as published and practiced by sanitary engineers was based on this concept although the recovery of H_2 as such was not an objective and was not reported.

Thus and in principle, by means of the two-stage process it is possible to attain a more thorough use of the substrate associated to the depletion of the organic load (as COD or VS), as well as increased yields of bioenergy and other valuable by-products [84]. Indeed methane yields have been improved when compared to one phase process [18,32].

Hydrogenogenic fermentation and methanogenic digestion, thus integrates a flexible and solid block of bioenergies from organic wastes. Methanogenic digestates could be used for bioproducts generation such as cellulolytic

enzymes, and the discarded solids mixed with fresh organic wastes are subjected to saccharification processes to be ready for ethanol fermentation (another bioenergy), thus closing the inverse cascade biorefinery approach [18,33]. Escamilla-Alvarado et al. [58] reported that a series process DF-methanogenesis from the organic fraction of municipal solid waste, that they coined H-M (H: hydrogen production stage, M: methane production stage) in thermophilic and mesophilic processes were in average 76 and 42% higher in terms of energetic potential than methanogenic control bioreactors alone. They also found that thermophilic regime H-M increased the gross energetic potential over 65% in average compared to the mesophilic H-M. Indeed, this energetic increment was mainly due to an increase in methanogenic yield when compared to one-stage methanogenic process. Later on, in related other works [85,86] improvements on the hydrogen fermentation of the series process H-M of OFMSW were reported. Increments in hydrogen production definitively have positive effect on overall energetic potential, because of its higher combustion enthalpy compared to methane. However, some limitations still must be overcome, such as the lactic deviation, which was inferred to play a negative role on bioH₂ fermentation in DF of OFMSW. Wang and Zhao [87] also integrated a two-stage process with none-heat treatment of inoculum. The bench scale test demonstrated that the application of indigenous food waste microflora was applicable for the H₂ and CH₄ production in the integrated two-stage fermentation process and they reported an increase of approximately 45% of energy compared to one stage of methane production.

3.2.2. Dark fermentation coupled to microbial fuel cells

The energy efficiency and sustainability of DF process can be further improved if additional energy is harvested from these aqueous end products. Using DF to produce hydrogen and VFA and alcohols for their posterior conversion to electricity in MFC as a follow-up process can improve the overall net energy gain [88,89]. When organic waste streams are used as feedstock in DF, such two-step processing can stabilize the waste completely conserving the resources that would otherwise have been used in managing the waste, with simultaneous generation of clean energy [90], effluents from PF and digestates are then processed in MFC for bioelectricity production (Fig. 4). Ketheesan & Nirmalakhandan [90] used glucose like substrate in a system of two-stage (DF + MFC) and they found that an increase of 5-fold energy gain. In another research [91] it was found that combining DF + MFC the potential for electrical energy generation increased 4 times using sucrose like substrate, and up to 23 times more using sucrose plus manure. On the other hand, Vazquez-Larios et al. [89] indicated that depending on the architecture of the cell the power output could increase from 50% to 67%.

Table 3 below summarizes the typical energy gains achieved by combining biohydrogen dark fermentation with a second stage of processes discussed so far.

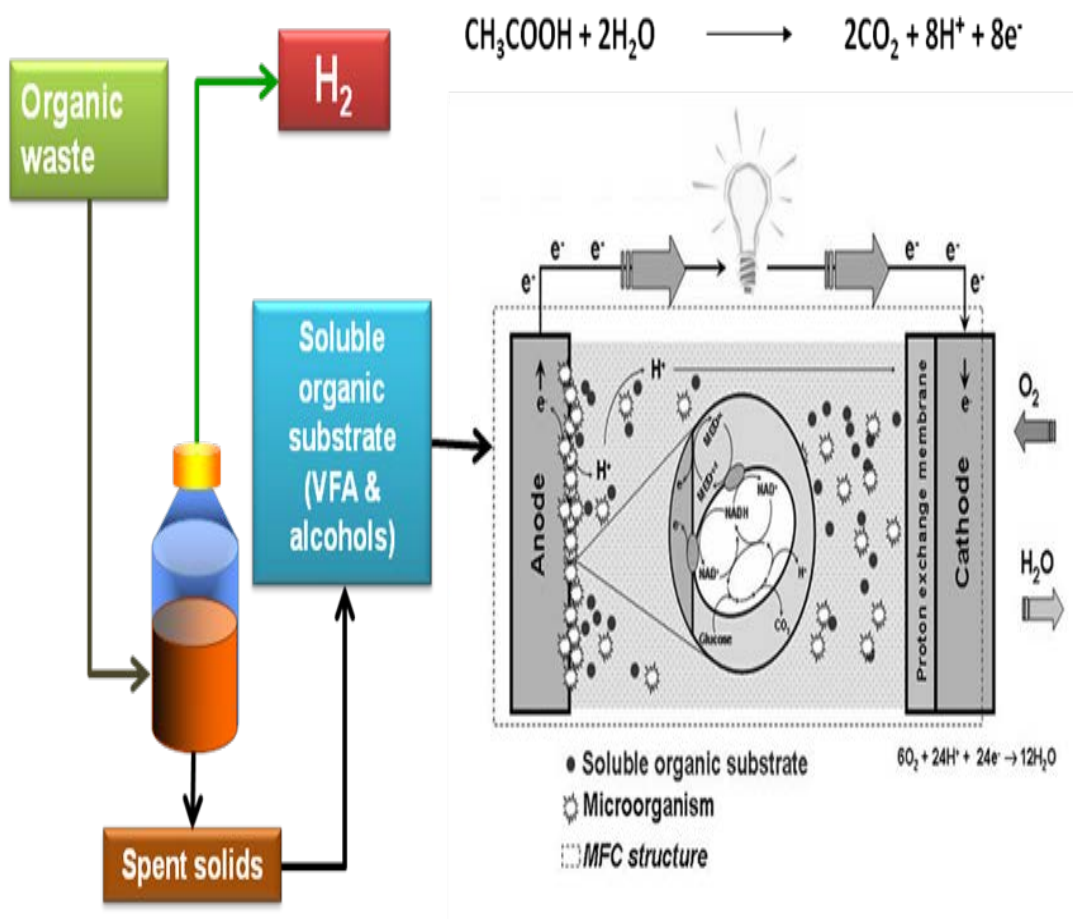


Figure 4. Dark fermentation and microbial fuel cells in series (modified from [88]).

Table 3. Increased bioenergy production by series processes where biohydrogen dark fermentation is the first stage.

Process	Second bioenergy	Energy increase (%)	Remarks	Ref.
DF ^a + PF ^b	Hydrogen production	40	Rotten fruit, batch, 2.9 L/L H ₂ productions in DF, 0.8 L/L H ₂ production in PF	75
DF + PF	Hydrogen production	69	Glucose, batch, 3.2 L/L productions in DF, 2.2 L/L production in PF	76
DF + PF	Hydrogen production	59	Glucose, batch, 5.1 L/L production in DF, 3.0 L/L in production PF	77
DF + PF	Hydrogen production	19	Beet molasses, batch, 7.1 mmol/L in production in DF, 1.4 mmol/L in production in PF	78
DF + PF	Hydrogen production	65	Bagasse, batch, 54 mL/g production in DF, 35 L/g in production in PF	61
DF + M ^c	Methane	45-65	Organic solid waste artificial dog food (15 g / L) and waste paper (10 g / L) saccharified, 442mmol CH ₄ /L reactor/d 199 mmol H ₂ /L _{reactor} /d	100
DF + M	Methane	45-65	Powdered organic solid waste (restaurant) and waste (fiber) paper; 4.5 m ³ /m ³ /d H ₂ 6.1 CH ₄ m ³ /m ³ /d H ₂ Yield: 2.4 mol / mol hexose Load: 56 L / Kg. COD	101
DF + M	Methane	45-65	Food wastes, 43 ml H ₂ /g VS, 500 ml CH ₄ /g VS	102
DF + M	Methane	45-65	Waste of food; 3.63 m ³ H ₂ /m ³ /d; 1.75 m ³ CH ₄ /m ³ /d	103
DF + M	Methane	45-65	Sucrose; 4.25 LH ₂ /(L.d); 1.39 LCH ₄ /(L.d)	104
DF + MFC ^d	Electricity	20-60	PEEG increases 4 times using sucrose as substrate, and up to 23 times more using sucrose plus manure.	91
DF + MFC	Electricity	20-60	Glucose as substrate; increases until 5 fold the energy gain	12

Notes: ^a H₂ by dark fermentation stage; ^b H₂ by photoheterotrophic fermentation; ^c methanization stage; ^d microbial fuel cell; ^e microbial electrolysis cell.

4. Conclusion and perspectives

In principle, bioH₂ and bioelectricity could contribute to significant improvements on solid organic waste management. Indeed, bioH₂ production from solid organic wastes can be integrated into biorefinery approaches for the production of added value bioproducts as well as other bioenergies (Fig. 5), which undoubtedly will be a significant step towards the sustainable development of modern societies. The increased energy production using two-stage on the basis of the dark fermentation, and it can be seen that these combination of steps favor biomass power generation and at the same time contributes to the management of organic waste.

Combinations of DF with either PF, MFC, or MEC represent alternatives capable of increasing the yields of bioH₂

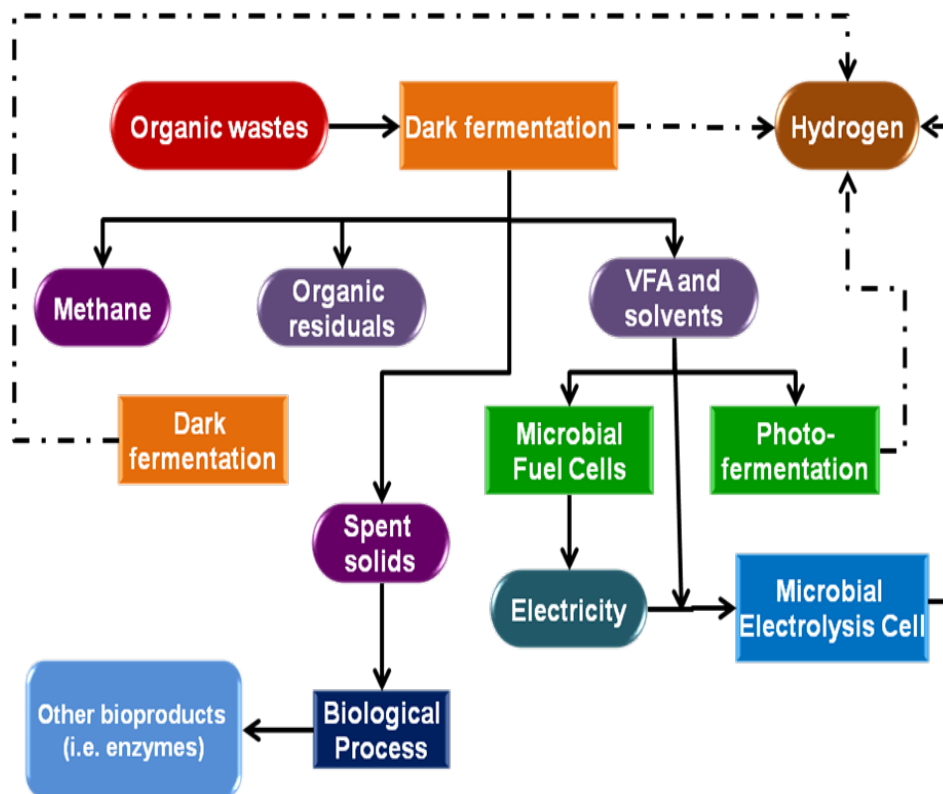


Figure 5. A biorefinery for the organic solid waste that combine hydrogen dark and photofermentation, methanogenic fermentation, bioelectrochemical processes for bioelectricity and hydrogen production, among other processes.

and/or bioenergy. Two stage systems seem to be good option for the management of solid organic wastes which allow treatment in a first step by DF of high concentrations of feedstock without sterilization but nutrient concentrations (i.e., inhibition of PF by N (III) and N₂) and dark color in the first stage effluents can be a problem for PF; in practice, effluent conditioning may be required (N removal, dilution, color removal, pH adjustment) before feeding to PF in order overcome inhibitory effects.

Interesting experiments with sequential and co-cultivation of DF and PF have shown good results. Metabolic engineering and genetic applications to H₂ processes can improve microbial metabolic capabilities and boost H₂ production, as well as preventing metabolic deviations that could impair bioenergy yields. There are promising results of such an approach for PF and DF.

Although there are selected examples of commercial biorefineries, they seem to evolve from the modification of

existing conventional manufacturing plants. Most reported biorefinery approaches are at the concept (lab scale) and a few pilot scale level. The design of full scale biorefineries, that in turn depend on full scale bioreactors and ancillary equipment for DF, PF, and other bioenergies, is lagging behind. Scale-up and demonstration projects of DF combined with other H₂ and bioenergy processes should be fostered if we want an early integration of these processes to biorefinery setups for increasing the sustainability of modern societies.

Acknowledgements

The authors wish to thank ICYTDF now SECITI-DF for grant PICCO 10-28 and CINVESTAV del IPN for financial support to our Group's research on biorefineries and biofuels. PNR-N, KMM-P, and CE-A express their recognition to CONACYT for graduate scholarships. JG-M and NR-S acknowledge COFAA-IPN for academic scholarships.

References

- [1] K.L.Kovácsa, G.Maróti, G.Rákhelya, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 1460 (2006).
- [2] K.M. Muñoz-Páez, E. Ríos-Leal, I. Valdez-Vazquez, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, *J. Environ. Manage.*, 95, S355 (2012).
- [3] D. Das, T.N. Veziroglu, *Energy*, 33, 6046 (2008)
- [4] I. Valdez-Vazquez, H.M. Poggi-Varaldo, *Renew.Sustain. Energy Rev.* 13, 1000 (2009).
- [5] J.J. Lay, Y.J. Lee, T. Noike, *Water Res.*, 33, 2579 (1999)..
- [6] I. Valdez-Vazquez; H.M. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 3639 (2009).
- [7] I. Valdez-Vazquez, E. Ríos-Leal, K.M. Muñoz-Páez, A. Carmona-Martínez, H.M. Poggi-Varaldo, *Biotechnol. Bioeng.*, 95, 342 (2006).
- [8] G.D. Sprott, K.F. Jarrell, K.M. Shaw, R. Knowles, *J. Gen. Microbiol.*, 128, 2453 (1982).
- [9] R. Sparling, D. Risbey, H.M. Poggi-Varaldo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 563 (1997).
- [10] Y.F. Li, N.Q. Ren, Y. Chen, G.X. Zheng, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 755 (2007).
- [11] P. N. Robledo-Narváez, G. Calva-Calva, M.T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, J. Galíndez-Mayer, R. Olvera-Ramírez, C. Estrada-Vázquez, A. Ortega-Clemente, H.M. Poggi-Varaldo, 12th World Congress on Anaerobic Digestion. Noviembre 1-4, Guadalajara, Mexico (2010).
- [12] G. Antonopoulou , H.M. Gavalá, I.V. Skiadas, K. Angelopoulos, G. Lyberatos, *Bioresource. Technol.*, 99, 110 (2008).
- [13] A. Karlsson, L. Vallin, J. Ejlertsson, *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 953 (2008).
- [14] Y. Akutsu, Y.Y. Li, H. Harada, H.Q. Yu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2558 (2009).
- [15] X. Wu, W. Yao, J. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 6592 (2010).
- [16] C. Cavinato, D. Bolzonella, F. Fatone, A. Giulano, P. Pavan, *Water Sci. Technol.*, 64, 715 (2011).
- [17] C. Cavinato, D. Bolzonella, F. Fatone, F. Cecchi, P. Pavan, *Bioresour. Technol.*, 102, 8605 (2011).
- [18] C. Escamilla-Alvarado, E. Ríos-Leal, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo, *Process Biochem.*, 47, 1572 (2012).
- [19] P. N. Robledo-Narvaez Sc D Thesis Interim Report. CINVESTAV del IPN, Mexico D.F., Mexico, (2012).
- [20] P.N.Robledo-Narváez, C. Escamilla-Alvarado, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo, Biohydrogen from wastes and combination of biological processes for energy yield improvement: a review. In: *Proceedings 3rd Int. Meeting Environ. Biotechnol. Eng.*, Palma de Mallorca, Baleares Islands, Spain, 21-25 Sept. (2008).
- [21] P. Lins, T. Schwarzenauer, C. Reitschuler, A.O. Wagner, P. Illmer, *Waste Manage. Res.*, 30, 1031 (2012).
- [22] C. Escamilla-Alvarado, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo, Energetic potential of two-stage hydrogenesis-methanogenesis fermentation of the organic fraction of municipal solid waste. In: 14th Int. Biotechnol. Symp. Rimini, Italy. Published in CD-ROM (2010).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [23] C. Garibay-Orijel, E. Ríos-Leal, J. García-Mena, H.M. Poggi-Varaldo, J. Chem. Technol. Biotechnol., 80, 1180 (2005).
- [24] L. Márquez-Benavides, I. Watson-Craik, Water Sci. Technol. 48, 4, 245 (2003).
- [25] C. Gallert, J. Winter, Naturwissenschaften 89, 483(2002).
- [26] A.C.C. Chang, Y.H. Tu, M.H. Huang, C.H. Lay, C.Y. Lin, Int. J. Hydrogen Energy, 36,14280, (2011).
- [27] I.K. Kapdan, F. Kargi, Enzyme Microb. Technol. 38, 569 (2006).
- [28] M.J. Cuetos, X. Gomez, A. Escapa, A. Moran, J Power Sources, 169, 131 (2007).
- [29] M. García-Pérez, A. Chaala, J. Yang, C. Roy, Fuel, 80, 1245 (2001).
- [30] J. De La Cruz, G.H. Garcia, Pineapple post-harvest operations. FAO document from Internet site: www.fao.org/inpho/compendium (2004).
- [31] P. Battistoni, F. Fatone, D. Passacantando, D. Bolzonella, Water Res., 41, 893 (2007).
- [32] C. Escamilla-Alvarado, F. Esparza-Garcia, E. Rios-Leal, O. Perez-Avalos, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo, A contribution to biorefinery concept: integration of enzyme production as a third stage after bioenergy production from two-stage anaerobic treatment of organic solid wastes. In: 14th Int. Biotechnol. Symp. Published in CD-ROM (2010)..
- [33] F. Fava, L. Diels, M. Reis, J. Duarte, O. Beserra-Carioca, O., H.M. Poggi-Varaldo, B. Sommer-Ferreira, (2012). Biowaste biorefinery in Europe: oportunities and R&D needs. Position Paper. European Federation of Biotechnology. Section of Environmental Biotechnology.
- [34] V. Robles-González, J. Galíndez-Mayer, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, J. Biotechnol., 157, 524 (2012).
- [35] F.W. Lichtenthaler, Carbohydrate-based Product Lines, in: Kamm, B., Gruber, P., Kamm, M. (Eds.), Biorefineries-Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions, 1st edn. Wiley-VCH, Weinheim (2005)
- [36] A.S. Mamman, J.M. Lee, Y.C. Kim, I.T. Hwang, N.T. Park, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J.S. Hwang, Biofuels, Bioprod. Biorefin. 2, 438 (2008).
- [37] K. Gairola, I. Smirnova, Bioresource Technology, 123, 592 (2012).
- [38] E. Kirtay, Energy Conversion Manage. 52, 1778 (2011).
- [39] H.M. Poggi-Varaldo, Invited Conference, Doctoral Programme of Science and Society, CINVESTAV del IPN, November, Mexico (2012).
- [40] World Commission on Environment and Development. Our Common Future. United Nations, Oxford University Press, U.K. (1987)
- [41] H. Wenzel, M. Hauschild, L. Alting, Environmental assessment of products, Vol.1: Methodology, tools and case studies in product development. Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA, USA (1997).
- [42] M.S. Hansen, U. M. Gilberg. Cost-benefit analysis and life cycle assessment in environmental decision-making - Potentials and limitations. Master thesis, E&R, Tech. Univ. Denmark, Denmark (2003).
- [43] ISO, ISO 14040: Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework. International Organisation for Standardisation, Geneva, Switzerland (1997).
- [44] H.A. Udo de Haes, O. Joliet, G. , M. Hauschild, W. Krewitt, R. Mueller-Wenk, Int. J. Life Cycle Assessm., 4, 66 (1999)..
- [45] S. Kim, B.E. Dale, Biomass Bioenergy, 29, 426 (2005)..
- [46] H. von Blottnitz, M.A. Curran, J. Cleaner Prod., 15, 607 (2007).
- [47] D. Pimentel, T.W. Patzek, Nat. Resour. Res., 14, 65, 511 (2005)..
- [48] A.E. Farrell, R.J. Plevin., B.T. Turner, A.D. Jones, M. O'Hare, D.M. Kammen, Science, 311, 5760, 506 (2006).
- [49] E.D. Larson, Energy Sustain Develop., 10, 109 (2006).
- [50] F. Cherubini, S. Ulgiati, Appl. Energy, 87, 47 (2010).
- [51] J.Y. Zhu, X.S. Zhuang, Progress Energy Comb Science, 38, 583 (2012).
- [52] S. Fahd, G. Fiorentino, S. Mellino, S. Ulgiati, Energy, 37, 79 (2012)..
- [53] A. Demirbas, Energy Education Sci. Technol., 22, 69 (2008).
- [54] E. Lalaurette, S. Thammannagowda, A. Mohagheghi, P.C. Maness, B.E. Logan, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 6201 (2009).
- [55] M. Balat, Energy Sources Part A, 31, 1242 (2009).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [56] H. Larsen, R. Feidenhans'l, L.S. Petersen, Hydrogen and its competitors, Risø energy Report 3. Roskilde, Denmark: Risø National Laboratory; November (2004).
- [57] H. Balat, E. Kırtay, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 7416 (2010).
- [58] C. Escamilla-Alvarado, J.A. Vazquez-Barragán, M.T. Ponce-Noyola, H.M. Poggi-Varaldo, A novel biorefinery approach for biofuels and holocellulolytic enzymes production from organic wastes. Battelle International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. Reno, NV, USA, 27-31 June (2011).
- [59] A.P. Trzcinski, E. Hernandez, C. Webb, Bioresour. Technol, 116, 295 (2012).
- [60] T.Y. Wu, J.X.W. Hay, L.B. Kong, J.C. Juan, J.M. Jahim, Renew. Sustain. Energy Rev., 16, 3117 (2012).
- [61] X. Wu, Q. Li, M. Dieudonne, Y. Cong, J. Zhou, M. Long, Bioresour. Technol., 101, 9605 (2010).
- [62] I. Valdez-Vazquez, E. Rios-Leal, A. Carmona-Martinez, K.M. Muñoz-Paez, H.M. Poggi-Varaldo, Environ. Sci. Technol., 40, 3409 (2006).
- [63] K.M. Muñoz-Páez, E. Ríos-Leal, M.T. Ponce-Noyola, F. Esparza-García, J. García-Mena, H.M. Poggi-Varaldo, Hydrogen from fermentation of municipal organic wastes mixed with fruit-juice industry. In: Proc. IWA 5th Int. Symp. Anaer. Dig. Solid Wastes Energy Crops, Hammamet, Tunisia, 25-28 May (2008).
- [64] H. Koku, I. Eroglu, U. Gündüz, M. Yücel, L. Türker, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 1315 (2002).
- [65] C.Y. Chen, C.H. Liu, Y.C. Lo, J.S. Chang, Bioresour. Technol., 102, 8484 (2011).
- [66] G.S. Joshi, S. Romagnoli, N.C. VerBerkmoes, R.L. Hettich, D. Pelletier, F.R. Tabita, J. Bacteriol., 191, 4243 (2009).
- [67] Y. Ozturk, M. Yucel, F. Daldal, S. Mandac, U. Gunduz, L. Turker, Int. J. Hydrogen Energy, 31, 1545 (2006).
- [68] A. Melis, M.R. Melnicki, Int. J. Hydrogen Energy, 31, 1563 (2006).
- [69] N. Basak, D. Das, World J. Microbiol. Biotechnol., 23, 31 (2007).
- [70] H. Zhu, H.H.P. Fang, T. Zhang, L.A. Beaudette, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 4112 (2007).
- [71] T. Keskin, M. Abo-Hashesh, P.C. Hallenbeck, Bioresour. Technol., 102, 8557 (2011).
- [72] J.A. Acevedo-Benítez, H.M. Poggi-Varaldo, Hydrogen from recalcitrant leachates by photoheterotrophic fermentation. In: Sass, B. M. (Ed.), Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds-2008. Proc. 6th. Int. Conf. Remediation Chlorinated and Recalcitrant Compounds (Monterey, CA; May). Battelle, Columbus, OH, ISBN 1-57477-163-9 Book in CD-ROM. [www.battelle.org/chlorcon-Paper G-012](http://www.battelle.org/chlorcon-Paper-G-012). (2008).
- [73] G. Sanchez-Hernández, Biohidrógeno fotoheterótrofo a partir de residuales acidogénicos. M. Sc Thesis. CINVESTAV del IPN, Mexico D.F., Mexico (2012).
- [74] G. Sánchez-Hernández, P. Robledo-Narváez, M.T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, N. Rindernecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, Environ. Eng. Manage. J., 11, S141 (2012).
- [75] M.H. Abd-Alla, F.M. Morsy, A.W.E. El-Enany, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 13518 (2011).
- [76] K. Nath, D. Das, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 7497 (2009).
- [77] H. Su, J. Cheng, J. Zhou, W. Song, K. Cen, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 8846 (2009).
- [78] E. Özgür, A.E. Mars, B. Peksel, A. Louwerse, M. Yücel, U. Gündüz, P.A.M. Claassen, I. Eroglu, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 511 (2010).
- [79] M. Abo-Hashesh, D. Ghosh, A. Tourigny, A. Taous, P.C. Hallenbeck, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 13889 (2011).
- [80] E. Özgür, B. Uyar, Y. Öztürk, M. Yücel, U. Gündüz, I. Eroglu, Resources, Conservation and Recycling, 54, 310 (2010).
- [81] A. Wang, D. Sun, G. Cao, H. Wang, N. Ren, W.M. Wu, B.E. Logan, Bioresour. Technol., 102, 4137 (2011).
- [82] S. Manish, R. Banerjee, Int. J. Hydrogen Energy, 33, 279 (2008).
- [83] A.P. Borole, J.R. Mielenz, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 14787 (2011).
- [84] L.T. Angenent, K. Karim, M.H. Al-Dahhan, B.A. Wrenn, R. Domínguez-Espinosa, Trends Biotechnol., 22, 477 (2004).
- [85] C. Escamilla-Alvarado, M.T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, Biohydrogen production through solid substrate fermentation of organic municipal wastes: a multivariable evaluation. 9th International Symposium on New Materials and Nano-Materials for Electrochemical Systems. 12th. Int. Congress of the Mex. Hydrogen Soc.. July 9-13 Merida, Mexico (2012)
- [86] C. Escamilla-Alvarado, M.T. Ponce-Noyola, E. Ríos-Leal, H.M. Poggi-Varaldo, Int. J. Hydrogen Energy,

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Accepted for publication. (2013).

- [87] X. Wang, Y.C. Zhao, Int. J. Hydrogen Energy, 34, 245 (2009).
- [88] H.M. Poggi-Varaldo, A. Carmona-Martínez, A. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, J. New Mater. Electrochem. Syst., 12, 49 (2009).
- [89] A.L. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, G. Vázquez-Huerta, F. Esparza-García, N. Rinderknecht-Seijas, H.M. Poggi-Varaldo, Int. J. Hydrogen Energy, 36, 6199 (2011).
- [90] B. Ketheesan, N. Nirmalakhandan, N., Int. J. Hydrogen Energy, 36, 11693 (2011).
- [91] K.R.J. Perera, Y. Arudchelvam, V. Gadhamshetty, N. Nirmalakhandan, Int. J. Hydrogen Energy, 37, 2267 (2012).
- [92] Z. Gong, O. Wang, H. Shen, C. Hu, G. Jin, Z.K. Zhao, Bioresour. Technol., 117, 20 (2012).
- [93] K.M. Lee, D. Kalyani, M.K. Tiwari, T.S. Kim, S.S. Dhiman, J.K. Lee, I.W. Kim, Bioresour. Technol., 123, 636 (2012).
- [94] W. Zhang, Y. Ma, C. Wang, S. Li, M. Zhang, F. Chu, Ind. Crops Products, 43, 326 (2013).
- [95] EC BREC, D.2.2.3 Report with the assessment results concerning environmental, BIOPOL Projet No. 34433-FP6-2005-SSP-5A, (2009). Available at: http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biopol/user/documents/PublicDeliverables/BIOPOL_D_2_2_3_-_Final_120609.pdf [March 12, 2010].
- [96] M. Wellisch, G. Jungmeier, A. Karbowski, M.K. Patel, M. Rogulska, Biofpr., 4, 275 (2010).
- [97] S.I. Njoku, B.K. Ahring, U. Uellendahl, Bioresour. Technol. 124, 105–110 (2012).
- [98] S. Mokni-Tlili, I.B. Abdelmalek, N. Jedidi, H. Belghith, A. Gargouri, H. Abdennaceur, M.N. Marzouki, Waste Manage. Res., 28, 828 (2010).
- [99] <http://www.glycosbio.com/about.htm>.
- [100] Y. Ueno, M. Tatara, H. Fukui, T. Makiuchi, M. Goto, K. Sode, Bioresour. Technol., 98, 1861 (2007).
- [101] Y. Ueno, H. Fukui, M. Goto, Environ. Sci. Technol., 41, 1413 (2007).
- [102] D. Liu, D. Liu, R.J. Zeng, I. Angelidaki, Water Res., 40, 2230 (2006).
- [103] S.K. Han, H.S. Shin, J. Air Waste Manage. Assoc., 54, 242 (2004).
- [104] G. Kyazze, R. Dinsdale, A.J. Guwy, F.R. Hawkes, G.C. Premier, D.L. Hawkes, Biotechnol. Bioeng., 97, 759 (2006).

Notation

BES	bromo-ethane sulphonate
CBA	cost benefit analysis
DF	dark fermentation
GHG	green house gases
H-M	series process hydrogen fermentation followed by methanogenic stage
H-M-Z-S	biorefinery scheme based on hydrogen fermentation, methane production, enzyme production, and saccharification of digestates and fresh organic waste for bioethanol or further bioproduct generation
I_{bg}	biogas productivity
I_{H_2}	hydrogen productivity
LCA	life cycle assessment
MEC	microbial electrolysis cells
MFC	microbial fuel cells
OFMSW	organic fraction of municipal solid wastes
PEEG	potential for electrical energy generation
PF	photo-fermentation
PNSB	purple non-sulfur bacteria
Q_{bg}	biogas flowrate
Q_{H_2}	hydrogen flowrate
VFA	volatile fatty acids
VS	volatile solids

Estudio Comparativo del Crecimiento Electroquímico de Polianilina en H_2SO_4 y HCl

J. G. Arroyo-Martínez¹, M. C. Arenas², B. Ruiz-Camacho¹, O. Martínez-Alvarez^{*1}

¹Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Guanajuato, Av. Universidad Norte s/n, Juan Alonso Cortazar Guanajuato, C.P. 38438, México

²Departamento de Ingeniería Molecular de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla 3001, Querétaro, Querétaro 76230, México
Tel: 4614414300. Fax 4614414328, * omartinez@upgto.edu.mx

ABSTRACT

La polianilina (Pani) es uno de los polímeros conductores más utilizados, debido a su facilidad de síntesis, estabilidad electroquímica y electroactividad, es utilizada en diferentes aplicaciones, una de ellas capacitores electroquímicos, en donde las propiedades de la película formada son de suma importancia. Es posible obtener la Pani mediante diferentes rutas, química y electroquímica, la síntesis química permite conseguirla tanto en películas como en solución, a diferencia de la ruta electroquímica en donde se tiene un mayor control del crecimiento de la Pani en película. Debido a lo anterior surge el interés de llevar a cabo el crecimiento electroquímico de Pani, se ha reportado que este se lleva a cabo en soluciones acuosas, en presencia de diferentes ácidos inorgánicos, siendo de suma importancia en la electropolimerización además del tipo de electrolito utilizado, la densidad de corriente y potencial aplicado en el crecimiento electroquímico de Pani, las condiciones de crecimiento impuestas se ven reflejadas de manera importante en las propiedades (morfología, conductividad eléctrica, etc.) de la película de Pani obtenida. Dada la importancia de la modificación inicial, en este trabajo se presenta un estudio comparativo de la electropolimerización de Anilina, mediante técnicas electroquímicas: Cronoamperometría y Cronopotenciometría. El crecimiento electroquímico del monómero (Anilina) se llevo a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos, utilizando diferentes medios electrolíticos 0.3M anilina/1M H_2SO_4 y 0.3M anilina/1M HCl , se emplearon sustratos de ITO para crecer la película de Pani. De acuerdo al estudio realizado, las condiciones establecidas en las diferentes técnicas permiten obtener crecimientos de Pani homogéneos en donde la morfología de la película obtenida está en función de la técnica utilizada en su crecimiento.

1. Introducción

Los polímeros conductores pueden ser utilizados en una serie de aplicaciones tales como sensores, baterías recargables, dispositivos de visualización electrocrómicos y otros [1]. Pani es un polímero estable en el aire y puede ser fácilmente sintetizada por diferentes técnicas química y electroquímicas, debido a las propiedades que posee puede ser convertida fácilmente entre sus diversos estados de oxidación [1-2], Leucoemeraldina (LE), Pernigranilina

(PE) y Emeraldina (EM) en soluciones ácidas [2-3]. La síntesis electroquímica para recubrir sustratos con Pani tiene la ventaja de ser directa y controlable, sin embargo se debe ser cuidadoso al elegir el medio electrolítico para llevar a cabo una polimerización adecuada, así como los diferentes parámetros electroquímicos (potenciales, corrientes), ya que estos afectan tanto al crecimiento como a las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de la Pani [2], por ejemplo, la mezcla de agentes dopantes como ácido fluorhídrico con dodecilsulfato de sodio permite obtener películas de Pani transparentes con alta transmitancia óptica en la región visible y una conductividad eléctrica de 10^{-2} S/cm [4], la mezcla de ácidos orgánicos (ácido carboxílico/toluenosulfónico) mejora las propiedades de Pani como sensor de gas [5]. De acuerdo a lo descrito anteriormente en este trabajo se evalúa como repercute en el crecimiento de Pani el utilizar diferentes medios electrolíticos, en este caso H_2SO_4 y HCl [6]. Se utilizan sustratos de ITO [7-11] para llevar a cabo el electrodeposito de la Pani mediante técnicas electroquímicas CA y CP [1, 3].

2. Sección Experimental

Antes de llevar a cabo el crecimiento electroquímico de Pani y con la finalidad de eliminar cualquier impureza presente en la Anilina esta fue destilada a una temperatura de $185^{\circ}C$, mediante un sistema de destilación simple. Las soluciones fueron preparadas con agua deionizada ($18\ M\Omega$) y concentraciones de Anilina de 0.3M, en diferentes electrolitos soporte 1M H_2SO_4 y 1M HCl. El crecimiento electroquímico se llevó a cabo, mediante un Potenciostato/Galvanostato de la marca Gramy instruments, en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente. Se utilizó un electrodo de calomel (SCE) como referencia, los potenciales reportados en este trabajo son referidos a este electrodo, el electrodo auxiliar fue una malla de platino con un área de $1\ cm^2$ y como electrodo de trabajo sustratos de ITO con un área de $1\ cm^2$. La Pani fue crecida mediante las siguientes técnicas en función del tiempo: aplicando diferentes pulsos de corriente (CP) $1E^{-6}$, $1E^{-5}$, $1E^{-4}$, $1E^{-3}$ A. y pulsos de potencial (CA) en el intervalo de 0.8V a 0.9V vs SCE con incrementos cada 20 mV, en cada uno de los pulsos el tiempo aplicado tanto en CP como en CA fue de 90 s.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las respuestas de CA al aplicar los diferentes pulsos de potencial (0.8, 0.82, 0.84, 0.86, 0.88, 0.9V vs SCE) durante un tiempo de 90s en los diferentes medios electrolíticos a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl respectivamente. En la figura 1a) se observa que al aplicar un pulso de potencial de 0.8V vs SCE, la respuesta en corriente permanece casi constante (tiempo de modificación superficial) durante los primeros 5s, mientras que a tiempos mayores la corriente aumenta súbitamente, observándose un ligero cambio de pendiente alrededor de 15s, esto indica el inicio del crecimiento de la Pani, el hecho de seguir aumentando la corriente muestra que el sustrato de ITO aun no está completamente cubierto con el crecimiento de Pani, al imponer potenciales de

0.82V y 0.84V vs SCE la respuesta de corriente se mantiene constante en los primeros 5s con un cambio de pendiente alrededor de 15s la cual es menos pronunciada cerca de los 35s, al aplicar potenciales mayores 0.86V a 0.9V vs SCE, el tiempo en que la corriente permanece constante y en el que cambian las pendientes disminuye, estose deba posiblemente al cambio de interfaz que se presenta en la solución electrodo-electrolito, en un principio ITO-Electrolito y después Pani-Electrolito. En la figura 1b) se presentan tendencias similares sin embargo los tiempos de modificación y los cambios de pendiente son ligeramente mayores. La corriente mínima obtenida al aplicar los pulso de potencial en los diferentes medios fue de 3.83mA y 3.53mA con el pulso de 0.8V vs SCE, y la máxima de 11.5mA (en ambos medios) con el pulso 0.9V vs SCE, al termino de los 90s que duro la perturbación. Lo anterior sugiere un mayor depósito en H_2SO_4 que en HCl.

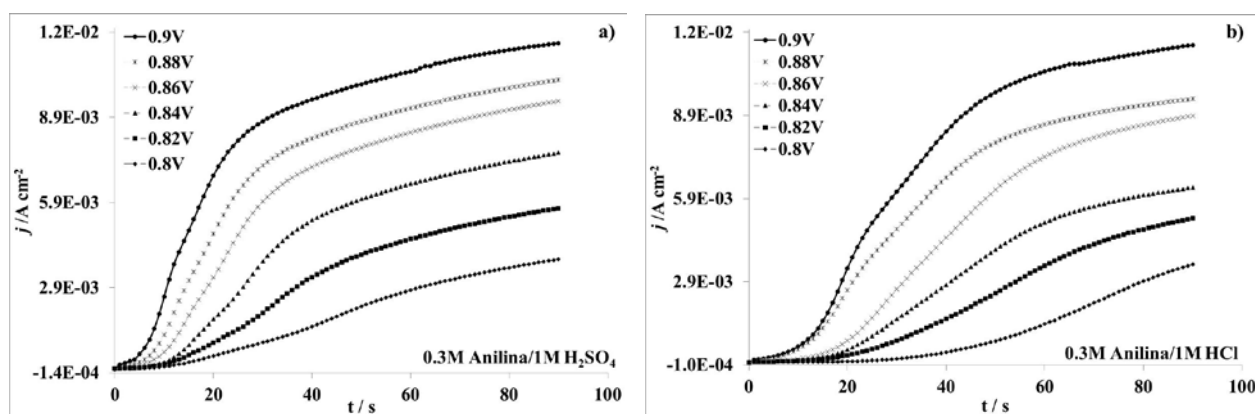


Figura 1. Respuesta Cronoamperométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl.

La figura 2 muestra una ampliación de la respuesta de cronoamperometría en los primeros segundos a) H_2SO_4 y b) HCl, se observa que a medida que el potencial impuesto aumenta el tiempo de modificación superficial disminuye, debido a que la perturbación impuesta permite mantener mayor cantidad de especie electroactiva cerca de la interfaz y por consiguiente un espesor mayor en el electrodeposito. Se demuestra que el crecimiento se da en ambas soluciones y que en el medio de H_2SO_4 requiere un tiempo menor de activación para llevar a cabo el depósito de la Pani que en el medio de HCl.

La figura 3 muestra las respuestas de Cronopotenciometría en los diferentes medios electrolitos a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl al aplicar diferentes pulsos de corriente (1E^{-6} , 1E^{-5} , 1E^{-4} , 1E^{-3} A) durante un tiempo de 90s. De manera general, al igual que en la técnica de cronoamperometría los resultados obtenidos al aplicar pulsos de corriente presentan crecimiento de Pani en los diferentes medios evaluados, es importante

mencionar que al ir aumentando la corriente impuesta, el potencial aumenta de manera paulatina. La corriente impuesta determina el espesor de la Pani depositada.

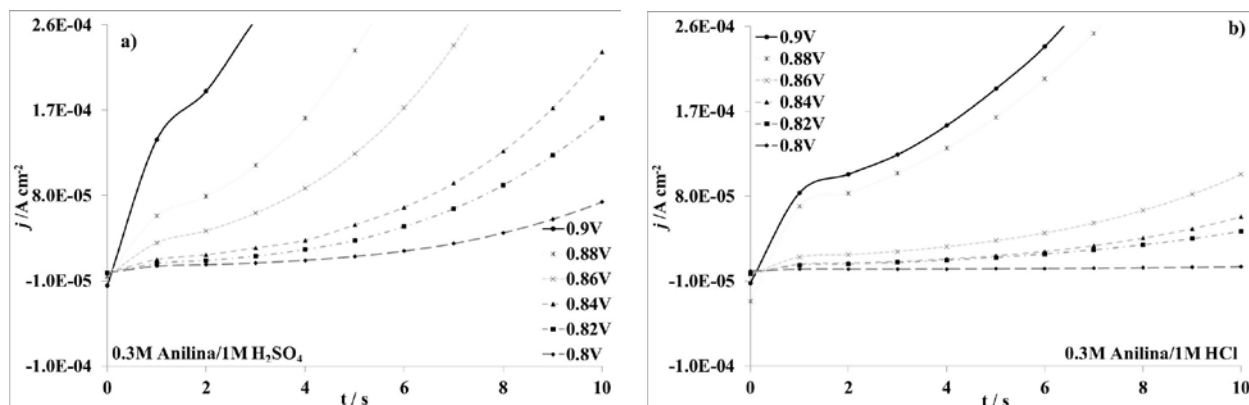


Figura 2. Ampliación de la respuesta Cronoamperométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl en los primeros 10s.

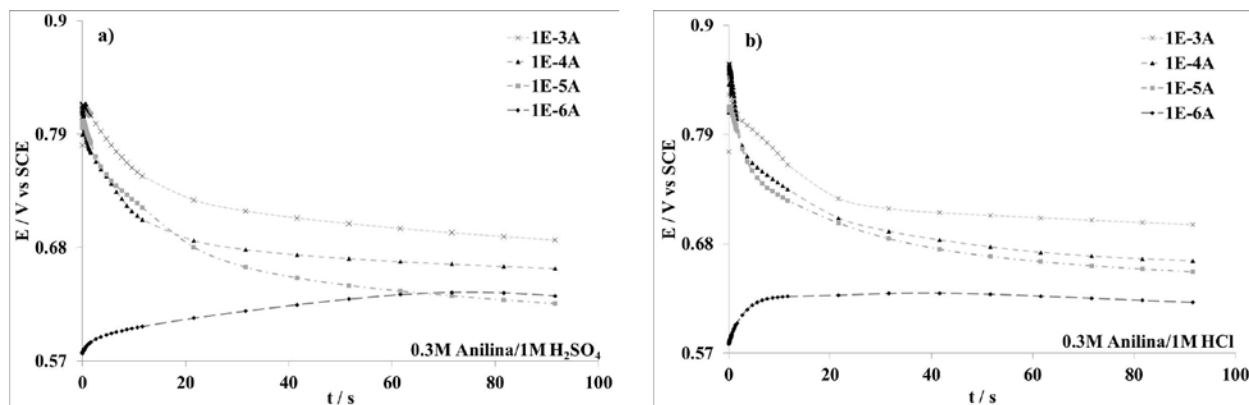


Figura 3. Respuesta Cronopotenciométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl.

En la figura 3a y b se observa que al aplicar una corriente de $1E^{-6}A$ el potencial al cual comienza la modificación es alrededor de 0.6V vs SCE, y no se presenta algún tipo de depósito, mientras que al aplicar $1E^{-5}$, $1E^{-4}$ A $1E^{-3}$ A en los primeros instantes hay un aumento súbito de potencial, llegando a un máximo (al igual que CA este máximo aumenta conforme el valor del pulso aumenta), después comienza a decrecer, esto es debido a la modificación superficial que sufre el electrodo y el posterior crecimiento de Pani, ya sea depositada en H_2SO_4 y HCl.

La figura 4 muestra una ampliación, en los primeros 5 segundos de las respuestas de CP, observándose que al aplicar esta técnica también se da un comportamiento de manera secuencial, y que el depósito es mayor conforme el valor del pulso incrementa, aunque a diferencia de CA en esta técnica se entrelazan algunos puntos hasta que la modificación superficial se estabiliza y las respuestas en las corriente al terminar el tiempo se dan de igual manera que al inicio de la prueba. Descartando así el pulso de $1\text{E}^{-6}\text{A}$ ya que este no presenta un depósito en ambos casos.

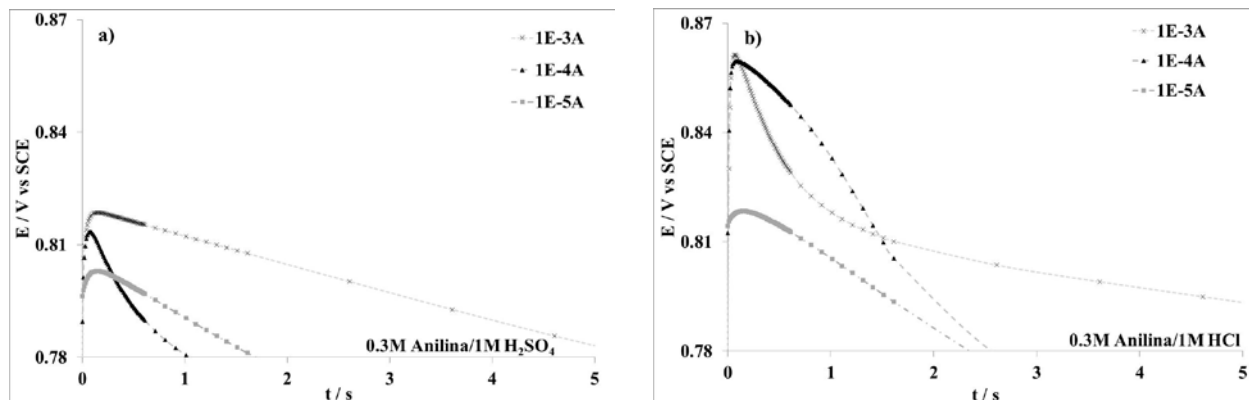


Figura 4. Ampliación de la respuesta cronopotenciométrica del crecimiento de Pani en a) 0.3M Anilina/1M H_2SO_4 y b) 0.3M Anilina/1M HCl en los primeros 5s.

Las figura 5 y 6 muestra una comparación de las respuestas de CA y CP respectivamente, con respecto a CA las corrientes de mayor magnitud obtenidas mediante los pulsos de potencial, así como el menor tiempo de activación para llevar a cabo el crecimiento de Pani en H_2SO_4 es ligeramente más rápido que en HCl. Mientras que para CP el máximo de potencial obtenido es de 0.86V vs SCE perteneciente al depósito en 1M HCl y de 0.81V vs SCE en 1M H_2SO_4 . Demostrando que es mejor llevar acabo el crecimiento en 1M H_2SO_4 debido a que el potencial obtenido es menor y más estable.

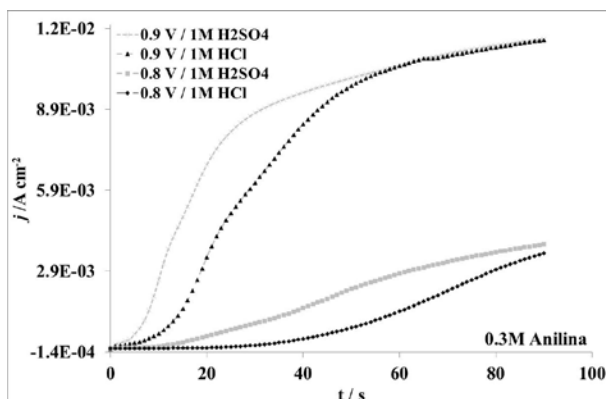


Figura 5. Comparación del crecimiento de Pani. en H_2SO_4 y HCl por CA

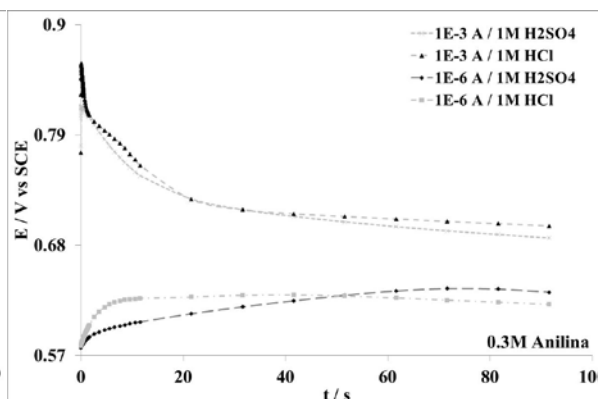


Figura 6. Comparación del crecimiento de Pani en H_2SO_4 y HCl por CP

4. Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos es aconsejable crecer las películas de Pani en el medio electrolítico de 1M H_2SO_4 , debido a que este medio presenta una mayor electroactividad, demostrándose en los tiempos cortos de activación y los máximos tanto de corriente como de potencial del crecimiento mediante CA y CP. Ambos medios nos permiten obtener películas de Pani, pero en 1M H_2SO_4 la homogeneidad de los depósitos se presenta de mejor forma que los que se obtienen en 1M HCl , así mismo en la CA los crecimientos en este último no se dan de manera paralela lo cual quiere decir que es más estable el depósito en el primer medio.

5. Agradecimientos

A los proyectos Promep/103.5/11/6714 y PAPIIT-UNAM (IB101512) por el financiamiento otorgado. José Germán Arroyo Martínez agradece al Promep/103.5/11/6714 por la beca otorgada para la realización de su tesis de licenciatura.

6. Referencias

- [1] W. Chen, T. Wen, H. Teng, "Polyaniline deposits porous carbon electrode for supercapacitors". *Electrochimica Acta*. Vol. 48. p. 641-649, 2003.
- [2] D. Sazou, "Potentiodynamic and potentiostatic deposition of polyaniline on stainless steel: Electrochemical and structural studies for a potential application to corrosion control", *Electrochimica Acta*. Vol. 52. p. 4385-4397, 2007.
- [3] H. Chi-Chang, "Capacitive and textural characteristics of polyaniline-platinum composite films", *Electrochimica Acta*. Vol. 47. p. 2741-2749, 2002.

- [4] M. C. Arenas, G. Sánchez, “Optical, electrical and morphological properties of transparent binary doped polyaniline thin films synthesized by in-situ chemical bath deposition”, *Polymer International*. Vol. 60, p. 1123-1128, 2011.
- [5] M. C. Arenas, G. Sánchez, M. E. Nicho. J. Elizalde-Torres, V. M. Castaño, “Engineered doped and codoped polyaniline gas sensors synthesized in N, N, y dimethyl formamide media”, *Applied Physics A: Materials Science & Engineering*. Vol. 106 (4), p. 901-908, 2012.
- [6] A.T. Özyılmaz, M. Erbil, B. Yazıcı, “The electrochemical synthesis of polyaniline on stainless steel and its corrosion performance”, *Current Applied Physics* 6, p. 1-9. 2006.
- [7] D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, “Electrochemical behaviour of poly (neutral red) on an ITO electrode”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 446. p. 47–55, 1998.
- [8] H. Okamoto, “Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films”, *Polymer*. Vol. 39. p. 4349-4358, 1998.
- [9] T. Yi-jie, “Facile and economical synthesis of high-contrast multielectrochromic copolymers based on anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene via electrocopolymerization in boron trifluoride diethyl etherate”, *Electrochimica Acta*. Vol. 77. p. 157-162, 2012.
- [10] S. Bhadra, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”, *Progress in Polymer Science*. Vol. 39. p. 783-810, 2010.
- [11] C. Shen-Ming, “The electropolymerization and electrocatalytic properties of polymerized new fuchsin film modified electrodes”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 553. p. 63-75, 2003

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Modificación química de membranas para su uso en la celda de combustible.

A. González-López¹, J. A. Galicia Aguilar^{1,*}, D. Santamaría Juárez¹, A. Ramos-Pérez², R. González-López²

¹Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, BUAP
San Claudio y 18 sur, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue.

²Departamento de Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica de Amozoc, UPAM
Calle Ampliación Luis Oropeza No. 5202, Amozoc, Pue.

*Tel: 2295500 Ext.7250, fax 2295500 Ext.7250, mail: jose.galicia@correo.buap.mx

ABSTRACT

Realizamos la síntesis de una serie de membranas a base de quitosano modificadas con ácido sulfúrico con objeto de reticular la estructura de la membrana formada y usarla en la celda de combustible. Las membranas se sintetizaron mediante el método de disolución-evaporación del disolvente en medio ácido a temperatura ambiente. El espesor de las películas modificadas varía entre 100 y 200 micras, en función del grado de reticulación. Adicionalmente, se estudiaron dos procedimientos de derivatización de las membranas, los cuales modifican el factor de hinchamiento, la fracción en gel y la densidad. Las caracterizaciones mediante FTIR permitieron identificar el efecto de la reticulación mediante la presencia de los grupos funcionales.

Las membranas fueron evaluadas en celdas de combustible para caracterizar su desempeño en la producción de energía eléctrica. Se utilizó un banco de pruebas consistente en un panel solar fotovoltaico expuesto a radiación constante, que alimenta a un sistema electrolizador con membrana de NAFIÓN. El electrolizador disocia el agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, los cuales alimentan a la celda de combustible que contiene la membrana de quitosano. Los resultados de las celdas de combustible con membrana de quitosano se compararon con los datos obtenidos en la caracterización de celdas de combustible con membrana de NAFIÓN.

1. Introducción

La tecnología de celdas de combustible es una opción viable para la generación de energía. A pesar de encontrarse en etapas incipientes de desarrollo, esta tecnología presenta grandes expectativas para substituir a las fuentes tradicionales de energía. El principio de la operación de las celdas es bastante sencillo. En el caso de la celda de intercambio iónico (PEM por sus siglas en inglés), un flujo de hidrógeno llega al ánodo donde los electrones se transportan a través de un circuito externo y los protones atraviesan la membrana, que es selectiva a estos últimos. En el otro lado, una corriente de oxígeno arrastra los protones que salen de la membrana, produciendo vapor de agua [1]. El éxito del proceso, consiste en el transporte selectivo de los protones a través de la membrana. La membrana comercial de NAFION se encarga de llevar a cabo el transporte de los protones en la celda de combustible para que lleguen al cátodo. Las membranas comerciales de NAFION tienen el mejor desempeño en el mercado y a la fecha, los prototipos diseñados siguen teniendo a NAFION como patrón de referencia. Las investigaciones en el área de preparación de membranas continúan, dado que un incremento en la variedad de membranas útiles para las celdas de combustible, detonarán el avance de la tecnología. Otro aspecto importante a destacar, es el desarrollo de materiales reciclables para la celda de combustible, con objeto de detener los daños adicionales al ambiente, generados por el desecho de las membranas sintéticas una vez que terminan su vida útil.

Las membranas a base de quitosano son una alternativa viable para su uso en la celda de combustible, dado el carácter biodegradable del polímero. El quitosano es un polielectrolito catiónico, que puede ser utilizado para la conducción iónica a través de su estructura. La conductividad eléctrica del quitosano es muy baja en su estado natural, y se incrementa al estar en medio acuoso donde los grupos funcionales se encuentran hidratados [2]. No obstante, dadas las características cristalinas del quitosano, su grado de hidratación es bajo y las membranas formadas a partir de quitosano deben ser modificadas en su estructura química, para incrementar el factor de hinchamiento y poder llevar a cabo la conducción de los protones a través de ésta.

Diversos autores, han propuesto la modificación del quitosano mediante la adición de grupos funcionales iónicos, como los grupos fosforilados, que interaccionan con los grupos hidroxilos del quitosano, incrementando su carácter hidrófilo [3]. Por otra parte, la modificación de la membrana de quitosano mediante reticulación química con H_2SO_4 y dopada con óxido de zirconia sulfonado ($S-ZrO_2$) permite incrementar la conductividad iónica de la membrana cuando se incrementa la cantidad de dopante. No obstante, se debe garantizar que el espesor de la membrana sea el adecuado para que soporte el proceso difusivo de transporte de los gases a través de ella [4].

En este trabajo, realizamos la modificación química de quitosano comercial, de bajo peso molecular, mediante reticulación química. Se realizaron dos protocolos de reticulación, con objeto de determinar las mejores condiciones de preparación de las membranas. Las membranas fueron caracterizadas mediante su factor de hinchamiento, densidad de las películas, espesor en el estado hinchado y la identificación de los grupos funcionales. Adicionalmente, las membranas fueron evaluadas en un banco de pruebas, donde se determinó el voltaje máximo

alcanzado en función del tiempo. Los resultados obtenidos, nos permitieron determinar el protocolo de reticulación asociado a un mayor voltaje generado.

2. Sección Experimental

Se sintetizaron una serie de membranas con una disolución 1 % w/v de quitosano comercial de bajo peso molecular (Sigma-Aldrich) y ácido acético 0.1 M. La mezcla se sometió a 90 °C con agitación magnética constante durante 24 horas, se vertió en cajas petri de poliestireno, y se dejaron secar durante 2 días a temperatura ambiente. Una vez evaporado el disolvente, las membranas formadas se sometieron a dos protocolos diferentes de reticulación. El primer procedimiento, consistió en sumergir las membranas en una solución de H₂SO₄ 0.5M a diferentes tiempos, a saber una o dos horas. Posteriormente, las membranas fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro. Las membranas neutralizadas se sumergieron en una solución de NaOH 2M durante 5min y se lavaron nuevamente hasta pH neutro. El segundo procedimiento consistió en sumergir las membranas primero en la solución de NaOH 2M durante 5min seguidas de lavado hasta pH neutro, con posterior inmersión en H₂SO₄ 0.5M durante una y dos horas respectivamente. Finalmente, las membranas fueron lavadas con agua destilada hasta pH neutro. La Tabla 1 resume las características de las muestras sintetizadas.

Tabla 1.- Características de las membranas sintetizadas

Clave	Procedimiento	Tiempo en H₂SO₄, horas	Espesor **, micras	Densidad, g.cm⁻³	Hinchamiento, %
M1	1	1	107	1.103	151
M2	1	2	165	1.386	148
M3	2	1	128	1.163	132
M4	2	2	181	1.292	203
M5	2	4	199	1.672	200

* Todas las muestras se sometieron a un baño de NaOH 2M durante 5 minutos, de acuerdo al procedimiento usado.

** Medido en la membrana reticulada.

Luego de la etapa de reticulación se midió el espesor de las membranas utilizando un micrómetro digital para exteriores; marca CMS, modelo EM-9001N.

Las membranas fueron recortadas para formar un cuadro con un área de 25 cm², y montadas en la celda de combustible para su evaluación. El excedente de cada membrana fue utilizado para la caracterización del polímero mediante espectroscopia de FTIR, la determinación de la densidad de la membrana y el porcentaje de hinchamiento. La densidad se determinó mediante el principio de Arquímedes, usando metanol como disolvente. El factor de

hinchamiento por su parte, se determinó en agua, y se calculó como la relación entre el peso de agua absorbida y el peso del polímero seco, de acuerdo con la siguiente ecuación 1.

$$H, \% = \frac{\text{Peso de agua absorbida}}{\text{Peso de membrana seca}} \times 100 \quad (1)$$

La evaluación de las membranas se llevó a cabo en una celda de combustible Hydro-Genius™ Professional, mediante la cuantificación del voltaje máximo alcanzado por celda unitaria, es decir, sin apilamiento de celdas.

3. Resultados y discusión

Luego de la disolución del quitosano en solución ácida, se obtuvo una mezcla altamente viscosa. Se determinó la viscosidad inherente de la solución usando un viscosímetro de Ubbelohde, y una concentración de quitosano de 10 g.L⁻¹ a 20 °C, la cual fue de 0.27 g.dL⁻¹. Las membranas se formaron por la lenta evaporación del disolvente a temperatura ambiente. Las películas se despegaron de la superficie de las cajas Petri al quedar completamente secas, el espesor fue de 195 micras, y la textura era maleable.

Una vez reticuladas las membranas a base de quitosano, fueron sumergidas en un baño de agua para determinar el equilibrio de hinchamiento. Los datos del agua absorbida por el polímero se obtuvieron al equilibrio termodinámico de hinchamiento, es decir, cuando el peso de la muestra no cambio más. La Tabla 1 muestra los valores obtenidos para las muestras estudiadas. Las muestras M1 y M2, reticuladas mediante el procedimiento 1, se destruyeron ligeramente durante el proceso de hinchamiento, y los valores mostrados no muestran la tendencia esperada. Este resultado es importante, ya que se encuentra asociado a la ineficiencia del proceso de reticulación. Un polímero que forma estructuras químicamente reticuladas, absorbe el líquido del medio hasta alcanzar su equilibrio de hinchamiento, sin disolverse en él, debido a la naturaleza de sus enlaces. En tanto que un polímero no reticulado, es posible que se disuelva. Las muestras M3 y M4 reticuladas mediante el procedimiento 2, muestran una tendencia clara del factor de hinchamiento en función del tiempo de inmersión en la solución de ácido sulfúrico, que es el agente reticulante. Así, cuando el tiempo de inmersión aumenta, el factor de hinchamiento aumenta. Es difícil tener una idea del grado de reticulación de los materiales y el efecto del mismo en el factor de hinchamiento con tan solo dos muestras. No obstante, este resultado es importante pues indica que en el protocolo de reticulación dos, la estructura de la membrana está efectivamente reticulada, en tanto que en el protocolo uno, las cadenas no se encuentran unidas o éstas solo están débilmente unidas. Este resultado se correlacionará con los datos de permeabilidad en la celda de combustible más adelante en el texto. Por otra parte, los valores reportados del factor de hinchamiento en agua son del mismo orden de magnitud que los reportados en la literatura, obtenidos mediante condiciones similares. El hinchamiento de la membrana facilita el transporte de los protones a través de esta. La conducción de protones en la membrana sulfonada se debe a la facilidad de los protones a saltar en los grupos sulfoxi (mecanismo Grotthuss) [5].

La caracterización de los grupos funcionales de la membrana se llevó a cabo mediante espectroscopia de FTIR. La Figura 1 muestra el espectro obtenido, donde se identifican las vibraciones a 1638 cm^{-1} asociada a la amida, a 1532 cm^{-1} la vibración del grupo NH_3^+ asociado a la reticulación mediante H_2SO_4 [6], a 1380 cm^{-1} la vibración asimétrica del grupo SO_2 , a 1077 cm^{-1} la vibración del anillo piranósico, a 1053 cm^{-1} la vibración de tensión asimétrica del grupo C-O-C, y a 895 cm^{-1} la vibración del grupo CH_2 . El espectro muestra la presencia del grupo sulfonato, relacionado con la reticulación de las membranas. Ambos procedimientos de reticulación mostraron la presencia de dicho grupo, indicando que en ambos casos, se lleva a cabo la reacción de reticulación.

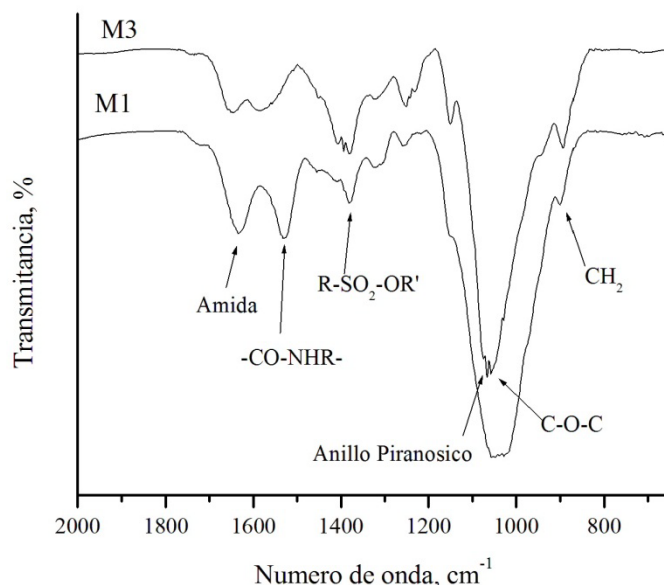


Figura 1.- Espectro de FTIR de las muestras reticuladas, comparación entre los dos procedimientos usados.

Evaluación de la membrana modificada en la celda de combustible

Las membranas sintetizadas y modificadas fueron evaluadas en una celda de combustible tipo PEM (PROTON EXCHANGE MEMBRANE). La membrana fue colocada en una celda de combustible, entre las placas bipolares. Luego de ensamblar la celda con la membrana de quitosano, se realizaron pruebas de voltaje en función del tiempo en el banco de pruebas, a flujo constante de gases, a saber $12\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de hidrógeno y $6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de oxígeno. El desempeño de las membranas se siguió en intervalos de 10 minutos, hasta obtener un voltaje constante, generalmente entre 2 y 3 horas después de iniciado el experimento. Las muestras M1 y M2, modificadas mediante el procedimiento uno, presentan baja resistencia a la manipulación en su estado hinchado, necesario para llevar a cabo las pruebas. Fueron difícilmente colocadas en la celda, y generaron un voltaje de 42 mV. Al momento de desmontar

la celda, las membranas se destruyeron por completo, haciendo imposible verificar la reproducibilidad de los resultados.

Las membranas sintetizadas mediante el procedimiento dos, reportaron un voltaje de 65 a 70 mV, sin mostrar una tendencia entre el voltaje generado y el tiempo de inmersión en la solución reticulante. Estas membranas mantuvieron su forma luego de las pruebas realizadas, y al momento de desmontar la celda, no se encontraron dañadas. No fue posible cuantificar la intensidad de la corriente debido al orden de magnitud de los valores de voltaje obtenidos. Es importante destacar, que las membranas modificadas mediante el procedimiento dos, mostraron un factor de hinchamiento del mismo orden de magnitud, lo que coincide con su desempeño en la celda de combustible. El incremento en la cantidad de agua retenida, está asociado a la generación de voltaje por la membrana, a pesar de incrementar el tiempo de reticulación. Estas membranas pueden ser utilizadas como blanco de referencia, para doparlas posteriormente con nanopartículas funcionalizadas, que permitan incrementar la conductividad iónica de las membranas.

4. Conclusiones

Las membranas reticuladas mediante el procedimiento dos, muestran un mejor desempeño y maleabilidad que las membranas modificadas mediante el procedimiento uno. Los valores de voltaje generados son bajos, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía, pero sirven de base para sintetizar membranas híbridas, con un material más conductor. La reticulación química de las membranas, permitió incrementar el factor de hinchamiento de las membranas a base de quitosano. En el intervalo de inmersión de las membranas en la solución reticulante, no se observaron cambios significativos, por lo que incrementar el tiempo puede no ser necesario.

5. Agradecimientos

A PROMEP, por el financiamiento otorgado a través del proyecto de fortalecimiento a cuerpos académicos.

6. Referencias

-
- [1] Ulises Cano Castillo en “Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica”, boletín IIE, septiembre/octubre de 1999
 - [2] J. Gacén, I. Gacén, Quitina y quitosano. Nuevos materiales textiles, Boletín INTEXTER (U. P. C.) 110, 67-71, (1996).
 - [3] Y. Wan, K. A. M. Creber, B. Peppley, V. T. Bui, Synthesis, Characterization and Ionic Conductive Properties of Phosphorylated Chitosan Membranes, *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 850–858 (2003).
 - [4] A. O. Odeh, P. O. Osifo, H. J.P.W. Neomagus, Progress in Polymer Electrolyte Membrane Research for Fuel Cell Applications – The Issue of Water Management, 2012 International Conference on Power and Energy Systems Lecture Notes in Information Technology, Vol.13
 - [5] V. S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, Y. A. Gallego, A. Mendes, I. L. Madeira, S. P. Nunes, Proton electrolyte membrane properties and direct methanol fuel cell performance: I. Characterization of hybrid sulfonated poly (ether ether ketone)/zirconium oxide membranes. *Journal of Power Sources*, 140: 34 – 40, (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[6] T. Gumusoglu, G. A. Ari, H. Deligoz, Investigation of salt addition and acid treatment effects on the transport properties of ionically cross-linked polyelectrolyte complex membranes based on chitosan and polyacrylic acid, *Journal of Membrane Science* 376 25–34 (2011)

Photo-electrochemical characterization of TiO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel route

A.A. Flores Caballero¹, A. Cruz López², O. Vázquez Cuchillo³, A. Manzo-Robledo^{1*}

¹Laboratorio de Electroquímica y Corrosión. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN, México D.F. ²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, San Nicolás de los Garza, N.L. ³Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla. Puebla, Puebla.

*corresponding author: cruz_lopeza@yahoo.com.mx

ABSTRACT

Titanium dioxide nanoparticles were synthesized by the sol-gel method using titanium butoxide, HNO₃ or CH₃COOH as hydrolysis precursors, ethanol and water. The reaction was carried out at 80°C during 2h. The obtained materials were dried and calcined at 400°C. The as-prepared materials were deposited on an ITO substrate and electrochemical techniques as cyclic voltammetry (CV) and open circuit potential (OCP) were performed. It was found that, during illumination with UV light, the OCP is highly modified compared with P25 from commercial source. Therefore, the generation of electron-hole pairs leads to changes in the flat band potential and a decrease to more negative values at lower electron transfer, which are closely related with the pKa of the hydrolysis precursor (pKa_{HNO₃}= -2.0 and pKa_{CH₃COOH}=4.8). Then, it is possible that the slow dissociation of the precursor (i.e. CH₃COOH) during the synthesis process modifies the structural and morphological characteristics (e.g. particle size, surface area) inducing a more efficient generation of electron-hole pairs and a more reversibility toward the OCP. Supposition also verified by CV. In these profiles the peak-to-peak potential gradients (ΔE) are 0.28 mV, 0.24mV and 0.18 mV for P25, HNO₃ and CH₃COOH respectively, indicating that in this last the electrochemical redox reaction linked to the couple Fe³⁺/Fe²⁺ is more efficient.

Keywords: Semiconductors, photo-electrochemistry, titanium dioxide, sol-gel, hydrolysis precursor.

Introduction

Titanium dioxide (TiO_2) is the most used semiconductor for photo-catalytic and photo-electrochemical reactions including degradation of organic compounds and redox mechanistic studies [1], and as a carrier material for nanocomposites [2]. Moreover, the use of titanium dioxide as gas sensor has been growing recently due to its high intrinsic resistance compared to conventional materials such as SnO_2 and ZnO [4]. In this context, it is important to study its electronic and structural-morphological properties in order to major understand the overall process during charge transfer at the semiconductor-electrolyte interface under dark and illumination. For example, during illumination-induced reactions, there is a local charge density that strongly differs from the bulk solution, producing an electric field, which acts as a driving force in the charge transfer process. Therefore, the photo-electrochemical activity may vary depending on the electrolyte pH, because it modifies the transfer phenomena of the interfacial region, causing a charge separation and then, modifying the anodic and cathodic current evolution [9,10]. Other critical factors involving the charge transfer includes the band gap energy, crystallite size and particle shape that can be controlled by the synthesis route employed and several conditions during the process of synthesis, including the pH [3]. The use of soft chemistry routes (e.g. sol-gel method) is an interesting alternative. This pathway involves a hydrolysis step, which can be controlled by several factors such as the alkoxide used as precursor, molar ratios of the precursor for hydrolysis, among others [5]. Other methods for improving the crystallinity and obtain different properties to control the morphology have been also employed [7,8]. In this work, the TiO_2 photo-electrochemical evaluation, synthesized by the sol-gel method using HNO_3 and CH_3COOH as hydrolysis precursors, was conducted. These evaluations include electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and open-circuit potential transients.

Experimental section

Materials and Methods

Titanium dioxide nanoparticles were synthesized by the sol-gel method at $\text{pH}=7$. Briefly, titanium butoxide 97% (Sigma Aldrich), ethanol and deionized water were mixed under constant stirring in a glass reactor with a refrigeration system in order to avoid evaporation. Then, the hydrolysis precursor (HNO_3 or CH_3COOH) was added dropwise at 25°C . Thereafter, the reaction was carried out at 80°C during 2h. The molar ratios used were 1: 0.14: 43: 8 for alkoxide, acid, deionized water and ethanol, respectively. The obtained materials were dried and calcined at 400°C [10, 11]. The electrode preparation was carried out as follow: 0.3 g of TiO_2 as-prepared, 6 mg of polymethyl methacrylate and 1.2 ml of methyl methacrylate were subject to ultrasound for 15min. Then, 12 μl of this suspension were deposited on a SnO_2 glass substrate and then dried for 15min in an argon atmosphere. The electrochemical measurements were performed potentiostatically (EG & E Model 263) in a three-electrode standard electrochemical cell. A carbon and Calomel were used as counter and reference electrodes, respectively. For cyclic voltammetry (CV) experiments, a solution of 0.1 M KCl + 6×10^{-3} M $\text{K}_3\text{Fe}[\text{CN}]_6$ was used as supporting electrolyte in a potential

interval from -0.2 to 0.6 mV. Whereas, the open-circuit potential transients were performed in a 0.1 M KCl solution during 1500s, using a UV lamp (PS-01 UVP) as a light source toward the surface of the as-prepared electrode. Argon gas was used to remove dissolved O₂.

Results and Discussion

Figure 1 shows the profiles E versus t for the synthesized samples. Notice that the open-circuit potential is strongly affected during illumination after 250s. This potential variation indicates a transfer of charge carriers. Moreover, this variation is most important with respect to P25 from commercial source (curve a). Therefore, the generation of electron-hole pairs leads to changes in the flat band potential and a decrease in the open-circuit potential to more negative values at lower electron transfer [12], which are closely related with the pK_a of the hydrolysis precursor (pK_aHNO₃=-2.0 and pK_aCH₃COOH =4.8) curves (b) and (c), respectively. According to this, it is possible that the slow dissociation of the precursor (i.e. CH₃COOH) during the synthesis process modify the structural and morphological characteristics (e.g. particle size, surface area, Figure not shown) inducing a more efficient generation of electron-hole pairs and a more reversibility toward the OCP. This assumption was also verified by CV in a 0.1 M KCl + 6x10⁻³ M K₃Fe [CN]₆ at 20mV/s (see inset in Figure 1). In these profiles the peak-to-peak potential gradients (ΔE) are 0.28 mV, 0.24mV and 0.18 mV for P25, HNO₃ and CH₃COOH, indicating that in this last the electrochemical redox reaction linked to the couple Fe³⁺/Fe²⁺ is more effective.

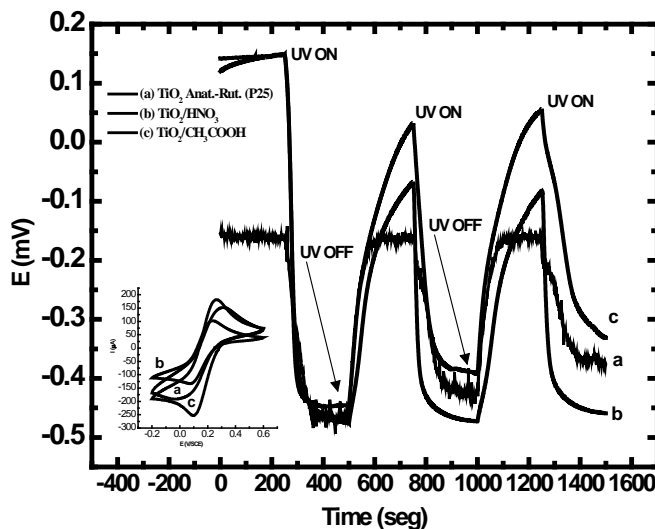


Figure 1. Open circuit potential transients during UV illumination. Inset: i vs E obtained by CV for the semiconductors evaluated.

Significance

This study focuses in the evaluation of the photo-electrocatalytic activity of TiO₂ synthesized by sol-gel method. The intrinsic properties obtained can be of high impact in view of the degradation of organic compounds (e.g. dyes, as a reducing agent) using TiO₂ as a photo-anode in a galvanic cell, producing electricity, and hydrogen in the cathode.

Conclusions

The exchange of species at the electrode-electrolyte interface is strongly linked to the acid of hydrolysis employed during the synthesis of TiO₂, affecting the electrochemical activity given by the ΔE during cyclic voltammetry experiments. In this context, the variation in the open circuit potential transients during UV illumination promotes the generation of electron-hole pairs more efficiently in the material synthesized with acetic acid, phenomena also linked to its dissociation constant.

Acknowledgements

Projects IPN-20130113 and CONACyT 160333 .

References

- [1] M. Pal, J. García Serrano, P. Santiago, U. Pal. Physical Chemistry, 111 (2007) 96.
- [2] O. Vázquez-Cuchillo, A. Manzo-Robledo, R. Zanella, N. Elizondo-Villareal, A. Cruz-López, Ultrasonics Sonochemistry, 20 (2013) 498–501
- [3] O. Carp, C. L. Huisman and A. Reller, Progress in Solid State Chemistry, 32 (2004) 33.
- [4] Hiroshi Miyasaki, Sensors and Actuators B, 108 (2005) 467.
- [5] Akbar Eshaghi, Reza Mozaffarinia, Ceramics International, 37 (2011) 327.
- [6] L. González-R., I. Hernández-P., L. Díaz-Barriga A., Manzo-Robledo, Materials Science Forum, 691 (2011) pp 105.
- [7] M.R. Mohammadi, M.C. Cordero Cabrera, Sensors and Actuators B, 120 (2006) 86.
- [8] Piyawat Supphasrironjaroen, Chemical Engineering Journal, 138 (2008) 622.
- [9] Yan Huang, Gang Xie, Journal of Solid State Chem., 184 (2011) 502.
- [10] L. M. Bautista Carrillo, UANL Master's Thesis, Monterrey N.L. (2009).
- [11] A. A. Flores Caballero, ESIQIE-IPN Bachelor Thesis, México D.F (2012).
- [12] N. Baram, Y. Ein-Eli. Physical Chemistry; 114 (2010) 9781.

Co:TiO₂ films obtained by CBPLD for the OER and ORR in alkaline media

J. Pérez-Alvarez^{1, 2, 3*}, S.M. Fernández Valverde¹, L. Escobar-Alarcón², S. Romero², D. A. Solís-Casados⁴.

¹ Depto de Química, ² Depto. de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Apdo. Postal 18-1027, México D.F., México

³ Facultad de Química UAEMex, Toluca, esq. Colon. Toluca, Edo. del México, México.

⁴ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Km. 14.5 carr. Toluca- Atlacomulco, México

* mail: jonatan3101@yahoo.com.mx

ABSTRACT

Co:TiO₂ films were obtained on glass substrates and glassy carbon by Crossed Beam Pulsed Laser Deposition (CBPLD). Two crossed plasmas were produced by ablating simultaneously two targets, TiO₂ and Co, in vacuum. The ablation conditions on the Co target were varied in order to prepare Co:TiO₂ films with different Co content. The composition of the films was analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) the results showed that: depending on the synthesis condition the Co content in the films varies from 1.2 to 5.1 at. % . The microstructure was studied by microRaman Spectroscopy; it was found the presence of CoTiO₃ and the rutile phase of TiO₂. The electrochemical performance for the Oxygen Evolution Reaction (OER) was studied by cyclic voltammetry and the Oxygen Reduction Reaction by rotating disk electrode (RDE) using a standard three electrode cell in alkaline media (0.5 M KOH) being the prepared films the working electrode. For the OER, the current densities obtained in samples with different cobalt content at 1.4 mV vs. NHE vary from 3.2 to 8.3 mA cm⁻². The Tafel slopes values obtained were in the range of 30 to 90 mV/decade and the exchange current densities from 1.9x10⁻⁴ to 1.0x10⁻⁵ A/cm². These films were studied in the ORR, achieve a reaction via 4electrons with a current density around to 1.5 mA/cm² at 800mv and 1600rpm.

1. Introduction

Bifunctional electrocatalysts are of particular interest for use in unified regenerative fuel cells (URFC), in these systems one electrode is used solely for the oxygen reactions, oxygen evolution reaction (OER) in the electrolysis mode, oxygen reduction reaction (ORR) in the fuel cell mode [1]. The main trend for the electrochemical mechanism of OER or ORR is to involve at least one reaction step with fairly slow electron transfer. For this reason, one of the major aspects to be considered for improving the overall kinetic of the OER or ORR is the nature of the electrocatalyst which must be the most efficient and resistant to anodic corrosion during the water electrolysis reaction; it is well known that electrocatalysis depends on both electronic and geometrical factors [2].

In recent years, the electro-catalytic properties of transition metal oxides have received considerable attention specially, the mixed oxide valances, due to their low cost, thermodynamic stability, low electrical resistance, stability in alkaline solution and good electro-catalytic properties [3]. In the literature many research work has been done to synthesized this kind of materials by different techniques such as reactive PLD [4], sol gel [5], CVD [6] modified Adams methods, being the synthesis technique is fundamental in the physical properties of the electrocatalysts, in this work we proposed a variation of PLD [7] so called Crossed Beam Pulsed Laser Deposition to obtain Co:TiO₂ thin films electrodes and the determination of their electrochemical performance in alkaline media, this media is a less corrosive environment for non- noble metals electrocatalysts [8].

2. Experimental

Preparation of the electrodes.

To develop the electrodes, we can use the variation of the PLD technique so called Crossed Beam Pulsed Laser Deposition (CBPLD). The Co: TiO₂ electrodes were obtained on glass and glassy carbon substrates at the same time; two crossed plasmas were produced by ablating simultaneously TiO₂ disk, 99.99% purity and Co targets also of 99.99% purity in positioned perpendicularly to each other were simultaneously ablated. The ablation was performed using a Nd:YAG laser with emission at the second harmonic ($\lambda=532\text{nm}$) with a pulse duration of 5 ns. Over glass substrate of 1cm^2 , the distance target-substrate was of 4.2 cm at a working pressure of 5×10^{-6} Torr at room temperature. In order to vary the Cobalt content in the films, the average kinetic energy of cobalt ions (E_{Co}) was changed, keeping the same plasma conditions for TiO₂ deposition

Physical characterization

The composition of the films was analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) with a JEOL JS 9200 with a standard Mg K α excitation source (1253.6 eV), binding energies were calibrated respect to the carbon signal (285eV). Whilst the film structure was studied by Raman Spectroscopy in a Lab-Ram HR, Jobin Yvon system equipped with an Olympus BX40 confocal microscope. A Nd:YAG laser beam (532 nm) was focused by an 100X

microscope objective onto an $\approx 1 \mu\text{m}$ diameter on the sample surface. The electrochemical performance for the Oxygen Evolution Reaction (OER) was studied by cyclic voltammetry, the oxygen reduction reaction (ORR) was studied by linear voltammetry mean rotating disk electrode technique (RDE), both in a standard three electrode cell using a potentiostat/galvanostat EG&G 273A and a small glass cell with alkaline media (KOH 0.5M) at 23 °C, applied the thin films obtained like working electrode and the Calomel as a reference electrode, while platinum grid was employed as the counter electrode.

3. Results and discussion

The parameters and conditions of the films synthesis was already reported [7]. The cobalt content in the films was calculated by XPS measurements. Figure 1 shows the Co content in titanium oxide as a function of the Co ions mean kinetic energy. It can be seen that the cobalt content varies from 1.2 at. % up to 5.1 at. %, depending on the Co ions means kinetic energy. In this case the increasing of Co ions mean kinetic energy increases the Co doping of titanium oxide.

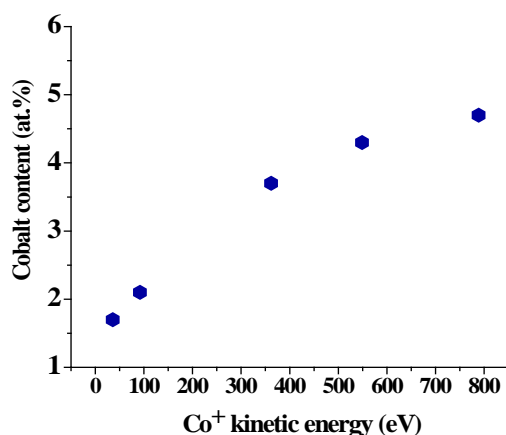


Figure 1 Variation of the cobalt content (atomic percent) in the films as a function of E_{Co}

The analysis of the XPS is presented in the Figure 2, where shows the Ti and Co 2p photoelectron spectrum of the Co: TiO₂ film with 5.1 at.% of Co. The spectrum was deconvoluted using Gaussian functions in order to obtain information about the interaction of the Ti atoms with the Co and O atoms. The obtained results reveal the presence of Ti-Co-O bonds corresponding to CoTiO₃ and Ti-O bonds attributed to TiO₂ in its rutile phase and little signal of the Co-O bonds corresponding to Co₃O₄.

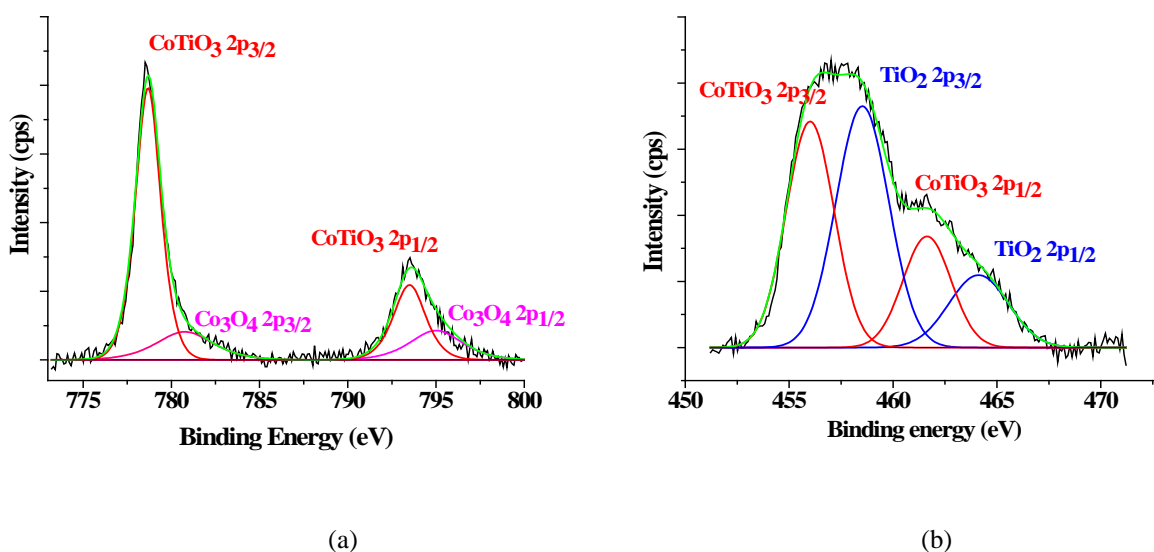


Figure 2. a) XPS spectra in the high resolution for the cobalt region and b) XPS spectra in the high resolution for the titanium region.

The effect of the cobalt content for the oxygen evolution reaction was analyzed by voltammetry measurements in the range of 600 to 1500 mV, no great changes were observed for the potential of oxygen evolution with the different cobalt content. However the voltamperograms of the anode with different cobalt content, Figure 3a shows that the current density (mA cm^{-2}) obtained at 1400 mV increased with the Co content: $1.2 < 2.5 < 2.8$ after this value of Cobalt content the current density decreases: $2.8 > 3.7 > 5.1$. Figure 3b shows the current density at 1400 mV in function of the cobalt content in order to display the optimal composition of the electrode allows obtaining the highest current density.

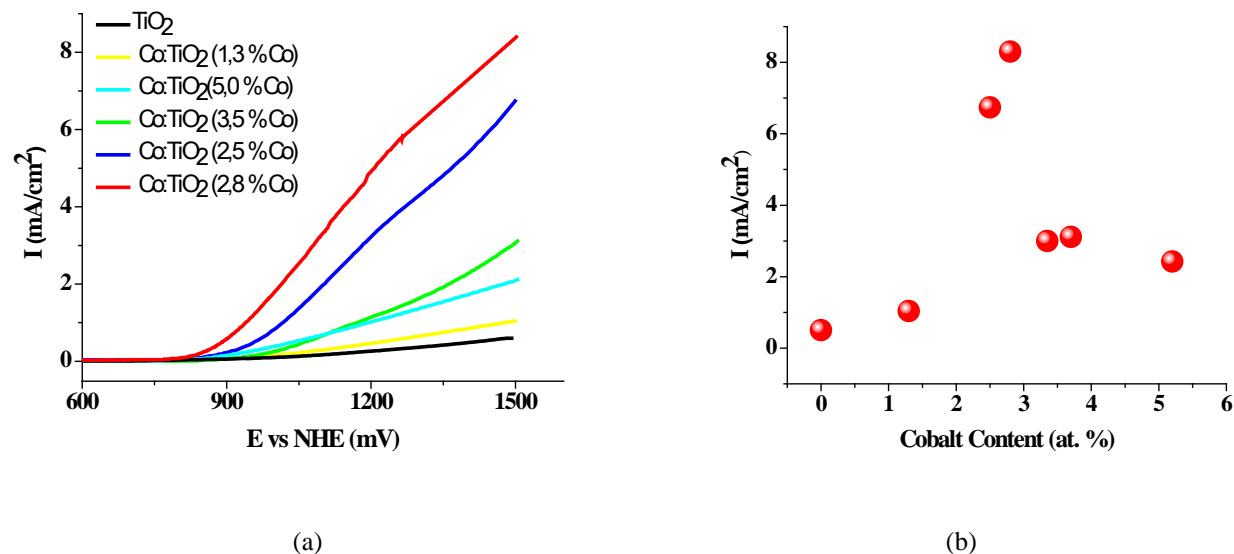


Figure 3 a) electrochemical performance for (OER) in alkaline media employed the Co: TiO_2 films with different Co content. b) Effect of the cobalt content in the electrochemical performance at 1400mV

The OER kinetic was determinate for each electrode, determination of the Tafel slope were calculated from the current-potential plots at low and high voltage, the obtained results are reported in figure 4a) for Co:TiO₂ (2.8% at of Co). Figure 4b) shows the dependence of the Tafel slopes at high voltage as a function of the cobalt content. The best performance for the OER was obtained with the titanium oxide doped with 2.8% of Cobalt [9]. This material was also tested for cronoamperometry during the oxygen evolving and no changes in the current density were observed for 21 h of continuous work at 800 mV.

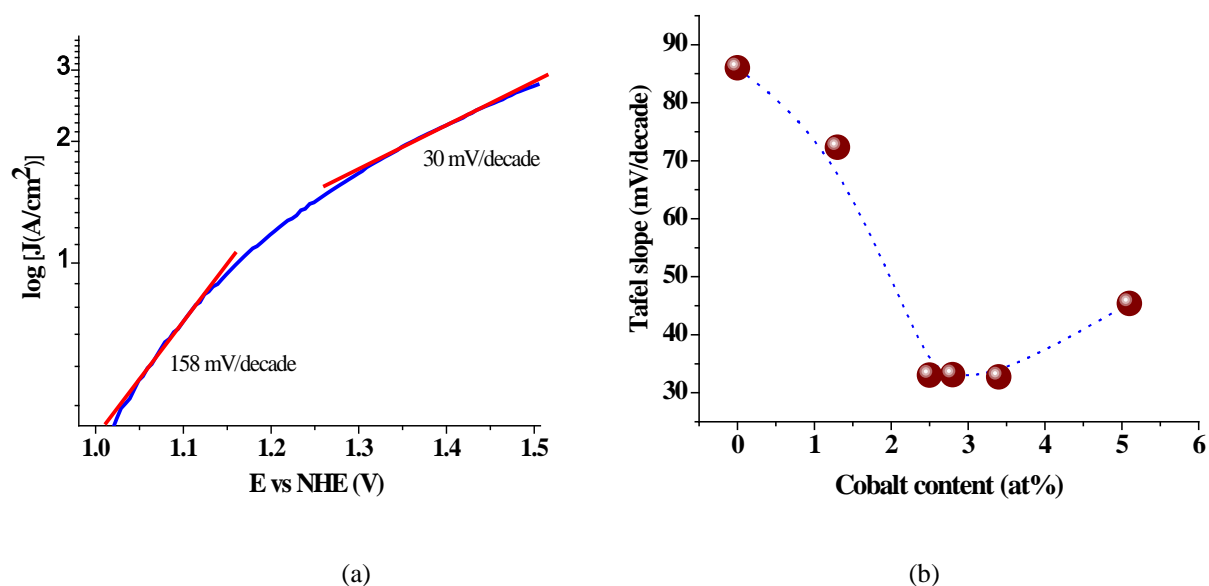


Figure 4 a) Tafel plot for the anodic branch with linear regression showing low and high potentials. b) Effect of the cobalt content on the Tafel Slope of the Co: TiO₂ electrodes.

The ORR polarization curves obtained in the Co: TiO₂ with 2.5% at of cobalt in the disk at rotation rates from 200 to 1600 rpm in an oxygen saturated 0.5M KOH solution are shown in the figure 5a. The figure 5b) shows the Koutecky Levich plots for the ORR on Co: TiO₂, the theoretical plots for the 2e⁻ and 4e⁻ transfer processes toward the ORR are also displayed for comparison. The experimental plots of Koutecky Levich slopes of Co: TiO₂ show a linear and parallel feature corresponding most to theoretical 4e⁻ than 2e⁻ transfer [10].

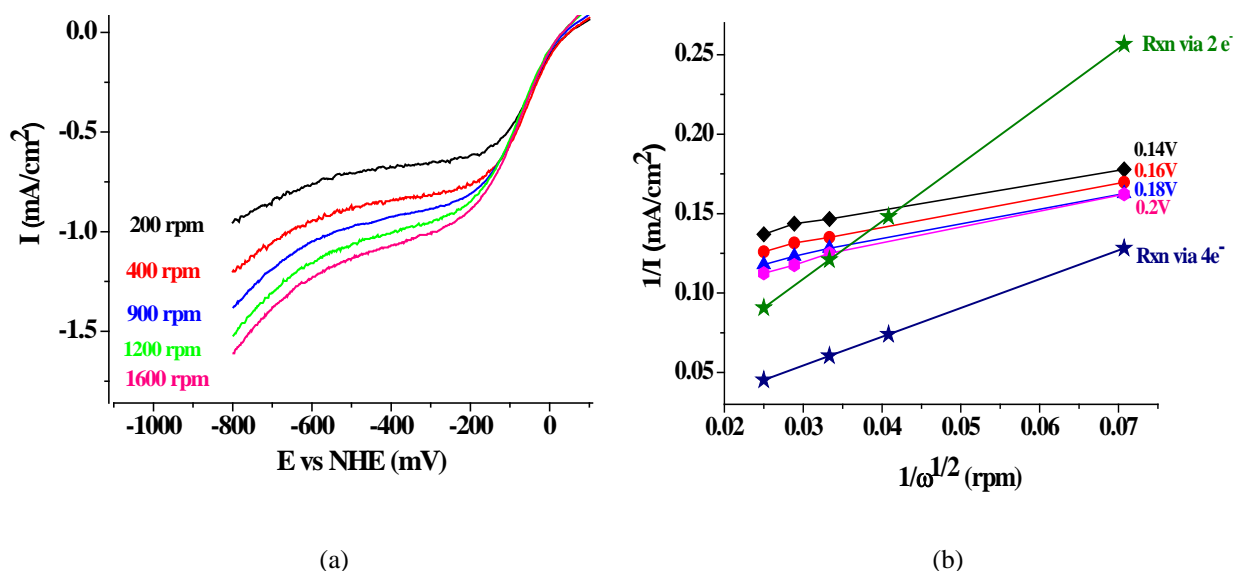
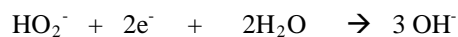
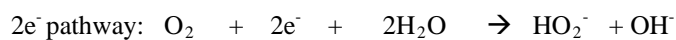
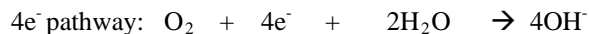


Figure 5. a) Oxygen reduction polarization curves at Co:TiO₂ with 2.5% at of Co. b) Koutecky Levich plot and theoretical values for the 4 and 2 e⁻ pathway.

This suggest that the ORR processes over with Co:TiO₂ (2.5% at of Co) electrocatalyst is a 4e⁻ transfer pathway[11]. For the ORR also the Co:TiO₂ (2.5% at of Co) give the highest current density for this reaction.



This material will be interesting for the ORR in alkaline media on alkaline membranes, however the study of rotating disk ring electrode technique is necessary to verify the non-generation of H₂O₂, and to verify the proposed pathway.

4. Conclusions

Crossed Beam Pulsed Laser Deposition (CBPLD) allowed the synthesis of at Co:TiO₂ with different cobalt content by varying the kinetic energy of cobalt ions. The best performance for the OER and ORR was obtained with the Co:TiO₂ (2.5% at of Co) electro catalyst, this material was stable after 21 hours evolving hydrogen. These open the possibility to use this material as bifunctional electro catalysts in a unified regenerative fuel cell.

5. Acknowledgment

The authors thanks the financial support through the project CONACYT CB-2007-0184970 and projects ININ CB-906 y CB-304

6. References

- [1] G. Chen, D. A. De la fuente , S. Sarangapani , T. E. Mallouk, *Catalysis Today*, 67, 341–355 (2001)
- [2] M. Hamdani, R.N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 556 - 577 (2010)
- [3] L.M. Da Silva, J.F.C. Boodts, L.A. De Faria, *Electrochimica Acta*, 46, 1369–1375 (2001)
- [4] H. Ito, N. Takada, K. Sasaki, *Appl. Phys. A* 79, 1327–1329 (2004)
- [5] R. Parna, U. Joost, E. Nommiste, T. Kaambre, A. Kikas, I. Kuusik, M. Hirsimaki, I. Kink, V. Kisand, *Applied Surface Science* 257, 6897–6907 (2011)
- [6] C. R Cho, J. P. Kim , J. Y. Hwang, S. Y. Jeong, Y. G. Joh, D. H. Kim, *Japanese Journal of Applied Physics*, 10, 1323-1326 (2004)
- [7] L. Escobar Alarcón, J. Pérez- Alvarez, D. Solís Casados, E. Camps, S. Romero, J. Jiménez-Becerril, *Applied Physics A* 110, 4, 909-913 (2013)
- [8] J. Guo, A. Hsu, D. Chu, R. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 114, 4324 – 4330 (2010)
- [9] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninelli, *Electrochemistry Communications*, 10, 607–610 (2008)
- [10] D. H. Lim, J. Wilcox, *J. Phys. Chem. C* 116, 3653–3660 (2012)
- [11] R. Chen, H.Li, D. Chu, G. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20689–20697(2009)

Efecto de la Variación del Contenido de Óxido de Tungsteno Sobre la Actividad de Electrocatalizadores de $\text{WO}_3\text{-Pt/C}$

J. Franco-Cruz¹, M. L. Hernández-Pichardo^{*,1}, R. G. González-Huerta², L. Castro¹.

¹Laboratorio de Investigación de Fisicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, 07738, México D.F., México.

²Laboratorio de Electrocatálisis, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, 07738, México D.F., México.

*Tel: 57296000, mail: mherandezp@ipn.mx

ABSTRACT

La demanda a gran escala de combustibles y fuentes de energía genera actualmente una imperante necesidad de utilizar fuentes de energía sustentables para reemplazar el uso de combustibles fósiles. Es por ello que se han incrementado las investigaciones en celdas de combustible como una fuente limpia de energía. Particularmente es de interés incrementar la eficiencia de los catalizadores Pt/C, con este fin se han estudiado algunos co-catalizadores a base de óxidos de metales de transición como el RuO_x , SnO_x , VO_x , MoO_x y WO_x . En este trabajo, se estudió el efecto de la variación del óxido de tungsteno en catalizadores de $\text{WO}_3\text{-Pt/C}$ sintetizados por reducción química. Se encontró que la incorporación del WO_3 por el método de reducción química genera un aumento en la actividad electroquímica de catalizadores Pt/C. Los resultados indican que un mayor contenido de especies de tungsteno podrían estar bloqueando los sitios de Pt limitando la accesibilidad de este metal en la superficie.

1. Introducción

Actualmente los combustibles fósiles continúan siendo los principales abastecedores de energía en el mundo. Debido a su escasez es necesario generar alternativas para la obtención de energía de una manera más limpia y amigable con el medio ambiente, por lo que el desarrollo de futuras fuentes de energía a partir de fuentes no fósiles es de suma importancia para el desarrollo sustentable [1].

En este sentido, las celdas de combustible son una buena opción para la obtención de energía limpia, ya que mediante el empleo de éstas se puede producir energía eléctrica sin generar subproductos contaminantes. Sin embargo esta tecnología aún tiene ciertas limitantes, entre ellas el costo de los dispositivos.

El costo puede reducirse mediante diversos métodos, tales como: reducción de la carga del electrocatalizador y logrando una interfase electrolito-catalizador-gas más eficaz que permita una mejor utilización de catalizador [2]. Por lo que uno de los retos más importantes para la comercialización final de las celdas de combustible es la preparación de catalizadores activos, estables y de bajo costo [3].

La actividad catalítica de los catalizadores a base de Pt depende de muchos factores, entre los cuales, el soporte del catalizador juega un papel muy importante. Los materiales de carbón de alta superficie específica como el Vulcan XC-72 por ejemplo, son los soportes más comúnmente utilizados para catalizadores de Pt/C debido a su alta conductividad eléctrica y su estabilidad química. Sin embargo, es bien sabido que estos materiales sufren de oxidación electroquímica a óxidos superficiales y CO_2 en condiciones de operación [2]. Con el carbón corroído, las nanopartículas de metales nobles soportadas sobre este material se separaran del electrodo y forman agregados formando partículas más grandes. Asimismo, el catalizador de Pt del ánodo también puede envenenarse con una pequeña cantidad de monóxido de carbono, lo que resulta en la pérdida de área superficial, y finalmente, en la disminución del rendimiento de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico, tipo PEM (por sus siglas en ingles proton exchanger membrane) [4].

Se ha reportado que la tolerancia hacia el envenenamiento por CO podría mejorarse mediante la aleación del Pt con un elemento oxófilo como el rutenio, el estaño, el molibdeno ó el osmio [2]. Esta tolerancia se ha atribuido a una modificación de las propiedades electrónicas del Pt para producir un material bi-funcional. En el efecto electrónico, la adición de un segundo elemento proporciona la modificación de las interacciones electrónicas entre el Pt y el adsorbato CO, resultando en una disminución de la fuerza del enlace Pt-CO y produciendo una electrooxidación más fácil del CO_{ads} [3]. En el mecanismo bi-funcional, el metal aleado forma óxidos superficiales a potenciales mucho menores que los del Pt, proporcionando oxígeno local para oxidar el veneno a los productos desorbidos [2].

Los catalizadores de óxido de metal-metal han sido investigados como posibles co-catalizadores que se cree que funcionan a través del mecanismo bi-funcional [4]. Específicamente, los óxidos de tungsteno (WO_{3-x}) han sido tema de interés para este papel y se han utilizado como soporte para catalizadores en celdas de combustible [4-6]. Es bien sabido que los catalizadores hechos de nanopartículas de Pt soportados en WO_3 presentan una buena tolerancia al CO y mayor actividad catalítica. Por ejemplo, se ha reportado que la actividad electrocatalítica de un electrodo

basado en Pt/WO_3 hacia la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ácido fosfórico fue dos veces más alta que el catalizador Pt/C [2]. Por lo que en este trabajo se estudió el efecto de la adición de óxido de tungsteno en diferentes porcentajes sobre un electrocatalizadores base de Pt/C , para ver su actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en ácido sulfúrico.

2. Sección Experimental

Para la preparación del catalizador monometálico (10% Pt) se utilizó como soporte carbón Vulcan XC-72R y una solución acuosa de ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como precursora del metal. Posteriormente, la mezcla se agitó con alcohol etílico de alta pureza para lograr un medio para la interacción entre el soporte y la sal precursora, hasta la eliminación del solvente y se secó en una estufa a $70^\circ\text{C}/4\text{ h}$. Finalmente la muestra se redujo en un flujo de hidrógeno a $300^\circ\text{C}/2\text{ h}$.

El tungsteno se agregó por impregnación de una solución alcohólica de metatungstato de amonio $((\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ sobre el catalizador Pt/C . La solución se llevó a reflujo por 3 horas a 70°C , posteriormente la muestra se secó en un rango de temperaturas de $30\text{--}40^\circ\text{C}$ hasta una evaporación total del solvente. Se sintetizaron tres catalizadores con 5, 10 y 15% de WO_3 .

Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando una celda de vidrio Pyrex que consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo de carbón vítreo, un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($E=0.680\text{ V}/\text{ENH}$) y como contraelectrodo una malla de platino con superficie geométrica superior a 10 cm^2 . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH).

El electrodo de trabajo tiene un área geométrica de 0.196 cm^2 (5 mm de diámetro). Se preparó una tinta catalítica mezclando 1 mg de catalizador con $6\text{ }\mu\text{L}$ de Nafion® líquido (5% w en alcohol etílico) como soporte y $60\text{ }\mu\text{L}$ de alcohol etílico como disolvente. Para obtener una suspensión homogénea se mantuvo la tinta en ultrasonido por 15 minutos. Se preparó una película delgada depositando $8\text{ }\mu\text{L}$ de tinta catalítica, sobre el carbón vítreo, dejando secar a temperatura ambiente.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo con un electrodo de disco rotatorio (EDR) con 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. Como electrolito se utilizó una solución $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Merck, p.a.), preparada con agua destilada. Antes de comenzar los experimentos electroquímicos, la solución electrolítica fue desoxigenada con argón para la activación del electrodo de trabajo y posteriormente, saturada con oxígeno durante 20 minutos para las pruebas en el EDR.

Previo a los estudios con EDR se llevó a cabo una etapa de activación electroquímica de la superficie del electrodo de trabajo a través de sucesivas perturbaciones con voltamperometrias cíclicas. Este proceso de reducción-oxidación es para eliminar impurezas, oxígeno absorbido y capas de óxidos, con el fin de aumentar las propiedades electrocatalíticas de los materiales. Se llevaron a cabo barridos cíclicos, en una ventana de potencial de 0 a 1.2

V/ENH. Se aplicaron 20 ciclos a una velocidad de 100 mV s^{-1} . Los experimentos de disco rotatorio se desarrollaron a velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} , utilizando la técnica de voltamperometría lineal.

3. Resultados y discusión

Se sintetizaron tres catalizadores con diferentes contenidos de tungsteno (5, 10 y 15% de WO_3) y se caracterizaron por voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL). Las figuras 1 y 2 muestran los voltamogramas cíclicos y las curvas de polarización de las muestras Pt/C y Pt- WO_3 /C con diferentes contenidos de tungsteno. Se observa que estas muestras presentan comportamientos diferentes a la respuesta característica del platino, debido probablemente a la baja dispersión de los sitios metálicos. Sin embargo, la comparación del catalizador base Pt/C con los catalizadores con tungsteno indica que la incorporación de éste óxido semiconductor en bajas concentraciones al sistema catalítico, genera un incremento de la superficie activa de los mismos. La Figura 1 muestra la comparación de los voltamogramas cíclicos de las muestras de Pt- WO_3 /C con diferente contenido de WO_3 con la muestra sin tungsteno; se observa que en el intervalo de potencial de 0.0 V a 0.3 V/ENH se presenta la región de adsorción y desorción de protones, en el barrido catódico y anódico respectivamente y ésta es más pronunciada para los catalizadores preparados con tungsteno.

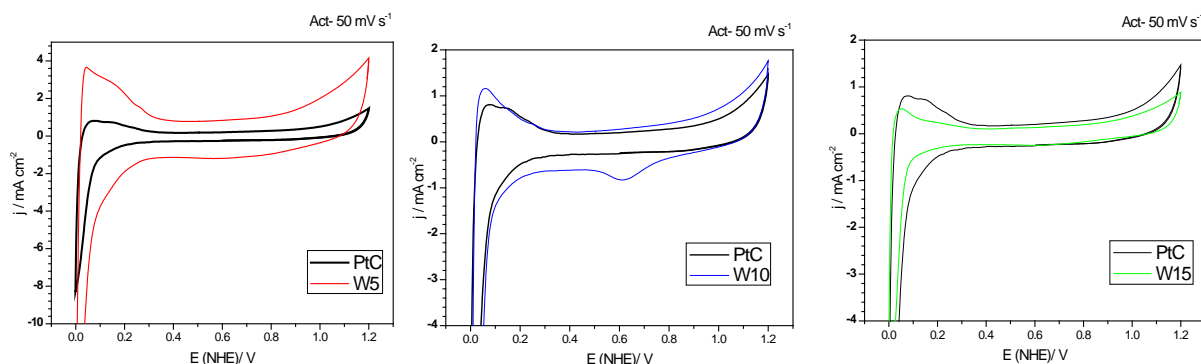


Figura 1. Voltametría cíclica a 50 mV s^{-1} de los catalizadores Pt/C y Pt- WO_3 /C con 5, 10 y 15% de WO_3 .

Asimismo, la zona de la doble capa se distingue aproximadamente entre 0.3 V y 0.45 V/ENH, donde no se lleva a cabo ninguna reacción, sólo se verifica la regeneración de la superficie de los electrodos. En esta región el electrodo se encuentra limpio de moléculas adsorbidas en la superficie, se observa que esta región es más amplia para los catalizadores con tungsteno. Posteriormente, a potenciales mayores de 0.45 V se observa la región de adsorción de especies OH^- seguida de la zona de formación de óxidos (Pt-O), y finalmente hacia el barrido catódico se observa la reducción de los óxidos formados en el barrido anódico, sin embargo se observa que los voltamogramas de estos catalizadores no presentan estas zonas muy marcadas.

Por otro lado, las curvas de polarización de los catalizadores con tungsteno muestran que el catalizador con 10% de WO_3 genera una mayor densidad de corriente respecto al monometálico, alcanzando un valor de -2.8 mA cm^{-2} a una velocidad de rotación de 1600 rpm. Este resultado indica que este catalizador presenta una mejor distribución de sitios activos y el oxígeno presenta una mejor difusión entre el soporte. En estas muestras se presenta una tendencia a formar mesetas horizontales en la zona de transporte de masa, siendo un indicativo de que en estos catalizadores la RRO se lleva a cabo de manera constante y a una velocidad suficiente para ver un control difusional a altos sobrepotenciales.

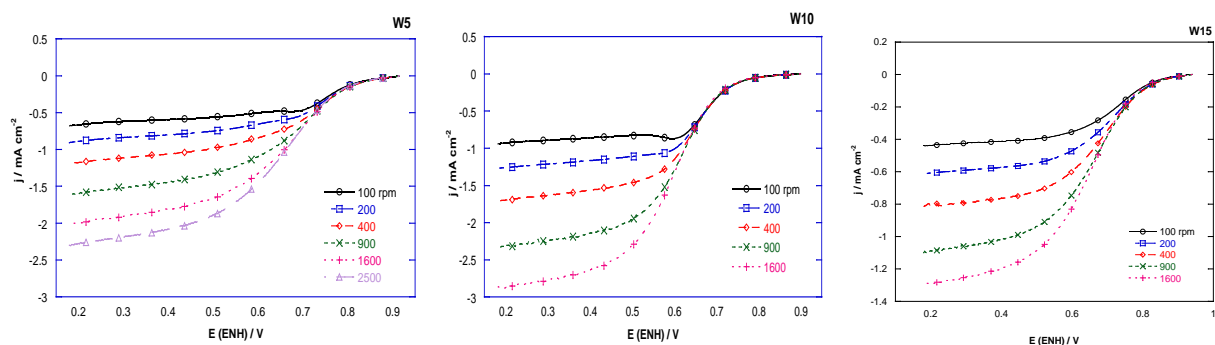


Figura 2. Curvas de polarización de la RRO sobre los electrodos preparados con los catalizadores $\text{Pt-WO}_3/\text{C}$ con 5, 10 y 15% de WO_3 , respectivamente.

En la Tabla 1 se muestran los parámetros cinéticos que se obtuvieron de las pendientes de Tafel de la figura 2, realizando las correcciones por el transporte de masa. Las muestras de Pt/C , W5 y W10 presentan una pendiente de Tafel alrededor de 120 mV dec^{-1} , lo que nos indica que la etapa determinante de la reacción es la transferencia del primer electrón a la molécula adsorbida en el electrolizador. La muestra W15 muestra una pendiente de Tafel mayor a 150 mV dec^{-1} , lo cual no está relacionado con un mecanismo de reacción, más bien indica que el material tiene resistencias externas, con partículas aisladas y baja conductividad eléctrica en el soporte, esto se atribuye al mayor porcentaje del WO_3 que es un semiconductor. La muestra W5 presenta el mayor potencial a una densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} , lo que define una mayor actividad catalítica hacia la RRO.

Tabla 1. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO.

Muestra	Composición	E_{ca} V/ENH	$-b$ mV dec^{-1}	α	j_o mA cm^{-2}	E_a $j=0.1 \text{ mA cm}^{-2}$
Pt/C	10%Pt	0.85	108	0.54	3.34×10^{-6}	0.737
W5	10%Pt, 5% WO_3	0.92	121	0.49	4.71×10^{-5}	0.825
W10	10%Pt, 10% WO_3	0.90	106	0.56	4.33×10^{-6}	0.761
W15	10%Pt, 15% WO_3	0.94	156	0.38	1.968×10^{-4}	0.798

De manera general se observó que la actividad de estos catalizadores depende de la actividad intrínseca del catalizador base Pt/C empleado para preparar los catalizadores con tungsteno, sin embargo es claro que la incorporación del óxido de tungsteno en concentraciones bajas produce un aumento de la actividad electrocatalítica de este sistema, probablemente debido a la mayor superficie activa generada con el depósito de este semiconductor.

4. Conclusiones

La incorporación del semiconductor WO_3 al sistema catalítico generó un aumento en la actividad electroquímica del catalizador Pt/C a bajos contenidos. La actividad de estas muestras en la RRO mostró que el óxido de tungsteno en bajas concentraciones promueve la actividad electroquímica de estos materiales, pero en altas concentraciones la disminuye probablemente a que bloquea los sitios del Pt.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Instituto Politécnico Nacional y al Conacyt por el apoyo para la realización de este trabajo mediante los proyectos SIP-20130090 y CB-168030. Se agradece además el apoyo otorgado por la SIP-IPN (proyecto multidisciplinario 1540) y a la Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación (convenio ICYTDF/325/2011).

6. Referencias

- [1] J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, Fundamentals and Applications, Springer, (2008).
- [2] M.S. Saha, M.N. Banis, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, M. Cai, F.T. Wagner, J. Power Sources, 192 (2009) 330-335.
- [3] Z. Zhang, X. Wang, Z. Cui, C. Liu, T. Lu, W. Xing, J. Power Sources 185 (2008) 941-945.
- [4] S. Sharma, B. G. Pollet, J. Power Sources 208, 96-119 (2012).
- [5] M.L. Hernández-Pichardo, R.G. González-Huerta, P. del Angel, E. Palacios-González, S.P. Paredes-Carrera, J. New Mat. Electrochem. Systems 15, 165-169 (2012).
- [6] E. Antolini, E. R. González, Appl. Catal. B: Environmental 96, 245-266 (2010).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Oxygen Evolution on Doped Metal Oxides, a DFT Study.

G. Ramos-Sanchez¹, R.G. González-Huerta², P. Balbuena^{1*}

¹Artie & McFerrin Chemical Engineering Department, Texas A&M University. College Station, Tx 77845. USA.

²Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

* tel: +1-979-845-3375, fax: +1-979-845-6446, balbuena@tamu.edu

ABSTRACT

The Hydrogen economy scheme present big advantages over traditional fossil fuel based systems; hydrogen production by water electrolysis complete perfectly the renewable hydrogen cycle, by using this hydrogen in fuel cells to produce electricity. The oxygen evolution reaction is the limiting step reaction of the overall electrolysis process. High over-voltage is needed to reach an appreciable hydrogen production, even using the best materials available; moreover, it has not been found a route to obtain (design) new materials that promote the diminishment of the over-voltage needed for this reaction. Using an experimental approach it was found that the addition of small quantities during the synthesis of RuO_2 and IrO_2 lead to a considerable lower over-voltage; however, neither the structure of the compounds nor the reason by which the overvoltage was reducing has been established. In this paper, using a computing simulation, the adsorption of water is analyzed on pure and Co doped oxides. It was found that water adsorption is weaker in RuO_2 than on IrO_2 , the addition of Co as substitutional dopant diminish by the half the adsorption energy; however it was also found that the substitutional doping process is an endergonic process, but the adsorption of doping atoms on the surface is exergonic.

Keywords: Water Electrolysis, DFT, doped oxides, oxygen evolution.

1. Introduction



Water electrolysis is the ideal process for hydrogen generation; it produces 100% pure hydrogen and, if renewable sources are used, the process is perfect suitable for an environmentally friendly Hydrogen economy [1]. A major source of irreversibility in the solid polymer electrolyte cell is the overvoltage at the oxygen evolution electrode (OER), platinum, on the other hand, in small quantities at the cathode is sufficient to catalyze the hydrogen evolution nearly reversibly[2]. For the anodic side, when in contact with the acidic Nafion® membrane, non-noble catalytic metals like Ni and Co will corrode and Pt will be covered by a low conducting oxide film [3]. Therefore, different materials have been used to catalyze the OER, being the Ru and Ir the most suitable candidates but in an oxidic form, since both metallic Ir and Ru have been observed to be unstable. Experimentally it has been found that modifications on the composition, stoichiometry and geometry of the electro-catalyst will affect the overall overvoltage for oxygen evolution [4, 5]. Computer based simulations have reach a mature stage in which by choosing an adequate model according to objective, the simulation can not only represent correctly experimental results; but to propose materials that lead to a higher either catalytic activity or durability. In this work we present a Density Functional Theory (DFT) approach linked to experimental set ups to study the evolution reaction on metallic oxides.

2. Computational details and experimental setup

All calculations were performed using the Vienna ab Initio Simulation Package (VASP)[6], employing the projector augmented wave (PAW) pseudopotentials[7, 8]. The electron-exchange correlation was treated within the spin polarized general gradient approximation and the Revised Perdew-Becke-Ernzerhoff (RPBE) exchange-correlation functional [9]. . The cutoff energy for the plane-wave basis expansion was chosen to be 400 eV. A quasi-Newton algorithm is used to relax ions into their instantaneous ground state, during the bulk optimization the ions were allowed to relax but the cell and its shape were kept constant. The first order method of Methfessel-Paxton was used to represent partial occupancies, and a conjugate gradient algorithm for electronic minimization. The convergence criteria for ionic and electronic convergence were set to 10^{-4} and 10^{-5} eV respectively. The IrO_2 and RuO_2 bulk experimental structures were obtained from the x-ray Cambridge database, but re-optimized allowing atom position and cell size and shape to change. After bulk optimization the (100) surface was modeled by (1x2) supercell slabs that are separated by 12 Å of vacuum, each oxide slab contains 16 oxide units, two bottom layers were kept fixed while the adsorbate and top layers were allowed to relax. For slab calculations a 11x11x1 Monkhorst-Pack k-point sampling was used. The detailed synthesis and preliminary results of RuO_2 and IrO_2 Co doped can be check on the reference in press [Corona-Guinto JL, et al., Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, International Journal of Hydrogen Energy (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.071>].

3. Resultados y discusión

The synthesized material present diffraction peaks corresponding to both iridium and ruthenium oxides, the inclusion of Co during the synthesis did not show the formation of a new phase, however new peaks (not identified)

are observed. However during the identification of elements present in the sample, the Co shows a uniform distribution on the sample. On figure 1 the polarization curves in stationary state for the oxygen evolution is shown. In this figure the current obtained with a commercial RuIrO_x catalyst is compared with the one obtained with the synthesized catalyst. From the open circuit potential to around 1.55 V the current remains equal to zero, implicating 0.4 V of overvoltage needed to reach a measurable current, however around 1.65 V the current using the RuIrCoO_x is the double than using the commercial RuIr oxide. Therefore the Co indeed affects the electrocatalytic intrinsic properties of the oxide and provides a way to diminish the overvoltage for the OER.

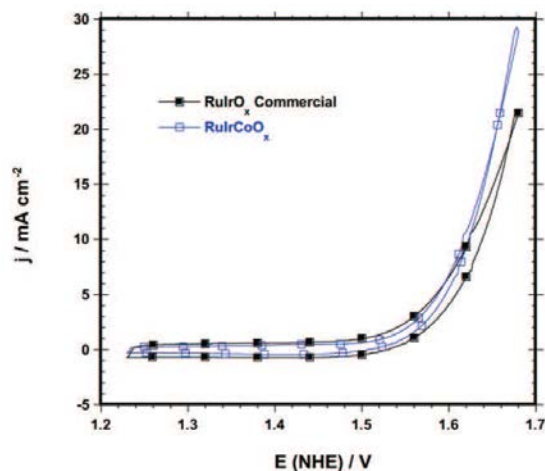
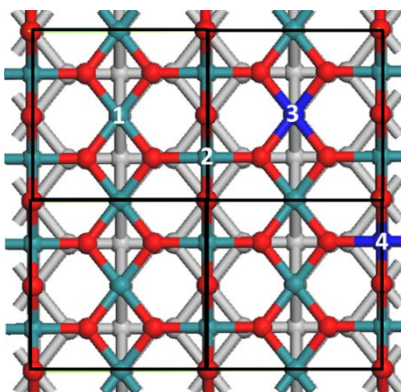


Figure 1. Polarization curves in acid media in oxidation direction, using a commercial RuIrO_x and the synthesized RuIrCo_x with relatively low amount of Co.

The optimization of the bulk oxide leads to a difference in lattice constant less than 1%. The (100) surface represents different sites for adsorption, the complete mechanism of oxygen evolution includes the adsorption of different species, co-adsorption and desorption of species. In this part of the project we report the adsorption energy of water on different sites and the influence of Co as a doping element. In figure 2, is presented a top view of the surface and the nomenclature used for the identification of the sites for adsorption.



XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Figure 2. Top view of the surface of either Ru or Ir oxides, black line squares denote the unit cell. Only first layer is in color; green, blue and red atoms represent Ru (or Ir), Cobalt and oxygen respectively. 1) 5-coordinated metal site (5C), 2) 6-coordinated metal (6C), 3) 5-coordinated doped metal (5D-MO₂), and 4) 6-coordinated doped metal (6D-MO₂).

In this work we report water adsorption on top sites, i. e. the initial step of the oxygen evolution. Adsorption energy is calculated according to equation 1:

$$E_{ads} = E_{Ox-H_2O} - (E_{Ox} + E_{H_2O}) \quad (1)$$

Water adsorption on pure and doped structures is reported in Table 1. The results indicate that adsorption energy is function of the adsorption site, as well as dependent of the presence of dopants on the surface.

Table 1. Water adsorption energy on the metallic oxides (eV).

Surface	5C-site	5C-Co	6C-site	6C-Co
RuO₂	-0.61		0.04	
6D-RuO₂	-0.69		-0.12	-0.02
5D-RuO₂	-0.56	-0.29	+0.07	
IrO₂	-1.02		-0.11	
6D-IrO₂	-1.06		-0.14	+
5D-IrO₂	-1.01	-0.38	+0.22	

Some trends can be obtained by analyzing Table 1. 1) the adsorption energy is higher on the Ir oxide in comparison to the Ru oxide independently of the adsorption site; 2) the adsorption energy on the 6 coordinate is lower than in the 5 coordinated site. Therefore, whenever two adsorption sites Ru or Ir, water molecules will prefer to adsorb on Ir and in the 5coordinated sites. These differences in adsorption energy are those that make this system special, some of the reaction intermediates will be more stable in either one or another surface facilitating the subsequent evolution cycles. The addition of Co causes an even weaker adsorption, when water molecules are on top of the Co atom the adsorption is the weakest, but the distance Co-OH₂ (2.135 Å) is shorter than the distance in the pure oxides Ir-OH₂ (2.155Å) and Ru-OH₂ (2.69Å), therefore the Co site makes the adsorption even weaker but keeps the water molecule closer to the surface which also makes easier the electron transference. Now that we have checked the influence of the dopant and the nature of the reaction on the adsorption next we want to analyze the correctness of these assumptions by focusing on the next step of the evolution, given by reaction 2:



where M stands for the adsorption on a metal site, the adsorption site for the adsorption of hydrogen was named “S” because could be either a metal or an oxygen. We simulate the adsorption of hydrogen in every top site in a metal and oxygen finding that the adsorption is more stable on both oxygen sites. Therefore we propose the scheme depicted in Figure 3 for the 1st step of the OER.

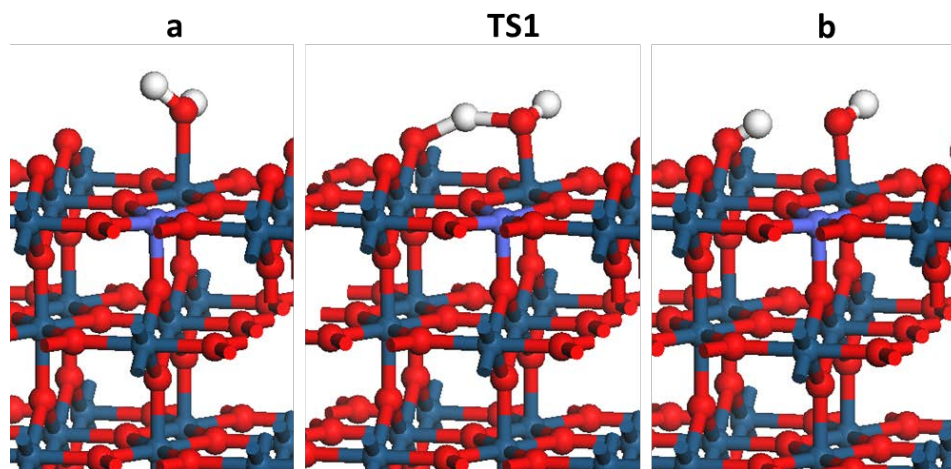
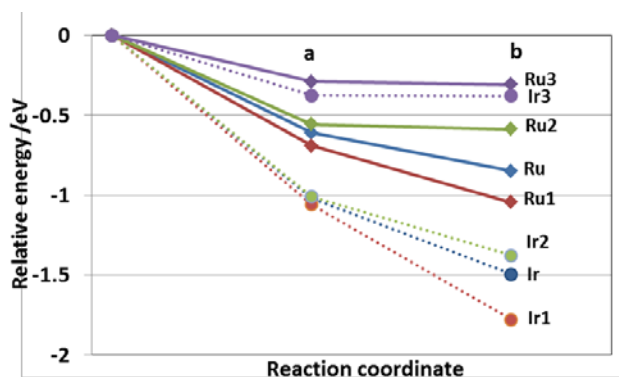


Figure3. First stage of OER; a) water adsorption, b) TS1; c) OH on metal and H on oxygen. Blue, purple, red and white spheres represent: Iridium (or ruthenium), Co, oxygen and hydrogen respectively.

On figure 3, the transition from state a to b implies a TS1 which determine the kinetic barrier for the pass from a to b. In this part of the work we present the energetic difference between b and a, which determines the thermodynamic driving force for the transition from state “a” to state “b”. In Figure 4, the values are graphed as relative energy from “a” to “b”.



XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Figure 4. Relative energy change from 0-a (water adsorption energy) and a-b (thermodynamic driving force for the formation of OH-H eq.2). Ru and Ir stand for pure oxides, M1 stands for 6D-MO₂ with H₂O adsorbed on M on a 5C site, M2 stands for 5D-MO₂ with H₂O on M on a 5C site and M3 stands for 5D-MO₂ with H₂O on Co on a 5C site.

The thermodynamic driving force for reaction on eq.2 to occur is higher on Ir compounds, on pure IrO₂ the change in electronic energy is ~0.5 eV while the same process on pure Ru is ~0.25 eV. When a Co dopant is added in a 6 coordinated position and the water is adsorbed on a 5 Ir (or Ru) position the change from “a” to “b” is energetically higher favored; however the process is more favorable in Ir doped compounds (~0.72 eV) than in Ru doped (~0.35 eV), despite of having roughly the same adsorption energy than in the pure oxide case. On the contrary when the dopant is added on the 5 coordinated position and the water molecule is adsorbed on Ir (or Ru) the thermodynamic driving force is lower than in the undoped metal, in the same situation but when the water molecule is adsorbed on the Co atom the driving force is almost zero.

More information on the effect of the dopant will be presented during the congress and specifically the kinetic barriers for the transformation will be reported.

4. Conclusions

The adsorption of water on IrO₂ and RuO₂ pure and doped with Co has been analyzed by DFT. It has been found the addition of Co greatly modifies the electronic structure of the oxide leading to very different adsorption energies and to differences on the formation energy of M-HO + S-H which is the first stage for the OER. The Co dopant on a hexa-coordinated site leads to a slightly higher adsorption energy and to a higher thermodynamic driving energy for water splitting. Activation energies will be provided during the meeting.

5. Acknowledgements

GRS thanks CONACYT for the postdoctoral fellowship. Computer resources from Texas A&M Supercomputing Center and from Brazos Supercomputing Cluster at Texas A&M University are gratefully acknowledged.

6. References

- [1] M. Specht, F. Staiss, A. Bandi, T. Weimer, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 387 (1998).
- [2] J.M. Sedlak, R.J. Lawrance, J.F. Enos, *Int. J. Hydrogen Energy*, 6, 159 (1981).
- [3] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta*, 48, 3945 (2003).
- [4] A. Di Blasi, C. D'Urso, V. Baglio, V. Antonucci, A.S. Arico, R. Ornelas, F. Matteucci, G. Orozco, D. Beltran, Y. Meas, L.G. Arriaga, *J. Appl. Electrochem.*, 39, 191 (2009).
- [5] H.-Y. Jung, S. Park, B.N. Popov, *J. Power Sources*, 191, 357 (2009).
- [6] J. Hafner, J. Furthmuller, VASP, Vienna Ab initio Simulation Program, Austria, Vienna, 2004.
- [7] P.E. Blochl, *Phys. Rev. B*, 50, 17953 (1994).
- [8] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59, 1758 (1999).
- [9] R. Valero, J.R.B. Gomes, D.G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Phys.* 132, 104701 (2010).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**Catalysts for H₂ production using the ethanol steam reforming.
(A Review)**

A. Figueroa¹, J.L.Contreras^{1,*}, G. Fuentes², L. Nuño-Licona¹, B. Zeifert³, J. Salmones³, Antonio Colin¹, B. Quintana-Díaz¹ y C. Tapia-Medina¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CBI-Energía, Av. Sn. Pablo 180,
Col. Reynosa, C.P. 02200, México D.F., México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, CBI- Depto. de IPH, A.P.55-534, 09340, México, D.F.

³Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México

*Tel: 53189065 Ext 116, mail: jlcl@correo.azc.uam.mx

ABSTRACT

A short literature review of catalysts for the reforming reaction of ethanol from water vapor has been done at various operating conditions. In general, the ethanol/water vapor ratios most used range from 4 to 10, the latter being recommended. This reaction is endothermic and produce H₂, CO₂ and other products, when ethanol reacts under the best conditions from thermodynamic standpoint. However, there are undesirable products, such as CO and CH₄ which are also formed. Additionally other reactions also occur such as CH₃CHO ethanol dehydrogenation, dehydration CH₂ = CH₂, decomposition to CO and CH₄ or CO₂ and CH₄. The literature have mentioned and recognized that CH₃CHO and CH₂ = CH₂ are intermediates that may be formed during the reaction at relatively low temperatures prior to the formation of H₂ and CO₂ and has been observed the presence of coke on the catalyst. The reforming of ethanol with steam has been reported to produce small amounts of CO and CH₄. Catalysts having basic sites have shown good stability than other type of catalyst having acid sites.

1. Introduction

In the next future, H₂ will become a major source of energy. H₂ is a clean burning fuel which can be stored as a liquid or gas, is distributed via pipelines, and has been described as a long term replacement for natural gas [1]. The steam reforming of hydrocarbons, especially steam methane reforming is the largest and generally the most economical way to make H₂. If the electricity is available and relatively inexpensive, electrolysis of water offers an alternative commercial approach.

In the past (before 2000), the H₂ business have changed dramatically because H₂ was in plentiful supply with refineries being major sources of H₂, but that has all changed due to the refineries have become large net consumers of H₂ in an effort to reduce pollution [2]. H₂ offers a potentially non-polluting inexhaustible, efficient, and cost attractive fuel for energy demands. Future production of H₂ may be emerging from the selective oxidation of natural gas exclusively to CO and H₂, however research continues on photolysis, electrolysis and thermal processes for H₂ production. This work intends to provide an overview of the major catalytic studies for H₂ production by steam



reforming of ethanol from 2006 to 2013. Before this period of time, one review was found and by Hernandez and Kafarov [3].

From non fossil feedstocks such as ethanol, methanol and others, ethanol (or bio-ethanol) has several advantages as chemical hydrogen source for fuel cells, thanks to its storage facilities, handling and transport safely due to its low toxicity and volatility. Moreover, bio-ethanol is a chemical that can store hydrogen in amounts exceeding its density as liquid at atmospheric pressure and has a density of hydrogen volume greater than that of other compounds organics such as ethane, propane and methanol. As chemical storage compound the bio-ethanol has a total density of about 1 g/cm³ [4]. Therefore, it is within the substances most promising as storage means hydrogen for fuel cells.

According to existing literature, recently many works have been published and devoted to reforming of bioethanol in order to produce a gas rich in hydrogen for later use in fuel cells. Most of the investigations seek H₂ of the highest quality (which is achievable using noble metal catalysts) for use in fuel cells.

In the open literature, there are thermodynamic studies which demonstrating the feasibility of H₂ production from steam reforming of ethanol for applications in fuel cell [5-7]. In fact, two of the alternatives promising to carry out the process are the auto-thermal reforming, wherein the process is fed with ethanol, oxygen and steam and part of the ethanol is consumed to produce the necessary heat to maintain the reaction and steam reforming, where the heat for the endothermic reaction is supplied by a source of external energy. Of these two alternatives, the most efficient and with more advantages is the steam reforming, since it has a higher efficiency and higher concentrations of hydrogen [8].

Before 2007, Rh and Ni are the best and the most commonly used catalysts for ethanol steam reforming towards hydrogen production[9]. The selection of proper support for catalyst and the methods of catalyst preparation significantly affect the activity of catalysts. In terms of hydrogen production and long-term stability, MgO, ZnO, CeO₂, and La₂O₃ are suitable supports for Rh and Ni due to their basic characteristics, which favor ethanol dehydrogenation but inhibit dehydration. In accordance with Leung and Leung [9] Rh and Ni are inactive for water gas shift reaction (WGSR), and the development of bimetallic catalysts, alloy catalysts, and double-bed reactors is promising to enhance hydrogen production and long-term catalyst stability. Autothermal reforming of bioethanol has the advantages of lesser external heat input and long-term stability. Its overall efficiency needs to be further enhanced, as part of the ethanol feedstock is used to provide low-grade thermal energy. Development of millisecond-contact time reactor provides a low-cost and effective way to reform bio-ethanol and hydrocarbons for fuel upgrading. Despite its early research and development stage, bio-ethanol reforming for hydrogen production shows promises for its future fuel cell applications.

2.- Catalysts for steam reforming of ethanol

Some catalysts have been developed for the process of steam reforming of ethanol to produce H₂ which have been tested with different metals: Rhodium, Platinum, Nickel, Cobalt, Zinc, Iron, Copper, Gold, Palladium and Ruthenium

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

with various metal oxide supports such as Al_2O_3 , CeO_2 , MgO , SiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , La_2O_3 , Sm_2O_3 , Y_2O_3 and alkali promoters tested as K, Na and Li.

2.1.- Noble metal catalysts

Studies carried out using noble metals as palladium on alumina (Table 1a) concluded that the selectivity to H_2 was proportional to the molar ratio of water / ethanol with complete conversion of ethanol. Also they obtained selectivity to hydrogen up to 95% with temperature close to 650°C and a production of CO minimum at a temperature close to 450°C [10]. Another metal that has been studied for the reforming of ethanol is rhodium supported: Rh/CeO_2 , Rh/ZrO_2 and $\text{Rh/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($\text{Ce/Zr} = 4.2$ and 1), with an excess of water in the feed molar ratio of 1:8, which for the temperature range $400 - 500^\circ\text{C}$ all the catalysts showed total conversion of ethanol and a high selectivity to hydrogen (5 to 5.7 moles of hydrogen per mole of ethanol) [11-12].

Other studies have made comparisons between different metal catalysts and the same support as Au/CeO_2 , Pd/CeO_2 , Pt/CeO_2 and Rh/CeO_2 where the Au/CeO_2 catalyst presents increased production of CO_2 at low temperatures and low production of H_2 compared to the other catalysts [13].

The literature of noble metals supported or non-supported is very big and in some times very special because there are many factors which are involved, for example the metal dispersion, the metal-support interaction, the acidity, the total amount of noble metal (they are very expensive), the preparation method, the promoters. In an incipient review we can observe the follow metallic or bimetallic systems having these properties (Table 1b).

Table 1a. Summary of catalysts made of noble metals for ethanol reforming [3] (from 2003 to 2006)

Catalyst	X	S	T($^\circ\text{C}$)	EtOH H ₂ O	%CO (v/v)	%H ₂ (v/v)	Reference
2%-Ir/ CeO_2	100	96 c	650	1:3	16	72	B. Zhang, 2006
0,5%-Pd/ Al_2O_3	100 a	68 c	650	1:3	12	51	J. Breen, 2002
0,75%-Pd/ γ - Al_2O_3	100 a	73 c	700	1:3	18	55	F. Auprêtre, 2002
1%-Pd/ Al_2O_3	70	55	830	1:3	-	41,2 c	D. Liguras, 2003
5%-Pd/ Al_2O_3 (com.)	100 a	98 c	620	1:15	0,24	5,88	M. Goula, 2004
1%-Pd/C	99 a	58 c	330	1:8,1	14,6 c	43,4 c	V. Galvita, 2002
0,5%-Pd/ CeO_2 / ZrO_2	100 a	75 c	720	1:3	18	56	J. Breen, 2002
3%-Pd/MgO	66 a	75	650	S/C=4,2	17,5 c	56,2 c	F. Frusteri, 2004c
1%-Pt/ γ - Al_2O_3	100 a	61 c	700	1:3	13	46	F. Auprêtre, 2002
1%-Pt/ Al_2O_3	100 a	60 c	690	1:3	10	45	J. Breen, 2002
1%-Pt/ γ - Al_2O_3	95	75	850	1:3	-	56,2 c	D. Liguras, 2003
1%-Pt/ CeO_2 / ZrO_2	100 a	93 c	700	1:3	21	70	J. Breen, 2002

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

0,5%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃	99	90	780	1:3	-	67,5 c	A.Fatsikostas, 2002
0,5%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃	99	95	825	1:3	-	71,2 c	D. Liguras, 2003
1%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃		100 a	98 c	600	1:3	3 73,5	F.
Auprêtre, 2002							
1%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃	100	95	800	1:3	-	71,2 c	D. Liguras, 2003
1%-Rh/ Al ₂ O ₃	100 a	93 c	690	1:3	19	70	J. Breen, 2002
2%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃	100	96	810	1:3	-	72 c	D. Liguras, 2003
5%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃	100 a	90 c	650	1:8,4	24% v/v	5,42mol	S. Cavallaro, 2003
5%-Rh/ γ - Al ₂ O ₃		100 a	92 c	650	S/C=4,2	9,6 c 69,2 c	S. Freni, 2001
Rh/ α - Al ₂ O ₃ /fecralloy	98 a	86	1000	S/C=3/1	-	-	E. Wanat, 2004
Rh-Ce/ α - Al ₂ O ₃ /fecralloy		100 a	98	950	S/C=3/1	-	E. Wanat, 2004
1%-Rh/CeO ₂	100 a	84 c	600	1:3	13,5	63	F. Auprêtre, 2002
2%-Rh/CeO ₂	100 a	92 c	450	1:8	3,5	69,1	C. Diagne, 2004
1%-Rh/12%CeO ₂ - γ - Al ₂ O ₃	100 a	85 c	600	1:3	7,5	63,5	F. Auprêtre, 2002
1%-Rh/Ce 0,63Zr 0,37O ₂	100 a	83 c	600	1:3	13	62	F. Auprêtre, 2002
1%-Rh/CeO ₂ /ZrO ₂	100 a	92 c	690	1:3	18	69	J. Breen, 2002
2%-Rh/1CeO ₂ -1ZrO ₂	100 a	94 c	450	1:8	1,5	70,3	C. Diagne, 2004
2%-Rh/2CeO ₂ -1ZrO ₂	100 a	92 c	450	1:8	1,6	69,2	C. Diagne, 2004
2%-Rh/4CeO ₂ -1ZrO ₂	100 a	94 c	450	1:8	1,6	70,5	C. Diagne, 2004
3%-Rh/MgO	100 a	92	650	S/C=4,2	7,75 c	69 c	F. Frusteri, 2004c
1%-Rh/ZrO ₂	100 a	76 c	600	1:3	5,5	57	F. Auprêtre, 2002
2%-Rh/ZrO ₂	100 a	96 c	450	1:8	2,1	71,7	C. Diagne, 2004
0,67%-Ru/ γ - Al ₂ O ₃	100 a	51 c	700	1:3	9	38	F. Auprêtre, 2002
1%-Ru/ γ - Al ₂ O ₃	83	65	860	1:3	-	48,7 c	D. Liguras, 2003
3%-Ru/ γ - Al ₂ O ₃	100	95	825	1:3	-	71,2 c	D. Liguras, 2003
5%-Ru/ γ - Al ₂ O ₃	100	98	820	1:3	-	73,5	D. Liguras, 2003
5%-Ru/MgO	100	98	840	1:3	-	73,5 c	D. Liguras, 2003
3%-Ru/TiO ₂	95	80	860	1:3	-	60 c	A.Fatsikostas, 2002
5%-Ru/TiO ₂	96	92	830	1:3	-	69 c	D. Liguras, 2003

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Table 1b. Catalysts prepared with Noble metals and some characteristic of catalytic activity (2006 to 2013).

Catalysts	Some characteristics.
Pt-Ni / CeO ₂	The bimetallic catalysts perform better [14]
Rh-Pt/La ₂ O	Long-term stability under favorable reaction conditions [15]
Rh-Pd/CeO ₂	Rh-Pd nanoparticles on cordierite monoliths [16]
Cox/ZnO, PtyCo10/ZnO	Pt was active for the dehydrogenation of ethanol and decomposition of acetaldehyde [17]
Rh/Al ₂ O ₃ , Pt/ Al ₂ O ₃	Hydrogen was always the main product over although products such as acetaldehyde, diethyl ether and acetone were also produced (<12%)[18]
Pt/Ni/ CeO ₂	catalysts for the renewable and clean H ₂ production via ethanol steam reforming [19]
Rh and Co/ CeO ₂ -	CO-Free, High-Yield H ₂ Generation at low-Temperature [20]
Ni-Cu/ ZrO ₂	Ni-Cu / ZrO ₂ by the homogenous urea co-precipitation technique [21]
CoIr/18CeZrO ₂ ;CoIr/ZnO	the influence of the support on the behavior of bimetallic CoIr-based catalysts[22]
Y ₂ Ce _{2-x} Ru xO ₇ (x=0~0.4)	On autothermal ethanol steam reforming reaction [23]
Ni/CeO ₂ - ZrO ₂	effect of addition of noble metals (Rh and Ru) [24]
Rh-Co/CeO ₂	CO-Free, High-Yield H ₂ Generation from Low-Temperature Ethanol Steam Reforming [25]
Pd-based membrane reactors	for producing ultra pure hydrogen: Oxidative reforming of bio-ethanol [26]
Rh- Co/ CeO ₂	H ₂ Generation from Low-Temperature Ethanol Steam [28]
Ru/alumina	Effect of temperature on activity, selectivity and carbon laydown [29]
Pd-Rh/CeO ₂	H ₂ production from ethanol over a metallic membrane reactor [30]
Ru/ Al ₂ O ₃	Steam reforming of ethanol at medium pressure over : Effect of temperature and catalyst deactivation[31]
Ni/ Al ₂ O ₃ addition of Zn and Pt	Ethanol steam reforming on promoted catalysts [32]
Pt-Ni and Pt-Co catalysts supported on CeO ₂	Pt/Ni/CeO ₂ catalyst shows a perfect agreement with equilibrium calculations yet at low contact times, although some carbon deposition occurs. Also the cobalt-based catalysts appear attractive [33]
2 wt % Pt/SBA-15 and 2 wt % Pt/ Al ₂ O ₃	The catalysts proved good activity determining a high conversion of ethanol [34]
Pt, Ir and Co/CeO ₂	Ceria-supported catalysts are prepared herein by the deposition- precipitation method and investigated for their suitability in the steam reforming of ethanol. [35].

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Ir/CeO ₂	Ageing analysis of a catalyst in ethanol steam reforming [36]
Pt-RuMg/ZrO ₂	OSRE (oxidative steam reforming reaction) requires a higher temperature (T _R ~ 390°C) to achieve 100% ethanol conversion than the SRE reaction (T=2500°C)[37]
Pd and Pd-Cu membranes	Experimental and kinetic studies of the ethanol steam reforming reaction equipped with ultrathin film for improved conversion and hydrogen yield [38]
Ni-Ru/ La ₂ O ₂ CO ₃	Ru is more active in the ethanol dehydration reaction to form ethylene than Ni. The presence of Ru could improve the selectivity for hydrogen of Ni catalyst. TG results reveal that Ni-Ru/ La ₂ O ₂ CO ₃ has excellent resistance to carbon deposition [39]
Rh and Co/Hydrotalcites	The Mg-Al oxide-supported rhodium and cobalt catalyst was the most promising sample to produce hydrogen by ethanol reforming, showing the highest hydrogen yield, low ethene selectivity and high specific surface area during reaction [40]
Ir/CeO ₂	Oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO ₂ catalysts: A structure sensitivity analysis [41]
M/ CeO ₂ /YSZ (M = Ru, Pd, Ag)	Hydrogen production from ethanol steam reforming on M/CeO ₂ /YSZ (M = Ru, Pd, Ag) nanocomposites [42]
Ru-Pt/CeO ₂	Ru/CeO ₂ and Ru-Pt/CeO ₂ have considerable similarities while that of Pt/CeO ₂ was considerably different [43]
Ir/ CeO ₂ , Ir/Ce _{0.9} Pr _{0.1} O ₂	PrOx-doping have significantly promoted the oxygen storage capacity and thermal stability of the catalysts by incorporation into the ceria lattice[44]
Pd promoted ZnO/Al ₂ O ₃	The Pd promotion does not prevent the formation of coke on the ZnO/Al ₂ O ₃ [45] catalysts.
Pd-Cu membranes	Preparation of thin Pd-Cu membranes and their application in a membrane reactor for the ethanol steam reforming [46]
Pd-Ag based membranes	At 450°C with a reaction pressure of about 400kPa and a water/ethanol feed flow rate of 5gh ⁻¹ , maximum values of hydrogen yield (5.5) and hydrogen recovery factor (close to 100) have been measured [47]
Rh and Pt/zirconia	The results were compared with those obtained on a commercial steam reforming catalyst (15 wt-% NiO/Al ₂ O ₃ [48]
Pt-Ni and Pt-Co/CeO ₂	The aim of this work is to study bimetallic Pt based catalysts for the low temperature Ethanol Steam Reforming (SRE) reaction in concentrated reaction mixture. Preliminary results concerning economic aspects are also reported.[49]
PtRu/ZrO ₂ modified with Na and Mg	The preferential Pt-Ru-Na ₁ /ZrO ₂ catalyst shows active at temperatures as low as 300 °C and produces less CO (< 0.2%) at temperatures lower than 340 °C [50]
Rh/CeO ₂ / Al ₂ O ₃	The stability test performed on 2%Rh/20%CeO ₂ /Al ₂ O ₃ at 500 °C for Oxidized SRE showed that the catalyst was stable for ~40 h and then started to deactivate slowly. The comparison between packed bed reactor and micro-channel reactor showed that the micro-channel reactor can be used for OSRE to produce hydrogen without any diffusional effects in the catalyst layer. [51]
Rh/CeO ₂	Catalyst deactivation occurs from the deposition of carbon on the catalysts during both reactions. However, no carbon formation is observed on the Rh/CeO ₂ high surface area catalyst during steam reforming due to a higher surface fugacity of O from species adsorbed on the support that react to remove carbon [52].
Fe-Rh	For the first time, a novel iron-promoted Rh catalyst is developed to produce CO-free H ₂ through steam reforming of ethanol at low temperatures,[53]

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Rh-Co/ZrO ₂	catalysts exhibited high activity in the reaction of ethanol steam reforming. The equilibrium composition of reaction products was attained at 500-700°C and a reaction mixture space velocity of 10000 h ⁻¹ . C[54]
Ni xOy-, FexOy-, and Co xOy-Pd loaded Zeolite Y	The H ₂ production was maximized to 98% over CoxOy-Pd(50.0 wt%)/Zeolite Y at the conditions of reaction temperature 600 °C, CH ₃ CH ₂ OH:H ₂ O = 1:3, and GHSV 8400 h ⁻¹ . In the mechanism that was suggested in this work, the cobalt component played an important role in the partial oxidation and the CO activation for acetaldehyde and CO ₂ respectively, and eventually, cobalt increased the hydrogen yield and suppressed the CO generation.[55]
Pt/ZrO ₂	The major carbon-containing products were CH ₄ , CO ₂ , and CO. Small amounts of acetaldehyde, acetone, and ethylene were produced, showing that the partial ethanol steam reforming reaction [56]
Pt/ Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	The decay in the selectivity of H ₂ and CO ₂ caused by the surface acetate species on Pt/Al ₂ O ₃ decreased in the presence of ZrO ₂ . [57]
Rh- Ni/Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	It was established that the catalytic behaviour of the Rh/Y-Al base catalyst is widely improved by the addition of Ni. Nickel incorporation leads to the formation of both dispersed nickel phase and nickel aluminate species. Basic properties of the support were not modified by the addition of Ni.[58]
Co/ZnO, Rh and Co/ZnO	The difference in the reaction pathway is shown to favor Co-based catalysts for selective hydrogen production under elevated system pressures (up to 15 bar) of industrial importance. Co/ZnO is a more suitable catalyst system for steam reforming of ethanol due to the low methane selectivity, low cost and the possibility of regeneration with mild oxidation [59]
Rh/Y ₂ O ₃ :	Rh/Y ₂ O ₃ is found to produce the highest rate of hydrogen in steam reforming of ethanol (SRE) at a high reaction temperature of 650-800 °C, with the order of catalyst activity as follows: Rh/Y ₂ O ₃ > Rh/CeO ₂ > Rh/La ₂ O ₃ > Rh/Al ₂ O ₃ [60]
Pd-Ru/Nb ₂ O ₅ -TiO ₂	Parallel reactions occurred in all conditions studied according to what was observed by the presence of H ₂ , CO ₂ , CH ₄ , CO, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ O and (C ₂ H ₅) ₂ O. [61].
CeZrO ₂ and Pt/CeZrO ₂	Unpromoted CeZrO ₂ was quite stable whereas Pt/CeZrO ₂ catalyst deactivated for all feed compositions studied. the loss of the Pt-support synergy leads to a buildup of carbonaceous residue, which is the likely reason of the deactivation of Pt/CeZrO ₂ [62]
Rh/CeO ₂	The co-precipitated catalyst was effective for the production of hydrogen by steam reforming of ethanol. The main products identified in the gaseous products for all catalysts were H ₂ , CO, CH ₄ , and CO ₂ . The CO formation decreased with increase in space time, ethanol conversion, and steam to ethanol molar ratio. The selectivity of H ₂ , CO, CH ₄ , and CO ₂ were non zero at conversions close to zero. [63]
Rh-Pd/CeO ₂	bimetallic catalyst breaks the carbon-carbon bond of ethanol at low temperature <400 K, as evidenced by the presence of adsorbed CO species. [64]
Ir/CeO ₂	Under reaction conditions, acetaldehyde was the primary product below 673 K, which decomposed mainly to methane and carbon monoxide at higher temperatures, whereas methane reforming and the water-gas shift were the major reactions above 773 K. The Ir/CeO ₂ catalyst demonstrated rather high stability for the reactions at 823 and 923 K with no apparent deactivation for 60 h on stream [65].
Ru/ Al ₂ O ₃ and Pt-Ru/ Al ₂ O ₃	These catalysts outperformed a commercial Ru/Al ₂ O ₃ catalyst, as well as catalysts that had been prepared from inorganic salts using the conventional impregnation Method [66]

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Rh/MgO	Catalytic tests performed at molten carbonate fuel cell (MCFC) operative conditions (TR = 923 K) clearly show a structure-sensitive reaction since the turnover frequency (TOF) significantly increases with the mean Rh particle size [67]
Al ₂ O ₃ and CeO ₂ -supported noble metals	It was found that water enhanced the stability of ethoxide surface species formed in the dissociation of ethanol. Dehydrogenation of molecularly adsorbed ethanol was proposed as a key reaction step[68].
Co, Ir and Ni /CeO ₂	long-term stability test revealed that the Ir/CeO ₂ catalyst showed rather stable catalytic performance for 300 h time-on-stream without any deactivation. The improvement was attributed to the effective prevention of the sintering of the highly dispersed Ir particles through the strong interaction between Ir and CeO ₂ and to the significant resistance to coke deposition of ceria based on its higher oxygen storage-release capacity [69].

2.2.- Catalysts based on no-noble metals

In tests with cobalt catalysts,(Table 2) Co/ Al₂O₃, Co/SiO₂, and Co /MgO, it was found that the sites CoO are active for the steam reforming of ethanol, the conversion was 70% to hydrogen and 30% of a gas mixture of CO, CO₂ and CH₄ [70]. In the case of catalysts with Co/ZnO (10 wt.% Co) using as precursors nitrates and cobalt carbonyls (Co₂(CO)₈), a catalyst was highly stable and selective to the production of CO-free hydrogen (73% H₂ and 25% CO₂) at temperatures of 623K [71]. These experiences with Co catalysts were extended by the same authors to other supports as Al₂O₃, CeO₂, SiO₂, ZnO, TiO₂, V₂O₅, La₂O₃, and Sm₂O₃, obtaining a conversion of 100% ethanol and a selectivity of up to 73.8% for H₂ and 24.2% for CO₂ [72]. These authors also tested the effect of the promoter for different Na concentrations, a positive effect was observed in the ethanol conversion, obtaining total conversions at temperatures between 623 and 723K . It was observed an increased production of hydrogen from 5 to 8% when the molar ratio was 1:13 [73].

Studies have also been conducted using oxide copper supported on ceria CuO/CeO₂ presenting the formation of acetaldehyde and hydrogen at 260 °C and hydrogen and acetone (2 moles of hydrogen per of ethanol) at 380 ° C, obtaining low selectivity to hydrogen[74]. Ni has been the metal most studied, and catalysts of Ni/Al₂O₃ were tested at temperatures between 573 and 773K using different ratios of ethanol/water obtaining a 91% of selectivity to hydrogen at a temperature of 773K with a feed ratio of 6:1 water / ethanol [75]. Also been made comparisons with different media such as Y₂O₃, La₂O₃ and Al₂O₃, where supported catalysts of Y₂O₃ and La₂O₃ showed high activity for the reforming of ethanol at 250 ° C with conversions of 81.9% and 80.7% and selectivity to hydrogen of 43.1% and 49.5% respectively [76-77]. Other researchers compared nickel catalysts supported on La₂O₃, Al₂O₃, YSZ and MgO again found a high activity for the Ni/La₂O₃ catalyst [78] and high stability over time.

Additionally, we have investigated the effect of promoters alkali on nickel catalysts such as the case of Ni / MgO promoted with potassium (1-3 wt.%) as which improved catalyst activity and stability achieving a production of more than 5 moles of hydrogen per mole of ethanol fed [22], although the addition of Li and Na are affected negatively catalyst dispersion [79-80]. For ethanol reforming process also bimetallic catalysts were tested as Cu- Ni/

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Al₂O₃ which proved able to produce appreciable amounts of hydrogen at atmospheric pressure and 300 ° C [81] and Cu-Ni/SiO₂ with which mixtures were obtained from 33% hydrogen, suitable to feed SPFC fuel cells [82].

Table 2. Summary of catalysts (no-noble metal) for ethanol reforming [3] (from 2001 to 2006)

Catalyst	X	S	T(°C)	<u>EtOH</u> H ₂ O	%CO (v/v)	%H ₂ (v/v)	Reference
Ni/Al ₂ O ₃ (comercial)	100	76 c	400	15%	-	57c	A.Therdthianwong, 2001
5%-Ni/Al ₂ O ₃	100 a	57 c	720	1:3	24	43	J. Breen, 2002
9,7%-Ni/γ-Al ₂ O ₃	100 a	100 c	600	1:3	0	75	F. Auprêtre, 2002
10%-Ni/γ-Al ₂ O ₃	100	77 c	650	1:8	11	57,7 c	Y. Yang, 2006
16,1%-Ni/Al ₂ O ₃	86,4 a	64 c	300	1:3	0,7	47,7	J. Sun, 2005
17%-Ni/γ-Al ₂ O ₃	100 a	88	750	1:3	-	66 c	A. Fatsikostas, 2002
35%-Ni/γ-Al ₂ O ₃	100 a	87 c	500	1:6	-	65	J. Comas, 2004
10%-Ni/CeO ₂	100 a	84 c	600	1:3	8	63	F. Auprêtre, 2002
15%-Ni/CeO ₂	100	87 c	450	1:3	21	65	B. Zhang, 2006
10%-Ni/12%CeO ₂ -γAl ₂ O ₃	100 a	87 c	600	1:3	3	65	F. Auprêtre, 2002
10%-Ni/Ce 0,63Zr 0,37O ₂	100 a	83 c	600	1:3	9	62	F. Auprêtre, 2002
10%-Ni/La ₂ O ₃	100	89 c	650	1:8	6,1	66,9 c	Y. Yang, 2006
15,3%-Ni/La ₂ O ₃	100 a	72 c	350	1:3	16,9	54,3	J. Sun, 2005
17%-Ni/La ₂ O ₃	100 a	90	750	1:3	-	67,5 c	A.Fatsikostas, 2002
20%-Ni/(La ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃)	99	98	830	1:3	-	73,5 c	A.Fatsikostas, 2002
5%-Ni/MgO(MM)	45	27 c	650	1:8,4	-	20,2 c	S. Freni, 2003
10%-Ni/MgO	100	84 c	650	1:8	4,4	63,3 c	Y. Yang, 2006
17%-Ni/MgO	100 a	80	750	1:3	-	60 c	A.Fatsikostas, 2002
18%-Ni/MgO(UBE)	100	87,5 c	650	1:8,4	-	67,5 c	S. Freni, 2003
20%-Ni/MgO(MM)	55	38 c	650	1:8,4	-	28,5 c	S. Freni, 2003
21%-Ni/MgO	65 a	96	650	S/C=4,2 5,6 c		72 c	F. Frusteri, 2004c
21%-Ni/MgO	45 a	70 c	650	S/C=4,2 8,7 c		52,5 c	F. Frusteri, 2004a
21%-Ni/MgO	47 a	93	650	S/C=4,2 0,08 c		69,7 c	F. Frusteri, 2004b
1%-K-21%-Ni/MgO	65 a	77 c	650	S/C=4,2 7,9 c		57,8 c	F. Frusteri, 2004a
1%-K-21%-Ni/MgO	60 a	91	650	S/C=4,2 0,06 c		68,2c	F. Frusteri, 2004b

Table 2. Summary of catalysts for ethanol reforming

Catalyst	X	S	T(°C)	<u>EtOH</u> H ₂ O	%CO (v/v)	%H ₂ (v/v)	Reference
----------	---	---	-------	---------------------------------	--------------	--------------------------	-----------

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

3%-K-21%-Ni/MgO	62 a	65 c	650	S/C=4,2	5,9 c	48,8 c	F. Frusteri, 2004a
1%-Na-21%-Ni/MgO	55 a	92	650	S/C=4,2	0,07 c	69 c	F. Frusteri, 2004b
1%-Li-21%-Ni/MgO	83 a	90	650	S/C=4,2	0,07 c	67,5 c	F. Frusteri, 2004b
Ni/Y2O3(3)	100 a	80 c	550	1:3	3	60	J. Sun, 2004
20,6%-Ni/Y2O3	95,3 a	71,5 c	320	1:3	6,4	53,6	J. Sun, 2005
17%-Ni/YSZ	100 a	91	750	1:3	-	68,3 c	A.Fatsikostas, 2002
10%-Ni/ZnO	100	89 c	650	1:8	5,5	66,8 c	Y. Yang, 2006
20%-Ni/ZnO	100	95	550	1:8	6,6 c	71,2 c	Y. Yang, 2006
Ni/ZrO2	100	93 c	700	S/C=4.84	15	70	M. Benito, 2005
6%-Ni/ZrO2	100	44 c	550	1:3	-	33	V.Bergamaschi, 2005
10%-Ni/ZrO2	100 a	91 c	600	1:3	7	68,5	F. Auprêtre, 2002
20%-NiO/40%-CeO2 -							
40%ZrO2	95	90 c	550	1:8	3,7	67,5	D. Srinvas, 2003
30%-NiO/35%-CeO2 -							
35%ZrO2	95	92 c	550	1:8	3,7	69	D. Srinvas, 2003
40%-NiO/5,4%-CeO2 -							
54%ZrO2	95	91 c	550	1:8	3,2	68	D. Srinvas, 2003
40%-NiO/30%-CeO2 -							
30%ZrO2	95	91 c	550	1:8	2,9	68	D. Srinvas, 2003
40%-NiO/ 60%-CeO2	95	90,5 c	550	1:8	3	67,9 c	D. Srinvas, 2003
3%-Cu/ γ -Al2O3	76	51 c	300	1:2,5	0	38 c	F. Mariño, 2001
6%-Cu/ γ -Al2O3	78	49 c	300	1:2,5	0	36,7 c	F. Mariño, 2001
9,1%-Cu/ γ -Al2O3	100 a	53 c	700	1:3	12	40	F. Auprêtre, 2002
Cu/ZrO2	30	53 c	700	S/C=4,84	-	-	M. Benito, 2005
3%-Cu/ZrO2	100	51 c	550	1:3	-	38	V.Bergamaschi, 2005
20%-CuO/Al2O3	100 a	25 c	350	1:5	-	18,8	T. Nishiguchi, 2005
20%-CuO/CeO2	95,7 a	33 c	380	1:5	-	25	T. Nishiguchi, 2005
CuO 0,05g - CeO2 0,45g	89,7 a	26 c	320	1:5	-	19,5	T. Nishiguchi, 2005
6%-Ni/3%-Cu/ZrO2	100	80 c	550	1:3	8	60	V.Bergamaschi, 2005

Table 2. Summary of catalysts for ethanol reforming

Catalyst	X	S	T(°C)	$\frac{\text{EtOH}}{\text{H}_2\text{O}}$	%CO (v/v)	%H2 (v/v)	Reference
----------	---	---	-------	--	--------------	--------------	-----------

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

3%-Cu-1%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	79	48 c	300	1:2,5	2,2 c	36,3 c	F. Mariño, 2001
3%-Cu-2,5%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	81	43 c	300	1:2,5	12 c	32,4 c	F. Mariño, 2001
3%-Cu-6%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	83	42 c	300	1:2,5	14 c	31,5 c	F. Mariño, 2001
6%-Cu-1%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	77	47 c	300	1:2,5	2,9 c	35,4 c	F. Mariño, 2001
6%-Cu-2,5%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	85	48 c	300	1:2,5	8,9 c	35,7 c	F. Mariño, 2001
6%-Cu-6%Ni-0,15%K/ γ -Al ₂ O ₃	90	50 c	300	1:2,5	20,7 c	37,8 c	F. Mariño, 2001
Cu(6)-Ni(4)-K/ γ -Al ₂ O ₃	81,7	92 c	300	1:2,5	0,5	5,5	F. Mariño, 2004
1%-Co/ γ -Al ₂ O ₃	100 a	0,11 c	450	1:13	0	0,8	J. Llorca, 2002
8%-Co/ γ -Al ₂ O ₃	74	89 c	400	1:3	5	70	M. Batista, 2004
18%-Co/ γ -Al ₂ O ₃	99	89 c	400	1:3	1	70	M. Batista, 2004
20%-Co/ γ -Al ₂ O ₃	83	62	850	1:3	-	46,5 c	A.Fatsikostas, 2002
1%-Co/CeO ₂	93,7 a	93 c	450	1:13	0	69,6	J. Llorca, 2002
15%-Co/CeO ₂	100	93 c	700	1:3	18	70	B. Zhang, 2006
1%-Co/La ₂ O ₃	85 a	84 c	450	1:13	0	63,1	J. Llorca, 2002
1%-Co/MgO	29,3 a	73 c	450	1:13	0,4	55	J. Llorca, 2002
5%-Co/MgO(MM)	18	3 c	650	1:8,4	-	2,25 c	S. Freni, 2003
20%-Co/MgO(MM)	40	27 c	650	1:8,4	-	20,2 c	S. Freni, 2003
21%-Co/MgO	90 a	91	650	S/C=4,2	7,62 c	68,2 c	F. Frusteri, 2004c
1%-Co/SiO ₂	87 a	66 c	450	1:13	2,9	49,8	J. Llorca, 2002
8%-Co/SiO ₂	89	93 c	400	1:3	10	70	M. Batista, 2004
18%-Co/SiO ₂	97	93 c	400	1:3	3	70	M. Batista, 2004
1%-Co/Sm ₂ O ₃	85,9 a	86 c	450	1:13	0	64,7	J. Llorca, 2002
1%-Co/TiO ₂	16,4 a	63 c	450	1:13	0	47,4	J. Llorca, 2002
1%-Co/V ₂ O ₅	100 a	71 c	450	1:13	0	53,5	J. Llorca, 2002

Table 2 Summary of catalysts for ethanol reforming

Catalyst	X	S	T(°C)	$\frac{\text{EtOH}}{\text{H}_2\text{O}}$	%CO (v/v)	%H ₂ (v/v)	Reference
----------	---	---	-------	--	--------------	--------------------------	-----------

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

1%-Co/ZnO(1)	100 a	88 c	450	1:13	0	66	J. Llorca, 2002
1%-Co/ZnO(2)	100 a	98 c	450	1:13	0	73,8	J. Llorca, 2002
10%-Co(CO)/ZnO	100 a	100 c	400	1:13	0	74,9	J. Llorca, 2003b
10%-Co(N)/ZnO cal	97,6 a	83 c	450	1:13	0	62,2	J. Llorca, 2003b
10%-Co(N)/ZnO red	100 a	98 c	400	1:13	0	73,2	J. Llorca, 2003b
0,06-NaCoZn	100 a	97,5 c	450	1:13	0,7	73,1	J. Llorca, 2004
0,23-NaCoZn	100 a	98 c	350	1:13	0	73,9	J. Llorca, 2004
0,78-NaCoZn	100 a	99 c	400	1:13	0	74,2	J. Llorca, 2004
0,98-NaCoZn	100 a	99 c	450	1:13	0	74,4	J. Llorca, 2004
Co/ZrO ₂	100	93 c	700	S/C=4,8	10	70	M. Benito, 2005
8,7%-Fe/ Al ₂ O ₃	100 a	59 c	700	1:3	10	44	F. Auprêtre, 2002
9,8%-Zn/ γ - Al ₂ O ₃	100 a	56 c	700	1:3	16	42	F. Auprêtre, 2002
GIAP-16	100	98 c	335-650	1:8	8,5	73,6 c	V. Galvita, 2001
CeO ₂	16,1 a	24 c	320	1:5	-	17,9	T. Nishiguchi, 2005
ZrO ₂	100	37 c	550	1:3	-	28	V.Bergamaschi,2005

a).- These conversions were obtained in the presence of an inert component.

c).- These values were calculated by the authors [3] using the technical information reported.

Table 2a. Some catalysts evaluated in 2013 (no-noble metals)

Catalysts	Some characteristics.
NiLaZr and NiCuLaZr	All catalysts were active in runs of ethanol steam reforming, leading to the formation of gaseous mixtures containing H ₂ , CO, CO ₂ and CH ₄ . Deactivation due to carbon formation was observed at the lowest reaction temperature tested (500°C).[83]
hydrotalcite-like compounds with Ni/Fe	With a Ni/Fe ratio of 1, a remarkable improvement in catalytic activity as well as selectivity to hydrogen is observed with respect to the catalyst with Ni/Fe ratio of 0.5[84]
Ni-Cu catalysts supported over ZrO ₂	homogenous urea coprecipitation method for catalytic steam reforming of ethanol[85]
Co- and Cu-based catalysts /SiO ₂ and TiO ₂	flame pyrolysis (FP) technique are proposed as possible substitutes for Ni-based catalysts, very active for the Ethanol Steam Reforming reaction, but showing poor stability towards coke formation when operating at relatively low temperature [86]
LaNiO ₃ perovskite	The ethanol conversion reached 100% at 300 °C with 70% hydrogen selectivity. The highly catalytic activity of the reduced catalyst was due to the well-dispersion of Ni particles on the surface of active catalyst was formed in the in situ reduced catalyst.[87]

As it was shown in Table 1 and 2, is abundant number and variety of catalysts tested for bio-ethanol reforming process to various conditions of operation, which include temperatures from 300 °C to 1000 °C and relationships of ethanol/ water in the feed from 1/2.5 to 1/13 and the working pressure is near 1 atm.

According with Hernández et al. [3], The Table 1 shows that in some works cited, the catalysts were tested under a feed stream including a carrier gas, which dilutes the concentration of reactants (water and bioethanol) to the reactor. This has two disadvantages, one is that these studies could not be scaled economically, and the other is that it masks the actual conversion process. The latter is due to the conversion using a carrier gas is different from the conversion that would be obtained without a carrier gas.

This reaction occurs using reactants without gas carriers. For this reason, the catalysts listed in Table 1 was selected initially forming a subgroup by those were tested in their work without carrier gas. Subsequently in this subgroup were selected those catalysts that presented a conversion of 100% and a selectivity to hydrogen greater than 90%, which reduces the number of catalysts to 11. Additionally, the stability over time is also an important property when choosing a catalyst, therefore tests were reviewed stability for this group of catalysts, which these assessments are only recorded for five of them and are presented in Table 3.

Table 3. Stability of selected catalysts for ethanol reforming

Catalizador	Estabilidad	Referencia
Ni/ZrO ₂	10 h	M. Benito, 2005
Co/ZrO ₂	60 h	M. Benito, 2005
15% - Co/CeO ₂	50 h	B. Zhang, 2006
2% - Ir/CeO ₂	300 h	B. Zhang, 2006
1%-Pd/C y (24-26)% NiO-(14-16)%CaO/(55-59)% γ - Al ₂ O ₃ GIAP-16	100 h	V. Galvita, 2001

Thus, from the viewpoint of selectivity hydrogen the best alternative would be to use a reformer two consecutive catalyst beds, one from 1%-Pd / C and a (24-26)% NiO-(14-16)% CaO / (55-59)% γ - Al₂O₃ GIAP-16. Moreover, the catalyst having stability is 2% -Ir/CeO₂ although is the second with 96% selectivity. As shown, the above results, the catalysts including noble metals in the active phase are more efficient compared to those catalysts without noble metals such as nickel and cobalt.

On the other hand, the use of catalysts with noble metals such as iridium, palladium and rare earth oxides such as cerium, as supports have a comparatively high cost with respect to materials be included in the base metals (no noble metals).

In the group of catalysts Selected shown in Table 2, the characteristics of the present catalysts Co/ZrO₂ and Ni/ZrO₂ have been of, 10 and 60 h respectively, and their selectivity to hydrogen was 93%.

Recently catalysts having basic sites like hydrotalcites, have shown good stability than other type of catalyst having acid sites.

3.- Conclusions

This reaction is endothermic and produce H_2 , CO_2 and other products, when ethanol reacts under the best conditions from thermodynamic standpoint. However, there are undesirable products, such as CO and CH_4 which are also formed. Additionally other reactions also occur such as CH_3CHO ethanol dehydrogenation, dehydration $CH_2 = CH_2$, decomposition to CO and CH_4 or CO_2 and CH_4 . The literature have mentioned and recognized that CH_3CHO and $CH_2 = CH_2$ are intermediates that may be formed during the reaction at relatively low temperatures prior to the formation of H_2 and CO_2 and has been observed the presence of coke on the catalyst. The reforming of ethanol with steam has been reported to produce small amounts of CO and CH_4 .

Ni, Co, Rh, Ir and Ru were the most active phases supported on CeO_2 , ZnO, like compounds Hydrotalcites and ZnO. The best experimental conditions were made using high H_2O /ethanol ratio and low pressure. Catalysts having basic sites have shown good stability than other type of catalyst having acid sites.

4. Acknowledgements

To the Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco and Iztapalapa, to the Instituto Mexicano del Petróleo and the Instituto Politécnico Nacional- ESIQIE of México for their financial and academic support.

5. References

- [1] J. Armor, Appl. Catal. A: General 176,159-176(1999)
- [2] P. Courty, A. Chauvel, Catal. Today, 29,3 (1996).
- [3] L.C. Hernández and V. Kafarov, XX Iberoamerican Symposium of Catalysis, Gramado, Brazil(2006).
- [4] G. Crabtree, The hydrogen economy. www.physicstoday.org/vol-57/iss-12/p39.html, (2005).
- [5] I. Fishtik, et al. Int. J. Hydr. Energy. 25, 31.(2000),
- [6] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F.Frusteri, Catal. Comm. 2003, 4, 259.18. S. Freni, et al., J. Power Sources. 62, 67. (2001)
- [7] T. Ioannides, Power Sources., 92, 17. (2001)
- [8] V. Bussche, et al. Catalysis for CO Management in Fuel Processing. ARO Workshop on Fuel Processing, (2000).
- [9] Ni, M., Leung, D.Y.C., Leung, M.K.H. International Journal of Hydrogen Energy 32 (15 SPEC. ISS.) , pp. 3238-3247(2007)
- [10] M. Goula, S. Kontou, P. Tsiakaras, Appl. Catal. B:Environmental. 49, 135. (2004).
- [11] C. Diagne, H. Idriss, K. Pearson, M. A. Gómez-García, A. Kiennemann, C. R. Chimie, , 7, 617(2004).
- [12] C. Diagne, H. Idriss, A. Kiennemann, Catal. Comm. 3, 565 (2002).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [13] P.Y. Sheng, G.A. Bowmaker, H. Idriss. *Appl. Catal.A: General.*, 261, 171(2004)
- [14] Palma, V., Castaldo, F., Ciambelli, P., Iaquaniello, G., Capitani, G. *International Journal of Hydrogen Energy* 38, (16), pp. 6633-6645(2013).
- [15] Cobo, M., Pieruccini, D., Abello, R., Ariza, L., Córdoba, L.F., Conesa, J.A. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(14), pp. 5580-5593. (2013).
- [16] López, E., Divins, N.J., Anzola, A., Schbib, S., Borio, D., Llorca, J. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(11), pp. 4418-4428. (2013).
- [17] Chiou, J.Y.Z., Wang, W.-Y., Yang, S.-Y., Lai, C.-L., Huang, H.-H. Wang, C.-B. *Catalysis Letters*, p. 1-7(2013).
- [18] Bilal, M., Jackson, S.D. *Catalysis Science and Technology* 3 (3), pp. 754-766 (2013)
- [19] Palma, V., Castaldo, F., Ciambelli, P., Iaquaniello, G. *Applied Catalysis B: Environmental* Article in Press(2013)
- [20] Huang, L., Choong, C., Chen, L., Wang, Z., Zhong, Z., Campos-Cuerva, C., Lin, J. *ChemCatChem* 5 (1), pp. 220-234(2013).
- [21] Sharma, P.K., Saxena, N., Bhatt, A., Rajagopal, C., Roy, P.K. *Catalysis Science and Technology* 3 (4), pp. 1017-1026(2013).
- [22] Cai, W., Piscina, P.R.D.L., Gabrowska, K., Homs, N. *Bioresource Technology* 128, pp. 467-471(2013).
- [23] Chen, Y.-S., Lee, C.-S. 2012 *2012 International Conference on Renewable Energy Research and Applications, ICRERA*, art. no. 6477426(2012)
- [24] Jindal, T., Patel, M., Pant, K.K. *AIChE 2012 - 2012 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*(2012)
- [25] Huang, L., Choong, C., Chen, L., Wang, Z., Zhong, Z., Campos-Cuerva, C., Lin, J. *ChemCatChem* 5 (1), pp. 220-234(2013).
- [26] Tosti, S., Zerbo, M., Basile, A., Calabro, V., Borgognoni, F., Santucci, A. *International Journal of Hydrogen Energy* 38(1), pp. 701-707(2013).
- [27] Huang, L., Choong, C., Chen, L., Wang, Z., Zhong, Z., Campos-Cuerva, C., Lin, J. *ChemCatChem* 5 (1), pp. 220-234(2013).
- [28] Cai, W., Piscina, P.R.D.L., Gabrowska, K., Homs, N. *Bioresource Technology* 128, pp. 467-471(2013)
- [29] Bilal, M., Jackson, S.D. 2012 *AIChE - 2012 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*(2012)
- [30] López, E., Divins, N.J., Llorca, J. *Catalysis Today* 193(1), pp. 145-150(2012).
- [31] Bilal, M., Jackson, S.D. *Catalysis Science and Technology* 2 (10), pp. 2043-2051(2012).
- [32] Buitrago-Sierra, R., Ruiz-Martinez, J., Serrano-Ruiz, J.C., Rodríguez-Reinoso, F., Sepulveda-Escribano, A. *Journal of Colloid and Interface Science* 383(1), pp. 148-154(2012)
- [33] Palma, V., Castaldo, F., Ciambelli, P., Iaquaniello, G. *Clean Technologies and Environmental Policy* 14(5), pp. 973-987(2012).
- [34] Ghita, D., Rosca, P., Ezeanu, D.S. *Revista de Chimie* 63(10), pp. 1056-1061(2012).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [35] Chiou, J.Y.Z., Siang, J.-Y., Yang, S.-Y., Ho, K.-F., Lee, C.-L., Yeh, C.-T., Wang, C.-B. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(18), pp. 13667-13673(2012).
- [36] Wang, F., Cai, W., Tana, Provendier, H., Schuurman, Y., Descorme, C., Mirodatos, C., Shen, W. *Applied Catalysis B: Environmental* 125, pp. 546-555(2012).
- [37] Chiou, J.Y.Z., Wang, C.-H., Yang, S.-Y., Bi, J.-L., Shen, C.-C., Wang, C.-B. *Journal of Nanotechnology*, art.no. 573287(2012).
- [38] Yun, S., Lim, H., Ted Oyama, S. *Journal of Membrane Science* 409-410, pp. 222-231(2012).
- [39] Shi, Q., Li, B., Chen, W., Liu, C., Huang, B. *Advanced Materials Research* 457-458, pp. 314-319(2012).
- [40] Moura, J.S., Souza, M.O.G., Bellido, J.D.A., Assaf, E.M., Opportus, M., Reyes, P., Rangel, M.D.C. *International Journal of Hydrogen Energy* 37(4), pp. 3213-3224(2012).
- [41] Cai, W., Wang, F., Daniel, C., Van Veen, A.C., Schuurman, Y., Descorme, C., Provendier, H., (...), Mirodatos, C. *Journal of Catalysis* 286, pp. 137-152(2012).
- [42] Ramos, I.A.C., Montini, T., Lorenzuti, B., Troiani, H., Gennari, F.C., Graziani, M., Fornasiero, P. *Catalysis Today* 180(1), pp. 96-104(2012).
- [43] Regmi, M., Senanayake, S.D., Bruix, A., Choi, Y., Rodriguez, J., Alamgir, F., Llorca, J., (...), Idriss, H. *ACS National Meeting Book of Abstracts*(2011).
- [44] Wang, F., Cai, W., Provendier, H., Schuurman, Y., Descorme, C., Mirodatos, C., Shen, W. *International Journal of Hydrogen Energy* 36(21) 189, pp. 13566-13574(2011).
- [45] Chen, M.-N., Zhang, D.-Y., Thompson, L.T., Ma, Z.-F. *Wuli Huaxue Xuebao/Acta Physico - Chimica Sinica* 27 (9), pp. 2185-2190(2011).
- [46] Oyama, S.T., Lim, H. *ACS National Meeting Book of Abstracts* (2011).
- [47] Tosti, S., Fabbicino, M., Moriani, A., Agatiello, G., Scudieri, C., Borgognoni, F., Santucci, A. *Journal of Membrane Science* 377 (1-2), pp. 65-74(2011).
- [48] Gutierrez, A., Karinen, R., Airaksinen, S., Kaila, R., Krause, A.O.I. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (15), pp. 8967-8977(2011).
- [49] Palma, V., Palo, E., Castaldo, F., Ciambelli, P., Iaquaniello, G. *Chemical Engineering Transactions* 25, pp. 947-952(2011).
- [50] Wang, C.-H., Ho, K.-F., Chiou, J.Y.Z., Lee, C.-L., Yang, S.-Y., Yeh, C.-T., Wang, C.-B. *Catalysis Communications* 12(10), pp. 854-858(2011).
- [51] Peela, N.R., Kunzru, D. 2011 *International Journal of Hydrogen Energy* 36(5), pp. 3384-3396
- [52] Da Silva, A.M., de Souza, K.R., Jacobs, G., Graham, U.M., Davis, B.H., Mattos, L.V., Noronha, F.B. *Applied Catalysis B: Environmental* 102(1-2), pp. 94-109(2011).
- [53] Chen, L., Choong, C.K.S., Zhong, Z., Huang, L., Ang, T.P., Hong, L., Lin, J. *Journal of Catalysis* 276 (2), pp. 197-200(2010).



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [54]Churakova, E.M.,Badmaev, S.D.,Snytnikov, P.V.,Gubanov, A.I., Filatov,E.Y., Plyusnin, P.E.,Belyaev, V.D., (...),Sobyanin, V.A. *Kinetics and Catalysis* 51 (6) , pp. 893-897(2010).
- [55]Kwak, B.S., Kim, J.,Kang, M. *International Journal ofHydrogen Energy* 35(21) , pp. 11829-11843(2010).
- [56]Yamazaki, T., Kikuchi,N., Katoh, M., Hirose,T., Saito, H., Yoshikawa,T., Wada, M. *Applied Catalysis B:Environmental* 99 (1-2) ,pp. 81-88(2010).
- [57]Domok, M., Oszko, A.,Baan, K., Sarusi, I.,Erdo'helyi, A. *Applied Catalysis A:General* 383 (1-2) , pp.33-42(2010).
- [58]Le Valant, A., Bion, N.,Can, F., Duprez, D.,Epron, F. *Applied Catalysis B:Environmental* 97 (1-2) , pp. 72-81(2010).
- [59] Karim, A.M., Su, Y.,Sun, J., Yang, C.,Strohm, J.J., King, D.L.,Wang, Y. *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (3-4) ,pp. 441-448(2010).
- [60]Wu, X., Kawi, S. *Energy and Environmental Science*3 (3) , pp. 334-342(2010).
- [61]Alonso, C.G., Furtado,A.C., Canto, M.P., DosSantos, O.A.A.,Fernandes-Machado,N.R.C. *International Journal of Chemical ReactorEngineering* 7 , art. no.A42(2009).
- [62]de Lima, S.M., Silva,A.M., Graham, U.M.,Jacobs, G., Davis, B.H.,Mattos, L.V., Noronha,F.B. *Applied Catalysis A:General* 352 (1-2) , pp.95-113(2009).
- [63]Gupta, R., Jain, S.,Pant, K.K.2008 *CHISA - 18thInternational Congressof Chemical andProcess Engineering*(2008).
- [64] Scott, M., Goeffroy, M.,Chiu, W., Blackford,M.A., Idriss, H. *Topics in Catalysis* 51(1-4) , pp. 13-21(2008).
- [65]Cai, W., Wang, F.,Zhan, E., Van Veen,A.C., Mirodatos, C.Shen, W. *Journal of Catalysis* 257(1) , pp. 96-107(2008).
- [66]Koh, A.C.W., Leong,W.K., Chen, L., Ang,T.P., Lin, J., Johnson,B.F.G., Khimyak, T. *Catalysis Communications* 9 (1) ,pp. 170-175(2008).
- [67]Palmeri, N., Cavallaro,S., Chiodo, V., Freni, S.,Frusteri, F., Bart, J.C.J. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (15SPEC. ISS.) , pp. 3335-3342(2007).
- [68]Erdohelyi, A., Rasko, J.,Kecskes, T., Toth, M.,Domok, M., Baan, K. *Catalysis Today* 116(3) , pp. 367-376(2006).
- [69] Zhang, B., Tang, X., Li,Y., Cai, W., Xu, Y.,Shen, W. *CatalysisCommunications* 7 (6) ,pp. 367-372(2006).
- [70] M. Batista, R. Santos, E. Assaf, J. Assaf, E.Ticianelli. *J. Power Sources*, , 134, 27 (2004).
- [71] J. Llorca, N. Homs, J. Sales, P. Ramírez. *J. of Catal.* 209, 306. (2002).
- [72] J. Llorca, J-A. Dalmon, P. Ramírez, N. Homs. *Appl.Catal. A: General.* 243, 261(2003a),
- [73--16] J. Llorca, P. Ramírez, J-A. Dalmon, J. Sales, N.Homs. *Appl. Catal.B: Environmental.*, 43,355(2003b).
- [74] T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y.Matsumura, W-J. Shen, S. Imamura, *Appl. Catal. A:General.*, 279, 273(2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [75] J. Comas, F. Mariño, M. Laborde, N. Amadeo, Chem.Eng. J. 98, 61. (2004).
- [76] J. Sun, X-P. Qiu, F. Wu, W-T. Zhu, Int. J. Hydr.Energy. 30, 437(2005).
- [77] J. Sun, X. Qiu, F. Wu, W. Zhu, W. Wang, S. Hao, Int. J. Hydr. Energy. 29, 1075. (2004).
- [78] A. Fatsikostas, et al. Chemcomm comm. 2003.14. A. Fatsikostas, D. Kondarides, X. Verykios, Catal.Today. 75, 145. (2002).
- [79] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, G. Bonura, S. Cavallaro, J. Power Sources., 132, (2004a). 139.
- [80] F. Frusteri, S. Freni, V. Chiodo, L. Spadaro, O. Di Blasi, G. Bonura, S. Cavallaro, Appl. Catal. A:General., 270, 1.(2004b).
- [81] F. Mariño, M. Boveri, G. Baronetti, M. Laborde, Int.J. Hydr. Energy., 29, 67 (2004).
- [82] V. Fierro, V. Klouz, O. Akdim, C. Mirodatos, Catal.Today., 75, 141.1617 (2002).
- [83] Bussi, J., Musso, M., Veiga, S., Bepalko, N., Faccio, R., Roger, A.-C. Catalysis Today(2013)Article in Press.
- [84] Bolshak, E., Abelló, S., Montané, D. International Journal ofHydrogen Energy 38(14) , pp. 5594-5604(2013).
- [85] Sharma, P.K., Saxena, N., Bhatt, A., Rajagopal, C., Roy, P.K. Catalysis Science andTechnology 3 (4) , pp.1017-1026(2013).
- [86] Finocchio, E., Rossetti, I., Ramis, G. International Journal ofHydrogen Energy 38(8) , pp. 3213-3225(2013).
- [87] Lin, K.-H., Wang, C.-B., Chien, S.-H. International Journal ofHydrogen Energy 38(8) , pp. 3226-3232(2013).

Electrodeposición de iridio sobre titanio para su aplicación como difusor (GDL) en un electrolizador tipo PEM.

G. I. Alba¹, N. Arjona¹, A. U. Chávez-Ramírez¹, L. G. Arriaga^{1,*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro S/N Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., C.P. 76703, México

*Tel: 4422116059, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

La electrólisis del agua es un proceso capaz de producir hidrógeno de alta pureza ($\approx 100\% \text{ H}_2$) mediante su conversión electroquímica en hidrógeno y oxígeno. Existen diferentes tipos de electrolizadores; sin embargo, el llamado tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane, por su acrónimo en inglés) ha causado interés debido a distintas ventajas como una alta conductividad protónica, bajo entrecruce de gases, diseño más compacto, operaciones a bajas o altas presiones y altas densidades de corriente.

No obstante, a estas condiciones y en el régimen ácido que operan, lo convierten en un ambiente corrosivo, el cual requiere de materiales capaces de soportar bajos valores de pH (~ 2) y altos sobrepotenciales ($\sim 2 \text{ V}$). Pocos materiales como los metales nobles Pt, Ru e Ir son capaces de soportar este tipo de ambientes severos.

Es así como este trabajo se enfocó en la obtención de un recubrimiento de Ir sobre titanio y así mejorar su resistencia a la corrosión para ser empleado como separador de platos o también llamada capa difusiva (GDL). Esto se llevó a cabo mediante un depósito vía electroquímica y los cuales fueron caracterizados físico-química mediante difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (MEB) y electroquímicamente mediante curvas de corrosión. Mediante DRX se obtuvieron las fases cristalográficas del depósito de Ir, así como en MEB se comprobó la distribución del mismo. Esto da un indicio a tener materiales (difusores) capaces de resistir el ambiente agresivo que se genera en un electrolizador de esta naturaleza.

1. Introducción

La electrólisis del agua es un proceso capaz de producir hidrógeno de alta pureza ($\approx 100\% \text{ H}_2$) mediante su conversión electroquímica en hidrógeno y oxígeno. Existen diferentes tipos de electrolizadores; sin embargo, el llamado tipo PEM (Polymer Electrolyte Membrane, por su acrónimo en inglés) ha causado interés debido a distintas ventajas como una alta conductividad protónica, bajo entrecruce de gases, diseño más compacto, operaciones a bajas o altas presiones y altas densidades de corriente [1]. Los electrocatalizadores basados en Pt que se usan actualmente en celdas de combustible se caracterizan por una baja actividad catalítica y la estabilidad pobre para la evolución del oxígeno [2-3]. Es importante considerar que los presentes catalizadores Pt / C aún no satisfacen completamente los requisitos de estabilidad de un cátodo de una celda de combustible debido a la ventana en la cual estas operan siendo esta en un potencial de 0.6 a 1.0 V vs ENH [17], mientras que la de un electrodo de desprendimiento de oxígeno, en un electrolizador, es normalmente 1.5 - 2.0 V vs ENH [4]. Además, para el electrodo de oxígeno en una celda de combustible de electrolito polímero, la capa de difusión de gas (GDL) es generalmente un papel de carbono o tela de carbón altamente hidrofobizado, los cuales son empleados de igual manera en electrolizadores [3]. Sin embargo, este tipo de GDL no puede ser utilizado principalmente por las dos razones siguientes: (i) el material de carbono fácilmente oxida a CO_2 en altos potenciales durante la electrólisis del agua causando la pobre estabilidad y (ii) los GDL's deben caracterizarse por un equilibrio adecuado entre las propiedades hidrófobas e hidrófilas para los gases en celdas de combustible y el agua operando en modo de electrólisis [4]. Materiales como el titanio ofrecen excelentes características como dureza, baja resistividad inicial, alta conductividad térmica y baja permeabilidad; sin embargo, del lado del oxígeno forma una capa pasiva que llega a corroerse, es por ello que varias investigaciones se han propuesto recubrirlo con materiales nobles capaces de soportar el medio agresivo al que se someten durante el proceso de electrólisis como Pt, Ir, Ru, entre otros [1]. Debido a ello este trabajo tiene como finalidad el obtener un material capaz de resistir la corrosión además de proveer una buena conducción eléctrica al sistema.

2. Sección Experimental

a. Electrodeposición.

Previo al electrodeposición de Ir se realizó un ataque químico a la malla de titanio en ácido oxálico 0.1 M a 60°C durante cuatro horas en agitación, esto con el fin de darle un pretratamiento al sustrato y generar espacios activos para el metal a depositar. Para el electrodeposición de Ir se preparó una solución de IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5M. El cual se realizó en un celda convencional de tres electrodos, teniendo como electrodo de trabajo una malla de Ti (grado1) como sustrato, un electrodo de referencia de Hg/HgSO_4 , K_2SO_4 sat, y como electrodo auxiliar una placa de grafito de gran área superficial. El electrodeposición de iridio se efectuó mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) con una variación de -1.3 a 0.3 V a una velocidad de 100 mVs^{-1} por 40 ciclos empleando un potenciostato/galvanostato Biologic para llevar a cabo los experimentos a 25°C .

b. Caracterización.

- **Difracción de rayos-X.**

Los datos de difracción de rayos-X fueron obtenidos con un equipo Philips Los datos de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW– 1050 X' difractometer usando una radiación de Cu Ka = 1.5487 Å Los patrones de difracción fueron realizados en un rango de $2\theta = 10 - 100^\circ$ con un paso de 0.02° .

- **Microscopia electrónica de barrido.**

Los cambios morfológicos fueron monitoreados por microscopía de barrido electrónico en un equipo JEOL JMS-6060LV, con un voltaje de aceleración de 15 KV.

- **Curvas de polarización o potenciodinámicas.**

Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución de H_2SO_4 0.5 M saturada con O_2 en una ventana de trabajo a partir del potencial de circuito abierto, de 500 a 1200 mV a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} , a temperatura ambiente y 60°C , esto para simular el medio agresivo dentro de una celda de electrólisis.

3. Resultados y discusión

a. Electrodeposición de iridio sobre malla de titanio.

Para el estudio primeramente se encontró un perfil de la sal precursora de IrCl_3 en un electrodo de grafito con la configuración mencionada en la metodología antes mencionada en la VC, esto para observar de mejor manera el perfil del metal en estudio, la Figura 1 muestra este comportamiento.

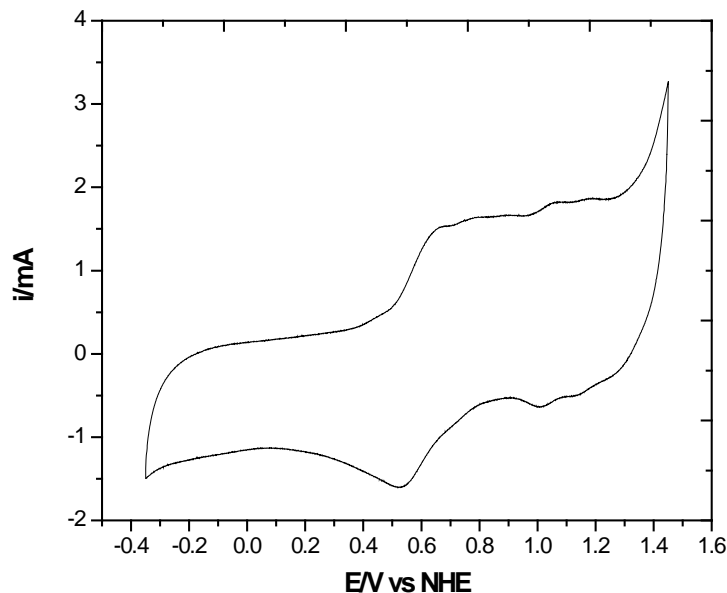


Figura 1. Voltamperometría cíclica del electrodo de grafito en presencia del IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5 M, perfil observado para el Ir.

La Figura 2 muestra el comportamiento que presentó al inicio y al final del electrodeposición de Ir, observando que el potencial se recorre a potenciales más anódicos, dando un indicio de que el proceso de depósito se está llevando a cabo y que conforme avanza éste, la energía requerida va disminuyendo, injiriendo que la especie en estudio va teniendo un crecimiento en donde la energía va siendo menor para ello; asimismo, el aumento en la corriente da lugar a la presencia del Ir reducido en el sustrato.

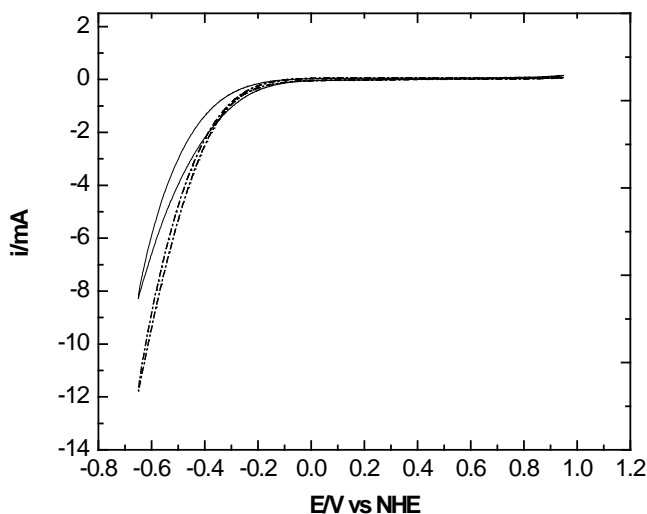


Figura 2. Voltamperometría cíclica del depósito de Ir sobre la malla de Ti conforme avanza el proceso: 1er ciclo (línea punteada) y ciclo 40 (línea sólida). Realizado en una solución de IrCl_3 5mM en H_2SO_4 0.5 M a 100 mVs^{-1} .

b. Difracción de rayos-X.

Mediante la técnica de difracción de rayos-X se pudo observar la presencia del Ir en el sustrato de Ti corroborando en primera instancia al obtener las señales representativas del Ir $2\theta = 40$, $2\theta = 47$ y $2\theta = 69.1$, mostrando los planos preferenciales (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente, los cuales se asocian a una estructura cristalina cúbica. Así también se observó el sustrato pero con señales menos intensas que las del depósito como son $2\theta = 38$, $2\theta = 45$ y $2\theta = 64.5$ (Figura 3). De igual manera se encontraron otras señales relacionadas al Ir pero en su forma de óxido (IrO_2) como $2\theta = 28$ y $2\theta = 54$, aunque no son muy concluyentes los resultados debido a que muestra pocas señales características del mismo el difractograma, además de no mostrar claramente la señal principal del mismo.

Estos resultados pueden darnos idea de la presencia del depósito, sobre todo que la técnica empleada para su reducción sobre el Ti fue adecuada, siendo las señales de Ir mayormente visibles que las del sustrato. No obstante para ver un efecto de la presencia de los mismos se procedió a someter a un tratamiento térmico a 500°C las mallas

con depósito de Ir y posteriormente verificarlo por esta misma técnica; sin embargo, los resultados obtenidos fueron prácticamente los mismos como se puede observar en la Figuras 3a y 3b.

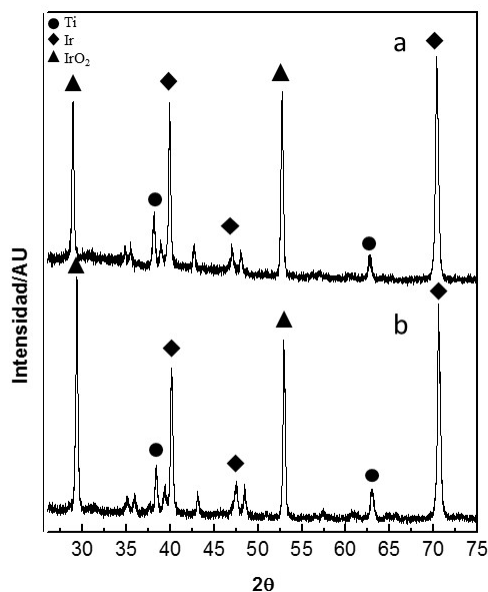


Figura 3. Patrones de difracción de los electrodepositos de Ir sobre malla de Ti a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico a 500 °C.

c. Curvas de polarización.

En la Figura 4 se muestran las curvas potenciodinámicas del electrodeposito de Ir con y sin tratamiento térmico, así como el de una malla base de Ti sin electrodeposito para su comparación, las cuales se llevaron a cabo a temperatura ambiente y a 60 °C para observar el efecto de ésta sobre las mallas. La Figura 4 muestra el estudio de las curvas de polarización a T = ambiente.

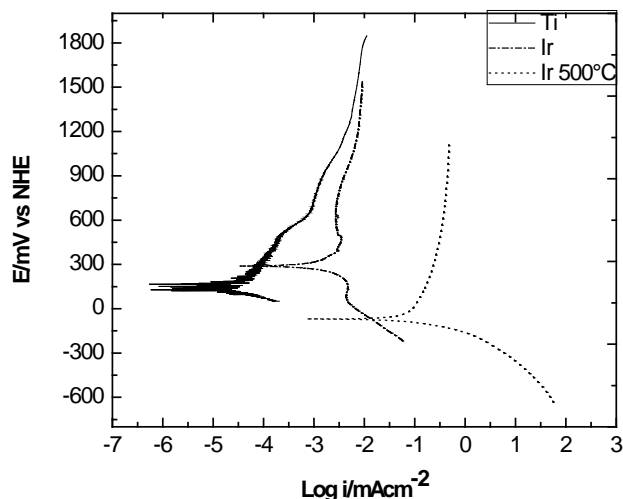


Figura 4. Curvas potenciodinámicas de las mallas de Ti con y sin electrodeósitos de Ir a $T =$ ambiente.

En la Figura 4 puede observarse que las mallas recubiertas con Ir presentan un rango pasivo ($E_p - E_{pp}$) a diferencia de la malla sin depósito la cual al comenzar su zona de pasivación continúa recorriéndose hacia la derecha (mayor corriente) diagonalmente, esto quiere decir, que al seguir incrementándose el potencial continúa siendo activo (rango de pasivación menor). Por otro lado las mallas con depósito muestran un rango pasivo aproximadamente de 1200 mV sin un corrimiento de corriente significativo, siendo aún más notorio en la malla con tratamiento a 500 °C, a pesar de que muestran corrientes de corrosión mayores. Asimismo, se puede observar que ambas mallas con depósito se recorren en los valores de potencial respecto al Ti puro, atribuido a la presencia del Ir sobre éste, modificando así su potencial de corrosión y así protegiéndolo.

Para el caso de la Figura 5, en donde se aumenta la temperatura a 60 °C, se puede observar que quien presenta un mejor comportamiento es la malla de Ti con electropósito de Ir y tratamiento térmico al situarse en un potencial de corrosión mayor y una corriente menor a los otros dos, así como un rango de pasivación más claro y amplio aproximadamente de 900 mV, aunque para los tres no es muy notorio el efecto de la corrosión debido a que los potenciales aplicados y los corrimientos de corriente no son muy grandes, pudiéndose prolongarse aún más y así determinar el rango pasivo, quien presenta mayor efecto de corrosión es la malla sin recubrimiento o depósito de Ir.

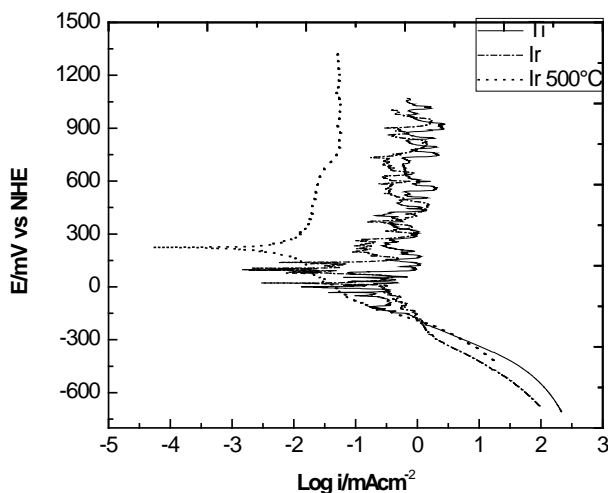


Figura 5. Curvas potenciodinámicas de las mallas de Ti con y sin electrodepositos de Ir a $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Conclusiones

Se pudo obtener una metodología para el electrodeposito de Ir sobre la malla de Ti, siendo observada al modificarse el potencial conforme el tiempo de depósito aumentaba. De igual manera mediante difracción de rayos-X pudo presenciarse la inclusión del Ir en el sustrato mostrando las señales principales del mismo con una mayor intensidad, suprimiendo las del sustrato, de esta manera se puede conjeturar que el plano preferencial del Ir reducido via electroquímica por VC sobre el Ti fue el de (1 1 1). Finalmente mediante las pruebas de corrosión se logró verificar el efecto del depósito sobre el Ti, observándose un rango de protección mayor y más estable a las dos medios agresivos (temperatura y O_2) protegiendo así el material y dejando entrever que pudiesen soportar sobrepotenciales aún más anódicos, pretendiendo así ser un material capaz de soportar las condiciones de trabajo como GDL en un electrolizador.

5. Agradecimientos

El autor Gerardo Isaac Alba López agradece al CONACYT por la beca otorgada para sus estudios.

6. Referencias

- [1] M. Carmo and M. N Mugerwa, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 4901-4934 (2013).
- [2] C. Liu, C.-C. Wang, C.-C. Kei, Y.-C. Hsueh, T.-P. Perng, Small, 13, 1535-8 (2009).
- [3] A.S. Aricò, A. Stassi, E. Modica, R. Ornelas, I. Gatto, E. Passalacqua, V. Antonucci. J. Power Sources, 178, 525-36, (2008).
- [4] T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, Y. Miyazaki, J. Power Sources, 124, 385-9 (2003).

Estudio electroquímico del comportamiento de catalizadores $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt en presencia de intermediarios de la reacción de oxidación de metanol (ROM) y de etanol (ROE)

Nora Sánchez-Padilla¹, Sagrario. M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez-Varela²

¹ Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Químicas

Blvd. Venustiano Carranza s/n, Col. República Oriente, Saltillo, Coahuila, México. C.P. 25280

² Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional

Avenida Industria Metalúrgica #1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, Coahuila. C.P. 25900

ABSTRACT

En este trabajo se sintetizaron los nanocatalizadores core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt-solo por reducción con NaBH_4 . El análisis de XRD del Pt-solo mostró la formación de Pt cristalino con un tamaño promedio de partícula de 9 nm. Mientras tanto, el catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ presentó reflexiones de Pt y de magnetita, con partículas de 7.3 nm en promedio. Las imágenes de TEM y HRTEM confirmaron la formación de partículas nanométricas, así como su arreglo cristalino. Las mediciones electroquímicas mostraron una mayor actividad catalítica de la nanoestructura core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ para la ROE, comparada con el Pt (pico máximo de densidad de corriente en el barrido positivo de 15 y 11.8 mAcm^{-2} para $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt, respectivamente). Sin embargo, la actividad catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ resultó más baja para la ROM que la del Pt-solo (7.45 y 20 mAcm^{-2} en el barrido positivo, respectivamente). Con el fin de estudiar más a detalle la reducción en actividad catalítica del nanocatalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ cuando se utilizó metanol, se evaluó el comportamiento electrocatalítico de ambos nanomateriales en presencia de algunos de los intermediarios líquidos involucrados en cada mecanismo de oxidación en medio ácido (acetaldehído y ácido acético en la ROE; formaldehído y ácido fórmico en la ROM). Los resultados sugieren que el formaldehído y ácido fórmico tienen una influencia negativa en el comportamiento electrocatalítico del catalizador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$, lo que en parte puede ser el origen de su bajo desempeño para la ROM, comparado con el Pt-solo.

1. Introducción

El cambio climático es una de las peores consecuencias de un modelo energético basado en la quema combustibles fósiles. Los nuevos retos de la comunidad científica es la generación de nuevas fuentes de energía seguras, renovables, confiables y altamente eficientes. Las celdas de combustible alimentadas con moléculas orgánicas de bajo peso molecular son una alternativa potencial a usar ya que pueden ser utilizadas sin una posterior reformación y su manejo y almacenamiento es mucho más sencillo que las celdas alimentadas con H_2 [1]. Dentro de las más estudiadas están las de metanol (DMFC) y etanol (DEFC). Uno de los aspectos más importantes para su comercialización a gran escala es el desarrollo de nanocatalizadores con alto desempeño para la ROM y la ROE. Es bien conocido que el Pt es el mejor elemento en cuanto a catálisis heterogénea se refiere debido a la gran capacidad que tiene para adsorber gases como O_2 y H_2 [3]. Sin embargo también adsorbe muy bien CO, y éste compuesto es uno de los intermediarios que se producen durante la oxidación de moléculas orgánicas que bloquea los sitios activos donde puede realizarse la catálisis, lo que afecta en su desempeño. Por años se ha estudiado parámetros como catalizadores, la orientación cristalográfica de la superficie de estos, la concentración del combustible, entre otros[4], sin embargo poco se ha estudiado sobre los intermediarios formados. Por ello es necesario estudiar y desarrollar catalizadores bimetalicos que mejoren el desempeño incluyendo la capacidad de manejar adecuadamente los intermediarios que se forman en dichas reacciones. Esto debido a que las impurezas formadas pueden adsorberse y bloquear los sitios activos del material inhibiendo así la reacción de interés.

En un trabajo previamente reportado, se observó el comportamiento de $Fe_3O_4@Pt$ frente a la ROE y la ROM en el cual su actividad catalítica para oxidar etanol era notoriamente mejor que un catalizador de Pt-solo sintetizado de la misma manera que el catalizador bimetalico[5], sin embargo, su actividad catalítica para oxidar metanol era menor que en el caso de las nanopartículas de Pt-solo. Esto nos llevó a estudiar el comportamiento de ambos materiales frente a los intermediarios generados en cada oxidación.

2. Sección Experimental

Para esta investigación se utilizaron: $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CTR Scientific, 99%), $NaBH_4$ (Aldrich, solución 12% p/v en NaOH 14 M), $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 37.5% Pt base), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), metanol (Aldrich, 99.8%), etanol (Aldrich, anhidro), acetaldehído (Aldrich, 99%), ácido acético (), formaldehído (Aldrich, 99.8%), ácido fórmico (Aldrich, 88%), agua destilada y desionizada. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento o purificación previa a su utilización.

Para la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 se utilizó una solución 0.001 M de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ añadida lentamente a una solución 0.002 M de $NaBH_4$ asistiéndonos de un homogenizador-dispersador o equipo de agitación mecánica

(IKA, Ultra-Turrax® T18 basic) a temperatura controlada de 20 °C. El precipitado obtenido se centrifugó a 3000 rpm y se lavó 3 veces con agua destilada y se secaron en un desecador al vacío. Una vez obtenidas las nanopartículas del óxido férrico-ferroso se agregaron a una solución 0.002 M de NaBH_4 y se dispersaron con el agitador mecánico por un minuto. Una vez dispersadas se añadió lentamente una solución 0.001 M de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ asistiéndonos nuevamente del homogenizador-dispersador a 20 °C para la obtención de los sistemas nanoestructurados $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Pt}$. Con fines comparativos sintetizamos nanopartículas de Pt-solo siguiendo el procedimiento anterior.

Para la preparación de las tintas catalíticas, se pesaron 20 mg de la muestra se mezclaron en 2 mL de agua y se agregaron 20 μL de Nafion®. Las tintas se colocaron en un baño ultrasónico por 30 minutos para lograr una dispersión uniforme, se tomó una alícuota de 10 μL , que se depositó sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 5mm. Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en un potenciostato (Voltalab, PGZ301) a temperatura ambiente en una solución 0.5 M de H_2SO_4 y 0.5 M de cada combustible, saturada de N_2 . Se utilizó voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} .

3. Resultados y discusión

La primera evidencia de la reacción entre la solución de Fe^{3+} y el NaBH_4 es la formación de un precipitado marrón. La caracterización por XRD (figura 1a) muestra la obtención de un óxido férrico-ferroso, magnetita, con estructura cúbica tipo espinela. Se observan los picos correspondientes a las reflexiones (220), (311), (511) y (440). Posterior a la dispersión de las nanopartículas de magnetita obtenidas, se procedió a reducir el precursor de Pt en NaBH_4 para recubrir las nanopartículas de Fe_3O_4 para así obtener nanoestructuras tipo core@shell. En este punto, el precipitado formado fue de color negro y la caracterización por XRD (figura 1b) muestra la obtención de Pt metálico donde se ven los picos correspondientes a los planos (111), (200) y (220) además de que siguen difractando los picos correspondientes a la magnetita (señalados con asteriscos), esto debido a la diferencia estructural de ambos materiales. La figura 1c muestra los patrones de difracción de la muestra de Pt-solo sintetizada con fines de comparación, en dichos patrones se observa la formación de Pt metálico con estructura cúbica centrada en las caras. Una observación más detallada muestra el desplazamiento a ángulos mayores del material bimetalico lo que sugiere la interacción de ambos materiales, esto debido a una contracción en los parámetros de red del Pt debido a la presencia de un segundo material[2]. Utilizando la ecuación de Scherrer[6] se calcularon los tamaños de partícula, usando el pico de difracción (311) de la magnetita y el tamaño obtenido fue de 5.4 nm; para el catalizador bimetalico y el Pt se usó el pico (111) y los tamaños fueron 7.3 y 9.1 nm, respectivamente.

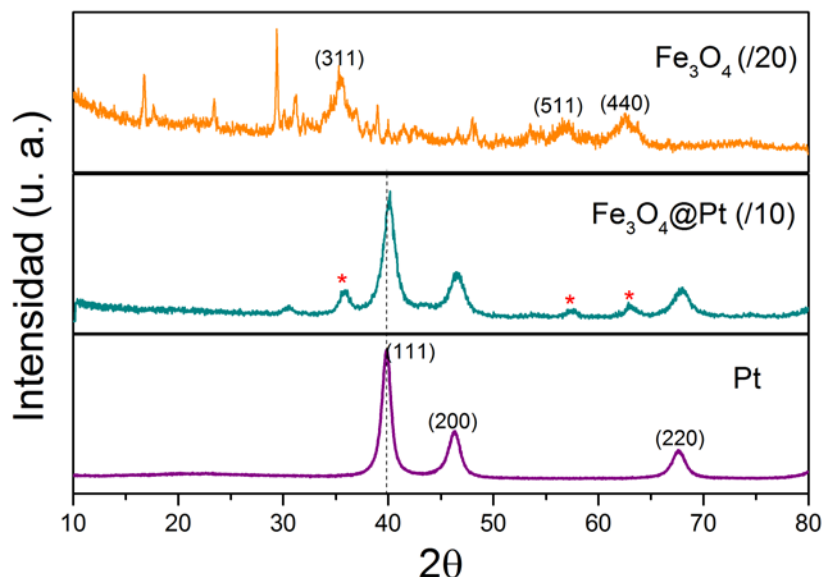


Figura 1. Patrones de difracción de a) Fe_3O_4 , b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y c) Pt-solo.

Las imágenes de TEM corroboran la formación de nanopartículas, en ambas muestras se observa la formación de partículas semiesféricas que tienden a formar aglomerados propios de la escala nanométrica, además de tratarse de materiales no soportados (imágenes no mostradas). El tamaño de partícula promedio a partir de la medición de 100 partículas fue de $\sim 3\text{nm}$ para el catalizador bimetalico $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y en el caso de las nanopartículas de Pt el histograma calculado muestra la formación de partículas mayormente de 6 nm. El análisis de EDS para el catalizador bimetalico, de composición nominal 50:50 (% p), muestra una composición de 34:66 $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Pt}$. La tabla 1 resume el tamaño de partícula de los dos catalizadores calculados a partir de la ecuación de Scherrer y de las micrografías de TEM además de la composición estimada a partir de EDS.

Tabla 1. Resumen comparativo de la composición nominal y tamaño de partícula obtenidos a partir de XRD y TEM.

Catalizador	Composición nominal (%P)	Composición estimada por EDS (%P)	Tamaño de partícula calculado por XRD (nm)	Tamaño de partícula calculado a partir de TEM (nm)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$	50:50	34:66 ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{Pt}$)	7.3	3
Pt	100	100	9.1	6

Los resultados muestran una discrepancia en cuanto al tamaño de partícula calculado por XRD y TEM (Tabla 1). El análisis de a partir de la ecuación de Scherrer tiene algunas limitaciones al tratarse de fases heterogéneas, aunque da una buena aproximación del tamaño de partícula. Los valores en la tabla 1 muestran también una desviación entre la

composición obtenida con respecto a la deseada. Esto puede ser debido en gran parte a la rapidez con la que se lleva a cabo la síntesis.

Las micrografías de alta resolución (HRTEM) son mostradas en la figura 2, en ellas se muestran las características cristalinas de los catalizadores a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y b) Pt-solo a partir de los patrones de difracción de electrones en área seleccionada (SAED) que están insertados en la imagen. El análisis de Fourier confirma la co-existencia de fases adyacentes de Fe_3O_4 y Pt (figura 2a). Se observa en la figura la distancia interplanar de 0.2267 nm asociada con el pico (111) de Pt metálico con estructura FCC y la distancia de 0.2861 nm asociada con el pico (220) de Fe_3O_4 con estructura cúbica y fase espinela. En la figura 2b se observa la distancia 0.2219 nm, asociada al Pt (111).

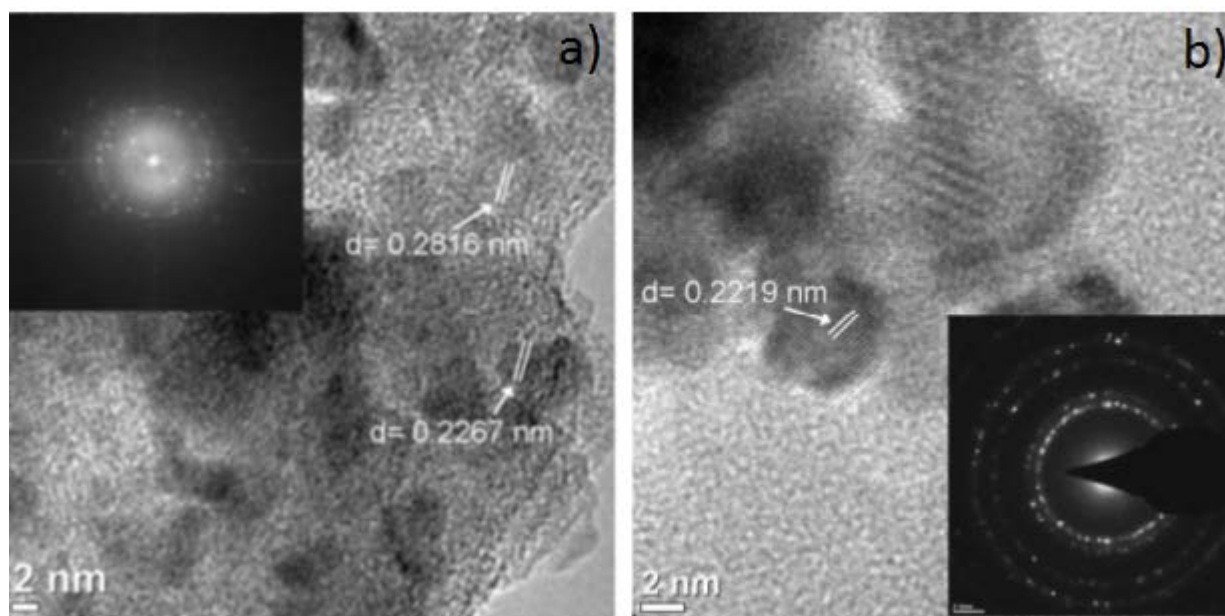


Figura 2. Micrografías de alta resolución de a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y b) Pt

La figura 3 muestra la actividad catalítica de los dos materiales para la ROM y sus intermediarios: formaldehído y ácido fórmico. En ellas se observa que en términos de densidad de corriente, el mejor catalizador para la oxidación de estos combustibles es Pt. Es decir, la actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ frente a los dos intermediarios de la reacción de oxidación de metanol, es decir, formaldehído y ácido fórmico es mucho más baja que la actividad del Pt frente a los mismos intermediarios, lo que se ve reflejado en la baja actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ frente a la ROM.

Los parámetros electroquímicos para este conjunto de oxidaciones son mostrados en la tabla 2.

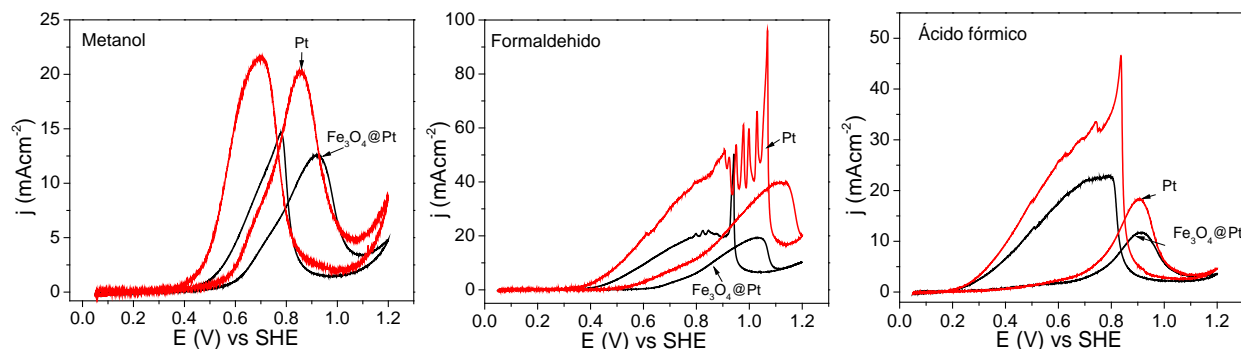


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas de la actividad catalítica de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para oxidar metanol y sus intermediarios: formaldehído y ácido fórmico. 20 mVs^{-1} en una solución $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ de combustible saturada de N_2 .

Tabla 2. Parámetros electroquímicos para la ROM, electro-oxidación de formaldehído y ácido fórmico sobre los electrodos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt.

Catalizador	ROM		Electro-oxidación de formaldehído		Electro-oxidación de ácido fórmico	
	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})	Potencial de inicio (V)	Máximo pico de densidad de corriente (mAcm^{-2})
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$	0.5	7.45 a 0.87 V	0.6	19.3 a 1 V	0.6	11.6 a 0.91
Pt	0.5	20.2 a 0.85 V	0.5	39.47 a 1.1 V	0.54	18 a 0.9 V

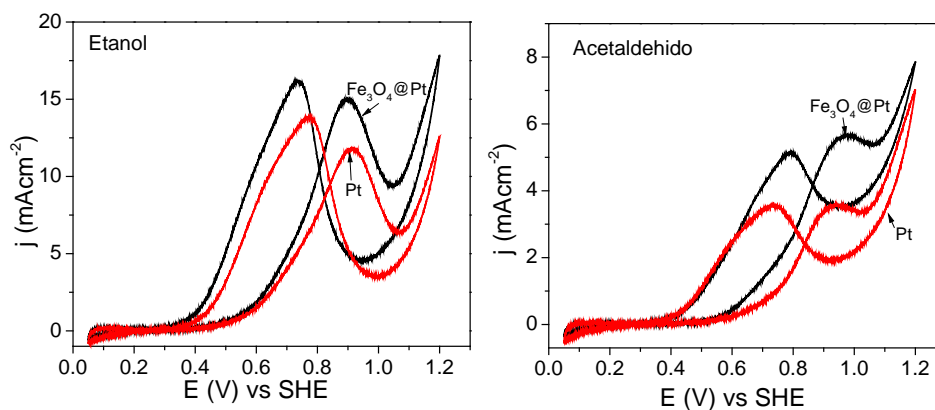


Figura 4. Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para la oxidación de etanol y acetaldehído. Electrolito $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ combustible saturados de N_2 .

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La figura 4 muestra las curvas de la oxidación de etanol y uno de sus intermediarios: acetaldehído, en ellas se observa claramente que la actividad del material bimetalico es superior al catalizador de Pt. La tabla 3 muestra los parámetros electroquímicos para la ROE y para la electro-oxidación de acetaldehído. En ambas oxidaciones se ve la superioridad de la actividad de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ comparado con Pt. Esto sugiere que la interacción entre Fe_3O_4 y Pt y los cambios electrónicos originados debido a ésta influyen en la mejoría de la actividad catalítica del material compuesto. Además, cabe destacar que pese a que el mecanismo de oxidación requiere de energía para romper un enlace C-C, dicho catalizador bimetalico es mejor que Pt.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para la ROE y electro-oxidación de acetaldehído sobre los electrodos de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt.

Catalizador	ROE		Electro-oxidación de acetaldehído	
	Potencial de inicio (V)	Máximo pico	Potencial de inicio (V)	Máximo pico
		de densidad de corriente (mAcm^{-2})		de densidad de corriente (mAcm^{-2})
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$	0.4	15 a 0.9 V	0.54	5.6 a 0.97 V
Pt	0.48	11.8 a 0.91 V	0.6	3.5 a 0.94 V

Otro de los intermediarios que se generan al oxidar etanol es ácido acético. La figura 5 muestra la actividad de ambos materiales frente este intermediario. En ambas gráficas se observa que el dicho ácido orgánico no muestra el comportamiento típico de una oxidación, es decir, no aparece ningún pico durante los barridos positivo y negativo. Se observa también un ligero aumento del área de adsorción y desorción de H_2 , además de un decremento en la región de la formación de óxidos. En resumen, este resultado indica que ambos ánodos son prácticamente inactivos a la presencia de este intermediario[7]. Esto sugiere que el acetaldehído (en Fig. 4) es el intermediario que reduce la actividad catalítica del Pt para la ROE.

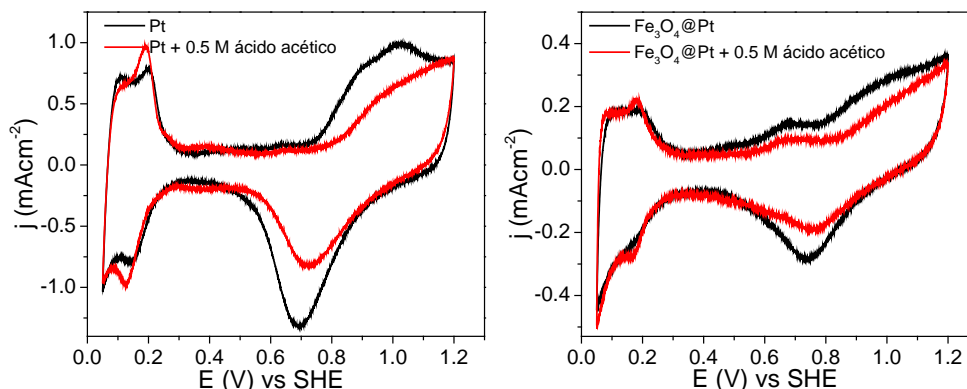


Figura 5. Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1} de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ y Pt para la oxidación de ácido acético. Electrolito $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ M}$ de ácido acético saturado de N_2 .

4. Conclusiones

En este trabajo se observó el comportamiento electroquímico de dos catalizadores, Pt y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$, frente a la ROM y ROE y sus intermediarios. Se observó que $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pt}$ es mejor que Pt solo para la oxidación de etanol y de acetaldehído, además de que el ácido acético en medio ácido no funciona como combustible. El análisis de XRD y de HRTEM corrobora la formación de nanopartículas así como las interacciones de ambos materiales en el catalizador bimetalico.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del programa 79870 y al Programa de Redes Temáticas.

6. Referencias

- [1] G. Wu, R. Swaidan, and G. Cui, *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 180–188, Oct. 2007.
- [2] G. Wu, R. Swaidan, and G. Cui, “Electrooxidations of ethanol, acetaldehyde and acetic acid using PtRuSn / C catalysts prepared by modified alcohol-reduction process,” vol. 172, pp. 180–188, 2007.
- [3] M. T. M. Koper, *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [4] M. J. Prieto and G. Tremiliosi-filho, “Electrochemistry Communications The influence of acetic acid on the ethanol electrooxidation on a platinum electrode,” *Electrochemistry Communications*, vol. 13, no. 6, pp. 527–529, 2011.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [5] N. M. Sánchez-Padilla, S. M. Montemayor, L. a. Torres, and F. J. Rodríguez Varela, “Fast synthesis and electrocatalytic activity of M@Pt (M = Ru, Fe₃O₄, Pd) core-shell nanostructures for the oxidation of ethanol and methanol,” *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1–8, Nov. 2012.
- [6] J. Langford and A. Wilson, “Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size,” *Journal of Applied Crystallography*, pp. 102–113, 1978.
- [7] S. C. S. Lai and M. T. M. Koper, “Electro-oxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum single-crystal electrodes,” *Faraday Discussions*, vol. 140, p. 399, 2009.

Generación de Hidrógeno para una Celda de Combustible Tipo PEM y Determinación de Desempeño Utilizando LabVIEW con una Tarjeta de Adquisición de Datos Ni-USB6009.

S. Citalán-Cigarroa^{1,*}, A. Rodríguez-Castellanos¹, J. F. Pérez-Robles², O. Solorza-Feria¹

¹Depto. Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 14-740, 07360 México D.F., México.

²Unidad Querétaro, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN,
A. Postal 1-798, 76001 Querétaro, Qro.

Tel: 57473800, mail: scitalan@cinvestav.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presenta el diseño de un electrolizador y una celda de combustible utilizando nanopartículas de Pt/C, RuO₂ y IrO₂ previamente caracterizados[1]. Estos materiales tienen una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, especialmente en el desarrollo de electrodos en celdas de combustibles y electrolizadores. Los electrolizadores se han señalado como una tecnología prometedora en la generación de hidrógeno utilizando agua como fuente de hidrógeno y en el proceso de la electrolisis se genera cero emisiones de gases de invernadero. En el diseño del electrolizador se utilizó electrodos de titanio grado 2, se recubrió el cátodo de RuO₂ y IrO₂ para la evolución de oxígeno y en la evolución de hidrogeno se utilizó Pt/C soportados en una membrana de Nafion®. El electrolizador utilizó agua destilada y energía eléctrica suministrada por un panel fotovoltaico, la generación de Oxígeno e hidrógeno se alimentó a una celda de combustible de intercambio protónico tipo PEM de 50W. El desempeño de la Celda de combustible se monitorio implementando un instrumento virtual desarrollado en LabVIEW con fines académicos. El sistema adquiere en tiempo real los parámetros de estabilidad en función del tiempo. Los datos son adquiridos en la computadora a través de la tarjeta de adquisición NI USB-6009, que garantiza el monitoreo del sistema de medición y la interacción del usuario con dicho sistema desde la PC. La recopilación de datos experimentales es muy útil para determinar y conocer el desempeño de una celda de combustible.

Keywords: Electrocatalizadores; Celda de combustible; Sensores de corriente; LabVIEW.



1. Introducción

Nuestro mundo está urgido en fuentes de energías limpias y renovables para sustituir la quema de los combustibles fósiles, ya que estos generan contaminantes que contribuyen al calentamiento global de nuestro planeta. En la figura 1 se muestra la proyección de consumo de energía estimado desde 1990 al 2035 según reporte del 2011 hecho por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico, OCD. El consumo mundial de energía comercializada crece en un 53 por ciento entre 2008 y 2035. El uso total de energía en el mundo se eleva a 505 cuatrillones de unidades térmicas británicas (BTU) en 2008 a 619 cuatrillones de BTU en 2020 y 770 cuatrillones de BTU en 2035. Gran parte del crecimiento del consumo de energía se produce en países fuera de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (países no pertenecientes a la OCDE), donde la demanda es impulsada por un fuerte crecimiento económico a largo plazo. El uso de energía en los países fuera de la OCDE aumenta en un 85 por ciento en el caso de la referencia, en comparación con un incremento del 18 por ciento para las economías de la OCDE[2-3].

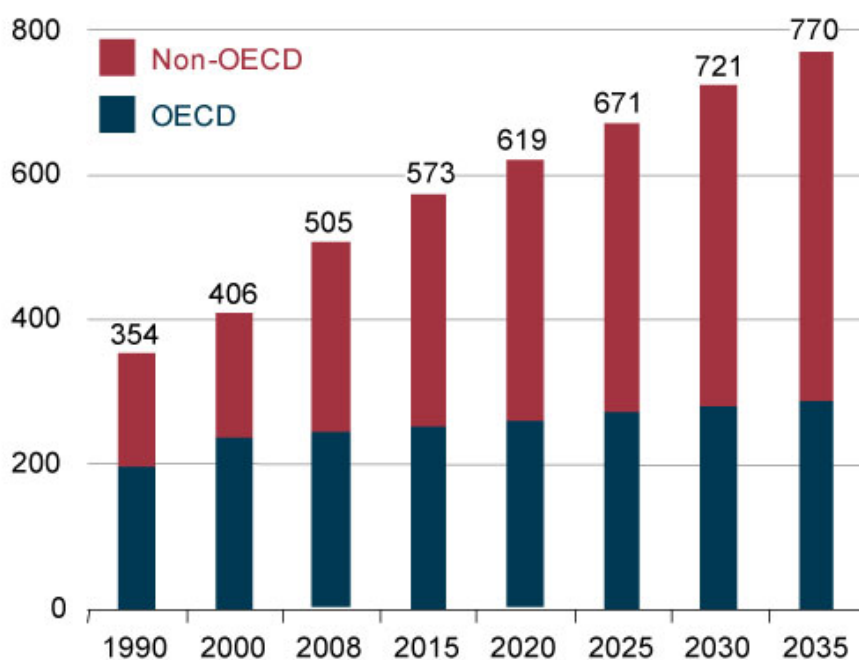


Figura 1. Consumo de energía mundial desde 1990-2035 en (10^{15} BTU)

Existen fuentes de energía limpias, como la eólica y la energía solar, estas energías reemplazarán gradualmente nuestra pesada dependencia de los combustibles fósiles, y el hidrógeno desempeñará un papel importante como portador energético en el desarrollo sostenible en el futuro [4-5]. El hidrógeno puede ser utilizado en celdas de combustibles en la generación de electricidad de manera eficiente y como producto de la reacción produciendo vapor de agua [6]. Existen miles de publicaciones recientes sobre investigación y desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos y muestran un panorama muy prometedor en el diseño de nuevos materiales catalíticos para fabricación de electrodos utilizados en cátodos y ánodos en las celdas de combustibles y electrolizadores[7].

Las celdas de combustibles y electrolizadores existentes en el mercado tienen una dependencia del platino y de metales de transición para la fabricación de los electrodos y por lo tanto no las hacen accesibles debido a su alto costo de producción y ha restringido su uso masivamente.

En muchas universidades y laboratorios en México se han estado trabajando sobre tecnologías de celdas de combustible de hidrógeno y la problemática que enfrenta un investigador es la carencia de infraestructura para poder caracterizar y monitorear el desempeño de los prototipos[8-9]. Debido a esto se genera pérdida de tiempo. En el presente trabajo se pretende eliminar esta problemática utilizando LabVIEW 10.0 de National Instrument, una tarjeta de adquisición de datos, NI USB6008, figura 2. Este dispositivo se acoplado a una computadora portátil y utilizando sensores de Voltaje y corriente. Se creó un instrumento virtual modular para poder monitorear los parámetros y almacenar los datos adquiridos de manera confiable y tener un seguimiento y control de Voltaje, $E(V)$, corriente $I(A)$ y temperatura.



Figura 2. Datalogger de NI-USB6009

1.1 Sensor de Corriente

Se utilizó un sensor de efecto Hall ACS715, el cual mediante un campo magnético que fluye en dirección vertical al sensor, y ante la circulación de corriente crea un voltaje de salida, la principal ventaja del uso de este tipo de sensor es que no tiene ninguna influencia en el camino de la corriente ya que no es necesario colocar ningún elemento resistivo, pues la medición es de tipo magnética, figura 3.

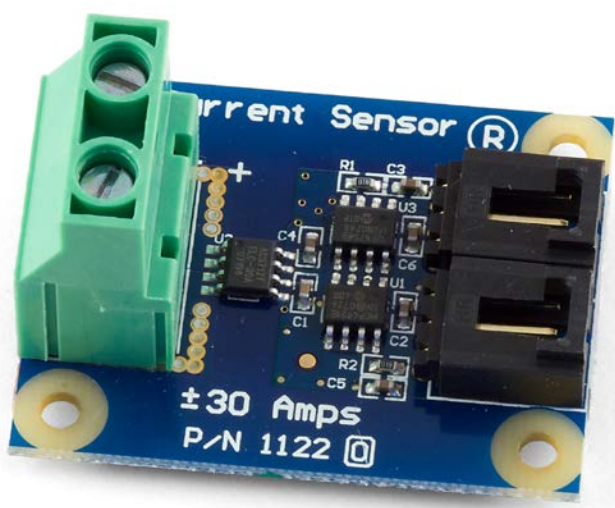


Figura 3. Sensor de corriente de 30 Amp AC/DC

1.2 Sensor de Voltaje.

Este sensor de voltaje DC mide el voltaje de CC de hasta 200V. Funciona con una fuente de alimentación externa de 12VDC, el sensor de voltaje DC proporciona una señal analógica de 0 a 5 VCC que es linealmente proporcional a la tensión medida en los bornes.



Figura 4. Sensor de voltaje con rango de 0-200V dc

1.3 Pila de combustible tipo PEM.

Una pila de combustible es un dispositivo que convierte la energía química de un combustible directamente a energía eléctrica. En la figura 6, se muestra la forma esquemática el principio de operación de una pila de combustible H₂/ O₂. En el ánodo, tiene lugar la oxidación electroquímica del hidrógeno a protones y electrones. Los protones migran a través de la membrana de conducción protónica; mientras tanto, los electrones fluyen por un circuito externo a la pila de combustible[10]

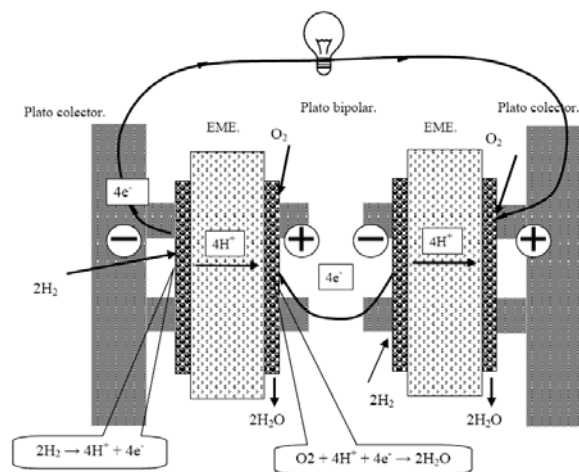


Figura 6. Principio de operación de una pila de combustible H₂/ O₂.

Los Electrones y protones convergen en el cátodo, donde reaccionan con el oxígeno para formar agua. La Tabla 1 muestra las reacciones anódica, catódica y global [6].

Tabla 1. Semi-reacciones en la pila de combustible.

Reacción anódica (ROH):	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	(1)
Reacción catódica (RRO):	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	(2)
Reacción global:	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{calor} + \text{energía eléctrica.}$	(3)

2. Sección Experimental

2.1. Celda de combustible

En la figura 7, se muestra una imagen del ensamblado de una monocelda de 100 cm² de área reactiva que fue ensamblada con difusores comerciales con una carga catalítica de 20 % en peso de platino E-tek.

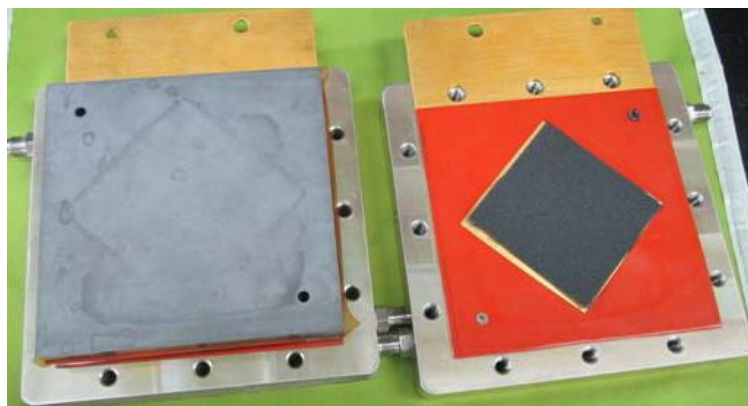


Figura 7. Componentes de la celda de combustible.

En la figura 8 se muestra el diagrama de adquisición de datos y se hizo la instrumentación virtual para la toma de datos. Se utilizó una fuente de voltaje DC externa para que los sensores entren en operación. En figura 9 se muestra la celda acoplada con sensores interconectado al NI-USB6009. La presión y alimentación de gases de la celda se auxilio con el modulo de prueba para mantener los paramento de los gases constante.

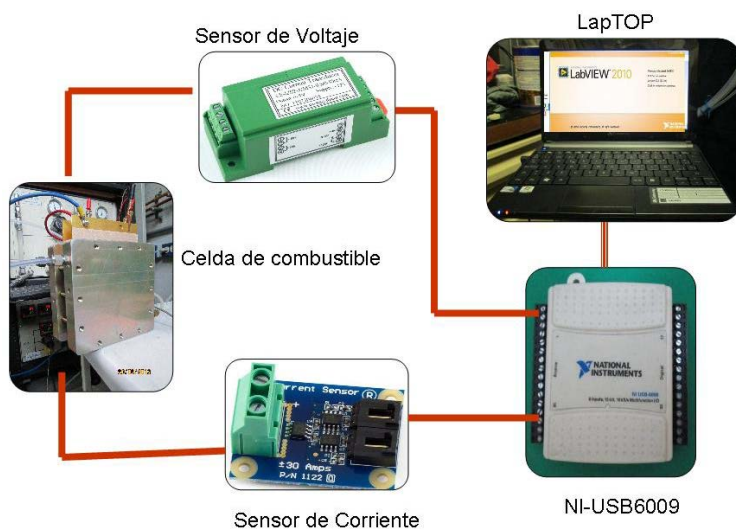


Figura 8. Diagrama del sistema de adquisición de datos.

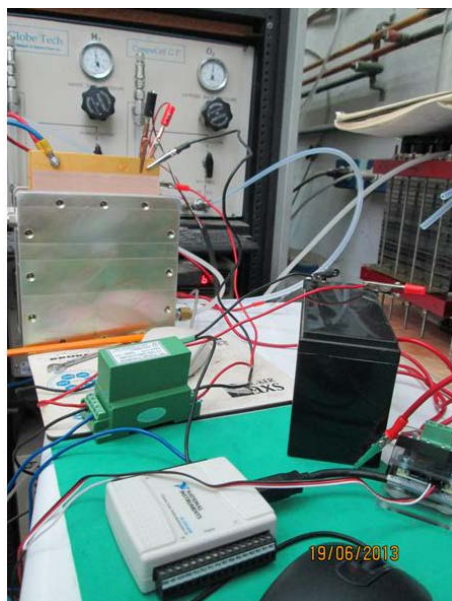


Figura 8. Acoplamiento de sensores y NI-USB6009 a la celda de combustible de 100 cm².

3. Resultados y Discusiones.

El sistema automáticamente adquiere y almacena los datos de voltaje y corriente y la estabilidad, como se muestra en la figura 11. En la figura 12 se muestra el grafico de estabilidad de la celda por 30 horas, donde no se requiere la presencia y ocupación permanente del operador. Además, el despliegue de los gráficos, que es en tiempo real, informa sobre el comportamiento de estabilidad en función del tiempo.

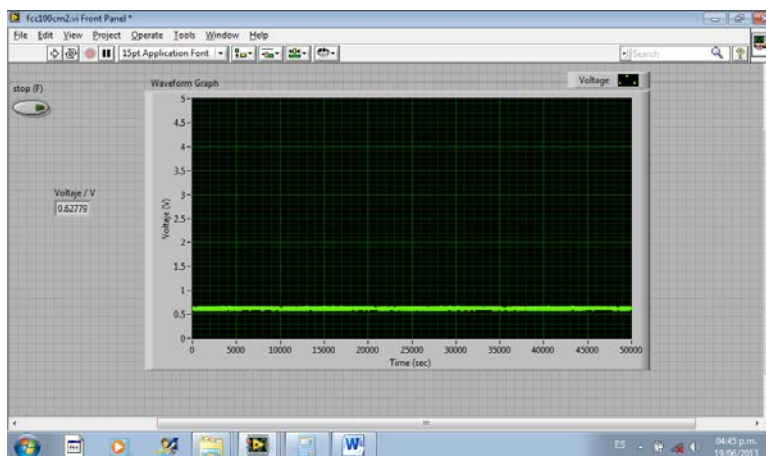


Figura 11. Diagrama V vs. tiempo (s) de estabilidad de la celda de combustible de 100 cm². Estos dato se adquirido en tiempo real utilizando instrumento virtual.

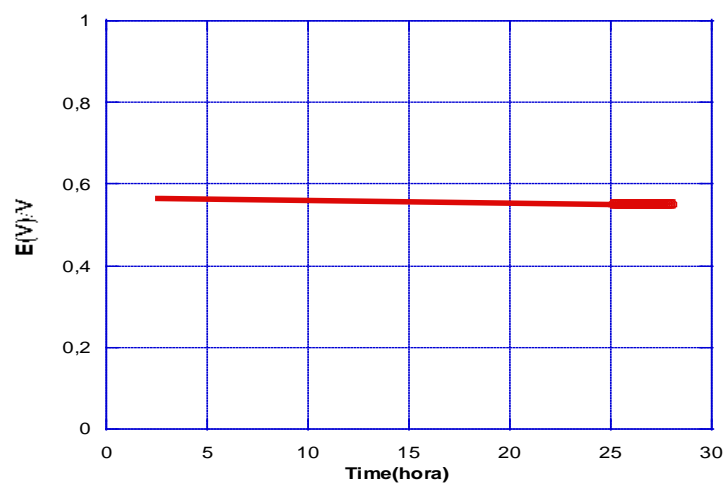


Figura 12. Diagrama de estabilidad de E(V) vs tiempo despues de 30 horas de operación.

En la figura 13 se grafican los datos experimentales obtenidos de las dos diferentes formas y muestran similitud con relación a los datos tomados experimentalmente en el módulo de prueba serie 890B de Electrochem. En la figura 14 se muestra el gráfico $I(A)$ de la celda de combustible con los datos de voltaje (V) de salida del sensor de efecto Hall ACS715. Estos datos se almacenaron en una computadora LapTOP de manera automática con el instrumento virtual. La finalidad de este trabajo es demostrar y comparar los resultados experimentales, debido a las necesidades que tiene nuestro grupo de trabajo en caracterizar los prototipos, actualmente se cuenta con un solo equipo y por lo tanto mucha demanda por parte de los estudiantes e investigadores. Este pequeño prototipo ofrece la posibilidad de que se aprovechen las tecnologías de dispositivos electrónicos y software como LabVIEW que permitan hacer equipos virtuales y se tengan un mejor desempeño y rendimiento en el análisis de datos experimentales.

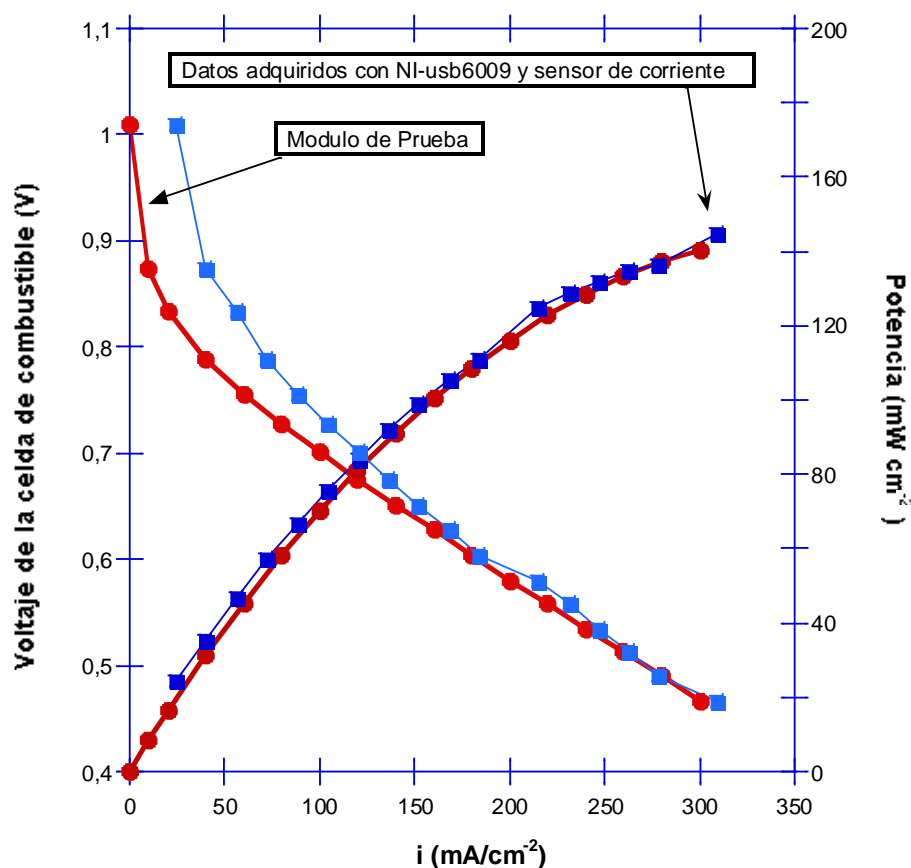


Figura 13. Desempeño de la celda de combustible

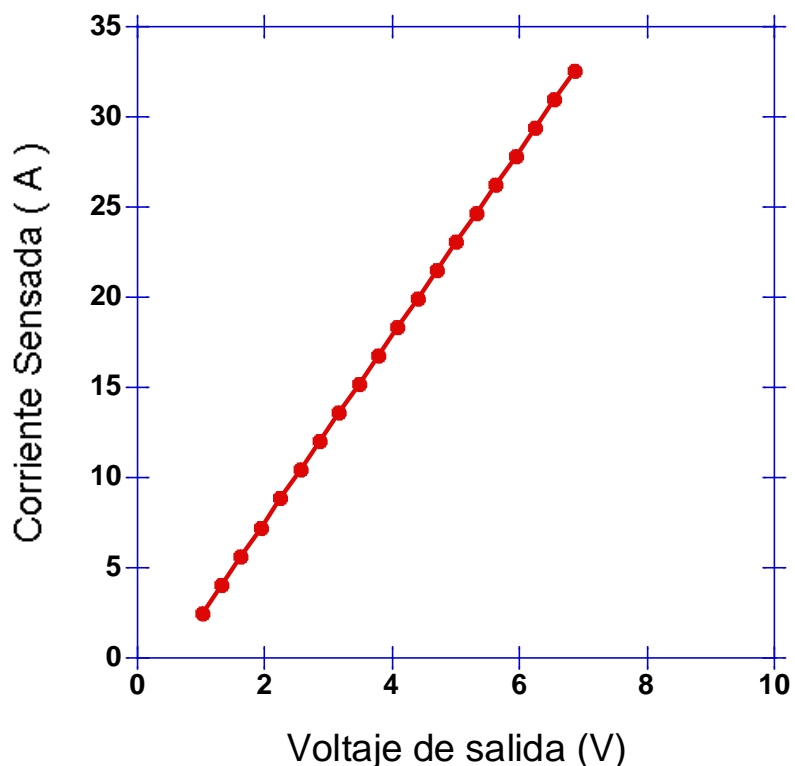


Figura 10 Gráfica de Voltaje de salida contra valor de corriente sensada con sensor efecto Hall ACS715 a celda de combustible tipo PEM.

4. Conclusiones

Se ha demostrado que utilizando pocos dispositivos se puede desarrollar instrumentación virtual con LabVIEW para hacer la caracterización del desempeño de una celda de combustible tipo PEM.

Se demostró que los datos adquiridos de estabilidad de la celda de combustibles con el módulo de prueba serie 890B de Electrochem y los datos adquiridos con el instrumento virtual al analizarlos y graficarlos son altamente confiables.

No se logró acoplar el electrolizador a la celda de combustible ya que este presentó baja eficiencia en la producción de hidrógeno y debido a las dimensiones de la celda de combustible no abastecía la cantidad requerida por eso se utilizó el controlador de flujo del módulo para mantener constante la entrada de los flujos.

Para hacer mas optimo el prototipo se requiere de un diseño de control de carga de la celda y mantener controlada la entrada de los gases con la ayuda de flujometros másicos.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero otorgado por el ICYTDF al proyecto OCF-OSF.

6. Referencias

- [1] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochem. Acta* 48, 3945 (2003).
- [2] <http://www.eia.gov/forecasts/ieo/index.cfm> , (2013).
- [3] International Energy Outlook, DOE/EIA-0484, (2011).
- [4] A. Ursúa, L. M. Gandía y P. Sanchos, *IEEE*, 100, 410(2012)
- [5] Netra Gyawali, and Yasuharu Ohsawa, *IEEE Transactions on Energy Conversin*, 25, 1092(2010)
- [6] Supramaniam Srinivasan, *Fuel Cell From Fundamentals to Applications*, Springer Science, (2006)
- [7] J.J. Salvador-Pascual, S. Citalán-Cigarroa, O. Solorza-Feria, *J. Power Sources*, 172, 229 (2007).
- [8] G. W. Johnson, R. Jennings, “LabVIEW, Graphical Programming”, Third Edition, McGraw-Hill, (2006).
- [9] Hans-Peter Halvorsen, *Data Acquisition in LabVIEW*, Porsgrunn, Norway, (2011).
- [10] Omar Solorza-Feria (1), Elvira Ríos-Leal (2), y Héctor M. Poggi-Varaldo (2), *Libros de Ciencia y Tecnologías, “Energías Renovables Biológicas-Hidrógeno-Pilas de Combustible(2008).*

Estudio del Comportamiento de Aleaciones Pt-Sn/C para la Reacción de Oxidación de Etanol (ROE): Efecto de las Condiciones de Síntesis en su Actividad Catalítica.

D. González-Quijano¹, W. J. Pech-Rodríguez¹, J.I. Escalante-García¹, G. Vargas-Gutiérrez¹, F.J. Rodríguez-Varela^{1,*}

¹CINVESTAV-IPN, Unidad Saltillo

Av. Industrial Metalurgica 1062. Ramos Arizpe, Coahuila, México C.P. 25900

*Tel: (844) 438-9600 ext 8526, mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presenta un estudio de los efectos que tienen las modificaciones de las condiciones de síntesis en la estructura, composición química y actividad electroquímica de las aleaciones de Pt-Sn/C para la ROE. Se efectuó la síntesis de aleaciones de Pt-Sn/C por el método de poliol con una relación estequiométrica Pt:Sn de 1:1 (%P). Durante el proceso de obtención de materiales se varió el porcentaje de agua contenida en la solución, la temperatura y el tiempo aplicación de calor. Se obtuvieron once nanomateriales, que se caracterizaron por XRD, EDS y voltamperometría cíclica. Por XRD, se determinaron a través de cálculos con la ecuación de Scherrer tamaños de partícula en el intervalo de 2-4 nm, con un grado de aleación entre 19-36%. En las muestras sintetizadas con 50% de agua (%v) en la solución se observó por XRD la aparición de reflexiones atribuidas al SnOx. Por análisis de EDS se confirmó el incremento en la cantidad de óxidos presentes en algunas muestras, en comparación con materiales sintetizados en presencia de menores volúmenes de agua. En las pruebas de actividad electroquímica se observó una mayor actividad másica de las muestras M4 (50% H₂O) y M6 (5% H₂O) con respecto a un material Pt/C (M0) al evaluar el potencial de inicio de la ROE, con valores de 330, 397 y 432 mV, para M4, M6 y M0 respectivamente.

1. Introducción

Una celda de combustible tipo PEM, es un dispositivo que genera energía eléctrica a partir de la reacción química entre un combustible y el oxígeno, pudiendo ser este último obtenido del aire. De forma general, las celdas están integradas por tres elementos básicos: dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. En el ánodo se produce la reacción de oxidación (RO) del combustible, generando electrones y protones. Los protones formados se difunden hacia el cátodo a través del electrolito, mientras que los electrones siguen un circuito externo. En el cátodo, la reacción de reducción del oxígeno (RRO) tiene lugar por una combinación entre el oxígeno con los electrones y protones producidos en el ánodo. El electrolito es el medio de transporte de los protones de un electrodo al otro y sirve de separador entre los reactivos anódicos y catódicos [1].

El proceso anterior resulta más eficiente cuando se emplean materiales que aceleren las distintas reacciones que ocurren en el dispositivo, por lo que se ha investigado gran cantidad de materiales hasta encontrar al más activo. Uno de los catalizadores más empleados es el platino, ya que ha jugado un papel muy importante para el desarrollo de las celdas de combustible tipo PEM, y es empleado para acelerar la RRO y la RO de los distintos combustibles empleados como el hidrógeno, metanol y más recientemente, etanol y etilenglicol. Este metal es particularmente eficiente para romper los enlaces del oxígeno, también posee un punto de fusión alto [2], puede ser reciclado, y ha demostrado ser el catalizador más activo para oxidar el hidrógeno en ánodos de celdas de combustible [3]. Actualmente, las celdas PEM más estudiadas y desarrolladas son las que emplean H_2 como combustible. Sin embargo, las celdas de alcohol directo (DAFC) también han encontrado aplicación en vehículos eléctricos o dispositivos electrónicos portátiles.

Los catalizadores de Pt-solo tienen alto desempeño en la reacción de electro-oxidación del H_2 , la cual es más rápida con respecto a combustibles compuestos (alcoholes, hidrocarburos, etc.). Debido a que contienen carbono en su estructura molecular, la reacción de electro-oxidación de alcoholes es más compleja que la del H_2 , y se lleva a cabo en varios pasos formando durante la reacción CO e intermediarios tales como el ácido acetaldehído y ácido acético (caso del etanol) antes de obtener CO_2 . Estos intermediarios y las impurezas que pudiera contener el combustible, como el azufre, se adsorben fuertemente sobre la superficie del catalizador bloqueando así los sitios activos. Es por ello que para estas reacciones, se han desarrollado sistemas de catalizadores plurimetálicos con gran actividad catalítica y excelente tolerancia a la presencia de intermediarios que se forman durante la reacción de oxidación a CO_2 [4]. El alto desempeño mostrado por catalizadores Pt-M/C ha sido atribuido a dos teorías: i) el mecanismo bifuncional y ii) el efecto de ligando [5].

Sin embargo, ha sido necesario invertir varios años de estudio y desarrollo en mejorar y producir nuevos métodos para sintetizar estos materiales. Por ello, en este trabajo se presenta un estudio de los efectos que tienen las

modificaciones de las condiciones de síntesis en la estructura, composición química y actividad electroquímica de las aleaciones de Pt-Sn/C para la ROE. Se efectuó la síntesis de aleaciones empleando el método de poliol con una relación estequiométrica de Pt:Sn de 1:1 (%P, Pt:Sn). Durante el proceso de obtención de materiales se varió el porcentaje de agua contenida en la solución, la temperatura y el tiempo aplicación de calor. Los materiales se caracterizaron por técnicas de difracción de rayos-X (XRD), composición química (EDS) y voltamperometría cíclica (VC).

2. Sección Experimental

2.1. Reactivos

Los precursores empleados para la síntesis para el caso del Pt se empleó ácido cloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Como solvente y agente reductor se usó etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y Vulcan XC-72 como soporte de las nanopartículas. Las pruebas electroquímicas se efectuaron empleando un electrodo de carbón vítreo de 0.196 cm^2 .

2.2. Síntesis de materiales

En la figura 1 se presenta un esquema del método de poliol empleado en este trabajo, con las variaciones mostradas en la tabla 1. En el primer paso se pesó debidamente las sales precursoras y el soporte (Vulcan XC-72) para obtener la relación deseada.

Posteriormente se dispersó cada sal y el Vulcan XC-72 en etilenglicol por separado durante 30 minutos con ayuda de un baño ultrasónico. Una vez concluida la sonificación se procedió a mezclar las sales en la solución conteniendo el Vulcan en etilenglicol y se dejó en agitación por 2 horas, y posteriormente se ajustó el pH a 12 añadiendo NaOH a 1 M a la solución. Enseguida, se procedió a calentar la mezcla hasta por 20 horas en reflujo. Al término de este tiempo se ajustó nuevamente el pH a 2 agregando H_2SO_4 a 1M. Como paso final se procedió a filtrar, secar y pesar el material obtenido.

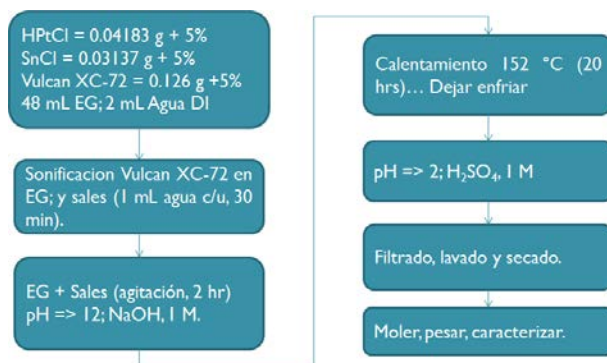


Figura 1.- Método de síntesis por poliol

Con este método se obtuvieron once materiales, modificando algunas variables como temperatura, cantidad de agua en el reactor y la cantidad de sales precursoras, para evaluar su efecto en las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de las aleaciones Pt-Sn/C (ver las condiciones de síntesis de las muestras M1, M2, M3, M4, M4 (3:1), M5, M6, M6-2 en la Tabla 1). Además, se sinterizaron aleaciones Pt-Sn/C por el método de poliol asistido por microondas (MW) y dos más por el método de reducción en borohidruro de sodio (una aleación Pt-Sn/C y una nanoestructura tipo core-shell Sn@Pt/C).

Tabla 1.- Listado de variables modificadas para cada método de síntesis.

No	Catalizador	Muestra	Método	Agua en solución (%v)	T (°C)	Tiempo	pH
1	Pt/C	M0	Poliol	10	130	3 hrs	=>12 => 2
2	Pt-Sn/C	M1	Poliol	0	130	3 hrs	=>12 => 2
3	Pt-Sn/C	M2	Poliol	40	140 => 80	3 hrs	=>12 => 2
4	Pt-Sn/C	M3	Poliol	50	105 => 80	3 hrs	=>12 => 2
5	Pt-Sn/C	M4	Poliol	50	105	3 hrs	=>12 => 2
6	Pt-Sn/C	M4(3:1)	Poliol	50	105	3 hrs	=>12 => 2
7	Pt-Sn/C	M5	Poliol	6	147	21 hrs	=>12 => 2
8	Pt-Sn/C	M6	Poliol	4	155	21 hrs	=>12 => 2
9	Pt-Sn/C	M6-2	Poliol	2	156	21 hrs	=>12 => 2
10	Pt-Sn/C	MW	Poliol-MW	50	N/A	15 min	=>12 => 2
11	Pt-Sn/C	B1	NaBH ₄	90	N/A	N/A	N/A
12	Pt-Sn/C	B2@	NaBH ₄	90	N/A	N/A	N/A

En el caso de las síntesis asistidas por microondas, fue necesario adecuar un microondas doméstico (ver artículo Modificación de Microondas Domestico para Asistir la Síntesis de Materiales Nanoestructurados para Sistemas Electroquímicos presentado en estas memorias).

2.3. Caracterización por XRD

Las características estructurales de los nanomateriales fueron caracterizados por XRD, usando una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), el barrido de 2θ se efectuó entre 10 y 100° . Y empleando la ecuación de Scherrer y la ley de Vegard en la reflexión del plano (220) con $2\theta = 65.35^\circ$, se calculó el tamaño de partícula y el grado de aleación.

2.4. Caracterización por EDS

Para caracterizar los nanomateriales por EDS, fue necesario la preparación de tintas catalíticas, para lo cual se utilizó 10 mg de catalizador Pt/C o Pt-Sn/C y se dispersó en 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) conteniendo $0.5 \mu\text{l}$ de Nafion® líquido en un baño ultrasónico por 30 minutos. Posteriormente, se depositó $10 \mu\text{l}$ de tinta sobre el carbón vítreo, y se dejó secar por 30 minutos. Posteriormente se colocó en el Microscopio Electrónico de Barrido, y se analizaron 3 micro áreas para conocer la composición química de los nanomateriales sintetizados que nominalmente se esperaba una relación Metal:C de 20:80 (%P), y en el caso de las aleaciones una relación Pt:Sn de 50:50 (%P) de los metales.

2.5. Caracterización electroquímica.

Para la caracterización electroquímica de los nanomateriales, se empleó la tinta preparada como se describió en la sección de EDS, depositando $10 \mu\text{l}$ de sobre el carbón vítreo, el cual se empleará como electrodo de trabajo en el montaje electroquímico. El cual se compone de un potenciostato (VoltaLab PGZ 301), un reactor con capacidad para 125 ml , un electrodo de referencia de Ag/AgCl , un contra electrodo de Pt y, la alimentación de N_2 .

En el reactor antes mencionado se añade 70 ml de H_2SO_4 a 0.5 M y se burbujea con N_2 por 10 minutos para asegurar una atmosfera inerte. Enseguida se realiza una VC por 40 ciclos con una velocidad de barrido de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ y un potencial de inicio de -175 mV hasta un valor de 975 mV vs Ag/AgCl . Sin embargo, los resultados se reportan con respecto al Electrodo Estándar de Hidrógeno (SHE). Posteriormente, se efectúa nuevamente la VC a los mismos potenciales, pero con una velocidad de barrido de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, siendo el resultado presentado en este trabajo.

Para obtener las curvas de polarización de la ROE, se añade al electrolito 10 ml de H_2SO_4 con la cantidad adecuada de etanol, para obtener una solución final de H_2SO_4 a 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ a 1M . Al igual que en prueba anterior, se realizan mediciones entre -175 mV hasta un valor de 975 mV a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. Resultados y discusión

Los resultados del análisis de XRD de los nanomateriales Pt/C (M0) y Pt-Sn/C (M1, M4 y M6) se presentan en la figura 2. En el patrón de difracción correspondiente a M0, se observa la reflexión del plano (002) del grafito en $2\theta = 26.59^\circ$, esto es debido a la presencia del Vulcan. Igualmente, se pueden observar los picos correspondientes a los planos (111), (200), (220) y (311) del Pt fcc a $2\theta = 39.76, 46.23, 65.35, 81.25$, respectivamente.

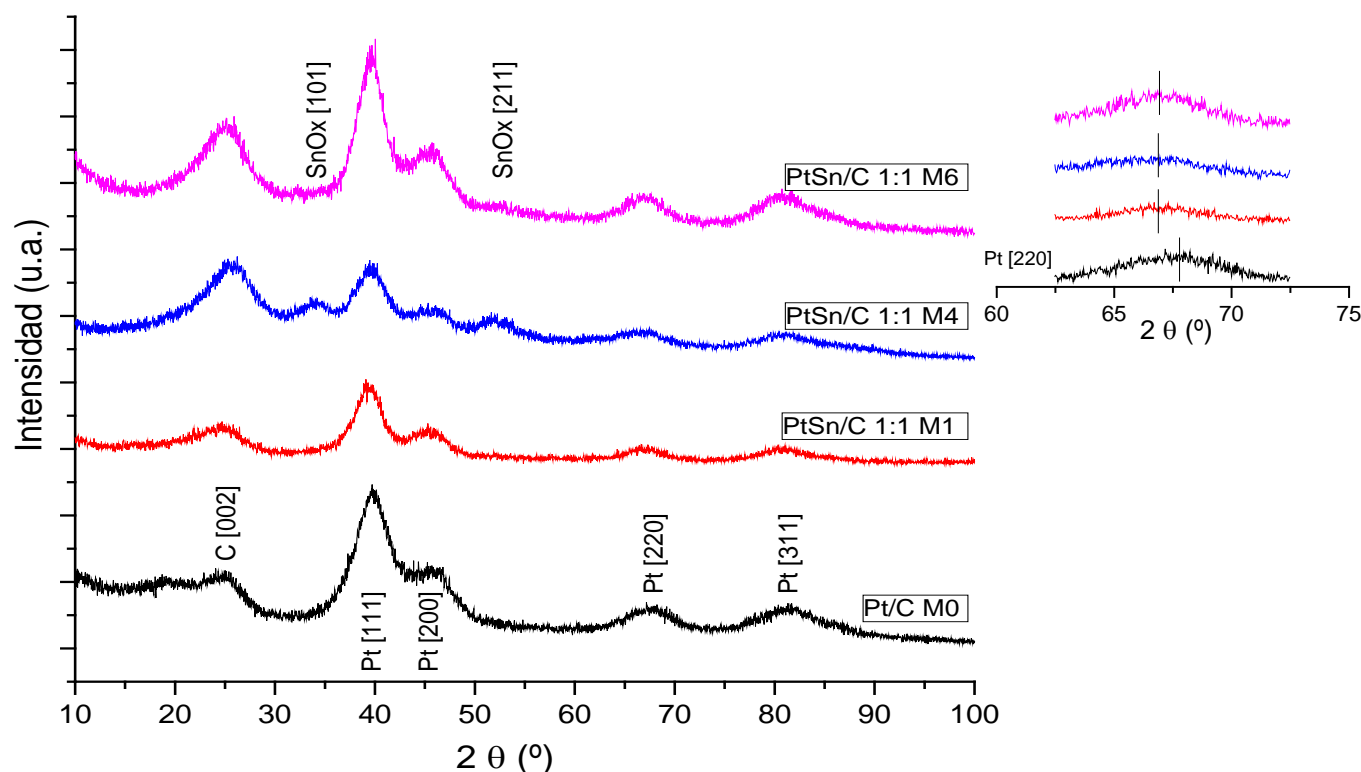


Figura 2.- XRD de Pt/C (M0) y aleaciones Pt-Sn/C (M1, M4 y M6).

El material marcado como M1 (0 %v de agua) no presenta formación visible de óxidos. No así para el caso de M4, en cuyo difractograma se observa la presencia de SnO_x en las reflexiones $2\theta=33.8$ (101) y 51.3 (211) [6]. Por otro lado, M6 tampoco presenta la presencia de óxidos en el cual se empleó 4 % de agua (%v). Lo anterior nos indica que existe un efecto atribuible al agua contenida en la solución durante el proceso de síntesis, y tiene una influencia importante en la formación de óxidos metálicos.

En la gráfica insertada en la figura 2, se presenta una ampliación de los picos (220). En donde es posible observar un corrimiento de las reflexiones de los nanomateriales bimetálicos con respecto al Pt/C. Esto es debido a la presencia

del elemento de aleación que modifica el parámetro de red del Pt e indica la existencia de un cierto grado de aleación [8, 9]. Los tamaños promedio de partícula calculado se encuentra entre los rangos de tamaño promedio entre 2.1 y 4 nm (M0 y M2, respectivamente), lo que demuestra que el método empleado es efectivo para controlar el crecimiento de tamaño de las nanoestructuras. Y el grado de aleación se encontró entre 19 y 36%.

Los resultados de XRD y EDS se en listan en la Tabla 2. En el caso de los resultados de composición química se aprecia que los materiales tienen valores muy aproximados a los nominales. Por ejemplo, la M0 tiene una relación en peso Pt:C de 19.51:80.48. Es claro que se tiene una variación muy importante en este parámetro. Las muestras M3 y M4 son las que tienen mayor aproximación al valor nominal de 50:50, al presentar relaciones Pt:Sn de 50.9:49.1 y 52.7:47.3, respectivamente. La muestra M6 tiene una relación Pt:Sn de 66.93:33.06. Por otro lado, la M1 y M2 presentan relaciones muy altas de 87.3:12.7 y 83.5:16.5. Es decir, en las aleaciones se tienen una menor cantidad de Pt que en el caso del Pt/C (M0), pero se tiene que controlar la formación de una aleación con una relación Pt:Sn de acuerdo a los estimados teóricamente. Se considera que las variaciones en la relación Pt:Sn son debidas a la cantidad de agua presente durante la síntesis. Estas características deben incidir en la actividad másica de los catalizadores. En el caso de la muestra M4, el análisis confirmó el incremento en la cantidad de óxidos, en comparación con materiales sintetizados con menores volúmenes de agua M1 y M4.

Tabla 2.- Valores del tamaños de cristalita calculados por XRD y análisis EDS de los catalizadores.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	Relación nominal Metal:C (%p)	Relación Pt:C obtenida (%p)	Relación nominal Pt:Sn (%p)	Relación Pt:Sn obtenida (%p)
M0	2.10	20:80	18.7:81.2	-	-
M1	2.25	20:80	17.5:82.5	50:50	87.3:12.7
M2	4.04	20:80	18.7:81.3	50:50	83.5:16.5
M3	3.08	20:80	16.9:83.1	50:50	50.9:49.1
M4	2.25	20:80	19.1:80.9	50:50	52.7:47.3
M5	2.39	20:80	21.9:78.1	50:50	64.1:35.9
M6	2.35	20:80	23.9:76.1	50:50	66.9:33.1
M6-2	2.67	20:80	21.6:78.4	50:50	81.6:18.4

En la figura 3, se muestran las VC de las muestras M0, M2, M4 y M6. Evaluando la región de desorción del hidrógeno (H_{des}), la muestra M6 (Pt-Sn/C, 4 %v de H_2O) tiene un comportamiento y un área similar a la M0 (Pt/C), mientras que M4 (Pt-Sn/C, 50 %v de H_2O) presenta un área menor. La muestra con menor área es M2 (Pt-Sn/C, 40 %v de H_2O). Es decir hay una mayor actividad másica en las muestras M4 y M6 con respecto a M0, al evaluar el potencial de inicio de la ROE, con valores de 330, 397 y 432 mV, para M4, M6 y M0 respectivamente.

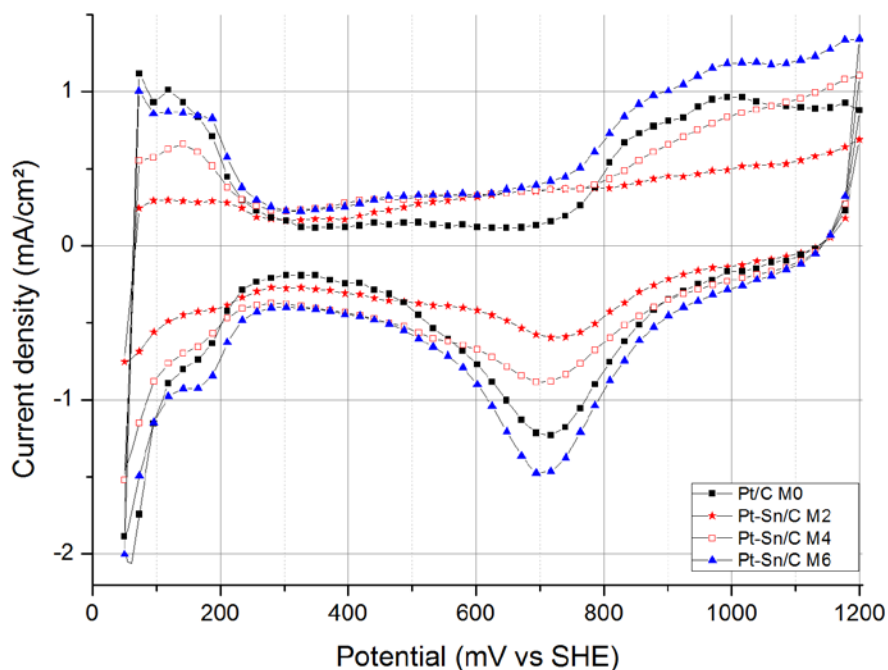


Figura 3.- VCs de los catalizadores Pt/C (M0), Pt-Sn/C (M2), Pt-Sn/C (M4) y PtSn/C (M6), en H₂SO₄ 0.5 M.

De los VC también es posible conocer la superficie del área electroquímicamente activa (ECSA, en m² g⁻¹ Pt) del platino. Ésta se calcula integrando el área bajo la curva, y restando el área correspondiente a la doble capa capacitiva.

Durante el barrido en sentido negativo, en el intervalo de potencial entre 280 - 50 mV vs SHE, se lleva a cabo la adsorción de H₂ en los sitios de Pt según la reacción:



Enseguida, durante el barrido en sentido positivo los átomos de H son desorbidos de acuerdo a la reacción reversible:



Al integrar el área bajo la curva de la región de desorción del hidrógeno, se obtiene la carga eléctrica total necesaria para llevar a cabo al proceso de la desorción.

La expresión de la carga total de desorción se puede escribir como sigue:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{V_0 - V_i/v}^{V_0 - V_f/v} I dV - Q_{dl} \quad (3)$$

Dónde:

Q es la carga asociada con la desorción del H₂.

Q_{dl} es la carga asociada a la doble capa catalítica (μC).

v es la velocidad de barrido (mV s⁻¹).

V₀ es el potencia inicial (mV).

V_i y V_f son los potenciales mínimo y máximo (mV).

El área de superficie electroquímicamente activa puede obtenerse con la relación:

$$ECSA = \frac{Q}{M \cdot Q_H} \quad (4)$$

Donde M es la carga de Pt en el electrodo de trabajo (mg) y Q_H es la carga teórica asociada a la formación de una monocapa de hidrógeno en un electrodo de Pt metálico (210 μC cm⁻²) [8].

Los valores de ECSA para cada uno de los materiales, calculados utilizando el procedimiento descrito previamente y con la ayuda de la ecuación (4) se presentan en la Tabla 3. De la lista presentada, las muestras M0 y M6 presentan los valores de ECSA más altos (169.64 m² g⁻¹ Pt y 171.51 m² g⁻¹ Pt, respectivamente) comparadas con el resto de las muestras. Lo que indica que el área activa, no solo depende del tamaño de partícula sino que puede haber otros parámetros que influyan en la misma, por ejemplo, el grado de aleación.

Tabla 3.- Valores de ECSA para todos los nanomateriales

Muestra	Q (μC)	M (mg Pt)	ECSA (m ² g ⁻¹ Pt)
M0	133.74	0.01877	169.64
M1	28.9	0.01555	44.25
M2	23.04	0.01364	40.21
M3	24.63	0.00603	97.25
M4	64.4	0.01076	142.50
M5	52.24	0.0118	105.40
M6	111.44	0.01547	171.51
M6-2	25.44	0.01751	34.59

En la figura 4 se compara la actividad catalítica másica para la ROE entre el Pt/C (M0) y Pt-Sn/C (M2, M4 y M6). La actividad másica se determina tomando en cuenta la cantidad de Pt presente en el material, de acuerdo al análisis EDS. Esta caracterización se realiza en medio ácido con etanol 1 M, a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} en una atmosfera saturada de N_2 . En estas curvas no se observa la región del hidrógeno ya que es inhibida por la adsorción del etanol. En las curvas, se observa que las corrientes máximas de la oxidación del etanol de M0, M2, M4 y M6 son 262.99 , 107.31 , 273.56 y $261.12 \text{ mA mg}^{-1} \text{ Pt}$, respectivamente. También, se puede evaluar el potencial de inicio de la ROE. Para el caso de M0 es de 432 mV , M2 de 425 mV , M4 de 330 mV y M6 de 397 mV . Esto indica que las aleaciones M4 y M6 promueven la ROE a potenciales más bajos que el Pt-solo, aproximadamente 100 mV en el caso de M4 y 35 mV en el caso de M6.

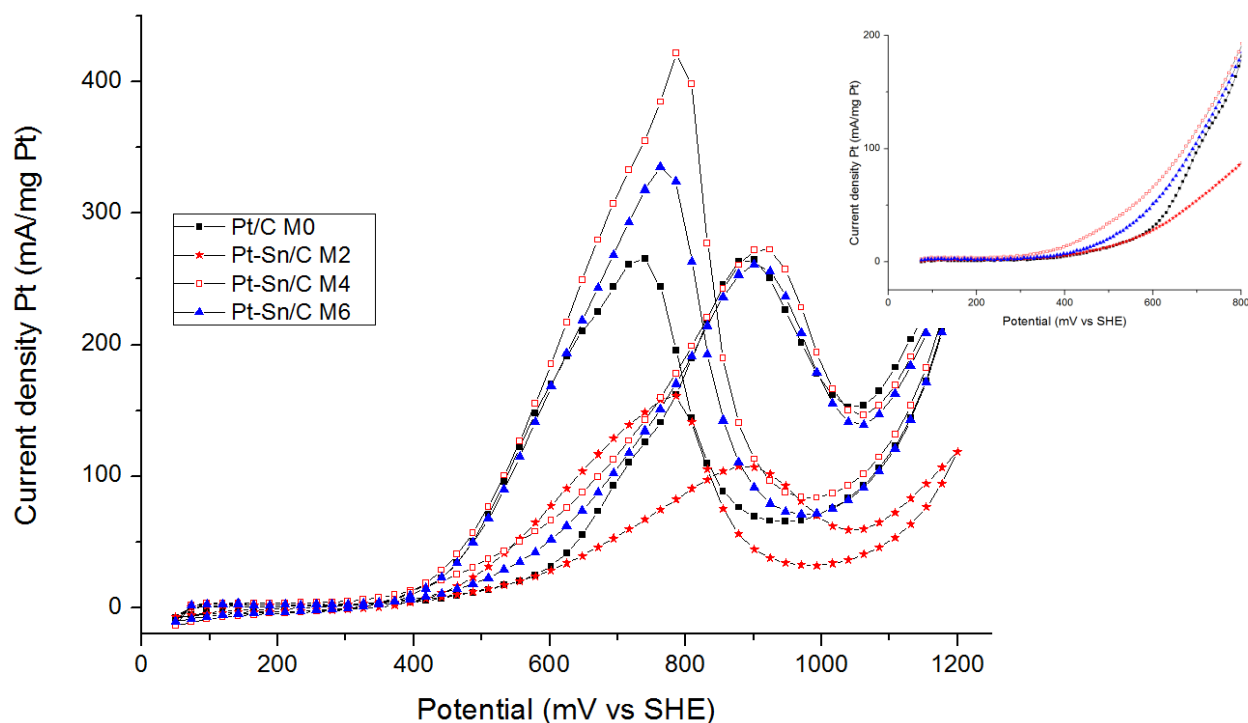


Figura 4.- Curvas de polarización de la ROE de Pt/C (M0) y tres aleaciones Pt-Sn/C (M2, M4 y M6). Electrolito: H_2SO_4 0.5M + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1M . Velocidad de barrido: 20 mVs^{-1} .

Comparando los resultados de la muestra M0 con respecto a M2, M4 y M6, es posible determinar que M4 y M6 tienen una mejor actividad electroquímica para la ROE en medio ácido. Los valores de potencial de inicio de la ROE y la corriente máxima para todas las muestras se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4.- Potenciales de inicio e intensidad de corriente para la ROE en barrido positivo.

Muestra	Potencial de Inicio ROE (mV)	Intensidad de corriente ROE (mA mg ⁻¹ Pt)
M0	432	262.99
M1	428	119.75
M2	425	107.32
M3	397	237.13
M4	330	273.56
M5	462	213.01
M6	397	261.12
M6-2	400	118.88

4. Conclusiones

Con base en los estudios realizados de XRD, EDS y VC se observó que la modificación de algunos parámetros del método de síntesis, tales como el porcentaje de agua presente tiene un efecto en el comportamiento electroquímico de los nanomateriales.

En los difractogramas presentados, se observó que existe un ligero corrimiento de las reflexiones de las aleaciones comparadas con el Pt/C, siendo esto indicativo de cambios en la estructura del Pt, debido a la presencia del Sn. El método de síntesis por poliol empleado también ha demostrado controlar el crecimiento del tamaño de partícula, dando lugar a nanomateriales con tamaño promedio de cristalita entre 2 y 4 nm.

Los nanomateriales bimetalicos Pt-Sn/C desarrollados en este trabajo, han demostrado tener una mejor actividad catalítica másica que el Pt/C para la ROE. Ya que al existir Sn en fase metálica se mejora al material, debido al efecto de ligando, el cual modifica la energía de adsorción de residuos alcohólicos sobre Pt. Mientras que el SnO_x contribuye a formar a menores potenciales especies -OH como se describió en el mecanismo bifuncional. Sin embargo, en la síntesis de nanomateriales bimetalicos se debe evitar la formación en exceso de óxidos metálicos, ya que tienen una baja actividad catalítica.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251. De igual manera se agradece al CINVESTAV-Unidad Saltillo por proporcionar las instalaciones para poder llevar a cabo este proyecto.

6. Referencias

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2th ed. (2003), pp. 1–433.
- [2] P. Johanson, *Platinum: Understanding the Elements of the Periodic Table TM*, 1th ed. (2009), pp. 1–50.
- [3] T. Iwasita, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **13**, 401 (2002).
- [4] J.-M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, and C. Lamy, *Electrochimica Acta* **50**, 5118 (2005).
- [5] J. R. Varela and O. Savadogo, in *Celdas De Combustible* (2008), pp. 97–122.
- [6] D. Zhan, J. Velmurugan, and M. V Mirkin, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 14756 (2009).
- [7] M. Zhu, G. Sun, and Q. Xin, *Electrochimica Acta* **54**, 1511 (2009).
- [8] J. M. Doña Rodríguez, J. A. Herrera Melián, and J. Pérez Peña, *Journal of Chemical Education* **77**, 1195 (2000).

**Estimación del Potencial de Producción de Hidrógeno Electrolítico en Venezuela
a partir de Energías Renovables**

F. Posso-Rivera¹

¹Universidad de Los Andes-Universidad Nacional Experimental del Táchira
San Cristóbal, Venezuela
Tel: 00582763421520, fax 00582763045043, mail: fausto@ula.ve

J. Zambrano²

²Decanato de Investigación. Universidad Nacional Experimental de Táchira
San Cristóbal, Venezuela
Tel: 00582763532454, fax 00582763532454, mail: jzambra@unet.edu.ve

ABSTRACT

Se hace una estimación inicial del potencial de producción de H_2 en Venezuela, obtenido por electrólisis del agua a partir de electricidad de origen renovable, considerando para ello la energía solar fotovoltaica, eólica y minihidráulica, todas con grandes potenciales aprovechables en el país. En el caso de la energía eólica y solar, su potencial se obtiene de mapas de insolación y velocidad de viento, elaborados a partir de información satelital; mientras que para la minihidráulica, su potencial se obtiene de información documental. Para el cálculo de la cantidad de H_2 a producir se utiliza el Valor Calorífico Superior del H_2 , considerando para el sistema electrolítico una eficiencia global del 75%, que incluye los requerimientos del electrolizador, equipos auxiliares, y las pérdidas del sistema. Además, en los cálculos del potencial aprovechable se excluyen las áreas de territorio bajo régimen de administración especial, áreas marinas, lacustres y urbanas, y se contemplan otras limitaciones referidas a eficiencias en la conversión energética y áreas útiles disponibles para el emplazamiento de las diferentes tecnologías renovables. Los resultados arrojan una producción de $2,182 \times 10^{10}$ kg H_2 /año, con un aporte del 95 % de solar fotovoltaica. El H_2 producido estaría principalmente destinado a satisfacer las necesidades de energía de un importante sector de población rural (20%), las cuales se cubren completamente, y el remanente podría ser utilizado como insumo químico en procesos industriales, de refinación y petroquímicos, cuya demanda no es totalmente satisfecha con la producción actual de H_2 en el país. Se concluye que estos resultados constituyen el punto de partida de un estudio más detallado, con estimaciones más precisas de los potenciales y que incluya los aspectos económicos asociados con la producción de H_2 por estas vías, tal que permitan determinar la factibilidad del desarrollo del Sistema Solar-Hidrógeno, en sus diferentes modalidades, en Venezuela.

1. Introducción

El sistema energético Solar-Hidrógeno, SESH, puede definirse como un sistema energético en el cual la fuente primaria es algún tipo de energía solar, directa o indirecta, y el Hidrógeno es la fuente secundaria o vector energético. Constituye un sistema limpio, autosuficiente y apropiado para superar los inconvenientes de intermitencia y almacenamiento asociados con la generación eléctrica a partir de estas energías; y por tanto, capaz de motorizar el desarrollo sustentable de un país o región [1]. Una etapa importante en el desarrollo del SESH es la relativa a la producción de H_2 , siendo numerosos los estudios en los que se demuestra la factibilidad de la misma [2-3], mientras que se trabaja intensamente para alcanzar en el mediano plazo, costos de producción competitivos con el convencional proceso de producción por reformado de gas natural, el de más bajo costo en la actualidad, [4].

En América Latina, Brasil es líder en I&D sobre la producción de H_2 a partir de energías renovables, (ER), en especial de hidroenergía, [5-6]. Por su parte, aunque Venezuela exhibe un gran potencial de estas fuentes primarias, su desarrollo es mínimo y, a excepción de la hidroeléctrica en gran escala, sin ningún efecto en el balance energético del país. Si bien el porcentaje de electrificación es cercano al 96%, un importante sector de población rural (25%) no dispone de servicios energéticos permanentes, siendo difícil, costoso, y por lo tanto improbable, su satisfacción por el sistema energético tradicional, [7]. Ya que estos núcleos rurales se encuentran diseminados en todo el país, sus necesidades energéticas podrían ser satisfechas por el SESH en sus diferentes modalidades, superando de esta manera su situación de privación energética. La complementariedad y sinergia entre la electricidad y el H_2 permitirían la autonomía energética de estas zonas aisladas y deprimidas, mejorando su calidad de vida, estimulando la economía local al ser intensivas en empleo, preservando la cultura propia y el desarrollo endógeno sustentable. En ese sentido, se reconoce que cualquier acción que se proponga el desarrollo del SESH, requiere disponer de una estimación primaria del potencial de producción de H_2 ya que constituiría un punto de partida válido para estudios más exhaustivos sobre la viabilidad de un SESH específico. En este contexto se desarrolla este trabajo cuyo principal objetivo es hacer una estimación preliminar del potencial de producción de H_2 electrolítico en Venezuela a partir de aquellos tipos de ER con potenciales de una magnitud apreciable, con vista a su uso como vector energético en sectores rurales del país, y eventualmente como insumo en procesos de mejoramiento de crudos pesados, de refinación y petroquímicos.

2. Las energías renovables en Venezuela

Venezuela exhibe un gran potencial de ER en sus diferentes tipos, tal como se indica en la Tabla 1. Sin embargo, su desarrollo en el país es insignificante, en gran parte debido que Venezuela también tiene grandes reservas de fuentes fósiles, en especial de petróleo, consideradas las mayores del mundo, y cuya explotación intensiva durante más de 60 años, han modelado al sector de la energía, la economía del país e incluso a la sociedad venezolana misma.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 1. Potencial de energías renovables en Venezuela [8]

Fuente	Especificaciones	Potencial (GW)
Minihidro	Hasta 50 MW/instalación	4,5
Bioenergía	Leña, siembras, residuos,	11,7
Energía solar	15 % conversión, 1 % TN ¹ , 0,3 PM ²	157,2
Energía eólica	3 % conversión, 4 % T.N	48,9
Energía Geotérmica	2,5 % TN	5,2
Otras ER	Oceánicas, Híbridos	18,36
Hidro en gran escala		63,8
Total		309,6

¹ Territorio Nacional ² Plataforma marina

Se disponen también de estimaciones más precisas de los potenciales eólico y solar [10-11], expresados en forma de mapas de potencial presentados en la Figura 1, los cuales mapas se han obtenido de mediciones satelitales de valores anuales promedio de velocidad del viento e insolación y correspondientes a cuadrículas de 1° de longitud y latitud, configurando una matriz bidimensional localizada entre los -73 y -60° de longitud oeste y entre los 12° y 1° de latitud norte, Figura 2. Tales valores son la base para el cálculo del potencial de producción de H_2 en Venezuela.

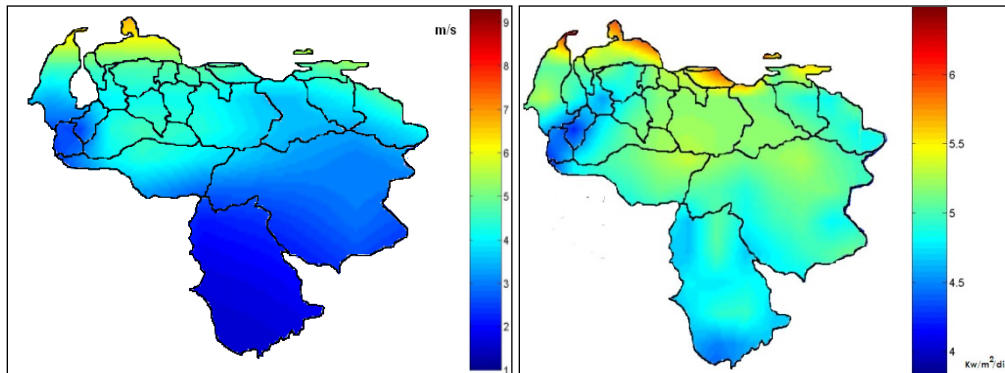


Figura 1. Mapa de vientos (Izquierda). Mapa de insolación (Derecha)

En cuanto al aprovechamiento de las ER, el estado venezolano ha estado impulsando varias acciones de fomento y desarrollo de las mismas, siendo las más importantes: la construcción de dos parques eólicos, ubicados en la zona costera noroccidental, con una capacidad total de generación de alrededor de 200 MW, ya en operación inicial, generando alrededor de 25 MW que se entregan a la red, [11]. Respecto a la energía solar fotovoltaica (FV), el programa Sembrando Luz, destinado a proveer de servicios de energía permanentes y eficientes a poblaciones rurales y aisladas que no disponen de conexión a la red de suministro eléctrico tradicional, ha instalado 3.139 sistemas, con

una potencia total instalada de 2,5 MW abasteciendo a más de 257 mil habitantes de 1.020 comunidades rurales [12]. De otros tipos ER, apenas existen pequeñas iniciativas sin ningún efecto en el balance energético del país.

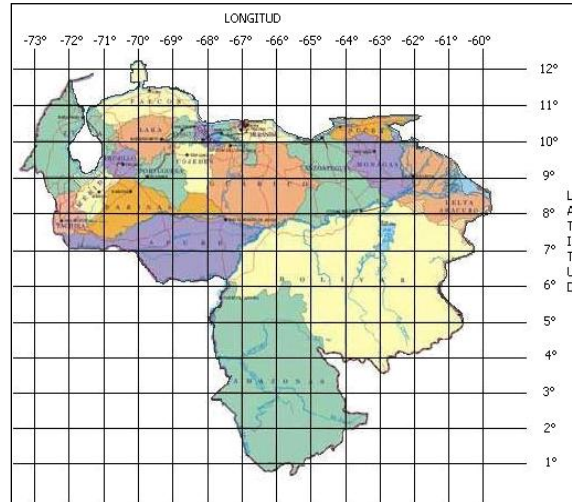


Figura 2. Malla bidimensional utilizada para el cálculo del potencial de H_2

3. El mercado del H_2 en Venezuela

3.1. Producción de H_2

El total de H_2 producido en Venezuela, para el año 2010, alcanza a $4.850 \text{ MNm}^3 H_2$ [12], se produce vía reformado de gas natural, y es de tipo *cautivo*, al consumirse totalmente donde se genera. En la actualidad existe un déficit de H_2 con fines químicos que se estima aumente al incrementarse la actividad petrolera en la Faja del Orinoco y concretarse las expansiones en las plantas petroquímicas, según los planes de desarrollo de PDVSA en el mediano plazo [13]

3.2. Consumo de H_2

El H_2 producido *in situ* se utiliza como insumo en procesos de: a. Mejoramiento de crudos pesados, con el fin de obtener un crudo sintético, *syncrude*, de mayor valor comercial, b. Hidrogenación, en la producción de combustibles derivados del petróleo, y c. Procesos petroquímicos, especialmente para la producción de amoníaco, [12].

Si el H_2 de origen renovable se utiliza como vector para satisfacer de las necesidades de energía del sector de población rural, la cantidad requerida se obtiene considerando que el consumo energético por habitante en dicho sector de Venezuela es de 191 kWh/año y que el número de habitantes a dotar de energía alcanza a 828.000 hab [14],

Entonces, asumiendo una eficiencia del 75 % en la conversión en el proceso de electrólisis respecto al valor calorífico superior del H_2 (HHV), se obtiene:

$$C_{H_2} = \frac{C_{PC} N_H}{FCE} \quad (1)$$

$$C_{H_2} = \frac{\left(191 \frac{kWh}{año\ hab}\right)(828.000\ hab)}{\left(52,5 \frac{kWh}{kg\ H_2}\right)} = 3.012.342,86 \frac{kg\ H_2}{año} \quad (2)$$

4. Producción de H_2 en Venezuela a partir de ER

4.1. Consideraciones generales

En este estudio se consideran como fuentes primarias renovables para la producción de H_2 a la energía solar directa de tipo fotovoltaico, y a la solar indirecta en sus opciones: minihidráulica y eólica, todas con un gran potencial aprovechable en Venezuela, [8]. En todos los casos, el H_2 se producirá por electrólisis del agua con electricidad generada a partir de las ER seleccionadas, (Figura 3). Ya se ha dicho que se utiliza el HHV como base energética de cálculo, y una eficiencia global del 75% , que incluye los requerimientos del electrolizador y equipos auxiliares, y las pérdidas del sistema electrolítico, [2].

Por otra parte, en la determinación del área territorial disponible para el aprovechamiento del potencial de ER, se toman en cuenta ciertas restricciones asociadas con: a. Las Áreas bajo Régimen de Administración Especial (ABRAE), definidas como áreas naturales protegidas y que abarcan una superficie equivalente al 46% del territorio nacional, [15], incluyendo parques nacionales y recreativos, monumentos naturales, reservas de biosfera y de fauna silvestre. También se excluyen las áreas urbanas, obtenidas de mapas de distribución geográfica de las aglomeraciones urbanas [16], y cuyo porcentaje de ocupación se toma en cuenta en la cuadrícula que corresponda según la distribución geopolítica de estos asentamientos.

4.2. Producción de H_2

En este caso, el SESH básicamente consiste del acoplamiento de un sistema de generación eléctrica FV, eólico y minihidráulico con un sistema electrolítico. Aunque su desarrollo y utilización masiva implica la superación de varios desafíos tecnológicos y económicos, constituye una de las rutas más promisorias para la producción de H_2 renovable [17-18]. Por otra parte, tomando en cuenta que se trata de un estudio de potencialidades, se asume que toda la energía producida por el medio renovable será utilizada en el proceso de transformación a H_2 . Las posibles rutas para la producción de H_2 se presentan en la Figura 3.

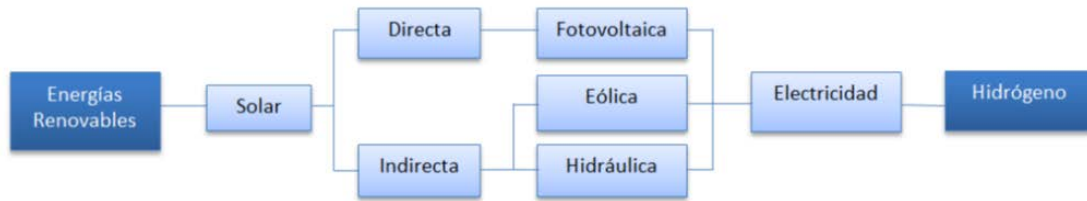


Figura 3. Rutas para la producción de H_2 electrolítico a partir de algunas ER

4.2.1. Establecimiento de áreas aprovechables

Para la obtención de la potencialidad de la energía solar fotovoltaica y la energía eólica se tomará como información primordial la suministrada por la NASA [19], que consiste de valores representativos de ciertas variables meteorológicas y correspondiente a la malla bidimensional representada en la Figura 2, en la cual cada una de las 89 cuadrículas tiene un área de 12.100 km^2 . Tomando en cuenta que el procedimiento para determinar la producción de H_2 es el mismo para todas las cuadrículas que comprenden el territorio venezolano, a modo de ilustración se presenta el cálculo para una de ellas, la número 34, seleccionada por exhibir un valor de insolación muy cercano al promedio nacional. El área útil por cuadrícula (A_U) como función del área de cuadrícula, el $ABRAE$, y el factor de área disponible ($f_{A,D}$) se presenta en la ecuación (3).

$$A_U = A_C \cdot ABRAE \cdot f_{A,D} \quad (3)$$

El área neta de la cuadrícula, ($A_{N,C}$), se obtiene de la ecuación (4), considerando el factor poblacional (f_P)

$$A_{N,C} = A_U (1 - f_P) \quad (4)$$

Los parámetros influyentes en el cálculo del ($A_{N,C}$) se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros que influyen en la selección del área aprovechable

Parámetro	Valor
$A_C \text{ (km}^2\text{)}$	12.100
$ABRAE$	54%
$f_{A,D}$	1%
f_P	0%

Finalmente se tiene que $A_U = 65 \text{ km}^2$ y $A_{N,C} = 65 \text{ km}^2$.

4.2.2. Modelo FV

El modelo propuesto utiliza una modificación del modelo simple del Energyplus Engineering Reference [20] en el cual la radiación incidente sobre el panel fotovoltaico se multiplica por varios factores de eficiencia correspondientes a los parámetros que ajustan la potencia máxima aprovechable. La ecuación (5) expresa la potencia instantánea producida de un sistema FV:

$$P_{FV} = G_T A_{N,FV} f_{activ} \eta_{celda} \eta_{inv} \eta_{otros} \quad (5)$$

Donde G_T es la radiación total instantánea, N_{panel} el número de paneles FV, $A_{N,FV}$ es el área neta superficial con paneles FV, f_{activ} es la fracción de área superficial con celdas fotovoltaicas activas, η_{celda} es la eficiencia de conversión del módulo, η_{inv} es la eficiencia de conversión del inversor DC-AC y el parámetro η_{otros} es propuesto por la CEC [21] tal como se presenta en la ecuación (6), donde η_{std} corresponde a la desviación de las condiciones estándar de prueba, η_{temp} es el factor de reducción por temperatura, η_{perd} es el factor de reducción por pérdidas eléctricas y η_{sucio} es el factor de reducción por sucio y polvo.

$$\eta_{otros} = \eta_{std} \eta_{temp} \eta_{perd} \eta_{sucio} \quad (6)$$

Asimismo, la insolación promedio anual con base diaria ($\overline{\Phi}_{diaria}$) como función de la $G_{T(i)}$ es:

$$\overline{\Phi}_{diaria} = \frac{\sum_{i=1}^{8760hr} G_{T(i)} \Delta t_i}{365 \text{ día}} \quad (7)$$

De (5), (6) y (7) y considerando que Δt_i corresponde a un paso de $1hr$, la energía anual por medio fotovoltaico ($E_{FV,anual,C}$) se presenta en la ecuación (8):

$$E_{FV,anual,C} = (365 \text{ día}) \overline{\Phi}_{diaria} A_{N,FV} f_{activ} \eta_{celda} \eta_{inv} \eta_{std} \eta_{temp} \eta_{perd} \eta_{sucio} \quad (8)$$

En la Tabla 3 se presentan los parámetros asociados a la obtención de la energía solar FV para cualquier cuadrícula, y, específicamente para la cuadrícula 34, de la ecuación (8) se obtiene:

$$E_{FV,anual,C} = 1,515 \times 10^{10} \text{ kWh/año}$$

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 3. Parámetros que influyen en la selección del área aprovechable [19], [21-22].

Parámetro	Valor
$\bar{\Phi}_{diaria} \left(\frac{kWh}{m^2 \text{ dia}} \right)$	5,55
$A_{N,FV} = A_{N,C} \left(km^2 \right)$	65,34
f_{activ}	86,5%
η_{celda}	20,8%
η_{inv}	90%
η_{std}	95%
η_{temp}	90%
η_{perd}	95%
η_{sucio}	93%

4.2.3. Modelo eólico

Esta vía para la obtención de H_2 renovable ha suscitado un gran interés, en especial para el caso de sistemas híbridos, en unión de sistemas solares FV y Térmicos [17]. Para el cálculo del potencial de producción de H_2 , sólo se toman en cuenta aquellas cuadrículas de la malla bidimensional con vientos de Clase 2 o superiores; es decir, vientos con una velocidad igual o superior a 4,4 m/seg., considerados económicamente viables para la generación de electricidad con la tecnología actual o por desarrollarse en el corto plazo [2], lo cual significa considerar el 20 % de las cuadrículas. Para predecir la producción energética del sistema eólico también se utilizará un modelo simplificado que se muestra en la ecuación (9), para el cual se utilizará como referencia la curva de funcionamiento de un aerogenerador comercial para bajas velocidades que se ha seleccionado [23], la cual se presenta en la Figura 4, y de la que se obtiene directamente la potencia máxima como función velocidad de viento $(P_{aero(v_{viento})})$. También se consideran la eficiencia del inversor DC-AC (η_{inv}) y el factor correspondiente a pérdidas eléctricas (η_{perd}).

$$P_{eolica} = P_{aero(v_{viento})} \eta_{inv} \eta_{perd} \quad (9)$$

La energía anual captada por medio eólico en cada cuadrícula $(E_{eolica,anual,C})$, se calcula de la P_{eolica} eólica como función de la velocidad promedio anual del viento obtenida de la NASA [19], del número de turbinas eólicas del parque (N_{turb}) y del factor de efectividad del arreglo f_{arr} ; como se muestra en la ecuación (10).

$$E_{eolica,anual,C} = N_{turb} f_{arr} \sum_{i=1}^{8760hr} P_{eolica(i)} \Delta t_i \quad (10)$$

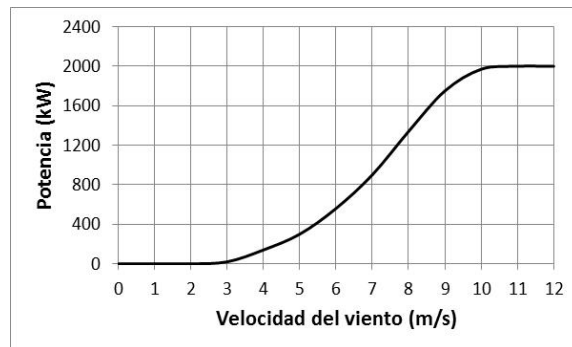


Figura 4 Curva de potencia para el aerogenerador seleccionado, $P = 2.000 \text{ kW}$ $D = 110 \text{ m}$ [23]

Área de ocupación de turbinas eólicas

Debido a la interferencia fluido dinámica, normalmente los parques eólicos producen menor cantidad de energía que la suma de los mismos aerogeneradores colocados de forma aislada, tal que se debe optimizar la ubicación de aerogeneradores dependiendo de las características del viento y del tipo de terreno. De estudios realizados se ha encontrado que una separación de los aerogeneradores de 8 a 10 diámetros de rotor (D) en la dirección predominante de viento y $5D$ en la dirección perpendicular resulta en pérdidas de energía menores al 10% [24-25]. Con la intención de considerar un arreglo que minimice las fallas, se propone la configuración de la Figura 5.

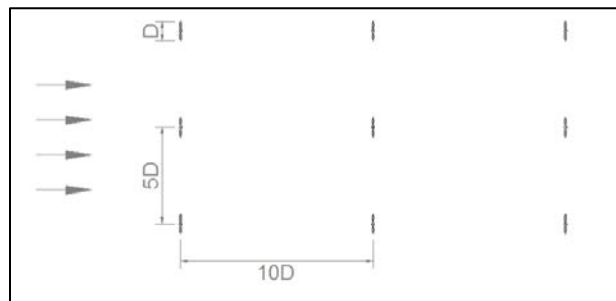


Figura 5 Arreglo seleccionado para el modelo eólico

Para el arreglo seleccionado, el área equivalente de cada aerogenerador es de $5D \times 10D$, equivalente a 605.000 m^2 , entonces, tomando como referencia el área neta de la cuadrícula ($A_{N,C}$), se tiene que en ella se pueden colocar aproximadamente 81 turbinas. Considerando el aerogenerador seleccionado, que la velocidad media del viento en la cuadrícula ejemplo para el caso eólico (N° 4), es de $6,18 \text{ m/s}$, que los factores de eficiencia son similares a los presentados en el caso fotovoltaico y que el factor de eficiencia del arreglo (f_{arr}) es del 90%, se tiene que la energía eólica anual total de la mencionada cuadrícula, según la ecuación (10) es:

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

$$E_{eolica,anual,C} = 3,363 \times 10^8 \frac{kWh}{año}$$

4.2.4. Modelo mini hidráulico

Para la obtención del potencial mini hidráulico, se toma la información de la Tabla 1, en la cual la capacidad de producción para este rubro (P_{MH}) es $4,5 GW$, y considerando que este recurso puede aprovecharse continuamente, puede decirse que la energía mini hidráulica anual en todo el país está dada por la ecuación(11):

$$E_{MH,anual} = P_{MH} (8760hr) \quad (11)$$

Resultando:

$$E_{MH} = 3,942 \times 10^{10} \frac{kWh}{año}$$

4.2.5. Energía renovable total

Para obtener la energía renovable anual total (E_T) que potencialmente pueda ser utilizada con fines de producción de H_2 , se debe sumar la energía producida en cada cuadrícula para los recursos FV y eólico, para posteriormente incorporar la energía minihidráulica, de acuerdo con las ecuaciones (12).

$$E_T = E_{T,FV} + E_{T,eolica} + E_{T,MH} \quad E_{T,FV} = \sum_{i=1}^{89} E_{FV,anual,C}(i) \quad E_{T,eolica} = \sum_{i=1}^{89} E_{eolica,anual,C}(i) \quad (12)$$

La energía renovable anual total y para cada fuente resulta:

$$\begin{aligned} E_T &= 1,146 \times 10^{12} kWh/año \\ E_{T,FV} &= 1,088 \times 10^{12} kWh/año \\ E_{T,eolica} &= 1,825 \times 10^{10} kWh/año \\ E_{T,MH} &= 3,942 \times 10^{10} kWh/año \end{aligned}$$

4.2.6. Calculo de cantidad de H_2 a obtener

Para el cálculo del H_2 a obtener se utiliza la ecuación (15) en cual se requiere la energía renovable total (ET) y el factor de conversión energética del hidrógeno (FCE).

$$m_{H_2} = \frac{E}{FCE} \quad (12)$$

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Finalmente la cantidad anual de H_2 para cada fuente renovable y total se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados por tipo de energía renovable y total

Tipo de ER	Producción de H_2 (kg/año)	Aporte (%)
FV	$2,072 \times 10^{10}$	94,96
Eólica	$3,477 \times 10^8$	1,59
Minihidráulica	$7,509 \times 10^8$	3,45
Total	$2,182 \times 10^{10}$	100

5. Conclusiones

Se ha determinado el potencial total de producción de H_2 en Venezuela por electrólisis del agua y con suministro de electricidad de origen renovable, considerando la energía solar FV, energía eólica y energía minihidráulica, todas con amplios potenciales aprovechables en Venezuela. De todas ellas, la primera es la de mayor aporte debido principalmente a un potencial aprovechable distribuido en todo el país, lo cual no sucede en las dos restantes. El total de H_2 producido cubre totalmente los requerimientos de energía de la población rural desasistida de energía eléctrica, pudiendo el remanente utilizarse como insumo en procesos químicos de diferente índole. Estos resultados constituyen un punto de partida de estudios más elaborados y exhaustivos que incluyan aspectos económicos, sociales y ambientales involucrados en un desarrollo intensivo del H_2 como vector energético en Venezuela.

6. Nomenclatura

Variables				Subíndices			
<i>A</i>	Área	<i>G</i>	Radiación solar	<i>A</i>	Área	<i>N</i>	Neto
<i>cuad</i>	Cuadrícula	<i>m</i>	Masa	<i>activ</i>	Activo	<i>P</i>	Poblacional
<i>D</i>	Diámetro	<i>N</i>	Número	<i>arr</i>	Arreglo	<i>PC</i>	Per cápita
<i>E</i>	Energía	<i>P</i>	Potencia	<i>C</i>	Cuadrícula	<i>perd</i>	Pérdida eléctrica
<i>f</i>	Factor	<i>C</i>	Consumo	<i>celda</i>	Celda FV	<i>std</i>	Estándar
<i>FCE</i>	Factor de conversión de energía	$\bar{\Phi}$	Insolación	<i>D</i>	Disponibile	<i>T</i>	Total
		η	Eficiencia	<i>FV</i>	Fotovoltaico	<i>temp</i>	Temperatura
				<i>H</i>	Habitante	<i>turb</i>	Turbina
				<i>inv</i>	Inversor	<i>U</i>	Útil
				<i>MH</i>	Minihidráulico		

7. Agradecimientos

Se agradece al CDCHTA de la Universidad de Los Andes y al Decanato de Investigación de la UNET por su apoyo financiero e institucional

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

8. Referencias

- [1] S. Dunn, Int. J. Hydrogen Energy, 27, 235 (2002)
- [2] J. Levene, M. Mann, R. Margolis, and A. Milbrandt, Conference Paper NREL/CP-560-37612 (2005)
- [3] N. Meng, Int. J. Hydrogen Energy, 28, 332 (2003)
- [4] R. Guerrero and J. Martínez, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 3929 (2010)
- [5] E. P. Da Silva, Solar Energy, 78, 670 (2005)
- [6] E. de Lima, and T. Veziroglu, Int. J. Hydrogen Energy, 26, 39 (2001)
- [7] ____PODER Plan Operativo de Energías Renovables. Ministerio de Energía y Minas. Venezuela (2002)
- [8] J. Martínez, J. Potencial Energético de los Recursos Aprovechables. Ministerio de Energía y Minas. Venezuela (2002)
- [9] N. Fumo y J.C. Colmenares. Acta Científica Venezolana, 56 (Supl 1), 300 (2005)
- [10] L. López, L. Trabajo de Grado. Ingeniería Mecánica. Universidad Nacional Experimental del Táchira (2005)
- [11] ____ Sembrando Luz: logros en cifras 2005-2012. FUNDELEC. Ministerio de Energía Eléctrica (2005)
- [12] ____ PODE: Petróleo y otros datos estadísticos. Ministerio de Energía y Petróleo. Venezuela (2010)
- [13] ____ PetroGuía, 20 (2005)
- [14] A. Contreras, F. Posso, T. Veziroglu, T. Int. J. HydrogenEnergy 32, 1219 (2007)
- [15] M. Salas(2011) Cuadernos del CENDES, 28, 1 (2011)
- [16] N. Pulido, Revista Geográfica Venezolana, 52, 101 (2011)
- [17] R.E. Clarke, S. Giddey, F.T. Ciacchi, B. Paul, J. Andrews Int. J. Hydrogen Energy 34, 2531 (2009)
- [18] E. Akyuz, Z. Oktay,, I. Dincer (2012) Int. J.Hydrogen Energy, 37, 16623 (2012)
- [19] National Aersopatial Administration, "Surface meteorology and Solar Energy," NASA, [Online]. Available: <https://eosweb.larc.nasa.gov/cgi-bin/sse/sse.cgi>. [Accessed 10 Febrero 2013].
- [20] U.S. Department of Energy, Energyplus Engineering Reference, U.S. Department of Energy, 2010.
- [21] California Energy Comission, A guide to photovoltaic system design and installation, Sacramento, CA: California Energy Comission, 2001.
- [22] Sanyo Components Co., "HIT Photovoltaiv Module," 2012. [Online]. Available: <http://www.sanyo-solar.eu>. [Accessed 01 07 2012].
- [23] Vestas Wind Systems, "Vestas Wind Systems," 2013. [Online]. Available: <http://nozebra.ipapercms.dk/Vestas/Communication/Productbrochure/2MWbrochure/2MWProductBrochure/>. [Accessed 10 02 2013].
- [24] J. Manwell, J. McGowan and A. Rogers, Wind Energy Explained, Wiltshire: Wiley, 2009.
- [25] E. Bossanyi, G. Maclean, P. Whittle, N. Lipman and P. Musgrove, "The Efficiency of Wind Turbine Clusters," in *Third International Symposium on Wind Energy Systems*, Lyngby, 1980.

Electrochemical Evaluation of IrO₂ and Pt Supported on ATO-Vulcan Mixtures for Reduction and Evolution Oxygen Reactions

V. Ávila¹, C. Guzmán¹, L.G. Arriaga², S. M. Durón-Torres^{1*}

¹UACQ, Universidad Autónoma de Zacatecas, Campus Siglo XXI-Edificio 6, Zacatecas, 98160, México

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, 76703, México.

*Tel: 4929256690 ext 4655, mail: duronsm@prodigy.net.mx

ABSTRACT

In the search of get better supports for PEM electrolyzers and fuel cells, one approach is to prepare a mixture of different supports in order to obtain an improvement in the global performance by taking advantage of their individual properties. In this work it is reported the evaluation of the electrochemical response of mixtures ATO-Vulcan as catalytic supports for ORR and OER. Pt and IrO₂ were used as catalysts in the electrochemical oxygen reactions. The ATO was synthesized by a co-precipitation reaction and the supports mixture was prepared mechanically in a fixed proportion (50:50 wt %). The using of IrO₂ on the mixed support showed an improvement near to 50 mV in the onset potential of oxygen evolution respect to the Vulcan only support. While mixed support with Pt for RRO showed an increase in the current density, near to the response obtained when Vulcan alone was used as support. The ATO presence in the mixture got better stability to the support. The electrochemical study was carried out by using CV, VL, RDE, EIS and chronoamperometry techniques.

1. Introduction

The operating conditions of ORR and EOR set the properties of materials that must have to be used as electrocatalysts or supports in PEM electrolyzers and fuel cells. Catalyst development is critical in these fields. The best catalysts for the ORR consist of Pt but this has only moderate activity for the OER. Ru and Ir oxides are the best OER catalysts, but they are not as active for the ORR as Pt. Alloys of Pt, Ir, and Ru have consequently been evaluated for bifunctional oxygen electrode activity, and they were shown to perform better than the pure metals or metal oxides. Although it is commonly acknowledged the use of this metals show a better performance in the ORR than in the OER, presenting a high overpotential for the oxygen evolution[1-3]. Nevertheless, bifunctional catalyst development remains a major challenge as the best catalysts require significant overpotentials for both reactions and consist of precious metals that are both scarce and expensive[4, 5]. In the other hand, despite of that the Vulcan coal and others carbonaceous materials show a well behavior as catalytic supports in FC, the high electrical potential (1.6 V vs. ENH) used in an electrolyzer corrodes them, producing degradation of carbon material and a loss of



electrical contact, this reason it is necessary to find an alternative support or experimenting with mixtures of these, which must be stable to a high potential of operation and it provides a higher electrical conductivity for the reactions of the oxygen electrode. Consequently, the research studies in electrochemical devices besides of finding catalysts with an activity enough for both oxygen reactions are focused in obtain support materials with the sufficient stability and electronic conductivity required in the anodic conditions of a WE[6-13].

Tin dioxide (SnO_2) is an important semiconducting material which has been widely used in an extensive range of applications such as catalysts, gas sensors, heat mirrors, varistors, transparent electrodes for solar cells [14-16]. The SnO_2 powder have been much attention since they are highly conducting, recently, some research have pointed out the need for more detailed study including nanocrystalline size and impurity effect of pure SnO_2 , the impurity – doped SnO_2 powders have been found to be more active as conductive fillers then pure SnO_2 [17, 18]. The electrical and optical properties of SnO_2 can increase significantly as it is doped with suitable dopants, such as antimony, fluorine or indium, etc. When the tin dioxide is doped with antimony its known as ATO, and different studies show that the ATO has characteristics of high resistance to corrosion in acid media and when it is doped with conductive species as Sb^{5+} , its electrical conductivity increases to 10^2 or $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [19-21]. Studies indicate that the ATO could be used as catalyst support for OER in WE, being reported an improvement in the stability of the support as compared with an undoped oxide. In recent year, enormous efforts have been made towards synthesis of ultrafine ATO nanoparticles, one of them is by co- precipitation, this route gives high yield and relatively low cost [22-24].

In the search for find support that can be used in the oxygen reactions, in this paper shows the results of the electrochemical evaluation of vulcan-ATO mixture for ORR and OER, to obtain an improvement in the global performance by taking advantage of their individual properties.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1 Preparation of ink: Vulcan-ATO mixture and electrocatalyst

The ATO was synthesized by a co-precipitation reaction and the supports mixture was prepared mechanically with the following proportion: 100 μL of Nafion® (5 wt. %, Aldrich), 600 μL of ethanol spectroscopic grade, 6 mg of IrO_2 or Pt, 3 mg of ATO and 3 mg of vulcan. The ink was obtained using a FRITSCH/PULVERISETTE 23 mini-mill for a period of 1 h in order to homogenize the mixture and promote dispersion of the ink. Later, the resulting suspensions were hold in an ultrasonic bath for 1 h in aim to gain additional dispersion of mixture.

2.2 Electrochemical characterization



2.2.1 Electrodes preparation

A volume of each ink was deposited on a clean polished glassy carbon disk electrode (GCE) ($A = 0.07068 \text{ cm}^2$). The coated GCEs were dried in a furnace at 60°C for 10 min. In order to comparison a Pt or IrO_2 supported on vulcan-ATO mixture electrodes were used as working electrodes for the OER and ORR kinetic studies. All the current values reported in this paper are normalized to the electrode geometric area.

2.2.2 Electrochemical characterization of electrodes

All the experiments were performed in a double-compartment electrochemical glass cell. An $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (ESM = 0.694V vs. NHE) electrode was used as reference which was positioned as close to the working electrode as possible by means of a Luggin capillary. A Pt-mesh was used as counter-electrode and the aqueous electrolytic medium was $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ at room temperature. The electrochemical measurements were performed using an EG&G PAR VersaSTAT 3 Potentiostat/Galvanostat. In this study, all measured values of potential are reported respect to the normal hydrogen electrode (NHE).

Cyclic voltammetry (CV) was carried out to evaluate the effect of vulcan-ATO mixture in the IrO_2 or Pt electrodes by scanning the potential at a rate of 50 mV s^{-1} between -0.1 V and 1.54 V under a N_2 atmosphere electrolyte solution. OER experiments were performed by linear scan voltammetry (LSV) at a scan rate of 5 mV s^{-1} in the anodic direction from 0.59 V to 1.69 V in O_2 -free electrolyte solution at a constant electrode rotation frequency of 1000 rpm. The rotation rate was controlled by a PINE MSR_X precision rotating system.

For the ORR used RDE scanning the potential at a rate of 5 mV s^{-1} between 1 V and 0.39 V under a O_2 atmosphere electrolyte solution at different rate of rotation frequency (100, 225, 400, 625, 900 and 1600 rpm).

In addition, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were carried out in the potentiostatic mode in the 100 kHz to 10 mHz frequency range. The impedance spectra were registered with a logarithmic data collection scheme at 10 steps per decade at 0.8V for ORR and 1.55 V for OER of potential with alternate signal amplitude of 10 mV .

Chronoamperometry technique for OER were performed at a potential of 1.63 V for 8 hour.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Evaluation of the supports by cyclic voltammetry

Figure 1 and 2 shows cyclic voltammograms obtained for IrO_2 and Pt supported on ATO, vulcan and ATO-Vulcan mixture respectively in N_2 saturated $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ solution. The CV diagrams (Figure 1), reveal that the



electrochemical response for Pt present change with the use of different support, the Pt/Vulcan shows the known behavior of Pt, where the process adsorption and desorption of H_2 , the redox reaction of Pt and OER are present; on the other hand the Pt/ATO-Vulcan mixture have a similar behavior, however, the process adsorption and desorption of H_2 are not defined clearly, in the case of Pt/ATO the process mentioned are less evident, show an offset in the potential at which the Pt reduction process performed. Also is showed that the current density (j) attributed to Pt supported on vulcan and mixture are greater than the ATO, this enhancement may be considered evidence that the dispersion of Pt is improved with the use of these supports.

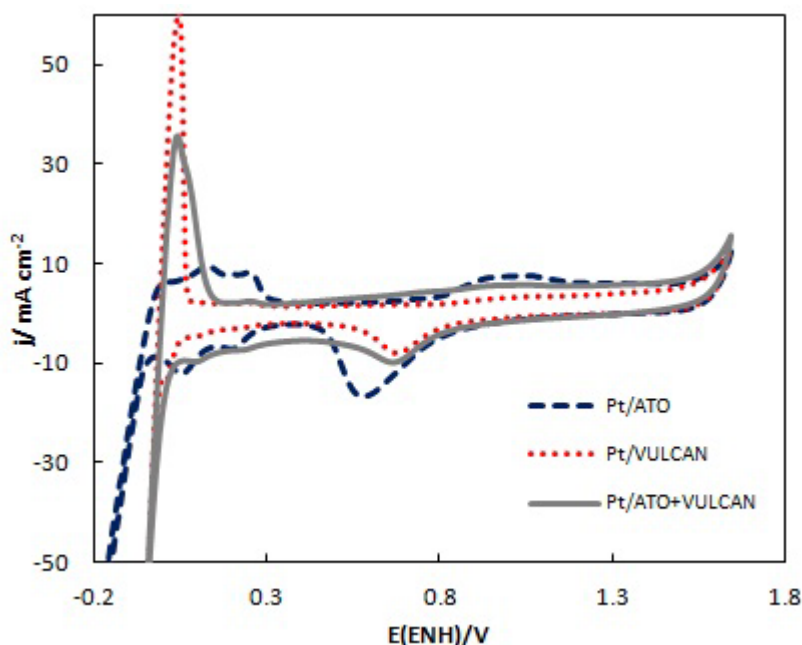


Figure 1 Cyclic voltammograms of GCEs coated with Pt support on different materials in 0.5 M H_2SO_4 at 50 mV s^{-1} with atmosphere: N_2 and room temperature.

Figure 2 shows cyclic voltammograms obtained for IrO_2 supported on vulcan, ATO-Vulcan mixture and ATO in N_2 saturated 0.5 M H_2SO_4 solution. The CV diagrams reveal that the electrochemical response for IrO_2 is practically unchanged with the use of different supports. Also is showed that the current density (j) attributed to IrO_2 supported on ATO-Vulcan mixture is greater than the rest of the supports; this enhancement may be considered evidence that the dispersion of IrO_2 is improved with the use of this supports. The off-peak potential for oxygen evolution on the different supports appears between 1.4 and 1.6 V, although this behavior is more evident in VL.

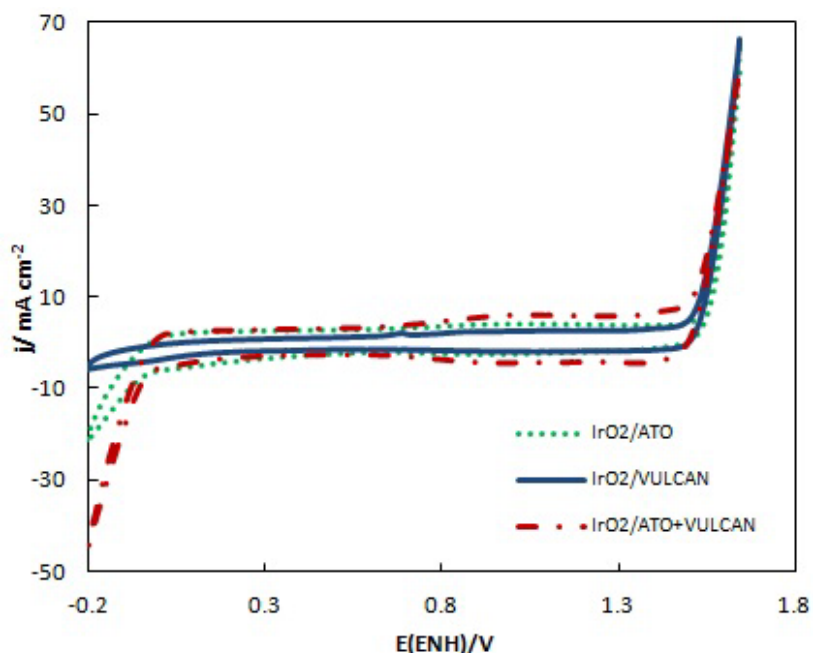


Figure 2 Cyclic voltammograms of GCEs coated with IrO_2 support on different materials in 0.5 M H_2SO_4 at 50 mV s^{-1} with atmosphere: N_2 and room temperature.

3.2 OER activity of the IrO_2 support on vulcan, ATO and Vulcan-ATO mixture

The Figure 3 shows linear scan voltammograms for OER with IrO_2 support on vulcan, ATO and Vulcan-ATO mixture in 0.5 M H_2SO_4 at a scan rate of 5 mVs^{-1} . Since the IrO_2 catalyst used in the electrode preparation was the same in the different mixtures, and the proportion catalyst-support was maintained fixed in a 50:50 weight percent ratio, the voltammograms displacement observed in Figure 3 indicate that the OER depend on the support used in the electrodes. It is observed that the OER begins in a potential near to 1.45 V when the IrO_2 is supported on Vulcan, while that for the IrO_2 supported on ATO-Vulcan mixture the EOR onset occurs near to 1.5 V and finally the IrO_2 supported on ATO the OER begins in a potential near to 1.57 V. It can be observed that the oxygen evolution occurs in a potential about 50 mV lees anodic when the IrO_2 is supported on the mixture respect to the onset OER potential obtained with the IrO_2 /Vulcan electrode, this is argument show that ATO-Vulcan is feasible option for OER.

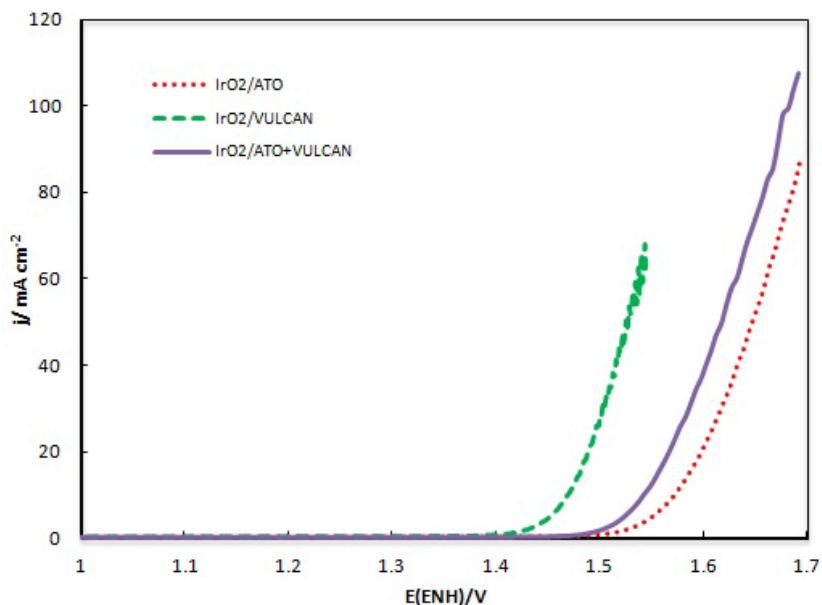


Figure 3 Linear voltammograms for OER IrO₂ support on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO electrodes in N₂ saturated 0.5 M H₂SO₄, at $\nu=5 \text{ mVs}^{-1}$.

3.3 ORR activity of the Pt supported on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO mixture

For the ORR used RDE for meet the behavior of Pt support on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO, obtained a typical diagram j - V depend on the rotating speed of RDE, the j increases when the speed of rotation also done [25-27]. The ORR curves have the zone mixed, kinetic and diffusion control, the reaction in the potential region between 1 V and 0.4 V, followed by a region where the diffusion limiting current ($\sim 2 \text{ mA cm}^{-2}$ for Pt/ATO, $\sim 2.6 \text{ mA cm}^{-2}$ for Pt/Vulcan-ATO and $\sim 4.6 \text{ mA cm}^{-2}$ for Pt/vulcan) was observed (Figure 4). The difference in the limiting currents for different support may be attributed the surface coverage of the catalyst and the physical properties such as the porosity of the thin catalyst layer and nature the supports deposited on the glassy carbon electrode.

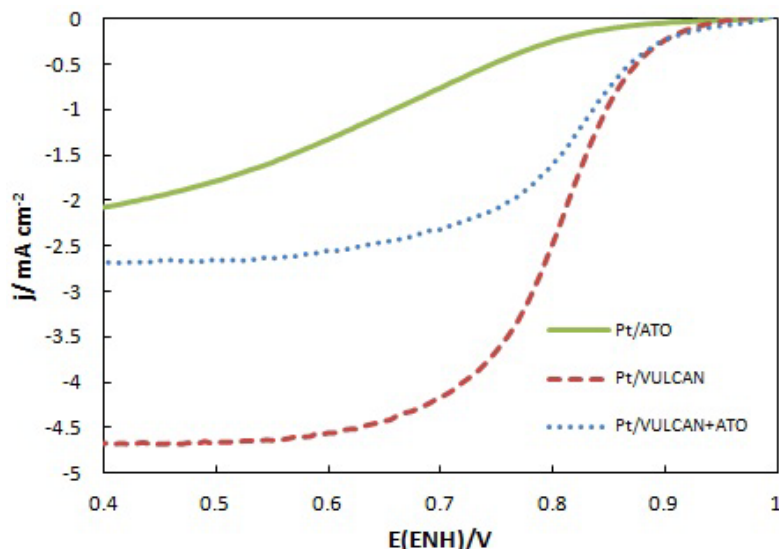


Figure 4 RDE for ORR of Pt support on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO mixture electrodes in O_2 saturated 0.5 M H_2SO_4 , at $v=5 \text{ mVs}^{-1}$.

3.4 Electrochemical impedance spectroscopy performance for OER and ORR

EIS measurements for oxygen evolution was carried out on IrO_2 on Vulcan, ATO-Vulcan and ATO in O_2 -free 0.5 M H_2SO_4 solution, in the potentiostatic mode at an anodic potential of 1.55 V. Figure 5 shows the Nyquist plots for OER that in consistency with the LV results, the plots show that OER is faster when the IrO_2 is supported on vulcan (with $R_s=3.5 \Omega$ and $R_{tc}=93 \Omega$ @ 1.51 V), followed by supporting on mixture (with $R_s=3.5 \Omega$ and $R_{tc}=77 \Omega$ @ 1.55 V), and finally on ATO (with $R_s= \Omega$ and $R_{tc}=103 \Omega$ @ 1.55 V) as can be seen by their smaller semicircles in the complex impedance plane.

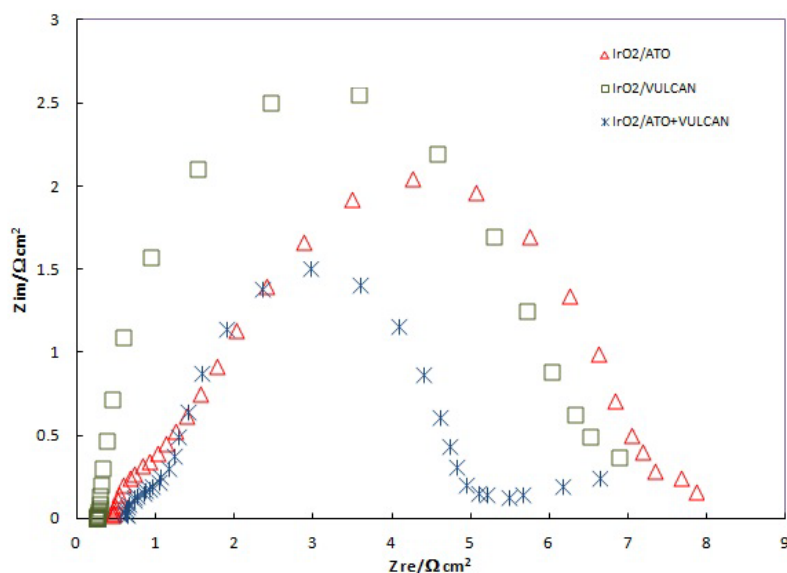


Figure 5 Nyquist plots for OER on IrO₂ support on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO electrodes at anodic potential value of 1.55 V, in O₂-free 0.5 M H₂SO₄ solutions

EIS measurements for oxygen reduction was carried out on Pt on Vulcan, ATO-Vulcan and ATO in O₂ saturade 0.5 M H₂SO₄ solution, in the potentiostatic mode at an catodic potential of 0.8 V. Figure 6 shows the Nyquist plots for ORR that in consistency with the RDE, the plots show that ORR is faster when the Pt is supported on vulcan, followed by supporting on mixture, and finally on ATO as can be seen by their smaller semicircles in the complex impedance plane.

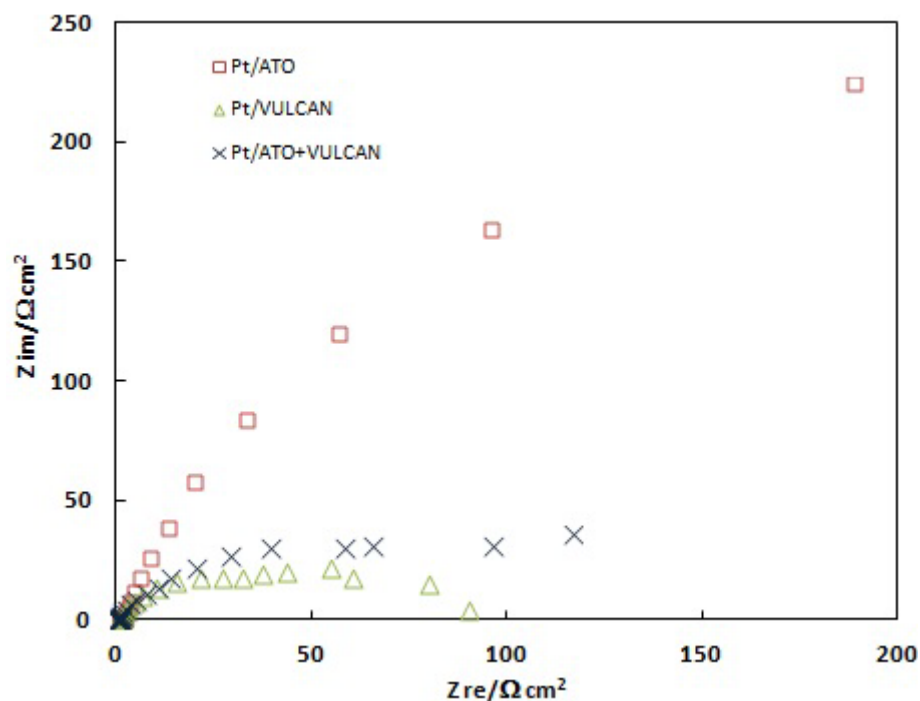


Figure 6 Nyquist plots for ORR on Pt support on Vulcan, ATO and Vulcan-ATO electrodes at anodic potential value of 0.8 V, in O₂, 0.5 M H₂SO₄ solutions

3.5 Chronoamperometry

The electrochemical stability is one important parameter for OER is necessary to apply a potential proximate to 1.6 V vs. ENH for splitting the water into H₂ and O₂ by this reason was evaluated only IrO₂ on different supports at room temperature as shown in Figure 7. The potential was 1.63 V for 8 h. The decay rate more faster was of IrO₂ support on Vulcan follow of IrO₂ support on mixture although this present one higher current respect at IrO₂ /Vulcan, but both electrodes present attenuates of current at 4.5 h approximate and finally the IrO₂ /ATO presents greater stability along 8 h, although the current density is lower with respect to other supports.

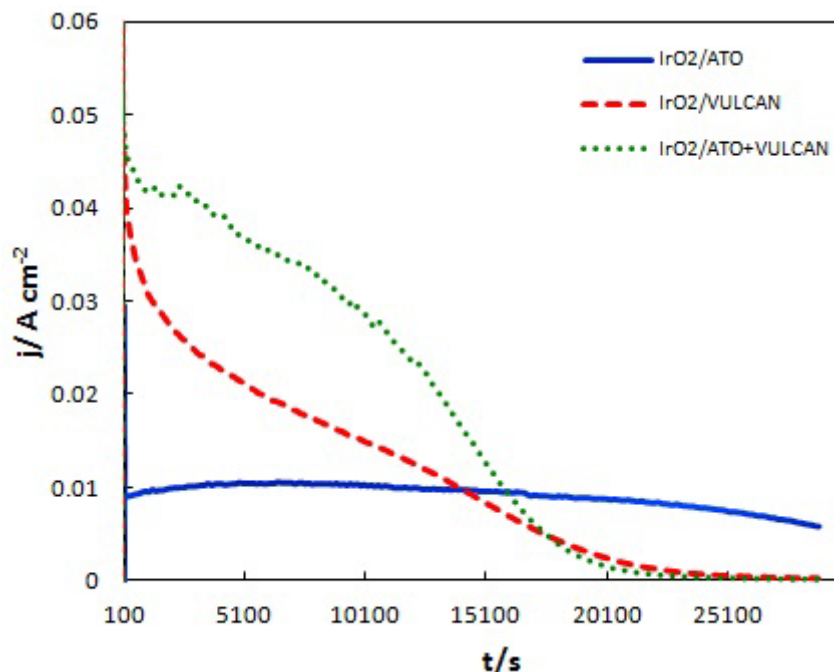


Figure 7 Chronoamperograms of IrO₂ on different supports for OER in 0.5 M H₂SO₄, at 1.63 V, at room temperature.

4. CONCLUSIONS

Electrochemical studies were performed for the OER and ORR IrO₂ or Pt on ATO, Vulcan and ATO-Vulcan electrodes. The OER was evaluated using the IrO₂ on ATO, Vulcan and ATO-Vulcan as supports. The results show that the catalytic activity of the electrocatalyst depend the support used, in this case the support mixture is option for are used in WE. The ORR was evaluated using the Pt on ATO, Vulcan and ATO-Vulcan as supports. The results show that the catalytic activity of the electrocatalyst depend the support used, in this case the vulcan is la option more workable for ORR, however, the support mixture is option for are used in this reaction too. Further improvements in synthesis of ATO are necessary to increase the electrochemical properties of support mixture. The study has showed that the ATO-Vulcan mixture is a promising supports for WE and FC. The electrochemical response for OER and ORR is similar to observed when Vulcan is used, this could mean that the electronic conductivity and catalyzer dispersion properties are similar in this support materials.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the mexican CONACyT (Project 167012) for financial support of this work.



6. REFERENCES

- [1] S.C.B. Kripasindhu Sardar, Jonothan D. B. Sharman, Davis Thompsett, Janet M. Fisher, et. al., Bismuth Iridium Oxide Oxygen Evolution Catalyst from Hydrothermal Synthesis, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 4192-4200.
- [2] C.E.C. Kevin J. May, Kelsey A. Stoerzinger, et.al., Influence of oxygen Evolution during Water oxidation on the surface of perovskite oxide catalysts, *The journal of Physical Chemistry letters*, 3 (2012) 3264-3270.
- [3] j.S. Youngmin Lee, Kevin J. May, Erin E. Perry, Yang Shao Horn, Synthesis and Activities of Rutile IrO₂ and RuO₂ Nanoparticles for Oxygen Evolution in acid and alkaline solutions, *The journal of Physical Chemistry letters*, 3 (2012) 399-404.
- [4] H.K. Sang-Eun Jang Effect of water electrolysis Catalysts on carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells
American Chemical Society, 132 (2010) 14700 - 14701.
- [5] E.A. Michael Busch, Itati Panas, Water Oxidation on MnO_x and IrO_x: Why similar Performance?, *The journal of Physical Chemistry*, 117 (2013) 288-292.
- [6] L. Ma, S. Sui, Y. Zhai, Preparation and characterization of Ir/TiC catalyst for oxygen evolution, *Journal of Power Sources*, 177 (2008) 470-477.
- [7] V. Rashkova, S. Kitova, T. Vitanov, Electrocatalytic behavior of thin Co–Te–O films in oxygen evolution and reduction reactions, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3794-3803.
- [8] J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L.G. Arriaga, V. Antonucci, A.S. Aricò, Nanosized Pt/IrO₂ electrocatalyst prepared by modified polyol method for application as dual function oxygen electrode in unitized regenerative fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 5508-5517.
- [9] J.L. Corona-Guinto, L. Cardeno-García, D.C. Martínez-Casillas, J.M. Sandoval-Pineda, P. Tamayo-Meza, R. Silva-Casarin, R.G. González-Huerta, Performance of a PEM electrolyzer using RuIrCoO_x electrocatalysts for the oxygen evolution electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [10] J.C. Cruz, S. Rivas, D. Beltran, Y. Meas, R. Ornelas, G. Osorio-Monreal, L. Ortiz-Frade, J. Ledesma-García, L.G. Arriaga, Synthesis and evaluation of ATO as a support for Pt–IrO₂ in a unitized regenerative fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 13522-13528.
- [11] F.-D. Kong, S. Zhang, G.-P. Yin, Z.-B. Wang, C.-Y. Du, G.-Y. Chen, N. Zhang, Electrochemical studies of Pt/Ir–IrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 59-67.
- [12] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Ma, J. Cheng, H. Zhong, S. Song, H. Ma, A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 142-145.
- [13] T.F.J. Yelena Gorlin, A bifunctional nonprecious metal catalyst for oxygen reduction and water oxidation, *American Chemical Society*, 132 (2010) 13612-13614.
- [14] H. Yang, X. Song, X. Zhang, W. Ao, G. Qiu, Synthesis of vanadium-doped SnO₂ nanoparticles by chemical co-precipitation method, *Materials Letters*, 57 (2003) 3124-3127.
- [15] M.J. Van Bommel, W.A. Groen, H.A.M. Van Hal, W.C. Keur, T.N.M. Bernards, The electrical and optical properties of thin layers of nano-sized antimony doped tin oxide particles, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 4803-4809.
- [16] A.L. Dawar, J.C. Joshi, Semiconducting transparent thin films: their properties and applications, *Journal of Materials Science*, 19 (1984) 1-23.
- [17] H. Yang, Y. Hu, G. Qiu, Preparation of antimony-doped SnO₂ nanocrystallites, *Materials Research Bulletin*, 37 (2002) 2453-2458.
- [18] P.R.J. Holody, R.E. Soltis, J. Hanges, Limiting particle growth in platinum/tin oxide nanocomposites, *Scripta Materialia*, 44 (2001) 1821-1824.
- [19] A.T. Marshall, R.G. Haverkamp, Electrocatalytic activity of IrO₂–RuO₂ supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 1978-1984.



**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [20] K. Kadakia, M.K. Datta, P.H. Jampani, S.K. Park, P.N. Kumta, Novel F-doped IrO₂ oxygen evolution electrocatalyst for PEM based water electrolysis, *Journal of Power Sources*, 222 (2013) 313-317.
- [21] F. Ye, J. Li, X. Wang, T. Wang, S. Li, H. Wei, Q. Li, E. Christensen, Electrocatalytic properties of Ti/Pt-IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8049-8055.
- [22] D.-W. Kim, D.-S. Kim, Y.-G. Kim, Y.-C. Kim, S.-G. Oh, Preparation of hard agglomerates free and weakly agglomerated antimony doped tin oxide (ATO) nanoparticles by coprecipitation reaction in methanol reaction medium, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006) 452-457.
- [23] J. Zhang, L. Gao, Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles, *Inorganic Chemistry Communications*, 7 (2004) 91-93.
- [24] J.G.-G. Xiaolong Zhu, Sol - Gel Deriverd Sb-Doped SnO₂ Nanoparticles Controlled in Size by Nb₂O₅, *Chemical Engineering Technology* 26 (2003) 1084 - 1087.
- [25] Y. Garsany, I.L. Singer, K.E. Swider-Lyons, Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662 (2011) 396-406.
- [26] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B.B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N.M. Markovic, Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3181-3188.
- [27] J. Qiao, R. Lin, B. Li, J. Ma, J. Liu, Kinetics and electrocatalytic activity of nanostructured Ir-V/C for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8490-8497.



Complejos Organometálicos de Fe, Ru y Os con el Ligante Pentaleno como Almacenadores de Hidrógeno, un estudio computacional.

María Esther Sánchez Castro,¹ Mario Sánchez Vázquez²

¹Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica No. 1062, Parque Industrial, 25900 Ramos Arizpe, Coah, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Alianza Norte #202. Parque PIIT, 66600 Apodaca, NL, México.

E-mail del contacto: mario.sanchez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Los ligantes carbocíclicos como el ciclopentadienilo ($Cp = C_5H_5$) y arenos (C_6H_6), clásicos en química organometálica, han sido estudiados vastamente en la formación de nuevos complejos. Sin embargo, la química de los compuestos con el ligante pentaleno ($Pn = C_8H_6$), el cual es un compuesto insaturado formado por dos fragmentos de Cp fusionados por dos átomos de carbono, ha sido escasamente investigada. Resulta interesante entonces explorar las propiedades de los complejos formados con el ligante Pn y metales de transición del grupo 8: Fe, Ru, Os y su reactividad hacia moléculas de hidrógeno. El metal, al ser electropositivo necesita densidad electrónica para estabilizarse y las moléculas de hidrógeno, a través del enlace sigma pueden aportar esta densidad electrónica. El objetivo principal de este trabajo es calcular el número máximo de moléculas de hidrógeno que se adsorben en la superficie del metal de transición y evaluar la energía de disociación de enlace entre el metal y las moléculas de hidrógeno. Hemos calculado primero los complejos $Pn-M$ con diferentes estados de oxidación y se han elegido aquellos complejos más estables para poder estudiarlos, agregando moléculas de hidrógeno. El trabajo fue llevado a cabo en fase gaseosa y se utilizó el funcional de la densidad PBE para la obtención de resultados. En la siguiente Figura se puede observar a los complejos $Pn-M$ y un ejemplo del complejo $[Pn-Fe]$ coordinando a 3 moléculas de hidrógeno.

1. Introducción

Hoy en día es de gran importancia producir materiales en estado sólido que tengan la capacidad de almacenar hidrógeno, en este sentido son pocos los materiales que cuentan con dicha propiedad entre ellos se encuentran los hidruros metálicos,[1] complejos con hidruros,[2] nanoestructuras dopadas basadas en carbono[3-5] o estructuras metal-orgánicas[6]. Sin embargo, hasta ahora no ha habido un material que tenga densidad gravimétrica y volumétrica altas, así como la habilidad a la reversibilidad cinética y termodinámica de absorber y desorber hidrógeno para satisfacer los requerimientos que establece el Departamento de Energía DOE de los EE.UU que es de 9% en peso.

Con base en lo anterior se requiere caracterizar la naturaleza y la fuerza de enlace de las interacciones de enlace del H_2 con una variedad de materiales hospederos, al respecto se han predicho sistemas organometálicos que consisten de átomos de Ti con ciclos hidrocarbonados: C_4H_4 , C_5H_5 y C_8H_8 que pueden almacenar arriba del 9% de hidrógeno con un promedio de energías de enlace de 0.55 eV/molécula de H_2 . [7] También se ha calculado, por Teoría de los funcionales de la densidad (DFT), la capacidad de almacenamiento de hidrógeno en sistemas organometálicos con átomos de Sc, Ti y V coordinados a anillos C_mH_m ($m= 4-6$). [8]

Por otro lado, los ligantes cíclicos como el ciclopentadienilo ($Cp = C_5H_5$), areno (C_6H_6), ciclooctatetraenilo (C_8H_8) y sus anillos derivados juegan un papel primordial en el desarrollo de nuevos compuestos organometálicos.[9] La química de estos ligantes ha sido estudiada ampliamente, sin embargo los compuestos con el ligante pentaleno ($Pn = C_8H_6$), que es un compuesto insaturado formado por dos fragmentos de Cp fusionados a través de dos átomos de carbono, ha sido escasamente investigada debido principalmente a las dificultades asociadas con su síntesis.[10,11] Este ligante bicíclico ha ganado interés debido a su variedad única de modos de enlace multifacéticos y a su capacidad efectiva de deslocalizar carga entre centros metálicos [10].

Existen estudios por teoría de funcionales de la densidad (DFT) de moléculas tipo sándwich y medio sándwich con el ligante Pn y metales de transición, donde se ha evaluado el efecto electrónico del metal en la hapticidad de los ligantes pentaleno.[12] Dado que estas investigaciones han proporcionado las bases teóricas para predecir la estabildades relativas de nuevos compuestos organometálicos con el Pn , resulta interesante explorar por DFT las propiedades de complejos con el ligante Pn y Fe, Ru, Os y su reactividad con H_2 ; calcular el número de moléculas de hidrógeno adsorbidas en la superficie del metal y evaluar la energía de disociación del enlace $M-H_2$.

2. Sección Experimental

El trabajo fue llevado a cabo en fase gaseosa y se utilizó la teoría de los funcionales de la densidad, las geometrías de todos los complejos discutidos en este trabajo han sido optimizadas y caracterizadas con el método PBE0/def2-TZVP en el programa Gaussian 09.

3. Resultados y discusión

Se formaron complejos organometálicos neutros con el fragmento $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-M}$, ($\text{M} = \text{Fe}$, Ru y Os) y el ligante pentalenilo $[\text{C}_8\text{H}_6]^{2-}$, y se evaluaron sus propiedades químicas como almacenadores de hidrógeno. En la Figura 1 se aprecia la geometría adoptada del complejo al combinar un átomo metálico y un ligante pentaleno. Para el caso del Fe y Ru el número de coordinación en el átomo M^{2+} es de seis mientras que el correspondiente del Os es de ocho. Es importante notar que el ligante $[\text{C}_8\text{H}_6]^{2-}$, que es plano cuando está libre, se deforma al coordinarse al átomo metálico de modo η^6 (para el Fe y Ru) y η^8 (para el Os).

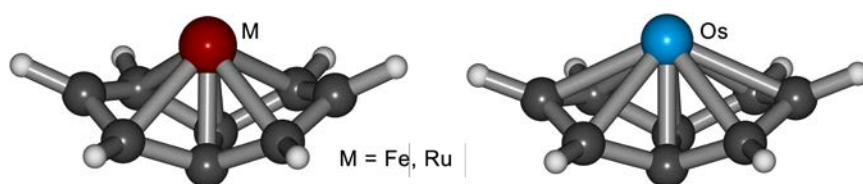


Figura 1. Pentaleno coordinado a metales de transición del grupo 8 (Fe , Ru , Os).

El número de coordinación del átomo central se determinó de dos maneras: 1) por la distancia de enlace C-M y la teoría química cuántica de átomos en moléculas que es una herramienta útil para el análisis cuali y cuantitativo de estructuras moleculares y sus propiedades.[13] Las distancias de enlace C-M correspondientes a los complejos se encuentran en un rango de 1.89 a 2.07 Å, 1.97 a 2.20 Å y 1.98 a 2.25 Å para los complejos $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Fe}$, $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Ru}$ y $[\text{C}_8\text{H}_6]\text{-Os}$ respectivamente. Estas distancias son menores a las suma de los radios de van der Waals entre los átomos de carbono y metálicos.

A fin de evaluar la capacidad reservora de hidrógeno que tienen los complejos Pn-M , se fueron agregando secuencialmente moléculas de hidrógeno al sistema. En el complejo Pn-Fe las primeras tres moléculas de hidrógeno agregadas se mantienen coordinadas al metal sin disociarse, Figura 2.

En las estructuras **1** y **2** se observa que el ligante tiene hapticidad de 6, pero el modo de coordinación del metal al ligante pentaleno es distinto. Con respecto a la estructura **3**, el modo de coordinación del metal al ligante es η^5 . A medida que se van agregando hidrógenos, el metal va cambiando su hapticidad y cuando tiene un máximo de cuatro moléculas de hidrógeno en su esfera de coordinación, la hapticidad es η^2 , con la característica de que una de las moléculas de hidrógeno se disocia para formar un puente entre el metal y el carbono como se observa en la estructura **4**.

Los complejos de rutenio tienen un comportamiento diferente a los correspondientes de fierro, por ejemplo al coordinarse una primera molécula de hidrógeno, éste se disocia como se observa en **5** de la Figura 3, mientras que la segunda queda como molécula coordinada como en **6**. Cuando se le adiciona una tercera molécula de H_2 , el complejo se reacomoda para formar **7** con tres moléculas coordinadas al metal; finalmente al adicionar una cuarta

molécula de H_2 , una de ellas se disocia nuevamente. Si se comparan las estructuras **4** y **8**, ambas tienen hapticidades iguales, pero la diferencia es que en la estructura **4** un enlace lo hace a través de un hidrógeno, mientras que la estructura **8** lo hace a través de los átomos de carbono.

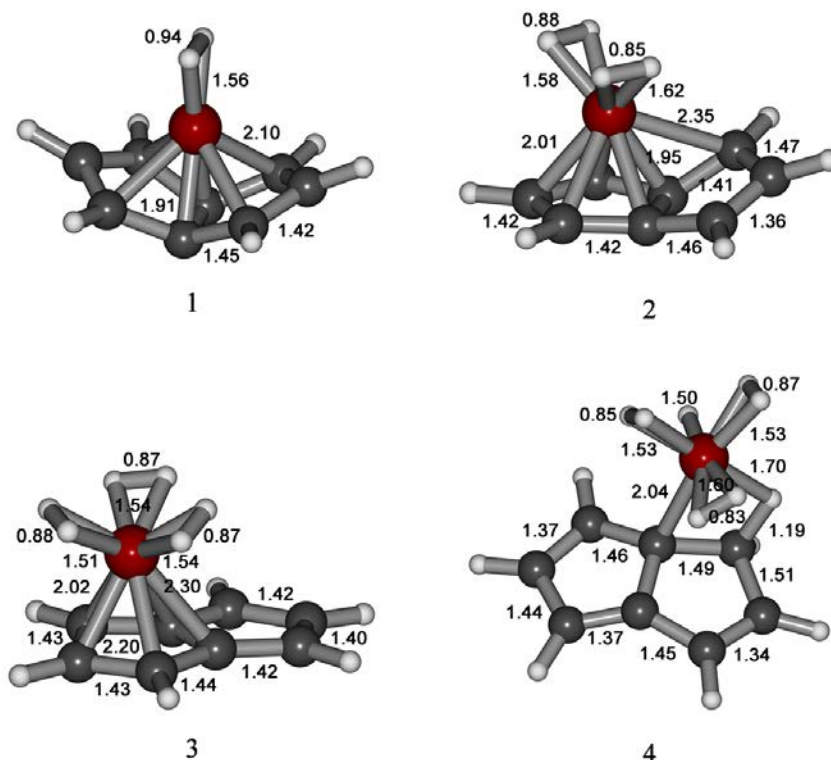


Figura 2. Complejos de Fe más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas y distancias de enlace seleccionadas en angstroms.

Por último, los complejos de osmio se comportan de manera similar a los complejos de rutenio; solamente existe una diferencia entre las estructuras **7** y **11** (ver Figura 3 y 4). La estructura **7** tiene todas sus moléculas de hidrógeno coordinadas al metal, mientras que en la estructura **11** están disociadas.

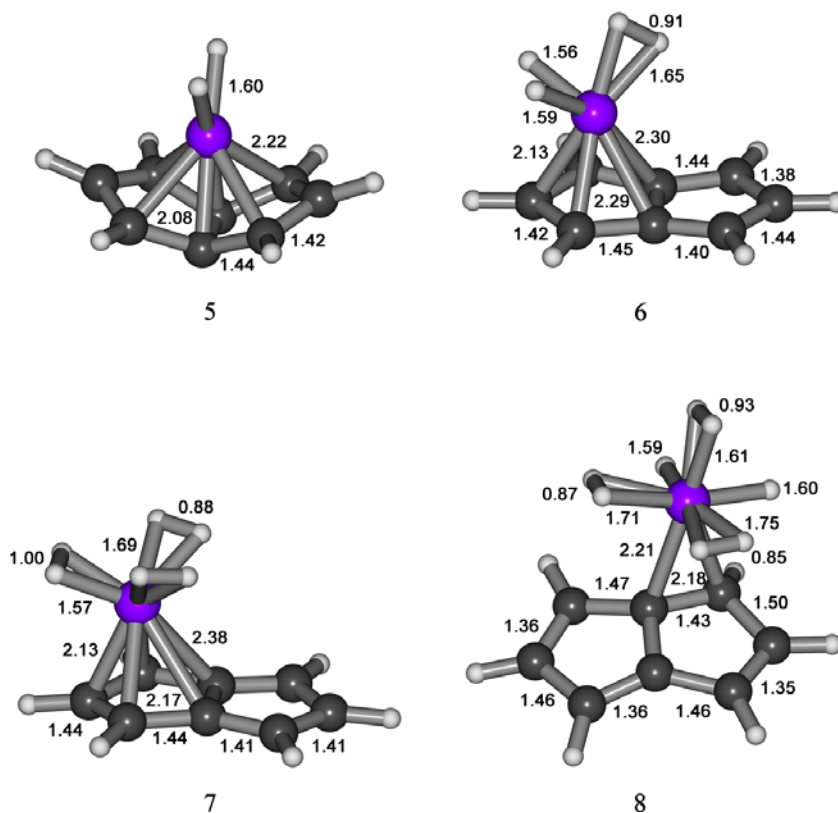


Figura 3. Complejos de Ru más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas. Las distancias están en angstroms.

Por último, los complejos de osmio se comportan de manera similar a los complejos de rutenio; solamente existe una diferencia entre las estructuras **7** y **11** (ver Figura 3 y 4). La estructura **7** tiene todas sus moléculas de hidrógeno coordinadas al metal, mientras que en la estructura **11** están disociadas. Con respecto a las energías de enlace, se tiene que la disociación de enlace de las moléculas de H_2 coordinadas a los metales Fe, Ru y Os, se encuentran en el rango de 28.4 hasta 38.3 kcal/mol.

4. Conclusiones

Se calcularon en fase gaseosa complejos con el ligante pentaleno-metal $(C_8H_6)M$ y su interacción con moléculas de H_2 para formar estructuras del tipo medio sandwich $(C_8H_6)M(H_2)_4$ ($M = Fe, Ru$ y Os). El número máximo de moléculas de H_2 que pueden interaccionar con el metal es de cuatro. En el caso del átomo de Fe una molécula de hidrógeno se disocia para formar un hidruro y una interacción por puente de hidrógeno con el ligante. Se demuestra

la versatilidad que tiene el ligante en su forma de coordinarse al metal, su hapticidad es inversamente proporcional al número de moléculas de H_2 coordinadas al metal.

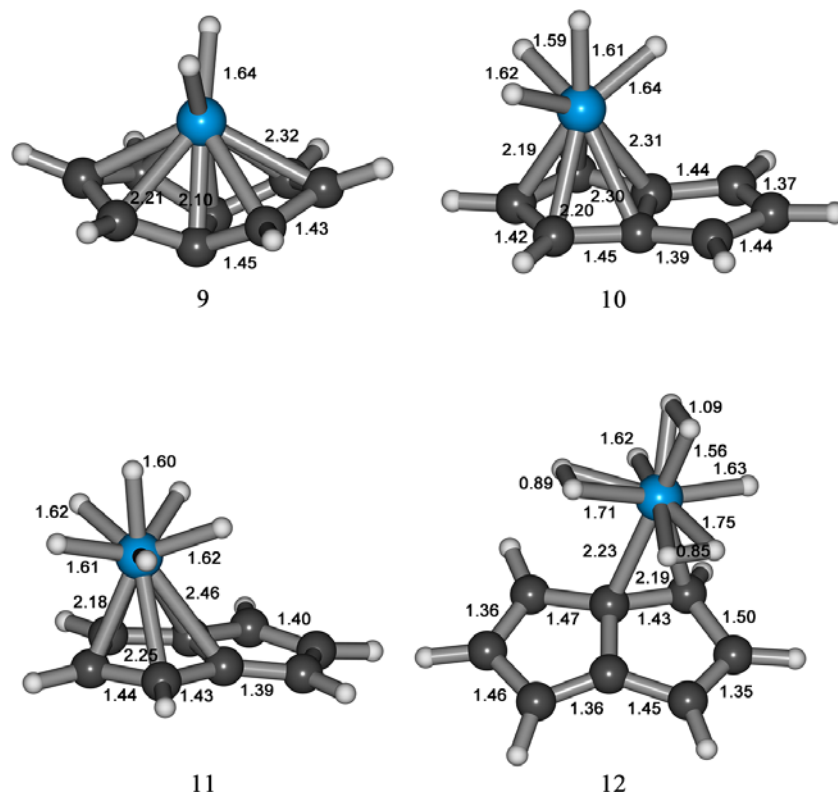


Figura 4. Complejos de Os más estables con moléculas de hidrógeno coordinadas. Las distancias están en angstroms.

5. Agradecimientos

Al Conacyt por el financiamiento a través del proyecto no: 106908

6. Referencias

- [1] L. Gagliardi and P. Pyykko, J. Am. Chem. Soc. 126, 15014, (2004).
- [2] a) M. Fichtner, Adv. Eng. Mater. 7, 443 (2005). b) B. Bogdanovic, M. Felderhoff, A. Pommerin, T. Schuth, and N. Spielkamp, Adv. Mater. (Weinheim, Ger.) 18, 1198 (2006).
- [3] W.-Q. Deng, X. Xu, and W. A. Goddard, Phys. Rev. Lett. 92, 166103, (2004)
- [4] T. Yildirim and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. 94, 175501 (2005).
- [5] Q. Sun, P. Jena, Q. Wang, and M. Marquez, J. Am. Chem. Soc. 128, 9741 (2006)

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6] T. Yildirim and M. R. Hartman, *Phys. Rev. Lett.* 95, 215504 (2005).
- [7] B. Kiran, A. K. Kandalam, and P. Jena, *J. Chem. Phys.* 124, 224703 (2006)
- [8] P.F. Wecka, T. J. Dhilip Kumar, E. Kim, N. Balakrishnan, *J. Chem. Phys.* 126, 094703 (2007).
- [9] (a) C.E. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, 2001; (b) A. Togni, R.L. Halterman, *Metallocenes*, Wiley/VCH, 1998; (c) G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982.
- [10] O.T. Summerscales, F.G.N. Cloke *Coord. Chem. Rev.* 250, 1122–1140 (2006)
- [11] R. B. King *Appl. Organomet. Chem.* 17, 393–397, (2003)
- [12] (a) S. Bendjaballah, S. Kahlal, K. Costuas, E. Bévilion, J.-Y. Saillard, *Chem. Eur. J.* 12, 2048-2065 (2006). (b) M.-D. Su, S.-Y. Chu *Chem Physics Lett*, 298, 107-112 (1998).
- [13] a) R. F. W. Bader *Atoms in molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, (1990); b) F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles *J. Comput. Chem.* 22, 545-559, (2001).

Molten Salt Synthesis and Characterization of Doped Ceria Electrolytes

E.A. Gonzaga-Méndez, V. Ramirez-Salazar, A.F. Fuentes, K.P. Padmasree*

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Coahuila 25900, México

*Tel: 8444389600 (ext) 8521, fax 8444389610, mail: padmasree@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Solid oxide fuel cells (SOFC) are energy conversion devices which convert the energy of chemical reactions directly into electrical energy and heat with high efficiency. Currently a typical SOFC uses yttria stabilized zirconia (YSZ) as the electrolyte due to its outstanding chemical and mechanical properties, and operate at around 1000°C. High operating temperature of YSZ electrolyte can lead to complex material problems like the need of other costly construction materials, interfacial diffusion between electrolyte and electrodes, long term stability etc. Therefore, there was a strong interest in the search for alternative electrolytes which can be used at low temperature operation of SOFC. Doped ceria have been considered as potential candidate for electrolyte material because of their high ionic conductivity and good compatibility with ferritic stainless steels in the intermediate temperature range (600-800°C). Among the various doped ceria compositions investigated so far, Gd and Sm doped ceria are considered most promising. Many methods have been developed for the synthesis of nanocrystalline doped ceria systems. In this work, we are going to present a low temperature synthesis of nanostructured system of ceria doped with Sm, Gd and Nd via a facile and environmental friendly molten salt method. Hydrated metal nitrates and sodium hydroxide are used as the raw materials. The proposed procedure consists of a mechanically induced metathesis reaction and short firing above the melting point of sodium nitrate. The purpose of mechanically induced metathesis reaction is to generate in situ NaNO_3 flux and to obtain a suitable precursor for the synthesis of target materials in molten nitrates. The prepared materials were then characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, infra-red analysis, transmission electron microscopy etc.

1. Introduction

A solid oxide fuel cell (SOFC) is considered as a highly efficient power generation system due to its high efficiency, environmental friendship, high waste heat utilization, fuel flexibility etc [1]. A conventional SOFC uses 8 mol% of yttria stabilized zirconia (YSZ) as electrolyte, Strontium doped lanthanum manganite cathode and YSZ-nickel cermet anode. YSZ electrolyte exhibit high oxygen ion conductivity and chemical stability in oxidizing and reducing atmospheres, but its operating temperature is high around 1000°C. The necessity of this high operating temperature has resulted in high cost, physical and chemical degradation of the component materials etc. To be economically competitive, material and fabrication cost should be reduced. One approach to reduce the cost is to reduce the operating temperature so that interconnector, heat exchangers and structural components can be fabricated from

relatively inexpensive materials. Therefore, there is a continuous search for alternate materials which can be used as electrolyte for intermediate temperature (IT) operation in place YSZ [2]. Many studies have been made on various electrolyte materials for the IT-SOFC, such as gadolína dopada ceria, samaria dopada ceria, Scandia stabilized zirconia, strontium and magnesium co-doped lanthanum gallate. Among these, dopada ceria has been considered as one of the most promising electrolyte materials for intermediate temperature operation of SOFC due to their higher ionic conductivity with respect to dopada zirconia and to their lower cost with respect to lanthanum gallate based materials [3]. The choice of the dopant elements, dopant amount and method of synthesis has a strong influence on the homogeneity and stability of the solid solutions. Among the various dopants studied, Gd^{3+} and Sm^{3+} singly dopada ceria exhibit better electrical properties [4].

Ceria is a fluorite structured ceramic material (space group Fm3m) that can be readily dopada with a variety of aliovalent (alkaline earth or rare earth) cations to form solid solutions. When so dopada, oxygen vacancies are introduced into the CeO_2 lattice for charge compensation and the materials become good ionic conductors for a variety of electrical applications. Among the various dopada ceria compositions investigated so far, Gd and Sm dopada ceria are considered as the most promising electrolyte materials for application in solid oxide fuel cells at intermediate temperatures. Conventionally ceria based materials are synthesized at high temperatures. Several other chemical techniques have been adopted for obtaining uniform ultrafine non-agglomerated ceria and dopada ceria particles. They present a higher specific area and can be more easily compacted and sintered than conventional powders. These include hydrothermal synthesis, co-precipitation, decomposition of oxalate precursors, molten salt etc [5-7]. Molten salt synthesis is usually carried out by blending the appropriate precursor chemicals with a large excess of salt and heating the mixture to the reaction temperature, above the latter's melting point.

In this article, we present a novel and simple green chemistry route for the low temperature synthesis of pure and dopada ceria. The proposed two steps methodology combines a metathesis or displacement reaction and a low temperature molten flux. Metathesis or displacement chemical reactions have been extensively used for the very low or even room temperature preparation of a wide range of ultrafine powders of very different nature. Metathesis reaction involves the exchange of atomic/ionic species between reactants, and they proceed almost spontaneously after a short induction period using, for example microwave radiation or mechanical milling. Molten salt fluxes have equally proven to be very useful reaction medium for the rapid- and low temperature synthesis of different multicomponent oxides. Alkali metal nitrates are preferred reaction media because of their low cost, low melting points (for example, $NaNO_3=303^\circ C$), high stability over a wide liquid temperature window ($\sim 550^\circ C$), and high water solubility which facilitates recovery of the target phase by a simple washing step. In this work, we are going to present a low temperature synthesis of nanostructured system of ceria dopada with Sm^{3+} , Gd^{3+} and Nd^{3+} via a facile and environmental friendly mechanochemically assisted molten salt method.

2. Experimental

Ceria and doped ceria powders were prepared by a two-step method consists a mechanically induced metathesis reaction followed by short firing at temperatures above sodium nitrate's melting point [8]. The starting materials used were high purity (Aldrich, >99+ %) analytical grade Cerium nitrate, Samarium nitrate, Gadolinium nitrate, neodymium nitrate and sodium hydroxide. The nitrates were weighed according to the stoichiometry and mixed with appropriate amount of NaOH, and dry milled together for 30 min in a planetary ball mill by using yttria partially stabilized zirconia (5.2wt% Y_2O_3) containers (volume 125 ml) and balls (20mm diameter), balls to powder mass ratio =10:1) at a rotating disc speed of 350 rpm. The amount of the reactant was salt balanced such that there was no alkali metal or nitrate excess. The resulting activated precursor material was dried for 1 h at 120°C to reduce moisture and minimize violent gas evolution on melting. The precursors were then loaded in to alumina crucibles and fired in air for 3 h either at 350 or 500°C using an electrical furnace (Carbolite, heating rate 5°C/min) and cooled thereafter to room temperature. The solidified melt obtained were washed with distilled water to remove the soluble $NaNO_3$ by product whereas the solid residue was collected by centrifugation. This step was repeated until no traces of NO_3^- ions were detected by FTIR spectroscopy. The X-ray powder diffraction analysis was carried out to identify the phases at different stages of the synthesis and was carried out by Philips X'Pert diffractometer with Ni filtered CuK_α radiation ($\lambda=1.5418\text{\AA}$). The crystallite size (D_{XRD}) was calculated according to the Scherrer equation

$$D_{XRD} = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$$

where λ is the wave length of the radiation, θ is the diffraction angle and β is the full width at half maximum. Thermogravimetric and differential thermal analysis were done by using Perkin-Elmer Inc. Pyris Diamond TG/DTA model using a typical sample size of 15mg and heating and cooling rate 5°C/min. Samples were also examined by Scanning electron microscopy in a Philips XL 30 ESEM microscope equipped with an EDAX Inc, energy dispersive X-ray detector for microanalysis. High resolution lattice images and selected area diffraction patterns were obtained using transmission electron microscope (TEM) operating at 300 kV (FEI, Titan 80-300 kV).

3. Results and discussion

The exchange of atomic or ionic species between reactant to give stable product is referred as metathesis or displacement chemical reaction. Here we describe the synthesis of doped ceria nanopowders through a simple and cost effective molten salt method, assisted by a mechanically induced metathesis reaction. Molten salt synthesis is usually carried out by mixing the appropriate precursor chemicals with a large excess of salt and heating the mixture to the reaction above the latter's melting point. Most commonly used salt in this synthesis are alkali, alkaline earth metal hydroxides, nitrates, halides, carbonates or sulfates. Nitrates are usually preferred because of their lower melting points (~310°C), their stability is over a wide liquid temperature window (~550°C) and their high water solubility which eases to obtain the sample material by simply washing the solid melt with distilled water. An initial

test has been done of cerium and samarium hydrated nitrates towards producing Sm doped ceria powders in molten NaNO_3 . Figure 1 shows the X-ray diffraction patterns obtained after firing a mixture of $0.8\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0.2\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and commercially available 3NaNO_3 at 350°C for 3 h. The main reflections present in the spectra are identified as belonging to rhombohedral NaNO_3 . The most intense peak showing at 29.40° (2θ) is the (104) reflection of this material (JCPDS card No. 36-1474). To ease the discussion, the characteristic X-ray diffraction pattern of rhombohedral NaNO_3 is also shown at the bottom of the figure. Also some small peaks corresponding to Sm^{3+} doped ceria are also visible along with NaNO_3 reflections.

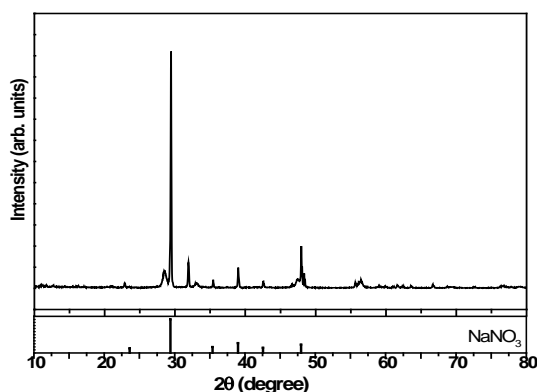


Figure 1. X-ray diffraction patterns of a $0.8\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $0.2\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 3NaNO_3 after firing at 350°C for 3h

Figure 2 show the X-ray diffraction pattern obtained for the reaction mixture at different stages of experimental procedure, i.e., after milling for 30 min (a), after firing for 3h at 350°C (b) after washing the latter with distilled water (c), and after firing at 500°C for 3h and washing (d). Figure 2 (a) shows the reflections of NaNO_3 crystalline product after the milling step; it is obvious that a mechanically induced metathesis reaction took place in such a short milling time. Thus the most intense reflections of rhombohedral NaNO_3 are clearly visible (e.g., Miller indexes (104), (006), (113) and (018) at 29.4 , 38.99 , 47.97 (2θ) respectively, according to the PDF card 36-1474) confirming that sodium ions displaced ceria from their nitrates on milling and transforming them into a different chemical species. It also shows the presence of some weak peaks of NaCO_3 , the main reflections of NaCO_3 is seen at 30.1 , 37.98 , 39.9 (2θ) respectively. It also shows the main reflection of ceria at reflections at 28.55 , 33.08 , 47.47 , 56.33 , 59.08 , 69.4 , 76.69 , 79.07° (2θ) respectively (PDF card No.34-0394). The position of the XRD peaks moved slightly towards lower angles when ceria is doped with gadolinium, samarium and neodymium. This is because ionic radius increases in the order ceria (0.097nm) < gadolinium (0.1053nm) < samarium (0.1079nm) < neodymium (0.1109nm). So the substitution of ceria with gadolinium, samarium and neodymium in the lattice of ceria would enlarge the crystal lattice. The inset of the figure shows the peaks shift towards lower angles with increase in ionic size. Table 1

show the crystalline size calculated from the full width at half maximum (FWHM) of diffraction peak according to Scherrer equation [9]. Crystalline size obtained in the range 20-28 nm for ceria and doped ceria systems.

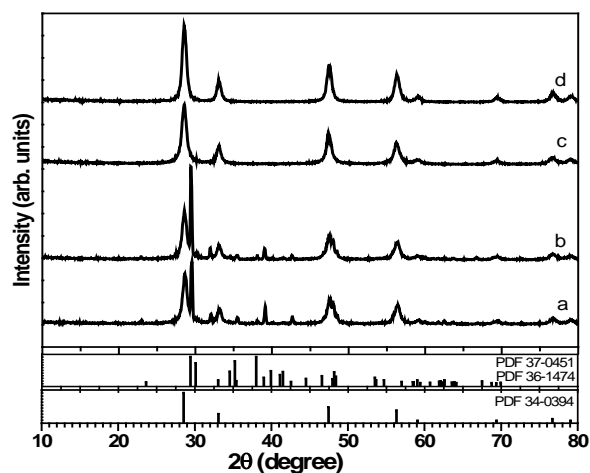


Figure 2. X-ray diffraction patterns of a mixture of cerium nitrate hexahydrate and sodium hydroxide obtained after milling for 30 min (a), firing at 350°C (b) after washing with distilled water (c), firing at 500°C and washed (d).

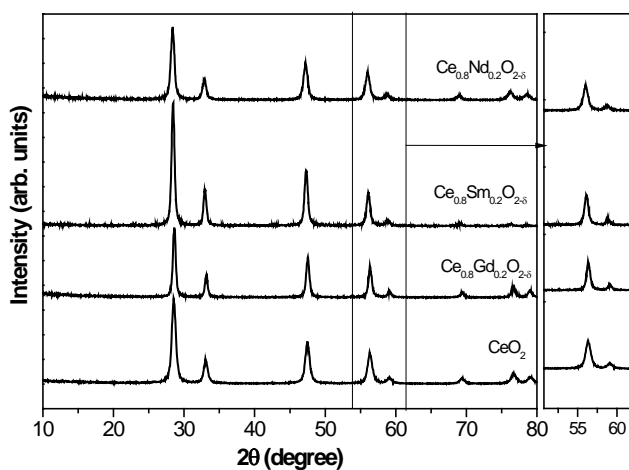


Figure 3. X-ray diffraction patterns of CeO_2 , $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ after firing at 350°C and washed.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Table 1 –Crystallite size determined by Scherrer equations of the synthesized materials calcined at 500°C

CeO_2	20.45nm
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	28.39nm
$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	28.78 nm
$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$	23.48nm

Additional confirmation of the metathesis reaction and subsequent NaNO_3 formation are inferred from the thermal analysis studies. Figure 4 shows the thermal analysis of the Sm^{3+} doped CeO_2 precursor material obtained after the milling step. Differential thermal analysis (DTA) curve shows an intense endothermic event without associated

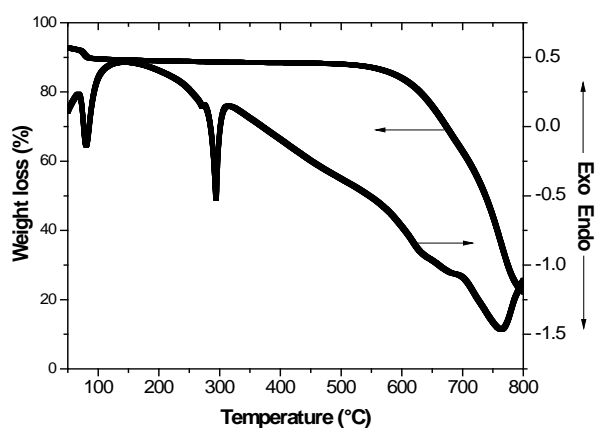


Figure 4. Thermal analysis of the precursor material obtained after milling

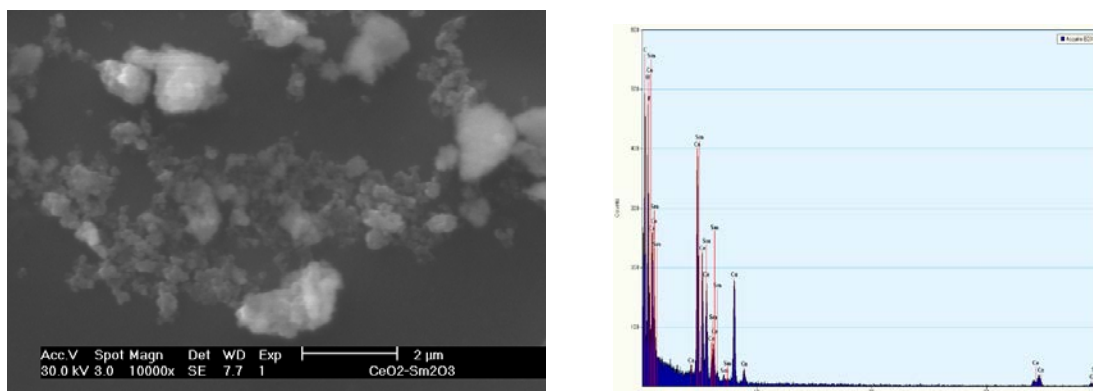


Figure 5. Scanning electron micrographs and EDS analysis of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ synthesized powders

weight loss at that temperature at around 301°C, very close to NaNO_3 's melting point. It supports the idea of milling induced metathesis reaction. Another endothermic event without associated weight loss observed at 267°C is ascribed to a NaNO_3 reversible polymorphic transformation from the room temperature and atmospheric pressure stable rhombohedral ordered form (form II) to a disordered phase (form I) [10]. Thermogravimetric analysis showed a small weight loss (~5%) between room temperature and the NaNO_3 's melting point.

Table 2 – Chemical composition of the $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$

Element	Wt %	At %
O K	3.16	15.85
CeL	73.79	65.17
SmL	23.05	18.97

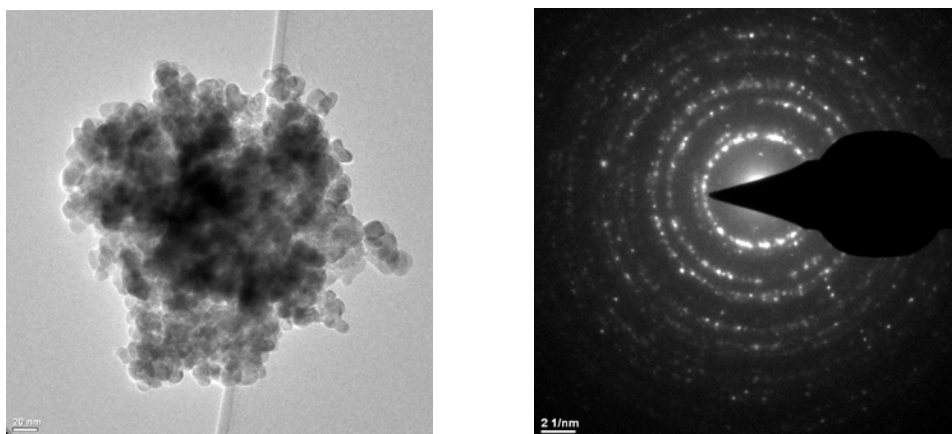


Figure 6. Transmission electron microscopy images of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ synthesized powders

Figure 5 shows the scanning electron micrographs of the synthesized powders and the chemical composition of the sample from EDS analysis is shown in Table 2. It shows agglomerate particles of uniform size. The morphology of the sample was studied by TEM and is shown in Figure 6 for the Sm doped ceria. The transmission electron microscopic image show agglomerate of Sm doped ceria sample, and the selected area electron diffraction (SAED) pattern shows highly crystalline behavior. The particle size obtained is of the order of 20nm.

4. Conclusions

In this work, we have shown that ceria and ceria doped with Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} nanopowders have been synthesized at very low temperatures (350°C) by combining a solid state metathesis reaction and the molten sodium nitrate as reaction media. The X-ray diffraction patterns of all the synthesized samples confirm the cubic fluorite structure after milling for 30min and firing at 350°C and washing with distilled water. The crystal size of the synthesized powders obtained from the XRD analysis is of the order of 20-28 nm. TEM analysis showed the synthesized powders are agglomerate particles of 20 nm size. Further studies and experiments are being done to understand the sintering behavior of these particles.

5. Acknowledgements

The support of conacyt mexico for this work is thankfully acknowledged.

6. Reference

- [1] N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76, 3, 563 (1993).
- [2] V.V. Kharton, F. M.B. Marques, A. Atkinson, Solid State Ionics 174 135 (2004).
- [3] Peng-nian Huang, Anthony Petric, J. Electrochem. Soc. 143, 5, 1644 (1996).
- [4] Jan Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, J. Euro. Ceram. Soc. 16, 961 (1996).
- [5] V.V. Kharton, F.M. Figueiredo, L. Navarro, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, A. Carneiro, F.M. B. Marques, J.R. Frade, J. Mater. Sci. 36, 1105 (2001).
- [6] K. P. Padmasree, R.A. Montalvo-Lozano, S.M. Montemayor, A.F. Fuentes, J. Alloys Compd. 509, 8584 (2011).
- [7] E. Mendoza-Mendoza, K. P. Padmasree, S.M. Montemayor, A.F.Fuentes, J.Mater Sci. 47, 6076, (2012).
- [8] BD Cullity, Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley (1978).
- [9] E Mendoza-Mendoza, S.M. Montemayor, JI Escalante Garcia, A.F.Fuentes, J Am Ceram Soc. 95, 1276 (2012).
- [10] CNR Rao, B Prakash, M Natarajan, The National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards (NSRDS-NBS-53), U.S. Department of Commerce (1975).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Estudio Cinético y Modelación de la Absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ para la Producción de Hidrógeno

M. A. Escobedo Bretado¹, Ma. A. González Lozano¹, V. Guzmán Velderrain², Roxana B. Pallares Sámano²,
J. Salinas Gutiérrez², V. Collins-Martínez², A. López Ortiz^{2,*}

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito
Universitario, Durango, Dgo., 34120, México.

²Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de
Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31109, México.

*Tel: 6144394815, fax 6144391130, mail: alejandro.lopez@cimav.edu.mx

ABSTRACT

El hidrógeno como vector energético puede ser obtenido de diversas fuentes renovables y limpias. Sin embargo, el proceso convencional para producir H₂ de alta pureza (98 %) a escala industrial (reformación catalítica) requiere de múltiples pasos, los cuales reducen la eficiencia del sistema. En la actualidad, algunos esfuerzos de investigación para producir H₂ en forma eficiente se han concentrado en la modificación de procesos convencionales mediante la remoción de CO₂ a alta temperatura ($T \geq 500$ °C). Por ejemplo; en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC), reformación mejorada con absorción (SER) así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC), ya que estos procesos combinados con la captura de CO₂ ofrecen importantes ahorros energéticos además de que pueden ser alimentados con diversas fuentes de biocombustibles. Una parte esencial de estos nuevos sistemas es el uso de un absorbente sólido de CO₂. Entre los absorbentes que pueden ser utilizados a alta temperatura destaca el ortosilicato de litio (Li₄SiO₄) por su gran capacidad de captura y estabilidad térmica. Debido a estas características el presente trabajo experimental tiene como objetivo estudiar y modelar la cinética de absorción de CO₂ del Li₄SiO₄ en un rango de temperatura de 550 – 650 °C. Los resultados de velocidades iniciales de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ fueron consistentes con la dependencia de una reacción de primer orden respecto a la concentración de CO₂, la energía de activación aparente de la reacción sólido-gas (22.5 Kcal/mol) es aproximadamente igual a la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) lo cual sugiere que la resistencia por la reacción superficial determina la velocidad de reacción global.

Palabras clave: Estudio Cinético, Captura de CO₂, Li₄SiO₄, Producción de Hidrógeno.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Abreviaturas

b	coeficiente estequiométrico de la reacción (1)
C_{Ao}	concentración inicial de reactivo gaseoso, mol/cm ³
C_{So}	concentración inicial del reactivo sólido, mol
D'_{eA}	coeficiente de difusión efectiva del gas cm ² /s
D_g	coeficiente de difusión entre las capas de los granos, cm ² /s
Ea_d	Energía de activación difusional, Kcal/mol
Ea	Energía de activación para la reacción superficial, Kcal/mol
k	Constante de velocidad de reacción, cm ³ /s
km_A	coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el seno del gas y la superficie exterior sólida, cm ³ /s
k_s	Constante de velocidad de reacción para el sólido, cm ³ /s
M	Masa de reactivo sólido, mg
M/M_o	Relación de masa durante la reacción (adimensional)
M_f	Masa final de reactivo sólido, mg
M_o	Masa inicial de reactivo sólido, mg
n	Exponente que describe el orden de reacción
R	Constante de los gases ideales, Kcal/mol K
r	Radio transiente de partícula, cm
R'	Diámetro promedio de partícula, cm
r_A	Velocidad de reacción inicial (s ⁻¹)
S_g	Resistencia de difusión a través de la capa de reacción, s ⁻¹
S_m	Resistencia por transferencia de masa externa, s ⁻¹
S_r	Resistencia por reacción química, s ⁻¹
T	Temperatura absoluta, K
t	Tiempo de reacción, s
X	Conversión fraccional del reactivo sólido, adimensional
y_{CO2}	Fracción mol de CO ₂

Símbolos Griegos

ρ_s	Densidad molar del sólido, mol/cm ³
ε	Porosidad (adimensional)
τ	Espesor de la partícula, cm

1. Introducción

El uso de hidrocarburos como fuerza motriz para el desarrollo tecnológico ha tenido un notable incremento a partir de la producción comercial de petróleo a mediados del siglo XIX. Sin embargo, este consumo ha emitido grandes cantidades de carbón a la atmósfera en forma de dióxido de carbono (CO_2). Estudios recientes indican que el incremento en la concentración de este gas en la atmósfera está enlazado directamente al efecto invernadero antropogénico el cual provoca el cambio climático [1].

Actualmente se ha hecho énfasis en remover el CO_2 de los gases de descarga producidos en los procesos para generar energía y fijarlos desde su fuente como en la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle) [2], [3], [4], reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) [5], [6], [7], [8] así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) [9], [10], [11].

Estos procesos operan a temperaturas $\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$ por lo cual no es posible utilizar adsorbentes como la monoetanolamina debido a que estas aminas trabajan a temperatura $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ [12], [13], [14], [15], [16]. Por esta razón se requiere de un material que sea capaz de remover CO_2 a alta temperatura $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$, que posea una alta capacidad de absorción a baja presión parcial de CO_2 , presente una adecuada cinética de absorción/regeneración, alta selectividad en presencia de vapor de agua y una apropiada resistencia mecánica y estabilidad térmica durante repetidos ciclos de absorción-regeneración [17].

Entre los absorbentes sólidos que operan a temperaturas $\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra el óxido de calcio (CaO), el cual presenta una alta capacidad de absorción. Sin embargo, su estabilidad térmica tras ciclos de absorción/regeneración se ve afectada drásticamente por efectos de sinterización. También se encuentran otros materiales a base de calcio como la huntita y dolomita descarboxatadas, los cuales contienen óxido de magnesio que bajo esta aplicación funciona como un estabilizador térmico. Sin embargo, estos materiales a base de calcio presentan una elevada temperatura de regeneración ($T > 900\text{ }^\circ\text{C}$), además de que el MgO contenido en éstos es inerte a la absorción de CO_2 a las temperaturas de trabajo [18].

Entre los absorbentes sintéticos se encuentra el Na_2ZrO_3 , el cual exhibe una rápida cinética de carbonatación y gran estabilidad térmica [19]. Mientras que entre los absorbentes a base de litio destaca el ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) con una rápida cinética y alta capacidad de absorción de CO_2 acompañada de una adecuada estabilidad térmica [20]. Debido a lo anterior, el objetivo de este trabajo es estudiar y modelar la cinética de absorción de CO_2 del Li_4SiO_4 en un rango de temperatura de $550 - 650\text{ }^\circ\text{C}$, establecer los parámetros cinéticos como orden de reacción, constante

de velocidad, energía de activación aparente, energía de activación intrínseca y establecer el paso determinante de la reacción (RDS, rate determining step).

2. Base de la Modelación Cinética

2.1. Captura de CO₂ por el Li₄SiO₄

Para determinar los rangos de temperatura y concentración para la evaluación cinética de absorción de CO₂ se generó una gráfica de presión parcial de CO₂ (P_{CO2}) contra temperatura de reacción entre el CO₂ y Li₄SiO₄ utilizando el software HSC Chemistry 7.1 [22] y ésta se presenta en la Figura 1.

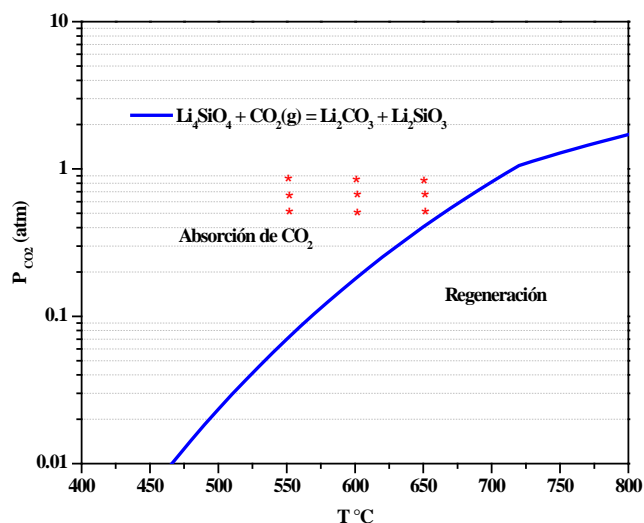


Figura 1. Equilibrio de la Absorción de CO₂ del Li₄SiO₄ en Función de la P_{CO2} vs T

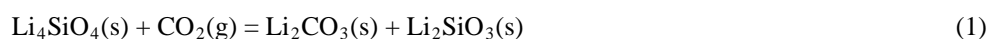
Estos cálculos indican que para estudiar la cinética de carbonatación es necesario establecer las condiciones de presión parcial de CO₂ por arriba de la línea de equilibrio, mientras que por debajo de ésta línea es posible regenerar el absorbente con la consecuente liberación de CO₂. Por lo tanto de acuerdo con los resultados de la Figura 1, se establecieron las siguientes condiciones para el estudio cinético, P_{CO2} = 0.5, 0.65, 0.8 y T = 550, 600 y 650 °C.

La capacidad del Li₄SiO₄ como absorbente de CO₂ fue evaluada por termogravimetría (TGA por sus siglas en inglés), en una microbalanza analítica TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer. Las condiciones experimentales para realizar esta evaluación por TGA fueron: 550, 600 y 650 °C para la absorción, en una atmósfera de 50, 65 y 80%

CO₂/Ar a un flujo de 150 cm³/min. La regeneración se llevó a cabo a 850°C bajo una atmósfera de aire a 100 cm³/min.

3.3 Modelación de la absorción de CO₂

El modelo utilizado para estudiar la reacción sólido – gas fue el modelo de núcleo decreciente ya que considera partículas con geometrías esféricas [20] y comprende los fenómenos que ocurren en la reacción de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ de acuerdo a la siguiente ecuación:



Este modelo proporciona ajustes aceptables al ser utilizado en reacciones de primer orden con respecto al reactivo gaseoso [23], [24]. De acuerdo a Ishida and Wen [25] el tiempo total para que una partícula reaccione completamente considera la suma de cada una de las resistencias individuales de acuerdo a la ecuación (2)

$$t_{total} = \frac{1}{S_m} X + \frac{1}{S_g} \left[1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right] + \frac{1}{S_r} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad (2)$$

Donde S_m, S_g, S_r y X están dados por:

$$S_m = \frac{3CAk_g}{aRC_{so}} = \frac{bkmACA_0}{\tau(1-\varepsilon)\rho_S} \quad (3)$$

$$S_g = \frac{6D'_A C A}{aR^2 C_{so}} = \frac{6bD_g C A_0}{r_g^2 \rho_S} \quad (4)$$

$$S_r = \frac{k_s C A C_{so}}{R_s} = \frac{bkCA_0}{r_g \rho_S} \quad (5)$$

$$X = \frac{1 - \left(\frac{M}{M_0} \right)}{1 - \left(\frac{M_f}{M_0} \right)} \quad (6)$$

Donde los términos del lado derecho representan la resistencia por transferencia de masa a través de la película externa (S_m), resistencia por reacción química (S_r), resistencia por difusión a través del producto de reacción (S_g) y (X) es la conversión fraccional.

La variable km_A representa el coeficiente de transferencia de masa volumétrico entre el seno del gas y la superficie exterior sólida (cm^3/s), b es el coeficiente estequiométrico de la reacción (1), τ es el espesor de la partícula (cm), C_{Ao} es la concentración inicial de gas (mol/cm^3), ε es la porosidad de la partícula, ρ_s es la densidad molar del sólido (mol/cm^3), k_g es la constante de velocidad para la fase gas (cm^3/s), a es el número de moles del gas (marcado como A) que reaccionan con un mol del sólido (marcado como S), R' es el diámetro de la partícula (cm), C_{So} es la concentración inicial del sólido (mol), D'_{eA} es coeficiente de difusión efectiva del gas (cm^2/s), D_g es el coeficiente de difusión entre las capas de los granos (cm^2/s), r es el radio de la partícula (cm) y k_s es la constante de velocidad de la reacción para el sólido (cm^3/s).

La ecuación (2) se ajusta a cada uno de los datos experimentales de conversión (X) contra el tiempo de reacción (t), usando la sección de optimización del software Origin ver. 8.0 [26]. Este software minimiza la diferencia entre valores experimentales de tiempo (t) a una conversión dada y calcula el valor de (t) por ajuste de los parámetros de S_r , S_g y S_m .

3. Sección Experimental

3.1 Síntesis

El Li_4SiO_4 fue sintetizado por el método denominado “suspensión impregnada” [20], [21] a partir de una solución acuosa de LiNO_3 (Sigma Aldrich) y una suspensión de SiO_2 (Degussa) en una relación molar de $\text{LiNO}_3/\text{SiO}_2 = 4:1$. La muestra fue secada y posteriormente calcinada a 900°C en un horno Thermolyne F-62730 por 4 horas bajo atmósfera de aire.

3.2 Caracterización

La fase cristalográfica de los materiales obtenidos fue determinada por difracción de rayos X (DRX) mediante un difractómetro Phillips XPERTMPD con Cu ($K\alpha$). El área superficial se obtuvo mediante el método BET en un equipo Autosorb 1 de Quantachrome Inc. La morfología se estudió por difracción de electrones secundarios en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5800LV), mientras que para determinar el diámetro promedio de partícula se utilizó la técnica de dispersión cuasi-elástica de luz en un equipo marca Malvern Instruments modelo Masterziser 2000. Finalmente, la cinética de carbonatación fue estudiada mediante análisis termogravimétrico utilizando un TGA-System-Pyris-1 Perkin Elmer.

4 Resultados y discusión

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 2 muestra los resultados de la caracterización por DRX, donde la muestra únicamente la fase cristalina Li_4SiO_4 , este análisis indica que el método de síntesis utilizando fue el adecuado para obtener este material.

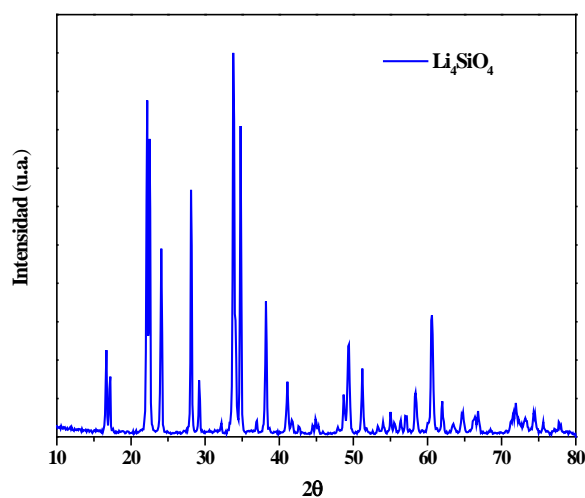


Figura 2. Fase Cristalina de la Muestra Sintetizada de Li_4SiO_4

4.2 Tamaño de Partícula y Morfología

En la Figura 3 se pueden observar las imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) a diferentes magnificaciones del ortosilicato de litio en donde se distinguen partículas con un tamaño aproximado de 15 μm . Éste resultado está de acuerdo con los resultados del análisis de distribución de tamaño de partícula que se presenta en la Figura 4 en donde se muestran partículas desde 4.6 hasta 49.2 μm con un promedio de 15.7 μm .

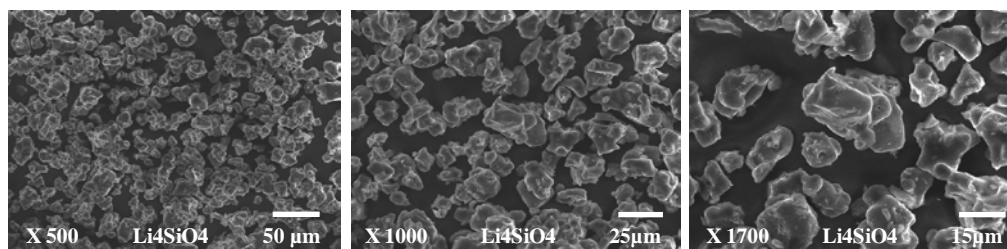


Figura 3. Micrografías de SEM de la muestra sintetizada Li_4SiO_4

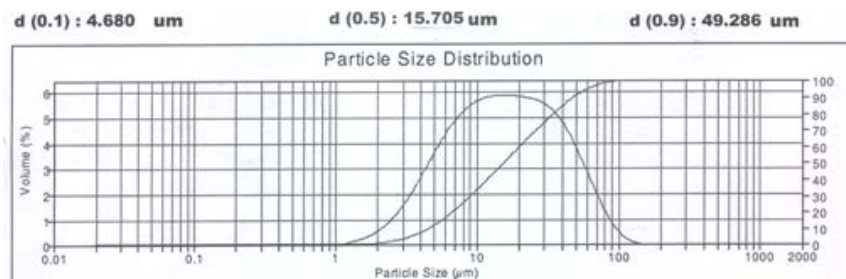


Figura 4. Distribución de Tamaño de Partícula del Li_4SiO_4

4.3 Área Superficial (BET)

El área superficial del Li_4SiO_4 sintetizado se presenta en la Figura 5 y resultado ser de $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$. Esto indica que el proceso de absorción de CO_2 puede presentar importantes problemas de difusión de gas hacia el interior y exterior de las partículas durante la reacción sólido-gas.

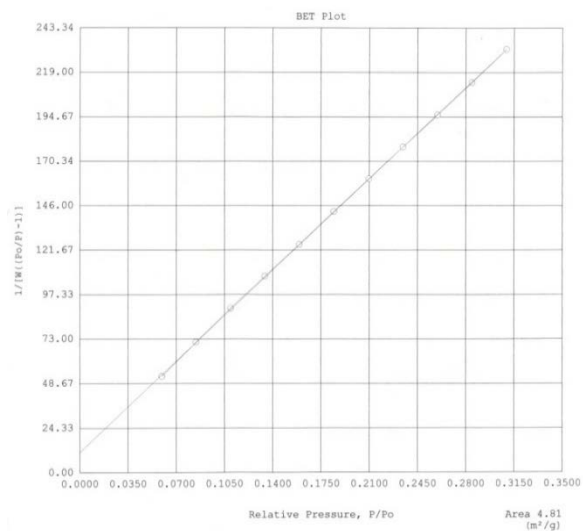


Figura 5. Área Superficial BET de la Muestra Sintetizada Li_4SiO_4

4.4 Efecto de Temperatura

Los resultados obtenidos por TGA a diferentes temperaturas muestran la gran influencia que tiene la temperatura en el rango de 550 a 650 °C sobre la cinética de absorción de CO₂ para la reacción (1) bajo una atmósfera al 80 % CO₂/Ar y 150 ml/min, estos resultados se presentan en a Figura 6.

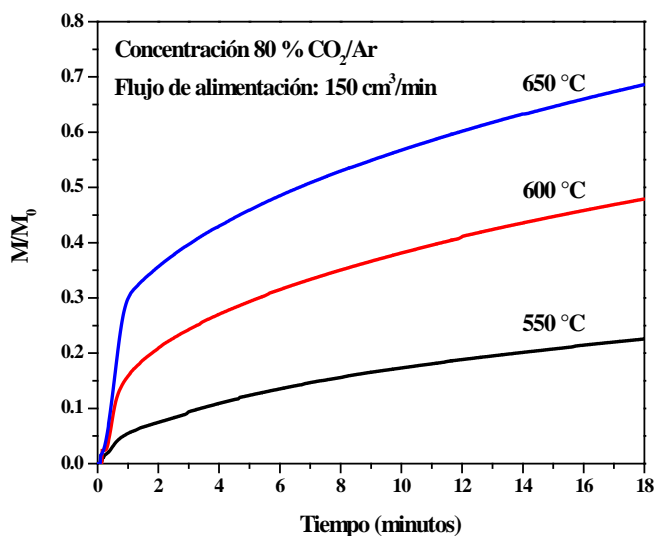


Figura 6. Efecto de la Temperatura en la Cinética de Absorción de CO₂

4.5 Efecto de la Concentración de CO₂

Para evaluar el efecto de la concentración de CO₂ se realizaron pruebas utilizando una concentración de 50, 65 y 80 % CO₂/Ar a una temperatura de 650 °C y un flujo de 150 cm³/min. Los resultados indican que la concentración de CO₂ ejerce un fuerte efecto en la velocidad de carbonatación del Li₄SiO₄ ya que ésta se incrementa significativamente con la concentración de gas como se muestra en la Figura 7. Sin embargo, a medida que avanza la formación de carbonato de litio se pueden apreciar problemas de difusión de CO₂ a través de la capa de Li₂CO₃ de acuerdo a la ley de Fick [24] ya que la velocidad de reacción disminuye ya avanzada la reacción.

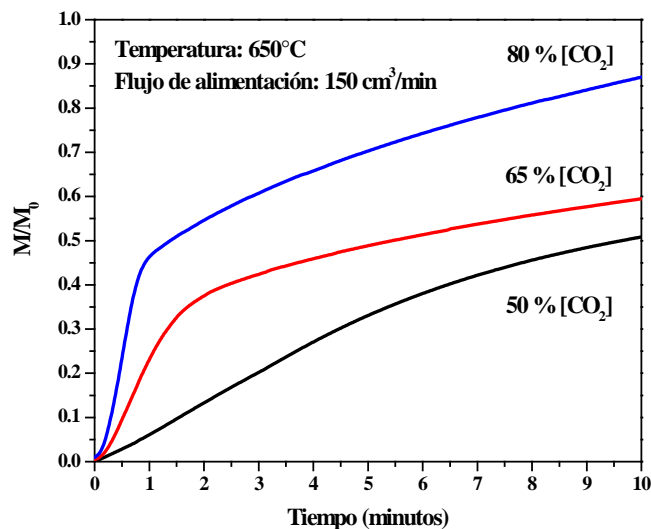


Figura 7. Efecto de la Concentración de CO₂ en la Cinética de Absorción de CO₂

4.6 Velocidad de Reacción Global

Los datos provenientes de un termograma de M/M_0 (M = masa de la muestra, M_0 = Masa inicial) contra el tiempo de reacción química son razonablemente lineales para un periodo de tiempo después de iniciar la reacción. En este periodo de tiempo el perfil de cambio de M/M_0 vs t es lineal y la pendiente de esta línea recta es proporcional a la velocidad inicial de reacción la cual fue evaluada en cada prueba de absorción de CO₂ como se muestra en la Figura 8.

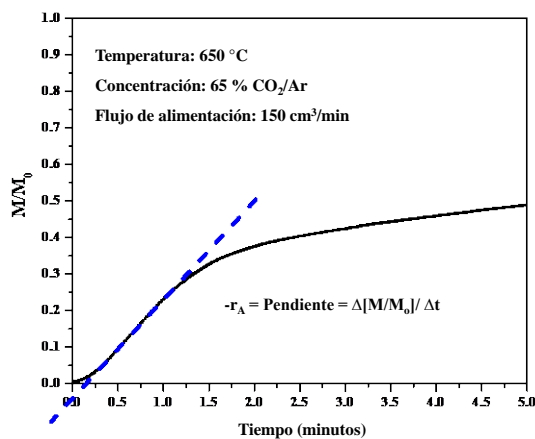


Figura 8. Método de evaluación de la velocidad inicial de reacción

Para determinar el orden global de reacción se utilizó la siguiente expresión:

$$r_A = kC_A^n \quad (7)$$

Donde k es la constante de velocidad, C_A es la concentración de CO_2 en fracción mol y n es el orden de reacción con respecto a C_A [24].

En la Figura 9 se presenta el logaritmo de la velocidad inicial contra el logaritmo de la concentración de CO_2 donde la pendiente de la regresión lineal es igual al orden de reacción con respecto a la concentración de CO_2 para las temperaturas estudiadas (550, 600 y 650 °C).

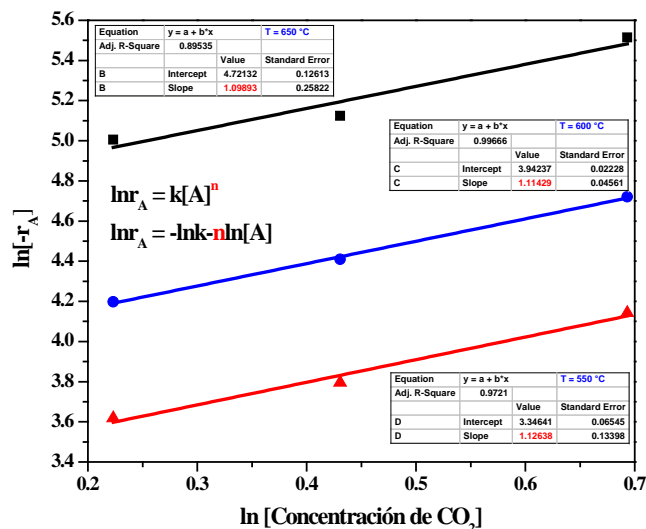


Figura 9. Orden de Reacción Global

El rango en el que se encuentran los valores correspondientes al orden de reacción varía de 1.09 a 550 °C, 1.11 a 600 °C y 1.12 a 650 °C con un promedio de 1.1 para las tres temperaturas. Los coeficientes determinados por las regresiones lineales para cada temperatura fueron muy cercanos a uno confirmando una cinética global de primer orden con respecto al gas. La desviación de 0.1 en el orden de reacción encontrada puede deberse a la variación intrínseca experimental del sistema de reacción particularmente a valores pequeños de concentración de CO_2 .

La constante de velocidad (k) fue obtenida al graficar $-r_A$ vs % CO_2 de la ecuación (7) para cada temperatura estudiada (Figura 10). Resultando una (k) de 8.5×10^{-5} (seg^{-1}) para 550 °C, 1.8×10^{-4} para 600 y 3.3×10^{-4} para 650 °C.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Los valores obtenidos de (k) confirman el fuerte efecto que presenta con la temperatura y se encuentra de acuerdo con los resultados de la Figura 5.

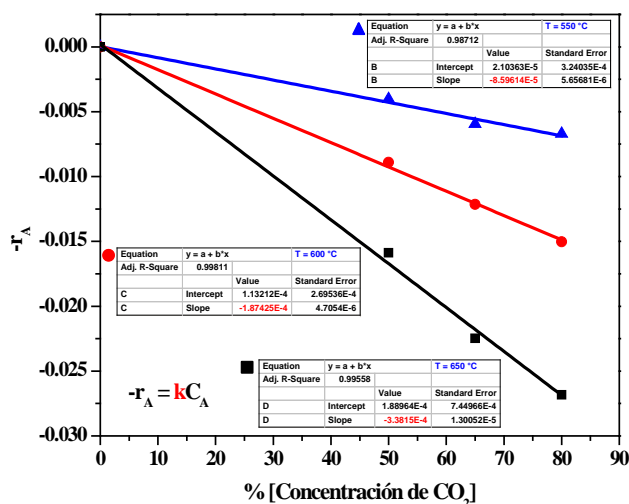


Figura 10. Constante de Reacción Global

La energía de activación aparente fue calculada a partir de la ecuación de Arrhenius, graficando $1/T$ vs $\ln k$ Figura 11. La pendiente resultante de la línea recta de esta grafica es igual a la energía de activación aparente o global de la reacción de absorción de CO_2 para el Li_4SiO_4 , resultando de 22.5 kcal/mol. Esta energía de activación es característica de la formación o destrucción de enlaces químicos, lo cual sugiere que posiblemente la reacción química este controlando el proceso de absorción ya que este valor es mayor a 20 kcal/mol [23].

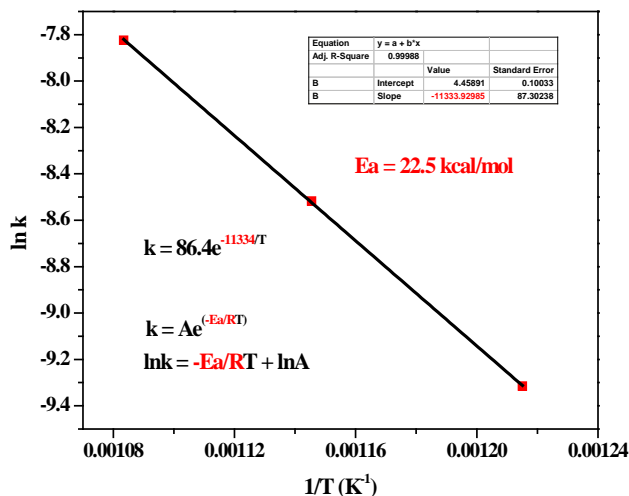


Figura 11. Energía de Activación Aparente

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

De la pendiente de la gráfica de Arrhenius la ecuación de velocidad (7) basada en las velocidades iniciales para la absorción de CO_2 por el Li_4SiO_4 puede ser escrita como:

$$-r_A = 86.4 \exp(-20.5/RT) y_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

Donde r_{CO_2} tiene unidades de (s^{-1}) , la energía de activación E_A en (Kcal/mol), y_{CO_2} es la fracción mol, $R = 1.987\text{E}^{-3}$ Kcal/mol*K y $T = \text{K}$.

4.7 Modelación cinética

Para ajustar el modelo de núcleo decreciente se sustituyeron los siguientes resultados en la ecuación (2): (coeficiente estequiométrico $b = 1$ de la ecuación 1), $\rho_s = 3.5 \text{ gmol/cm}^3$ (densidad del Li_4SiO_4) y $r = 0.0007 \text{ cm}$ (radio promedio del tamaño de partícula equivalente del Li_4SiO_4).

Los resultados obtenidos de los ajustes mediante la ecuación (2) se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Valor de parámetros obtenidos S_m , S_g y S_r por optimización usando la ecuación (2)

Temp.	$[\text{CO}_2]$	$S_m (\text{s}^{-1})$		$S_g (\text{s}^{-1})$		$S_r (\text{s}^{-1})$	
$^{\circ}\text{C}$	(%)	Mejor ajuste	$\pm \text{Error}$	Mejor ajuste	$\pm \text{Error}$ $\times 10^{-3}$	Mejor ajuste	$\pm \text{Error}$ $\times 10^{-3}$
550	50	4.93	11.7	0.07	2.3	0.02	0.1
550	65	8.00	94.6	0.27	4.2	0.12	0.5
550	80	11.20	13.2	0.59	14.9	0.34	3
600	50	17.11	226.4	0.08	0.9	0.03	1.1
600	65	13.25	606.7	0.30	217.6	0.09	0.4
600	80	11.10	29.5	0.70	1.4	0.29	311.8
650	50	18.32	7.1	0.09	3.5	0.04	0.1
650	65	2107645	1365.9	0.38	2.8	0.13	46.5
650	80	15.82	123.4	0.80	61	0.46	268

Los parámetros con errores relativamente pequeños indican que la resistencia por difusión (S_g) como la resistencia por reacción química (S_r) juegan un rol muy importante en la determinación de la cinética, mientras que los parámetros con errores relativamente grandes (S_m), indican que los valores pueden variar en un amplio rango sin

algún cambio significativo al final del ajuste [26]. Por lo tanto, estos parámetros no contribuyen significativamente a la resistencia total de forma que la resistencia por transferencia de masa es mínima y puede ser excluida de la ecuación (2). Por ejemplo para el análisis de la muestra a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO₂ se tomaron los mejores valores de forma que la ecuación resultante puede ser expresada como:

$$t = \frac{1}{6.9 \times 10^{10} C_A e^{(-26954/RT)}} \left(1 - (1-X)^{1/3} \right) + \frac{1}{4.6 \times 10^{10} C_A e^{(-24724/RT)}} \left(1 - 3(1-X)^{2/3} + 2(1-X) \right) \quad (9)$$

Donde la concentración C_A está dada por la ley del gas ideal para cada prueba en unidades de mol/cm³.

Tabla 2. Valores calculados de k_s y D_g por el modelado del trabajo experimental.

Temperatura (°C)	[CO ₂] (%)	$k_s \times 10^{-2}$ (cm ³ /mol*s*cm ²)	$D_g \times 10^{-5}$ (cm ² /s)
550	50	5.58	1.86
600	50	6.54	2.31
650	50	9.78	2.76
550	65	18.21	5.28
600	65	15.54	6.48
650	65	23.57	8.78
550	80	40.86	9.28
600	80	39.33	12.24
650	80	66.36	14.85

La Figura 12 presenta la gráfica de Arrhenius generada con los valores de las constantes de velocidad intrínseca tomados de la Tabla 2, estos resultados muestran una energía de activación de 26.9 kcal/mol la cual es aproximadamente igual a la energía de activación aparente 22.5 kcal/mol. Ambas energías están asociadas con la energía necesaria para promover una reacción química ≈ 20 kcal/mol mientras que energías de activación por debajo de este valor no representan un efecto significativo en la cinética de la reacción sólido gas [23].

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

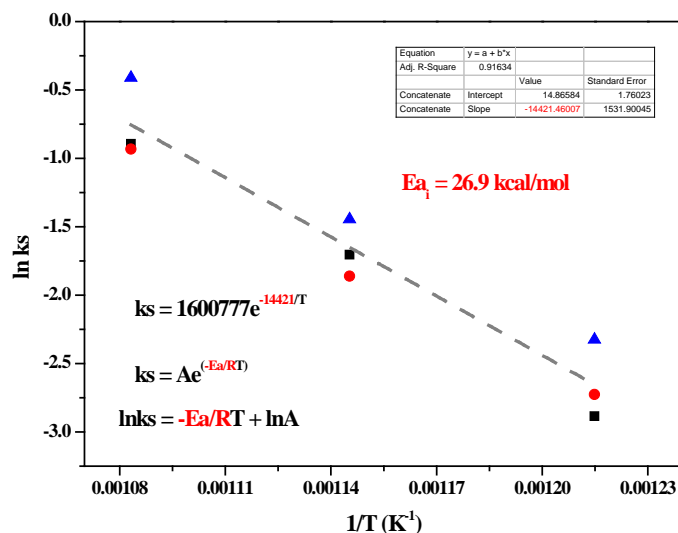


Figura 12. Energía de Activación Intrínseca

La energía de activación difusional que se obtuvo al ajustar el modelo con los datos experimentales resulto en un valor de $Ea_d = 8.1$ kcal/mol (Figura 13). Esta energía explica que para el proceso cinético de absorción de CO_2 por el Li_4SiO_4 la resistencia por difusión no tiene un efecto significativo debido a que se encuentra por debajo de las 20 kcal/mol que indican un fuerte efecto de esta variable [23].

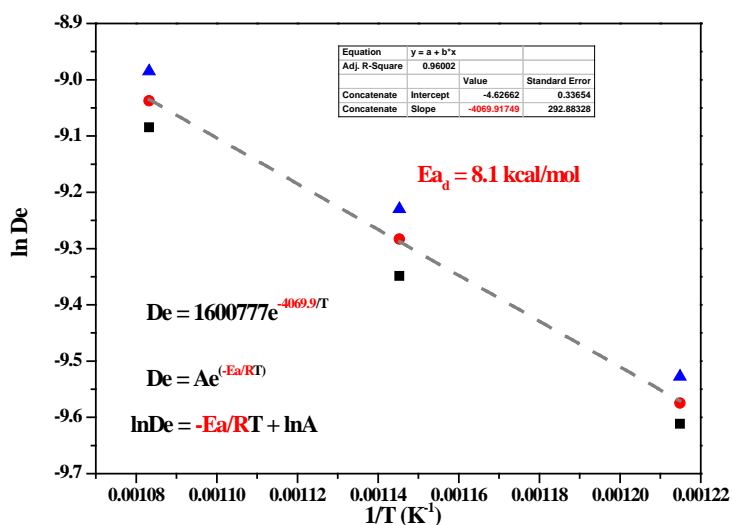


Figura 13. Energía de Activación Difusional

La Figura 14 muestra una comparación entre la curva de conversión contra el tiempo experimental y la predicción del modelo para la prueba a 550 °C y presión parcial al 50 % de CO₂ utilizando la ecuación (9).

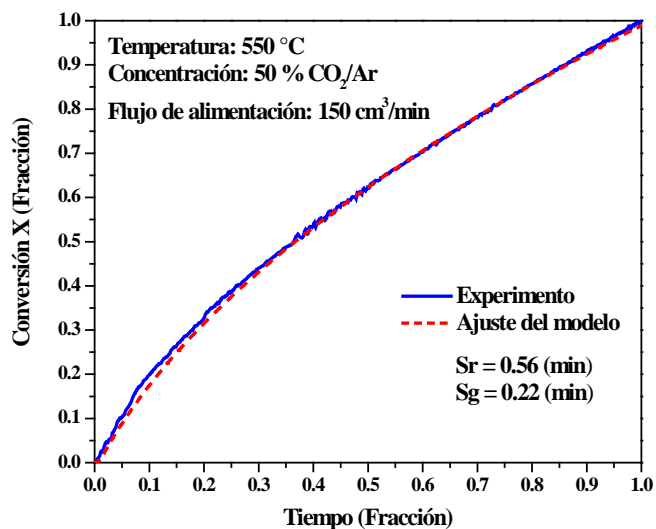


Figura 14. Comparación del Modelo con los Resultados Experimentales

En esta Figura se puede observar que el grado de predicción es bastante alto entre los valores experimentales y el modelo obtenido lo cual confirma que el modelo seleccionado (núcleo decreciente) representa de forma adecuada a los fenómenos que toman lugar en la absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄.

5 Conclusiones

Las velocidades iniciales obtenidas de los termogramas de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄ fueron consistentes con la dependencia de primer orden respecto a la concentración de CO₂. La solución aproximada del modelo de núcleo decreciente describe satisfactoriamente el comportamiento de absorción de CO₂ por el Li₄SiO₄. Del ajuste del modelo se encuentra que la resistencia por transferencia de masa a través de la capa de frontera es despreciable. La dependencia de velocidad de reacción con respecto a la concentración del CO₂ es de primer orden y con respecto a la temperatura es función de Arrhenius. El valor de la energía de activación intrínseca (26.9 Kcal/mol) es aproximadamente igual al de la energía de activación aparente (22.5 Kcal/mol) y la energía de activación difusional (8.1 Kcal/mol) confirman que la reacción química superficial es el paso que determina la velocidad de la reacción global (rate determining step) solo con una pequeña contribución del proceso difusional en un rango de temperatura de 550 – 650 °C.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Agradecimientos

Los autores agradecen al M. C. Enrique Torres, a la M.C Karla Campos y al Ing. Luis de la Torre por sus aportaciones en los resultados de DRX, SEM y BET, respectivamente. Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo en financiamiento e infraestructura.

Referencias

- [1] D. Aaron and C. Tsouris, Sep. Purif. Rev., 40, 321 (2005).
- [2] Hoffmann, Bettina Susanne, Szklo, Alexandre, Appl. Energy, 88, 3917 (2011).
- [3] Christian Kunze, Karsten Riedl, Hartmut Spliethoff, Energy 36, 1480 (2011).
- [4] C.C. Cormos, A. Padurean, P.S. Agachi, Energy Procedia, 4, 1861 (2011).
- [5] Magnus Rydén, Pedro Ramos, Fuel Process. Technol., 96, 27 (2012).
- [6] Zhongxiang Chen, Friedrich Po, John R Grace, C Jim Lim, Said Elnashaie, Andrés Mahecha-Botero, Mohammad Rakib, Yoshinori Shirasaki, Isamu Yasuda, Chem. Eng. Sci., 63, 170 (2008).
- [7] D.P. Harrison, Ind. Eng. Chem. Res. 47, 6488 (2008).
- [8] Bjørnar Arstad, Joanna Prostack, Richard Blom, Chem. Eng. J., 189, 413 (2012).
- [9] Y.D. Wang, Y. Huang, D. McIlveen-Wright, N. Hewitt, P. Eames, S. Rezvani, J. McMullan, Fuel, 85, 2133 (2006).
- [10] Gabriele Discepoli, Giovanni Cinti, Umberto Desideri, Daniele Penchini, Stefania Proietti, Int. J. Greenhouse Gas Control, 9, 372 (2012).
- [11] S. Campanari, P. Chiesa, G. Manzolini, International Journal of Greenhouse Gas Technology, 4, 441 (2010).
- [12] Hari Prasad Mangalapally and Hans Hasse, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1216 (2011).
- [13] Levente L. Simon, Yannick Elias, Graeme Puxty, Yuli Artanto, Konrad Hungerbuhler, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1684 (2011).
- [14] Patricia Moresa, Nicolas Scennaa, Sergio Mussati, Chem. Eng. Res. Des., 89, 1587 (2011).
- [15] Teeradet Supap, Raphael Idem, Paitoon Tontiwachwuthikul, Chintana Saiwan, Int. J. Greenhouse Gas Control, 3, 133 (2009).
- [16] Jochen Oexmann, Christian Hensel, Alfons Kather, Int. J. Greenhouse Gas Control, 2, 539 (2008).
- [17] M.H. Halabi, M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, Fuel, 99, 154 (2012).
- [18] Laura O. Gamboa Hernández, Daniel Lardizábal Gutiérrez, Virginia Collins-Martínez and Alejandro López Ortiz, J. New Mat. Electrochem. Systems, 11, 137 (2008).
- [19] A. López, N. G. Perez, A. Reyes, D. Lardizábal. Sep. Sci. Technol., 39, 3559 (2004).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [20] M. Escobedo Bretado, V. Guzmán Velderrain, D. Lardizábal Gutiérrez, V. Collins-Martínez and A. López Ortiz, Catal. Today, 107, 863 (2005).
- [21] C.C. Chang et al., Mater. Des., 22, 617 (2001).
- [22] Roine HSC Chemistry®, v7.0, 2010, “Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Data base”.
- [23] Froment and Bischoff, Chemical Reaction Analysis and Design, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1990).
- [24] O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1999).
- [25] M. Ishida and C. Y. Wen, (1968), AIChE J., 14, 311 (1968).
- [26] OriginLab®, v8.0, OriginLab Corporation, Copyright© (2007).

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Síntesis y Caracterización de SnO_2 dopado con Sb para su Potencial Uso como Soporte en URFC.

M. P. Gurrola¹, L.G. Arriaga-Hurtado¹, J. Ledesma-García², M. Guerra – Balcazar², R. Nava- Mendoza¹,
L. Álvarez – Contreras^{3,*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Electroquímica, 76703 Querétaro, México

²División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro,
76010 Querétaro, México

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Laboratorio Nacional de Nanotecnología,
31109 Chihuahua, México

* Tel: 4423599628, mail: larriaga@cideteq.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presenta los resultados de la síntesis, caracterización fisicoquímica y electroquímica de un óxido de Sn dopado con Sb para su potencial uso como soporte en el electrodo de oxígeno de una CCRU. La síntesis se realizó por el método Sol - Gel mediante la modificación superficial con dodecilamina como surfactante, seguido de un proceso térmico. El polvo obtenido fue caracterizado fisicoquímicamente por difracción de rayos - X y un análisis termogravimétrico, así como también fueron obtenidos valores de conductividad eléctrica por el método de las cuatro puntas.

La estabilidad electroquímica y la capacidad anticorrosiva de los materiales fueron estudiadas por medio de curvas de polarización y cronoamperometría, respectivamente de los materiales, para su potencial uso como soportes para electrodos en CCRU. Los resultados revelaron que el soporte a base de SnO_2 -Sb y modificado superficialmente presenta buenas propiedades eléctricas, además estabilidad electroquímica a un potencial de 1.8 V vs ENH en presencia de O_2 , en comparación con otros materiales soportes a base de Carbón y un óxido de titanio sub – estequiométrico comercial, Ebonex®. Estos resultados indican que el nuevo soporte sería adecuado para el diseño de electrodos de oxígeno de una CCRU.

1. Introducción

Actualmente las celdas de combustible regenerativas unificadas (CCRU) proyectan una opción viable para la obtención de hidrógeno y generación de energía de forma limpia y sustentable, dado que este dispositivo permite en una misma unidad, la obtención de hidrógeno a bajas temperaturas en un electrolizador de agua y su posterior utilización para la generación de energía limpia en una celda de combustible a partir de un ciclo cerrado. La optimización del electrodo de oxígeno en la CCRU es, hasta ahora, el problema más demandante debido a los altos potenciales de operación, principalmente, en modo electrolizador ($E > 1.6 \text{ V vs. ENH}$) [1,2]. Por un lado, se sabe que el Pt es lo suficientemente electroactivo para catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el modo CC, pero no para la reacción de evolución de oxígeno (REO) en el modo electrolizador; por otro lado, a los potenciales de trabajo de un electrolizador, el Vulcan sufre corrosión, lo que se puede traducir en la pérdida de contacto eléctrico con los materiales electroactivos. Por ello las investigaciones se enfocan, principalmente, en encontrar electrocatalizadores lo suficientemente activos para ambas reacción, pero los soportes pueden ser un punto clave para el diseño y desarrollo del electrodo de oxígeno en una CCRU.

En electrocatálisis, el uso de soportes es ampliamente reconocido debido a que proporciona una superficie física para la dispersión de partículas de catalizador y, al mismo tiempo, una alta conductividad electrónica [3, 4,5]. No obstante, existen pocos trabajos enfocados a la búsqueda de nuevos soportes alternativos al Carbón, y en específico, aquellos con posible uso en CCRU, ya que además deben de poseer una gran resistencia a la corrosión [5]. Dentro de las ventajas del Carbón como soporte es su la alta área superficial en combinación con la conductividad eléctrica, por ellos, este material es, actualmente, el más utilizado como soporte de catalizadores. Sin embargo, la gran desventaja del carbón es la falta de estabilidad a altos potenciales anódicos donde la evolución de oxígeno se lleva a cabo. Por esta razón, la aplicación de catalizadores soportados en carbón en la electrólisis del agua es restringida.

Estudios recientes sobre SnO_2 han demostrado que éste material cerámico dopado con Sb (ATO), significan un nuevo campo en el estudio de soportes para electrocatalizadores en CC de baja temperatura [6-7], debido al aumento en la conductividad eléctrica cuando es dopado con Sb^{+5} [8, 9]. Además el ATO tiene características de una alta resistencia a la corrosión en medios ácidos. Los estudios indican que el ATO podría emplearse como soporte de electrocatalizadores para las reacciones del oxígeno en CCRU [10, 11] reportándose una mejora en la estabilidad del soporte respecto al Carbón Vulcan, no obstante, de acuerdo a su pobre área superficial ($47 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y tamaño promedio de partícula de 30 - 40 nm en referencia al Carbón Vulcan ($240 - 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), surge la necesidad de modificar superficialmente al ATO, para tener como resultado un material mesoporoso y por ende un aumento en su área superficial.

2. Sección Experimental

2.1. Síntesis de nanopartículas de ATO.

La síntesis de ATO se realizó mediante una solución, utilizando ter – butóxido de estaño (IV), (Aldrich, $\geq 98\%$), etanol anhidro (Aldrich, $\geq 99,7\%$), HNO_3 (Aldrich), dodecilamina (Aldrich, $\geq 99\%$), etóxido de antimonio (III) y agua desionizada. Todos los reactivos químicos utilizados en este experimento fueron grado analítico.

El Sb^{+3} y Sn^{+4} precursores de iones fueron mezclados con etanol como disolvente orgánico. La relación molar de fue Sn: Sb (90:10) y el pH de la solución final fueron ($\text{pH} = 2,5$) con agitación magnética durante 30 min en una atmósfera inerte. Posteriormente, para la reacción de hidrólisis, la solución se añadió a una mezcla con ácido nítrico 0,1 M como catalizador y una cantidad adecuada de dodecilamina como tensioactivo, con un tiempo de gelificación (tg) de 4h y una temperatura de reacción de $T = 5^\circ \text{C}$. A continuación, los geles resultantes se mantuvieron a temperatura ambiente durante un día, se filtraron y se lavaron posteriormente con agua desionizada a 80°C . Luego el polvo resultante se tritura en un mortero de ágata y se somete a tratamiento térmico, a partir de $T = 110^\circ \text{C}$ durante 18 h a velocidad de calentamiento de $2^\circ \text{C min}^{-1}$, a continuación, a $T = 500^\circ \text{C}$ durante 12 h en velocidad de calentamiento de $1,5^\circ \text{C min}^{-1}$.

2.2. Caracterización fisicoquímica.

Los datos de difracción de rayos – X fueron obtenidos con un equipo Philips PW – 1050 X' difractometer usando una radiación de $\text{Cu K}\alpha = 1.5487 \text{ \AA}$. Los patrones de difracción fueron corridos en un rango de $2\theta = 10 - 100^\circ$ con un paso de 0.02° . El proceso de descomposición de los polvos durante el calentamiento térmico fue caracterizado por análisis termogravimétrico usando un MOM – Budapest OD – 103 en un rango de temperatura de 0°C a 800°C con una velocidad de calentamiento de 10°C / min . Las medidas de conductividad eléctrica de los soportes fueron obtenidas a través de la técnica de las cuatro puntas con un sistema Agilent 4338B Milliohmeter imponiendo una corriente de 100 mA.

2.3. Caracterización electroquímica.

Los experimentos electroquímicos se efectuaron en una celda convencional de tres electrodos en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 . El electrodo de referencia utilizado fue de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 0.5 M ($= 0.2223 \text{ V}$). Como contraelectrodo se manejó un alambre de Pt de gran área superficial y como electrodo de trabajo un electrodo de diamante dopado con boro (EDDB) con un área expuesta a la solución de 1 cm^2 . Un potenciostato / galvanostato (AUTOLAB) fue usado para realizar las mediciones electroquímicas. El software que permitió controlar el potenciostato fue el GPES, éste fue manipulado desde una computadora en la cual se registraron los datos de E vs I de los gráficos correspondientes a los materiales de estudio. Las tintas se prepararon a partir de 5 mg de muestra y

600 μL de etanol. Fueron colocada en un baño ultrasónico BRASON 1510 para lograr una dispersión homogénea, posteriormente, se tomó la tinta y fue depositada sobre una superficie expuesta de 1 cm^2 con un aerógrafo marca Paasche Airbrush.

Se realizaron las pruebas de estabilidad por cronoamperometría a $E = 1.8\text{ V}$ vs ENH por $t = 8\text{ h}$ a temperatura ambiente y en atmosfera de oxígeno. Las pruebas de corrosión se realizaron en una solución saturada con O_2 en una ventana de trabajo a partir del potencial a circuito abierto, de 500 mV a 1200 mV a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} , a temperatura ambiente y $60\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis termogravimétrico.

Para seguir los procesos presentes en el tratamiento térmico de los materiales sintetizados, se realizaron pruebas de análisis termogravimétrico

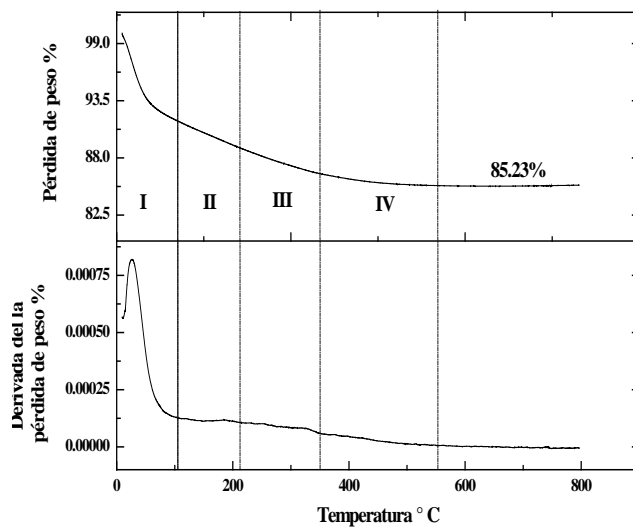


Figura 1. Curvas de TGA para las nanopartículas de ATO.

En la Figura 1, se muestra una principal descomposición térmica entre los $10\text{ }^\circ\text{C}$ y $110\text{ }^\circ\text{C}$ (I) asociada a la eliminación de agua físicamente adsorbida. La pérdida de agua quimisorbida dentro de la red, en un rango de temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$ a $210\text{ }^\circ\text{C}$ para las condiciones ácidas (II). Posteriormente se observa un cambio de pendiente a temperaturas de $215\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, debido que en este proceso, se deshidroxila la muestra, removiendo el líquido de la estructura porosa interconectada para la formación del xerogel (III) [9]. Los cambios presentes a temperaturas de $350\text{ }^\circ\text{C}$ a $550\text{ }^\circ\text{C}$, se asocian con reacomodo de los átomos para formar una estructura

cristalina (IV). Existe una pérdida de peso de 85.23% ya que en condiciones ácidas tienden a formarse poros más pequeños que en condiciones neutras, de esta manera dificultando extraer los restos del ácido y agua que se encuentran aún dentro de la interconexión de las redes, es por ello que a condiciones ácidas los valores de temperatura para los procesos antes mencionados tienden a aumentar.

3.2. Análisis por difracción de rayos – X.

En la Figura 2, revela picos intensos y representativos a valores de $2\theta = 26.62$, mostrando el plano preferencial (1 1 0), seguido por el plano (1 0 1) con valor de $2\theta = 33.89$ y finalmente el plano (2 1 1) a un valor de $2\theta = 38.00$ los cuales se asocian con el óxido de estaño con estructura cristalina tetragonal y una fase cassiterita (Ficha JCPDS 41 - 1445). Por otro lado, no se observan picos de difracción del Sb para el ATO y ATO – Modificado, indicando que probablemente todos los iones de Sb fueron incorporados dentro la estructura del SnO_2 y sustituidos por los iones Sb^{4+} , sin embargo, con objeto de validar lo anterior, se podrían hacer pruebas como XPS, UV-Vis, RAMMAN para encontrar el antimonio y su estado de oxidación.

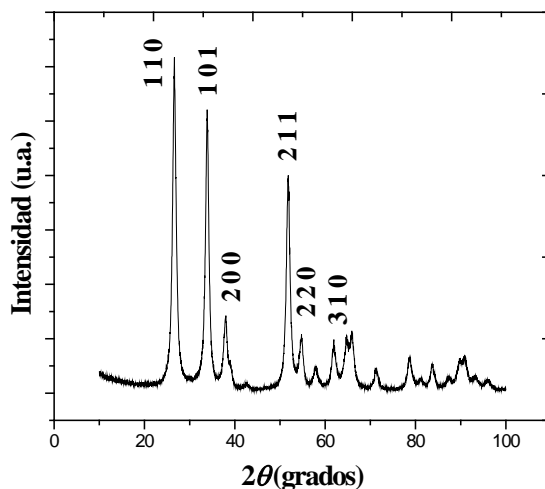


Figura 2. Patrones de XRD para las nanopartículas de ATO

En la literatura se ha encontrado que la amplitud y el número de los picos de difracción dependen fuertemente de la temperatura, así entre mayor sean ésta, mayor cristalización del material. Así mismo, se ha demostrado que las estructuras cristalinas del ATO permanecen esencialmente invariables bajo la prolongación del tiempo de calcinación, sin embargo, en el caso de una muestra calcinada durante 0.5 h, se observan picos en 2θ a valores de 19.82° , 30.42° , 37.18° y 48.82° que corresponden a los planos (0 1 1), (0 4 0), (0 2 0) y (0 2 4), respectivamente, de la estructura cristalina ortorrómbica de óxido de antimonio (JCPDS 11-0694, fórmula química $\text{Sb}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}_4$),

indicando que cuando el tiempo de calcinación es sólo de 0.5 h una pequeña porción de los iones de Sb no sustituyen a los iones de Sn^{4+} en la red del SnO_2 . Por lo tanto para obtener nanopartículas de ATO completamente dopado, el tiempo debe extenderse a más de 0.5 h [12]. Mediante la ecuación de Debye – Scherrer se realizaron los cálculos del tamaño promedio de cristal, encontrándose en un rango de 6.2 nm.

3.3. Medidas de conductividad eléctrica

En la Tabla 1., se muestran los datos de resistividad y conductividad eléctrica para los polvos sintetizados y con fines comparativos, también fueron obtenidos los datos correspondientes para el Carbón Vulcan XC-72 y Ebonex® comercial.

Tabla 1. Datos de resistividad y conductividad eléctrica obtenidos por el método de las cuatro puntas.

<i>Material</i>	<i>Resistividad (Ωcm)</i>	<i>Conductividad Eléctrica (Scm^{-1})</i>
SnO_2	2.4×10^4	4.0×10^{-7}
ATO – Mod	8.46	0.115
Carbón Vulcan X -72	1	1
Ebonex® comercial	9.6	0.104

Al incorporar otro material conductor como el Sb a la estructura del SnO_2 con una relación molar de Sn 90: 10 Sb el valor de la conductividad aumenta considerablemente de 4.0×10^{-7} a 0.115 S cm^{-1} . El cambio en la resistividad eléctrica en los materiales se puede explicar considerando dos estados de oxidación del Sb, Sb^{5+} y Sb^{3+} . Cuando el SnO_2 es dopado con Sb, algunos iones Sn^{4+} en la red son remplazados por Sb^{5+} resultando en la generación de electrones de conducción [13, 14]. La posibilidad de que los iones de Sn^{4+} puedan ser reemplazados por un Sb^{3+} es también posible, pues cuando hay un exceso de Sb una parte de los iones de Sb^{5+} probablemente se reducen a Sb^{3+} , creando un sitio aceptor con un aumento en la resistividad eléctrica, debido a que los electrones libres creados por las vacancias de oxígeno o Sb^{5+} pueden ser atrapados por los niveles aceptores.

Sin embargo, cuando el SnO_2 es dopado en pequeñas cantidades cada vacancia de oxígeno deja dos cargas positivas y cuando el SnO_2 es dopado con el Sb un donante ionizado se forma como Sb^{5+} y reemplaza al Sb^{4+} , generando un semiconductor tipo – n llevando a un centro de donación muy cerca de la banda de conducción [15]. La polivalencia del Sn podría ser la razón por la que el óxido de estaño puede tolerar variaciones estequiométricas con un gran número de vacancias, mientras que otros óxidos tienen a ser perfectamente estequiométricos.

Añadido a esto, los valores obtenidos para los polvos dopados, son mayores que los registrados para el Ebonex® comercial y menores, pero comparables con los obtenidos para el Carbón Vulcan XC – 72, demostrando que los materiales sintetizados de acuerdo a sus características podrían ser candidatos para su uso como soportes en CCRU.

3.4. Evaluación de la estabilidad electroquímica.

La estabilidad electroquímica de los diferentes materiales a base de SnO_2 , se evaluó por cronoamperometría (CA) simulando las condiciones de operación de una CCRU, principalmente, en el modo de electrólisis, $E > 1.5 \text{ V}$. De esta forma, tales materiales fueron sometido a un pulso de potencial anódico de 1.8 V por un periodo continuo de 8 h en H_2SO_4 0.5 M en atmósfera de O_2 . Asimismo, y con fines comparativos, se obtuvieron también las curvas de polarización para Carbón Vulcan.

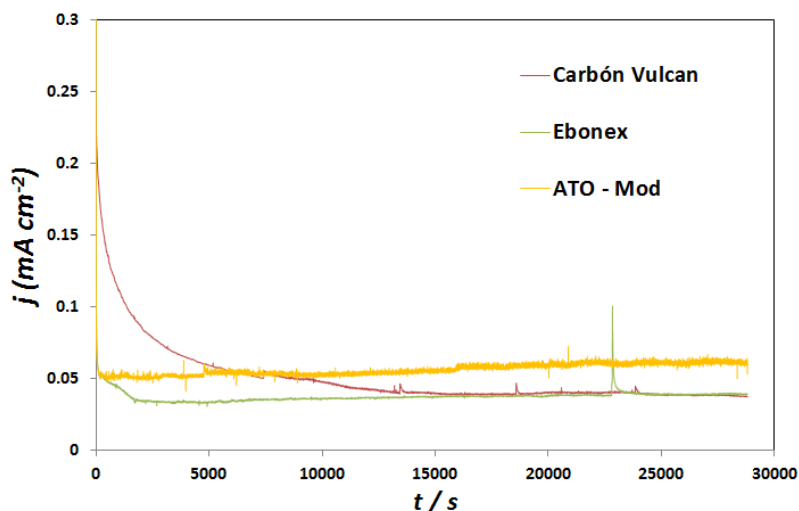


Figura 3. Curvas de polarización anódica para diferentes materiales.
 $E = 1.8 \text{ V/ENH}$ en H_2SO_4 0.5 M en presencia de O_2

En la Figura 3, se observa que la corriente registrada para el Ebonex es menor que la asociada al ATO – Mod y Carbón Vulcan en todo el período de tiempo. Adicionalmente, es posible decir que el ATO - Mod presenta un mayor grado de estabilidad que el Carbón Vulcan ya que al comparar las curvas de polarización no se observan cambios muy radicales en la respuesta de densidad de corriente (j) durante el periodo de estudio. Por ejemplo, el Carbón Vulcan presenta mayores valores de j a tiempos menores a 5000 s , luego se aprecia una disminución en estos valores de j , no lográndose alcanzar un valor constante, atribuyéndose a diversos procesos de oxidación sobre la superficie del carbón y una continua corrosión o degradación del material.

3.5. Obtención de las curvas de polarización.

En la Figura 4, se muestran las curvas potenciodinámicas del material sintetizado así como las de los materiales comerciales, Ebonex® y Carbón Vulcan a $T = \text{ambiente}$ y $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, con objeto de observar el efecto de dicha variable sobre estos estudios de polarización.

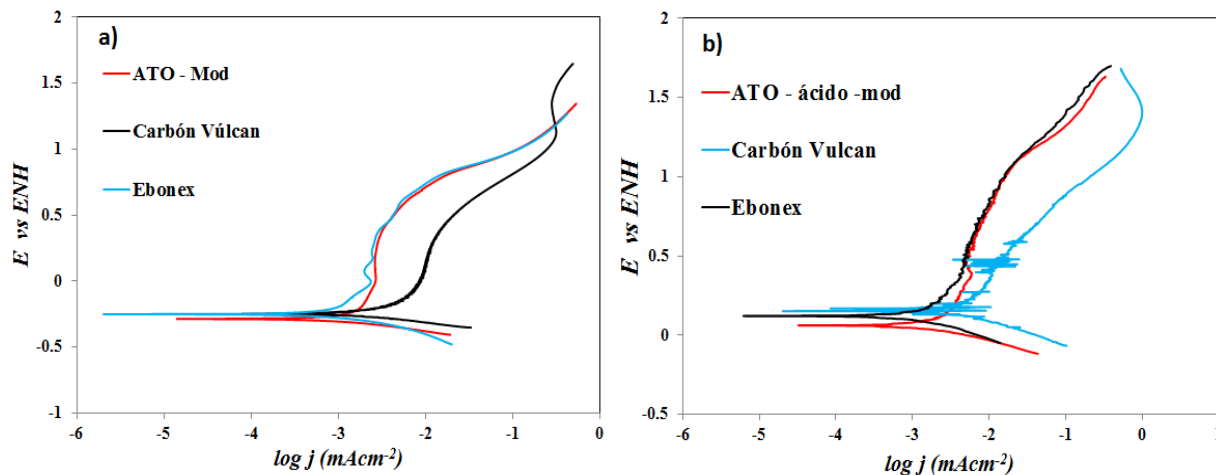


Figura 4. Curvas potenciodinámicas diferentes materiales, ATO – Mod, Carbón Vulcan y Ebonex®. a) $T = \text{ambiente}$ y b) $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En H_2SO_4 0.5 M. $v = 50\text{ mV s}^{-1}$; Atm. O_2

En la Figura 4 a), se observa las curvas de polarización para los diferentes materiales a temperatura ambiente y $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las curvas potenciodinámicas para los materiales excepto para el Carbón Vulcan, se observa un rango pasivo ($E_p - E_{pp}$), en el que a partir del E_{pp} , la densidad de corriente aumenta ligeramente con el significativo aumento del potencial en sentido anódico, asociado este fenómeno a la formación de una capa protectora, la cual llega a un punto o potencial de rompimiento (E_p), en donde la densidad de corriente aumenta drásticamente llegando a la zona transpasiva, haciendo el material susceptible a procesos de corrosión o bien la generación de oxígeno por la degradación del medio [16, 17]. Para el caso de Carbón Vulcan, el rango pasivo es de menor magnitud, como se muestra en la Tabla 2., ya que existe un mayor aumento en la densidad de corriente con el consecuente aumento del potencial, asociado a que dicho material tiene mayor susceptibilidad a la corrosión, dado que su capa pasiva se rompe rápidamente.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Tabla 2. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 4. a)

<i>Material</i>	<i>E_{corr} (V)</i>	<i>j_{corr} (mAcm⁻²)</i>	<i>E_{pp} (V)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>E_p - E_{pp} (V)</i>
<i>ATO - Mod</i>	-0.317	0.00182	-0.218	0.855	1.074
<i>Carbón Vulcan</i>	-0.288	0.00674	-0.161	0.428	0.589
<i>Ebonex</i>	-0.176	0.0013	-0.212	0.803	1.015

Para el caso de la Figura 4 b), en donde se aumenta la temperatura a 60 °C, se observa un comportamiento similar para los materiales diferentes al carbón, sin embargo, existe la disminución del rango pasivo, desplazando el Epp en sentido anódico y el Ep en sentido catódico, relacionado tal comportamiento al cambio de temperatura, haciendo los materiales menos estables [17]. En la Tabla 3., se muestran los datos correspondientes a las curvas de polarización de la Figura 4.b)

Tabla 3.2. Datos correspondientes a las curvas potenciodinámicas de la Figura 4. b)

<i>Material</i>	<i>E_{corr} (V)</i>	<i>j_{corr} (mAcm⁻²)</i>	<i>E_{pp} (V)</i>	<i>E_p (V)</i>	<i>E_p - E_{pp} (V)</i>
<i>ATO - Mod</i>	0.063	0.0026	0.121	1.144	1.203
<i>Carbón Vulcan</i>	0.175	0.00464	0.228	--	--
<i>Ebonex</i>	0.114	0.00200	0.237	1.085	0.848

4. Conclusiones

Según los datos obtenidos de conductividad eléctrica para todos los materiales, se registró un aumento al incorporar en la red del SnO₂ el Sb como material dopante, con valores similares a los reportados en la literatura, así mismo en los patrones de difracción de rayos – X se revelaron los picos principales de la estructura del SnO₂ perteneciente a la fase rutilo. Mediante pruebas de estabilidad electroquímica, se observó que el soporte con mayor estabilidad es el ATO – Mod, seguido por el ATO. Se demostró con las curvas de polarización que el material con mayor resistencia a la corrosión es el ATO – Mod y el de menor el Carbón Vulcan, según los valores del rango pasivo de potencial a temperatura ambiente y la disminución de los mismos a 60 °C.

5. Agradecimientos

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero, así como a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Universidad Autónoma de Zacatecas por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] B. L.García, R.Fuentes, J. W.Weidner, J.Electrochem. Soc., **10**, B108 (2007).
- [2] J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc., **153**, A1432, (2006).
- [3] J. Kaiser, P.A. Simonov, V.I. Saikovskii, C. Hartnig, L. Jörisen and E.R. Savinova, J Appl Electrochem, **37**, 1429 (2007).
- [4] A.S. Fialkov, Russian J. Electrochem., **36**, 4 (2000).
- [5] G. Chen, S. R. Bare and T. E. Mallouk, J. Electrochem. Soc, 149, A1092, (2002).
- [6] A. T. Marshall, R. G. Haverkamp, Electrochim. Acta, 55 (2010) 1978–1984
- [7] M. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, R. Boukherrou, S. Szunerits, *Electrochem. Comm.* 10 (2008) 1041.
- [8] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J.P. Manaud, R. Decourt, C. Labrugère, T. Buffeteau, G.Campet, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5240.
- [9] E. Antolini, E.R. Gonzales, Solid State Ionics, 180, (2009), 746 – 763.
- [10] J. P. Meyers, R. M. Darling, J. Electrochem. Soc., 153 (2006) A1432.
- [11] F. Vicent, E. Morallón, C. Quijada, J. L. Vázquez, A. Aldaz, F. Cases, J. App. Electrochem., 28 (1998) 607.
- [12] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, G. Yi, Particuology, 371, 1243, (2012).
- [13] M. A .Maki-Jaskari, T. T. Rantala, Possible structures of non stoichiometric tin oxide: the composition Sn_2O_3 , Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 12, 33–41, (2004).
- [14] J .Oviedo, M. J. Gillan, Energetics and structure of stoichiometric SnO_2 surfaces studied by first principles calculations, Surf.Sci.463, 93–101, (2000).
- [15] J. Montero, J. Herrero, C. Guillén, Sol. Energy Mater. Sol. Cell., 94, 612 – 616, (2010)
- [16] Nestor Perez, “Electrochemistry and corrosion science”, Kluwer Academic Publishers, Boston 2004.
- [17] W. Stephen Tait, “An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists “, Pais ODocs Publications. USA, (1994).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Producción de H₂ Vía Reformación de Etanol Combinada con Absorción de CO₂

D. Y. Aceves Olivas¹, M. R. Baray Guerrero¹, M. A. Escobedo Bretado^{1,2},
J. Salinas Gutiérrez¹, A. López Ortiz¹, V. Collins Martínez^{1,*}

¹Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31109, México

²Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo., 34120, México

*Tel: 6144391129, fax 6144394884, mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presentan resultados del análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO₂, utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO₂ y un catalizador de Ni/Al₂O₃. Entre los absorbentes utilizados se encuentran el CaO, CaO*MgO y Na₂ZrO₃. La evaluación experimental se concentró en establecer la producción de H₂ y determinar condiciones óptimas de operación como; relación molar de alimentación H₂O/C₂H₅OH, H₂O/C₂H₅OH/Absorbente, velocidad espacial (SV) y temperatura. Los resultados del análisis termodinámico de la reformación de etanol muestran que es posible alcanzar una máxima concentración de H₂ del 69.5 % (base seca) a T = 600 °C empleando una relación molar de H₂O/C₂H₅OH = 6, mientras que a una relación de H₂O/C₂H₅OH = 7 se obtiene solo un 70.6 % de H₂. Este pequeño incremento indica que relaciones mayores a 6 no son favorables debido a que se traducen en una disminución de la eficiencia energética del sistema debido a la excesiva demanda de calor necesaria para la evaporación del agua en el proceso. Sin embargo, el equilibrio termodinámico con absorción de CO₂ alcanza un máximo de 96.6 % H₂ con CaO, 94.1 % H₂ con CaO*MgO y 92.2 % H₂ con Na₂ZrO₃ a T = 600°C y H₂O/C₂H₅OH/Absorbente = 6:1:2.5. La reformación de etanol utilizando un catalizador de Ni/Al₂O₃ produjo un máximo de 60 % H₂, indicando una alta actividad del catalizador. Mientras que con el uso del CaO como absorbente se alcanzó una máxima concentración de 96 % H₂, 94 % H₂ con CaO*MgO y 90 % H₂ empleando Na₂ZrO₃ a T = 600°C, SV = 414 h⁻¹ y H₂O/C₂H₅OH/Absorbente = 6:1:2.5. Estos resultados, los cuales son muy cercanos al equilibrio colocan al sistema de reformación de etanol combinado con absorción de CO₂ como una ruta altamente atractiva para la producción eficiente de H₂.

Palabras Clave: Producción de H₂, Reformación de etanol, Captura de CO₂, Absorbentes de CO₂, Na₂ZrO₃.

1. Introducción

La energía es base de las actividades industriales en los países y a su vez es motor de la economía mundial. En la actualidad la humanidad enfrenta una seria problemática en materia energética. Por una parte se encuentra el agotamiento de los combustibles fósiles, los cuales son base de las economías de muchos países y por otro lado las graves consecuencias ambientales derivadas de su uso a través de los años y la necesidad de generar energía de fuentes alternas. En el transcurso del siglo pasado, el consumo mundial de combustibles fósiles ha crecido a un ritmo exponencial [1].

Actualmente, la cantidad de combustibles fósiles de alta calidad y fácilmente accesibles está disminuyendo debido a la gran demanda de éstos, resultado del agotamiento de reservas en zonas accesibles y al importante crecimiento poblacional. Esto ha conducido a la utilización de las reservas de combustibles fósiles pesados y sucios que contienen mayores cantidades de contaminantes como azufre (S) y óxidos de nitrógeno (NO_x), los cuales dañan al medio ambiente, además de las grandes cantidades de CO_2 , derivadas principalmente de la combustión de éstos. Aun los países más desarrollados se continúan utilizando tecnologías que contaminan, generando una amplia gama de desastres ambientales y continúan en aumento. En el 2003 se pronosticaba que la era de los combustibles fósiles terminaría mucho antes de que estos se agotaran, debido a limitaciones económicas y ambientales y que esto ocurriría cuando fuentes energéticas más competitivas y limpias estuvieran disponibles [2]. De acuerdo al departamento de energía de los Estados Unidos [3], para el año 2011 la introducción de energías renovables (hidroeléctrica, geotérmica, solar, eólica, biomasa, biocombustibles) ya figuraban entre los métodos de producción de energía en ese país, aunque la energía convencional a partir de fósiles sigue siendo predominante. Por lo tanto, la generación de energías competitivas y limpias es el actual desafío al que se enfrenta la ciencia. El uso del hidrógeno (H_2), la energía solar, geotérmica, eólica, la biomasa, así como otras fuentes de energía renovables, proporcionará una diversificación de los recursos energéticos, lo que ayudará a reducir la dependencia de los combustibles fósiles y disminuir las emisiones de CO_2 y otros contaminantes.

El uso del hidrógeno como vector energético, en un futuro pondrá al alcance energía eficiente, limpia y renovable, ya que su combustión libera una importante cantidad de energía por unidad de peso y además es eficientemente convertido en electricidad a través de las celdas de combustible [4]. Dentro de las principales ventajas de la utilización del H_2 como vector energético, se debe al hecho de que existe una diversidad de métodos por los que puede producirse, las cuales incluyen fuentes primarias de energía renovable y no renovable.

En el presente, el 50% del H_2 se obtiene a partir de gas natural y sólo un 4% por electrólisis de fuentes renovables. El proceso más usado en el mundo para producir H_2 a gran escala es el de reformación de hidrocarburos (principalmente gas natural) con vapor. La electrólisis del agua permite obtener hidrógeno de alta pureza libre de óxidos de carbono, pero a un costo actualmente mucho más elevado que el de la reformación de hidrocarburos con vapor de agua (SR). El 95% de la producción de H_2 es “cautiva”, es decir, se consume en el mismo sitio de su producción [5]. Sin embargo, hoy en día el trabajo de investigación para la producción de hidrógeno a gran escala se centra en la remoción de CO_2 al mismo tiempo que se produce H_2 de alta pureza. Esto es posible mediante el uso de absorbentes sólidos de CO_2 a alta temperatura como en los procesos la gasificación de carbón integrada a ciclo combinado (IGCC, Integrated gasification combined cycle), reformación mejorada con absorción (SER, Sorption Enhanced Reforming) así como en celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cell) [6-8]. Estas investigaciones se enfocan en la producción de H_2 mediante la reformación de etanol y captura de CO_2 en un solo paso ya que por ser una materia prima renovable está teniendo gran relevancia medioambiental. La adición de un absorbente sólido de CO_2 al proceso de reformación de etanol presenta importantes ventajas tales como una mayor concentración de H_2 en el gas de producto acompañada de una menor concentración de CO bajo presión en un rango de temperatura de 500-700 °C y utilizando una relación molar de alimentación de H_2O/C_2H_5OH mayor a 4 [9].

Existen estudios de reformación de etanol con vapor de agua que utilizan absorbentes de CO_2 base CaO y presentan un considerable aumento en la concentración de H_2 en el gas de producto de alrededor de 98-99%, así como una disminución en la concentración de CO y CO_2 del orden de 10-20 ppm a una temperatura de 653°C. Sin embargo, estos materiales sufren considerables problemas de sinterización después de ser utilizados en ciclos de carbonatación – calcinación [10-11].

Entre los absorbentes sólidos de CO_2 que se proponen para ser utilizados en combinación con la reformación de etanol uno de los materiales que más se destaca es el zirconato de sodio (Na_2ZrO_3) ya que este absorbente presenta una mayor cinética de absorción en comparación con otros absorbentes sintéticos, por lo que resulta conveniente la utilización del Na_2ZrO_3 en los procesos de reformación combinada con absorción de CO_2 ya que es fundamental que las cinéticas de reacción, tanto de la reformación como de la absorción, sean adecuadamente rápidas para llevar a cabo el proceso combinado en un solo paso [12]. Así mismo, otro estudio reciente reporta que el Na_2ZrO_3 presenta una mayor estabilidad térmica sobre los demás actuales absorbentes de CO_2 [13].

El objetivo del presente trabajo es el análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO_2 , utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO_2 y un catalizador de Ni/ Al_2O_3 . Entre los absorbentes a estudiar se encuentran el CaO, $CaO \cdot MgO$ y el

Na_2ZrO_3 a fin de evaluar su desempeño en el sistema de reacción. Así mismo, esta evaluación experimental tendrá como finalidad establecer la producción de H_2 en el sistema de reacción y determinar condiciones óptimas de operación como; relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Absorbente}$, velocidad espacial (SV) y temperatura a condiciones atmosféricas.

2. Sección Experimental

2.1 Síntesis del catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

El catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue preparado mediante el método de impregnación incipiente, que consiste en pesar la cantidad estequiométrica en gramos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la cual es diluida en 10 ml de agua destilada, para formar una solución, la cual es impregnada a goteo incipiente sobre Al_2O_3 . Esta mezcla se secó a 120°C y posteriormente calcinada durante 1 hora a 800°C .

2.2 Síntesis de absorbentes de CO_2

Se sintetizaron y evaluaron tres materiales absorbentes: óxido de calcio (CaO), dolomita calcinada ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) y zirconato de sodio (Na_2ZrO_3). Para el CaO y $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$, muestras de carbonato de calcio (CaCO_3) y dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), se calcinaron por 4 horas a 900°C , respectivamente. En el caso del Na_2ZrO_3 se sintetizó por el método sólido-sólido, mezclando cantidades estequiométricas de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y dióxido de zirconio (ZrO_2) seguido de una calcinación a 900°C por 4 horas. Una vez obtenidos los absorbentes en forma de polvo, se pastillaron y cribaron hasta obtener un tamaño de partícula promedio de aproximadamente $590 \mu\text{m}$.

3. Caracterización

La determinación de las fases cristalinas de los materiales sintetizados se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro de rayos X Panalytical X'PERT PRO MPD con fuente de radiación $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5406 \AA). Los difractogramas fueron obtenidos en un intervalo de 2θ de 10 a 80° a un paso de $0.05^\circ \text{ min}^{-1}$. El área superficial fue determinada mediante la técnica de fisisorción de N_2 utilizando un equipo Autosorb-1, Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). El área superficial de los materiales fue calculada por el método de isoterma BET (Brunauer-Emmett-Teller). La morfología de los materiales fue determinada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un microscopio electrónico de barrido Jeol 5800LV, utilizando una aceleración del voltaje de 15 kV . La formación de carbón fue determinada utilizando un equipo TA Instruments Modelo Q500 bajo diferentes condiciones de reacción.

4. Sistema de Reacción

Para el seguimiento de reacción y evaluación del desempeño de los materiales absorbentes (CaO , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ y Na_2ZrO_3) se utilizó un sistema que consiste en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable con un diámetro interno de 9.2 mm , empacado con mezclas de 0.2 gr de catalizador y cantidades estequiométricas de absorbente de CO_2 .

Los materiales fueron cargados en el reactor sobre una malla de acero inoxidable y soportados sobre una cama de lana de cuarzo (Elantech® quartz wool), la temperatura de reformación fue alcanzada mediante un horno tubular (Termolyne 21100). Previamente a la evaluación de la reacción de reformación, el catalizador fue activado (reducción de la fase activa) mediante una corriente de 10% H_2/N_2 y regulada por controladores de flujo másicos (Brooks instruments) durante 2 horas a 600°C. La mezcla de reactivos (etanol/agua) fue alimentada mediante una bomba microdosificadora (Teledyne ISCO Model 100DX). Esta mezcla líquida fue posteriormente evaporada a 180°C a través de un precalentador equipado con control de temperatura y localizado previo a la entrada de alimentación del reactor; la mezcla es transportada en fase gas hasta el reactor utilizando N_2 como gas de arrastre. Los gases de producto se mantienen a una temperatura de 180°C, para evitar su condensación, a través de un sistema de calentamiento que se encuentra previo a la entrada del cromatógrafo. Finalmente, estos gases se monitorearon utilizando un cromatógrafo de gases (Perkin Elmer Clarus 500) equipado con inyección automática. La separación de los compuestos se llevó a cabo a través de una columna empacada con Porapak Q, los cuales fueron analizados mediante detectores de conductividad térmica (TCD) y de ionización de flama (FID), bajo un arreglo en serie. Los detalles del sistema de reacción se presentan a continuación en la Figura 1.

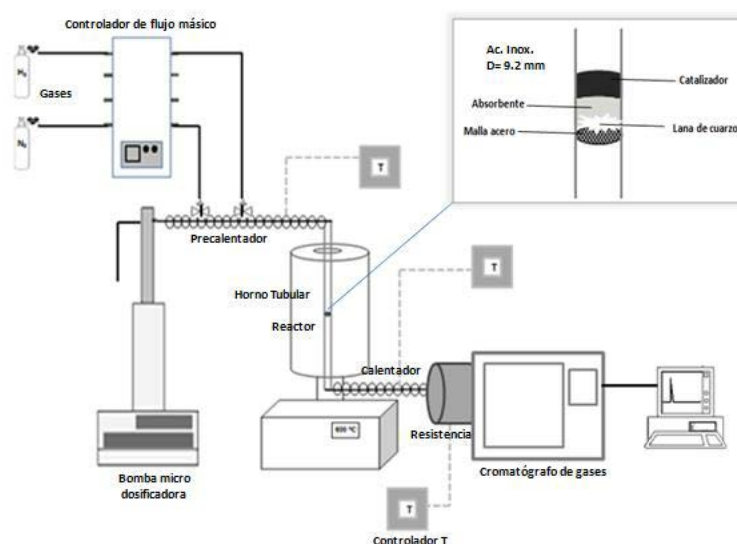


Figura 1. Sistema de reacción para la evaluación experimental de la reformación de etanol con absorción de CO_2

Debido a que la estequiometría de la reacción combinada (reformación de etanol y absorción de CO_2) obliga a que los gramos de material absorbente sean una cantidad considerable para un tiempo de reacción de 2 horas, se fijó el volumen del reactor en 3 cm^3 de los cuales 2.5 cm^3 corresponden al absorbente (≈ 1.7 g según el absorbente utilizado) y 0.5 cm^3 corresponden al catalizador (0.2g). Para evitar problemas de presurización del reactor, se modificó el tamaño de partícula del absorbente de unas cuantas micras a 590 μm (se retienen sobre la malla 30). Mientras que

para alimentar la mezcla de gases se utilizó un flujo total de 21 ml/min resultando en una velocidad espacial de 414 h⁻¹.

5. Resultados y discusión

5.1 Análisis Termodinámico

Se llevó a cabo un estudio termodinámico de las concentraciones en equilibrio de los compuestos involucrados en las distintas reacciones evaluadas en esta investigación, mediante el programa HSC Chemistry [14]. Estos cálculos de equilibrio hacen uso del módulo de composición de equilibrio del programa de HSC que se basa en la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs. El programa GIBBS de este módulo se encuentra la combinación fase más estable y tiene por objeto encontrar las composiciones de las especies producto de todas las reacciones posibles en donde la energía libre de Gibbs del sistema alcanza su mínimo.

La Figura 2, se presentan los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol con vapor (SREtOH), bajo cantidades estequiométricas. En esta figura puede observarse que la mayor producción de H₂ en moles es a temperaturas entre los 750 y 800 °C.

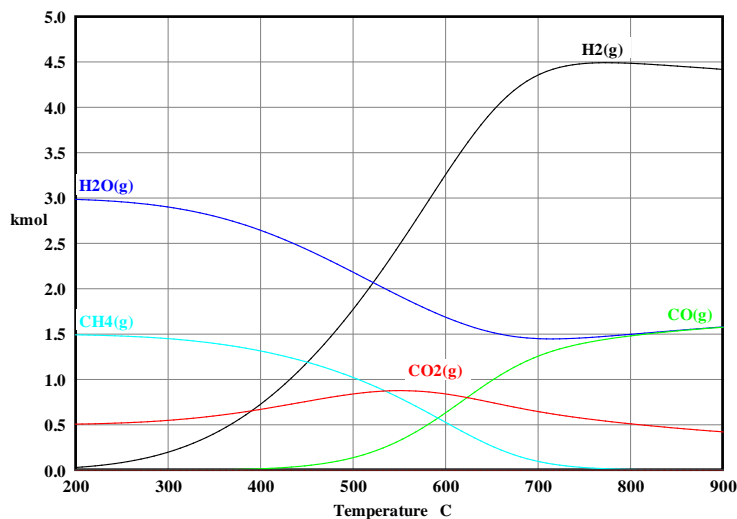


Figura 2. Composiciones en el equilibrio para la reacción de reformación de etanol

Según se reporta en la literatura [13], el mayor rendimiento de H₂ en el sistema anterior se alcanza a relaciones molares de alimentación de H₂O/C₂H₅OH mayores a 3. Para determinar la relación a utilizar en parte la experimental, se realizó un estudio del efecto de la relación molar H₂O/C₂H₅OH en los moles de H₂ producido (Figura 2). En esta figura se observa que a relaciones molares de H₂O/C₂H₅OH > 3, se obtienen rendimientos mayores de H₂. También se observa que a relaciones molares H₂O/C₂H₅OH > 6 el aumento de moles de H₂ no es

significativo. Este pequeño incremento en el H_2 producido indica que relaciones mayores a 6 no son favorables debido a que se traducen en una disminución de la eficiencia energética del sistema debido a la excesiva demanda de calor necesaria para la evaporación del agua en el proceso. Por lo se eligió la relación una relación de $H_2O/C_2H_5OH = 6$ para la llevar a cabo la evaluación experimental de éste sistema de reacción.

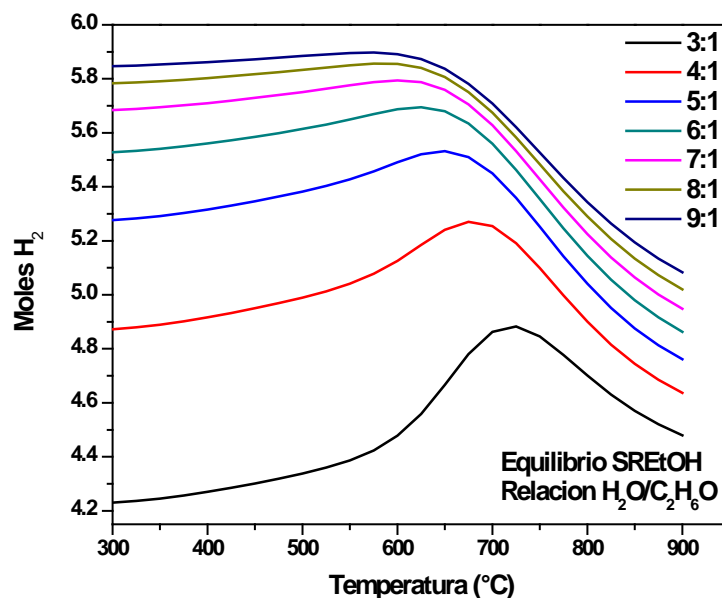
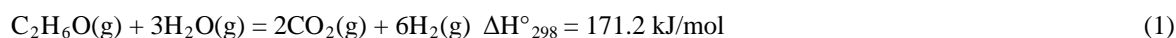


Figura 3. Efecto de la relación molar de alimentación H_2O/C_2H_5OH

Por otro lado, el efecto de la relación molar de alimentación H_2O/C_2H_5OH también se aprecia en la temperatura, ya que a medida que se incrementa esta relación, la temperatura de mayor producción de H_2 disminuye hasta $600^{\circ}C$.

La Figura 4, muestra los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 (SESREtOH) utilizando como absorbente CaO y una relación molar de H_2O/C_2H_5OH de 6. De este análisis se observó que la temperatura óptima de operación se encuentra en el rango de $600-700^{\circ}C$ en donde se presenta un máximo en la producción de H_2 . Así mismo, se aprecia un considerable aumento en la producción de H_2 (5.48 moles) y una cantidad mínima de subproductos (0.144 moles de CO_2 , 0.091 moles de CO y 0.107 moles de CH_4). Este comportamiento termodinámico puede explicarse por el Principio de Le´Chatelier debido a que al eliminar un producto de reacción (CO_2) en la reformación del etanol, el nuevo equilibrio termodinámico se trasladará hacia la mayor producción de H_2 de acuerdo con las reacciones (1) y (2) que se presentan a continuación:



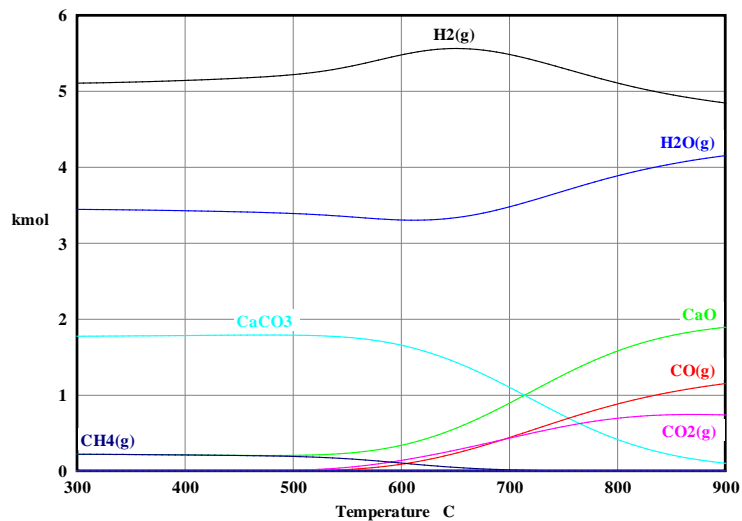
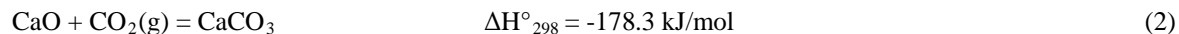


Figura 4. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando CaO como absorbente.

La Figura 5, muestra los resultados de las composiciones en equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ con el absorbente CaO*MgO y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

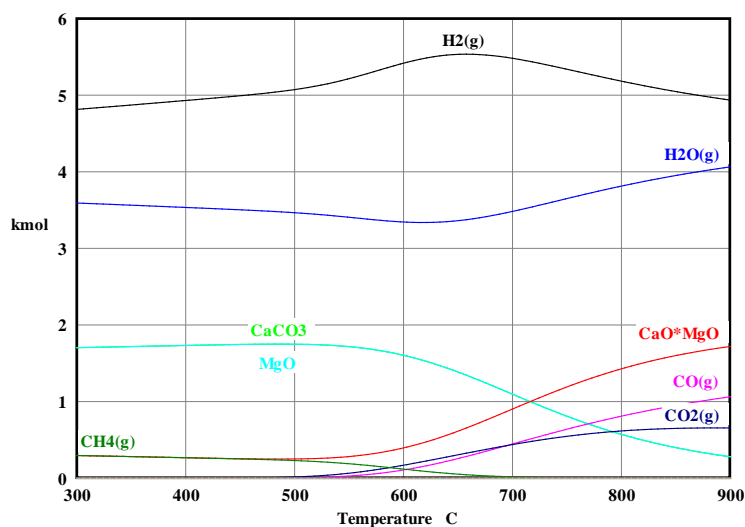
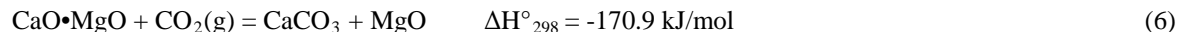


Figura 5. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando CaO*MgO como absorbente.

En la Figura anterior se observa que al igual que con el CaO, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura el absorbente comienza a perder su capacidad de absorción de CO₂ de acuerdo con la reacción (3):



Al igual que con el CaO, en la reacción de reformación de etanol combinada con absorción utilizando CaO·MgO como absorbente hay un incremento en la producción de moles de H₂ (5.42 moles) y una disminución en los moles de los subproductos (0.171 de CO₂, 0.106 moles de CO y 0.118 moles de CH₄).

La Figura 6, muestra los resultados de equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂ utilizando como absorbente Na₂ZrO₃ y una relación molar de H₂O/C₂H₅OH de 6.

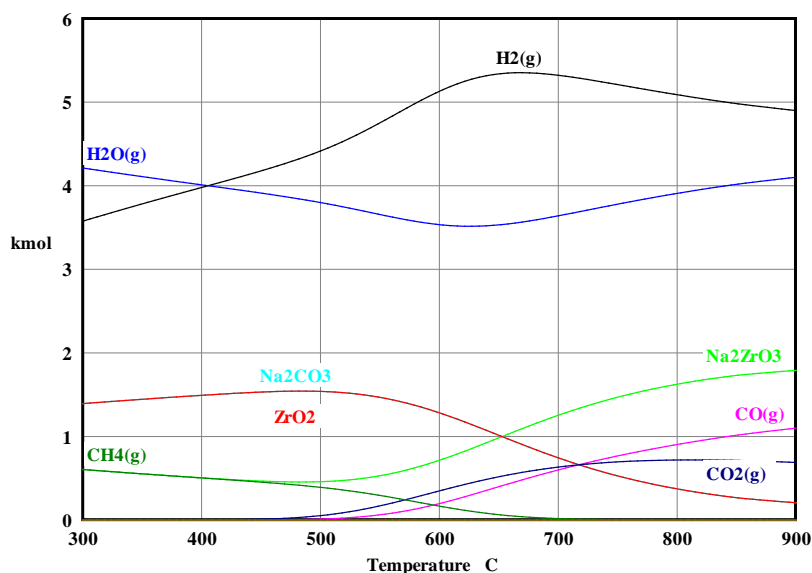
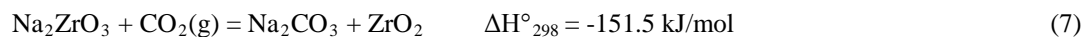


Figura 6. Composiciones en el equilibrio para la reformación de etanol combinada con absorción de CO₂, utilizando Na₂ZrO₃ como absorbente.

En esta Figura se observa que al igual que con los absorbentes anteriores, la temperatura óptima de operación es de 600°C ya que después de esta temperatura se observa una disminución en la cantidad de Na₂CO₃ formado de acuerdo con la reacción (7):



Lo anterior indica que el absorbente empieza a perder su capacidad de captura de CO_2 a la presión parcial éste último y temperatura del sistema. El uso del Na_2ZrO_3 como absorbente, produce a 600°C 5.21 moles de H_2 mientras que las moles de CO_2 , CO y CH_4 producidos fueron de 0.293, 0.168 y 0.155, respectivamente.

De acuerdo los resultados presentados anteriormente, el aumento en la producción de hidrógeno fue de 19.2% mayor con el uso de CaO en comparación con la reformación de etanol sin el uso de un absorbente de CO_2 . Por consiguiente, las otras especies gaseosas se redujeron. El CO producido se redujo en 3.3 veces, mientras que el CO_2 disminuyó 15.4 veces. Además, el metano fue menor en 10.8 veces. Todo esto se traduce en una concentración del 97% de H_2 (base seca) para este absorbente. Los otros absorbentes se comportaron de manera similar a los resultados del CaO . Por ejemplo, la dolomita calcinada ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) exhibió sólo una pequeña diferencia en los resultados con respecto al CaO con una producción de hidrógeno de 3.5% por debajo de ésta, mientras que el CO y el CO_2 se incrementaron ligeramente. Sin embargo, la producción y la concentración de hidrógeno (94%) fue de 16% y 25% más en comparación con la reformación sin absorbente (69%). Los resultados para el Na_2ZrO_3 fueron muy similares a los del $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$. La concentración de hidrógeno fue sólo ligeramente menor para los zirconatos (92%) en comparación con la concentración producida por la dolomita calcinada (94%).

Por lo tanto, una característica crucial en la producción de hidrógeno a través de la reformación de etanol con absorción de CO_2 reside en la naturaleza del absorbente de CO_2 sólido, que aparte de presentar una favorable termodinámica, debe tener una capacidad de absorción adecuada y una rápida cinética de absorción-regeneración. Varias investigaciones han centrado sus estudios en los efectos de la presión, temperatura y composición del gas reactivo sobre los absorbentes a base de óxido de calcio (CaO) utilizando la técnica termogravimétrica (TGA) [15,16]. Sin embargo, la sinterización de estos materiales reduce su rendimiento después de varios ciclos absorción-regeneración. Por otro lado, la dolomita calcinada ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ha demostrado tener un mejor desempeño en la absorción de CO_2 a altas temperaturas en comparación con CaO en las pruebas a multiciclos [17]. Desafortunadamente, este absorbente de origen mineral requiere altas temperaturas de regeneración ($T > 950^\circ\text{C}$) que producen la degradación del material después de 10 ciclos de absorción-regeneración. Bandi et al. [18] propuso el uso del mineral huntita ($\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$) que exhibe un buen desempeño en su regeneración. Sin embargo, este absorbente tiene varias desventajas, tales como: una alta temperatura de regeneración y baja capacidad de CO_2 . También de origen mineral la hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ fue propuesta por Hufton et al. [19] y Ding y Alpay [20], quienes utilizaron este adsorbente de CO_2 a temperaturas moderadas ($400\text{--}500^\circ\text{C}$), resultando en una baja capacidad de adsorción. Estudios realizados por López Ortiz et al. [12] han demostrado un desempeño superior del Na_2ZrO_3 como una alternativa de absorbente de CO_2 sólido sintético frente aquellos costosos absorbentes basados en litio (Li_2ZrO_3 y Li_4SiO_4) [21,22]. Este comportamiento se atribuyó a su excelente estabilidad térmica, su cinética y características de capacidad de captura de CO_2 .

Recientemente, Ochoa Fernández et al, [23] evaluó experimentalmente varios absorbentes de sintéticos de CO_2 , bajo la RVCA de metano como esquema de reacción, entre estos incluyó: Li_2ZrO_3 , Li_4SiO_4 y Na_2ZrO_3 y concluyó que el Na_2ZrO_3 es el absorbente que presenta las más altas conversiones de metano, pureza de hidrógeno y cinética de reacción. Además, Jakobsen y Halmøy [24] efectuaron una modelación del reactor la reformación de metano usando CaO , Li_4SiO_4 y Na_2ZrO_3 como absorbentes de CO_2 y también concluyeron que el Na_2ZrO_3 es el absorbente más eficiente con la relación más alta de producción de hidrógeno (92.6%) en comparación con el CaO (79.3%) y el Li_4SiO_4 (82,1%) a las mismas condiciones de reacción en un intervalo de temperatura de 600°C a 800°C . Por lo tanto, del análisis termodinámico anteriormente presentado de la reformación de vapor del etanol se puede concluir que el Na_2ZrO_3 es un absorbente que cuenta con una termodinámica comparable al CaO y una mayor cinética y estabilidad. Además se puede también concluir que la temperatura de 600°C y una relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6 son las condiciones óptimas para efectuar la evaluación experimental, desde el punto de vista termodinámico.

5.2 Resultados de caracterización de materiales

5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

El análisis de DRX se realizó al catalizador y absorbentes antes y después de la reacción de reformación para determinar las fases cristalinas presentes. El patrón de difracción de la muestra $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 7 (a), donde se aprecian las señales de difracción correspondientes a la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ así como de la fase NiO , que corresponde al catalizador antes de reacción (ADR).

El análisis de DRX de la muestra $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ después de reacción (DDR) se muestra en la Figura 7 (b), la cual presenta los picos característicos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte del catalizador y los picos del Ni metálico (fase activa) producto de la reducción previa del catalizador antes de la reacción.

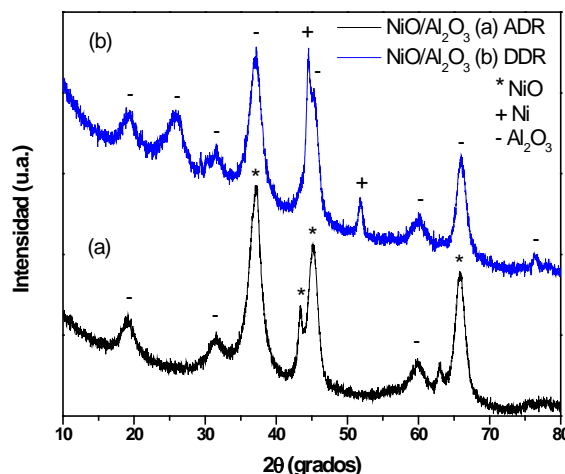


Figura 7. Difractograma del catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (a) antes de reacción (ADR), (b) después de reacción (DDR)

Las señales de DRX de los absorbentes de CO_2 se muestran a continuación en las Figuras 8 a 10. El difractograma de la Figura 8 (a) corresponde al CaO (ADR), mientras que el difractograma de la Figura 8 (b) corresponde a la mezcla de absorbente CaO con el catalizador Figura 8 (b) (DDR), donde se observan los picos de difracción de la fase CaCO_3 la cual aparece debido a la carbonatación del CaO al capturar el CO_2 , demostrando así que la reacción de carbonatación se lleva simultáneamente a la de reformado. También en este difractograma se pueden observar trazas de CaO , que pueden atribuirse a partículas de absorbente sin reaccionar.

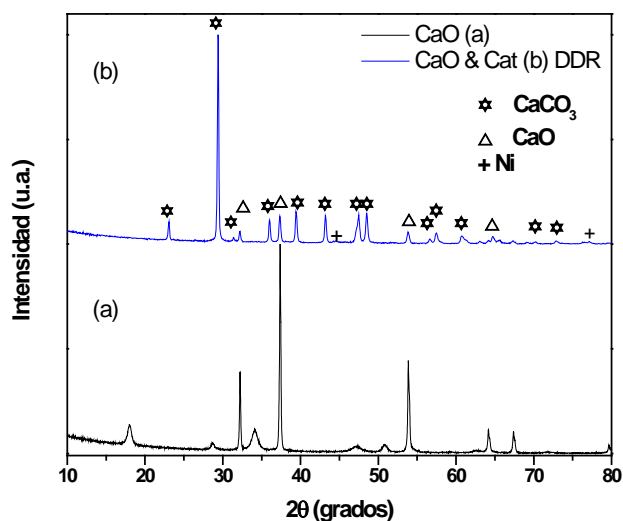


Figura 8. Difractograma (a) solo CaO (ADR), (b) CaO con catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (DDR)

Para la dolomita calcinada (CaO^*MgO) el difractograma (Figura 9) presenta los picos de difracción correspondientes a las fases CaO y MgO , características de éste mineral calcinado como se muestra en la Figura 9 (a). Mientras que el difractograma de la mezcla del absorbente CaO^*MgO con catalizador DDR se presenta en la Figura 8 (b), donde se observan señales correspondientes al CaCO_3 , como resultado de la carbonatación del CaO presente en el CaO^*MgO durante la reacción, además de picos de difracción del MgO (inerte a la reacción) así como Ni metálico, fase activa del catalizador.

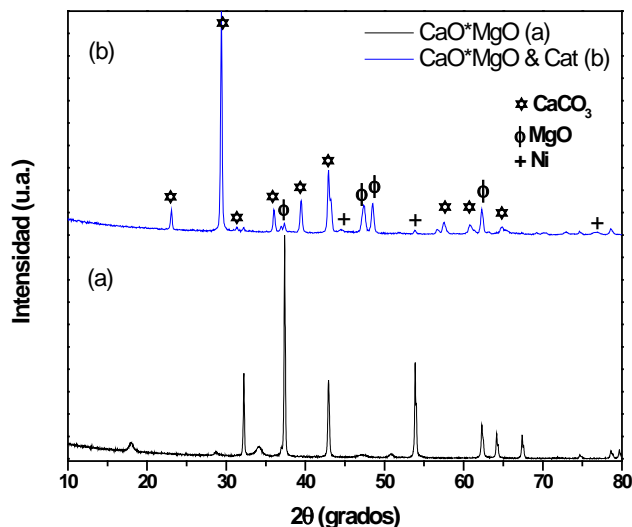


Figura 9. Difractograma (a) solo CaO*MgO (ADR), (b) CaO*MgO con catalizador NiO/Al₂O₃ (DDR)

La Figura 10 (a) exhibe el patrón de DRX del Na₂ZrO₃ (ADR) mostrando los picos característicos de esta fase. Mientras que en la Figura 10 (b) se muestra la mezcla de absorbente Na₂ZrO₃ con Ni/Al₂O₃ (DDR), donde se observan los picos de difracción del ZrO₂ así como los de Na₂CO₃, además del Ni metálico. A diferencia del CaO, para este caso y el anterior, no se aprecia material absorbente sin carbonatar, lo que se considera un indicio del buen desempeño de estos materiales.

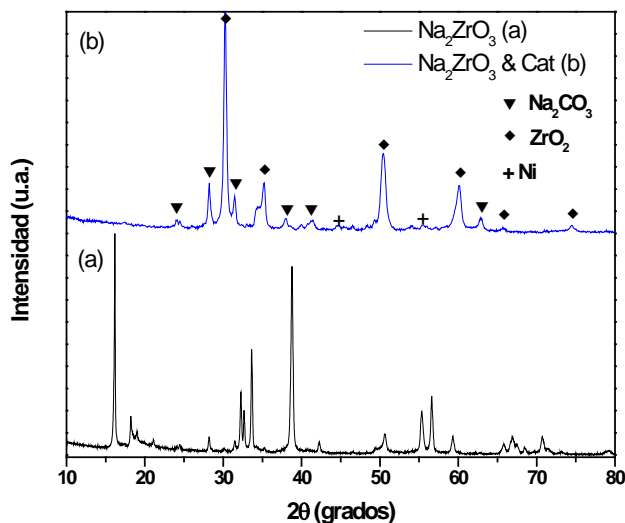


Figura 10. Difractograma (a) solo Na₂ZrO₃, (b) Na₂ZrO₃ con catalizador NiO/Al₂O₃

La ausencia de señales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede ser atribuida a su baja cristalinidad de que presenta este material, como puede observarse en la Figura 8 (b), Figura 9 (b) y Figura 10 (b).

5.2.2 Área superficial

En la Tabla 1 se muestran los resultados de área superficial del catalizador y los absorbentes empleados. En esta Tabla se observa que el catalizador presenta una elevada área superficial en comparación con los materiales absorbentes, ya que en la superficie del catalizador se efectúa la reacción de reformación y debido a esto éste material requiere un alta área superficial, mientras que para los absorbentes, esta área es significativamente menor y en donde se lleva a cabo la reacción sólido-gas, en la que los materiales cambian de fase conforme avanza la reacción.

Tabla 1. Resultados de área superficial.

Material	Área Superficial (m^2/g)	
	Antes de reacción	Después de reacción
Ni/ Al_2O_3	125	125
CaO	7.3	-
CaO*MgO	8.5	-
Na_2ZrO_3	1.8	-

Como se puede observar también en la Tabla 1, el área superficial de los absorbentes base-CaO es casi 7 veces más grande que la correspondiente al Na_2ZrO_3 . Esto podría significar que el desempeño esperado de este último hacia la absorción de CO_2 fuera limitada, ya que en las reacciones sólido-gas el área disponible para la reacción es esencial para una adecuada reactividad del absorbente. Sin embargo, investigaciones recientes [25,26] en donde se realizó la modelación cinética de la absorción de CO_2 por el Na_2ZrO_3 reportan que el proceso de absorción del Na_2ZrO_3 es muy diferente al de los absorbentes basados en CaO, y el cual se lleva a cabo mediante el transporte iónico de las especies gaseosas al interior de la partícula en fase líquida (formación de eutéctico) y que permite que la reacción este dominada por la reacción química intrínseca, haciendo que el área superficial del Na_2ZrO_3 no sea determinante para una alta reactividad de este absorbente mediante la reacción (7). Por lo tanto los resultados del análisis de BET son consistentes con las características particulares de los materiales. También se observa que el catalizador conserva su área superficial aún después de la reacción, lo cual es una de las cualidades más importantes del catalizador para ser empleado en la reacción de reformación de etanol y que es consistente con su uso comercial ya que este tipo de catalizador es empleado en la reformación de hidrocarburos a nivel industrial en donde se pueden alcanzar temperaturas de hasta los 900°C sin que se observe deterioro significativo en el desempeño de éste [16].

5.2.3 Morfología de los materiales (MEB)

En la Figura 11 (a) se muestran las micrografías de microscopio electrónico de barrido (MEB) que corresponden al material $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ADR). En esta imagen se pueden observar aglomerados con una distribución de tamaño de entre 2 a 5 μm . Las partículas que conforman estos aglomerados, presentan una morfología esferoidal y un tamaño de partícula entre 200 y 300 nm. En la Figura 10 (b) se muestra al catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, una vez ocurrida la reacción (DDR). En estas imágenes puede observarse material sinterizado en pequeña proporción, ya que los aglomerados son de mayor tamaño. Este comportamiento se atribuye a la exposición prolongada de la combinación de temperatura y vapor de agua.

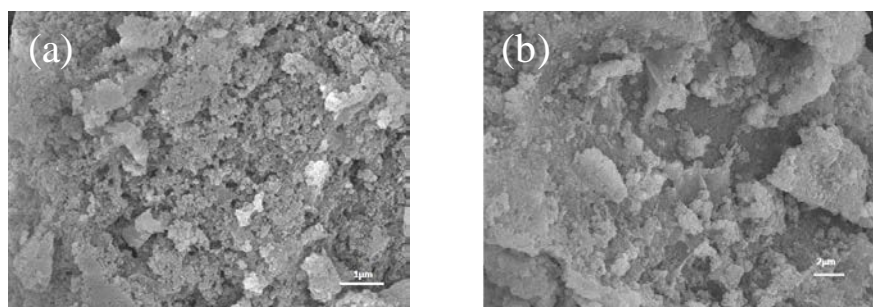


Figura 11. Micrografías del catalizador $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tomadas a 5KX (a) antes de reacción, (b) después de reacción

La Figura 12 (a), presenta micrografías del CaO , en las que puede apreciarse un material con un alto grado de aglomeración que puede ser atribuido a un proceso de sinterizado que se presenta durante la calcinación del CaCO_3 . Este comportamiento es comúnmente reportado en la literatura y relacionado con pérdida del área superficial debido a un proceso de sinterización el cual se lleva a cabo al exponer este material a temperaturas mayores a 900°C [18]. La Figura 12 (b), presenta las imágenes de MEB de $\text{CaO}*\text{MgO}$, al igual que para el CaO se aprecia aglomerados aunque de menor tamaño, esto debido a que el proceso de sinterizado es inhibido por el MgO presente [15]. En la Figura 12 (c), se presentan las imágenes de MEB del Na_2ZrO_3 se observan aglomerados bien definidos y de un tamaño entre 2 y 5 μm cuya formación pueden ser asociados al proceso de síntesis solido-solido [12].

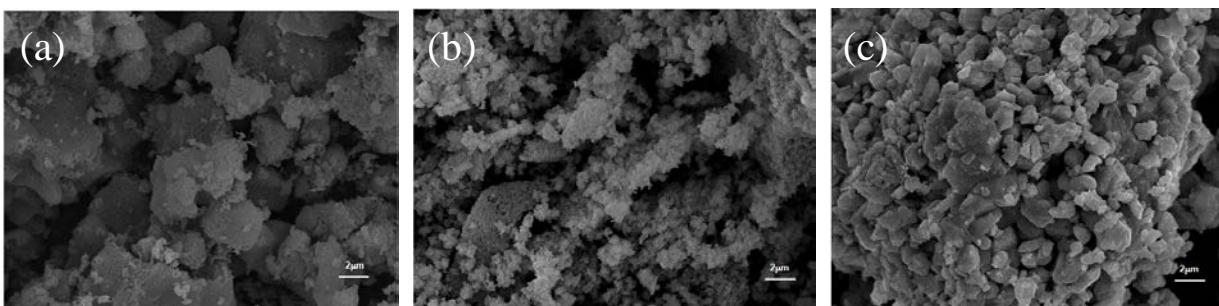


Figura 12. Morfología de los absorbentes. a) CaO, b) CaO*MgO, c) Na₂ZrO₃

5.3 Resultados de la Evaluación de Producción de Hidrógeno

5.3.1 Reformación de Etanol con Vapor de Agua (SREtOH)

Mediante el sistema de reacción descrito anteriormente fueron evaluados el catalizador y los materiales absorbentes, en función al porcentaje de H₂ producido y al del efluente de gases producto, en base seca. Los resultados de esta evaluación fueron comparados con los valores teóricos obtenidos en el análisis termodinámico.

En la Figura 13 se presenta una gráfica de la composición del gas producto de la reformación de etanol con vapor, utilizando una relación molar de alimentación H₂O/C₂H₅OH de 6 y una temperatura de operación de 600 °C.

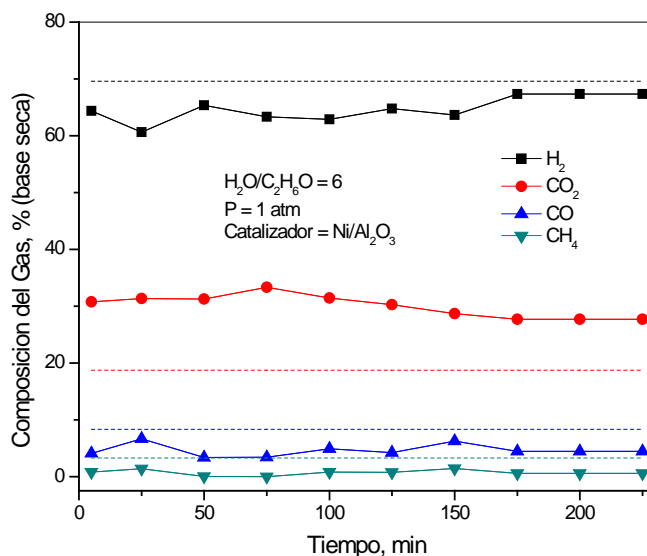


Figura 13. Resultados de la evaluación del catalizador NiO/Al₂O₃ en el sistema de reacción

En esta Figura las líneas punteadas representan las composiciones en equilibrio para cada una de las especies del gas de producto y puede observarse que los valores experimentales difieren de los valores en el equilibrio obtenidos del análisis termodinámico. Por otro lado, el balance de materia no se cumple para el carbono, considerando sólo los compuestos del producto gaseoso. Lo que sugiere que el carbono faltante se encuentra en fase sólida en forma de carbón depositado.

Este comportamiento concuerda con estudios realizados por Laborde et al [5] y Frusteri et al [16], en los que se reporta la generación de carbón durante la reacción de reformación de etanol. Este carbón puede ser producto de las

reacciones paralelas y secundarias al proceso de reformación, estas pueden ser por ejemplo: la reacción de pirolisis del etanol, pirolisis del monóxido y la reacción de Boudouard [5]. Esta cantidad de carbono depositada, se corroboró además por medio de un análisis termogravimétrico a la que se sometió una muestra de catalizador después de la reacción. Después de 4 horas de exposición en aire (Figura 14), se encontró que la cantidad de carbono depositado ($C_{\text{dep}} = 0.0023333$ moles) coincide con la cantidad faltante en el balance de materia ($C_{\text{dep}} = 0.0025527$ moles).

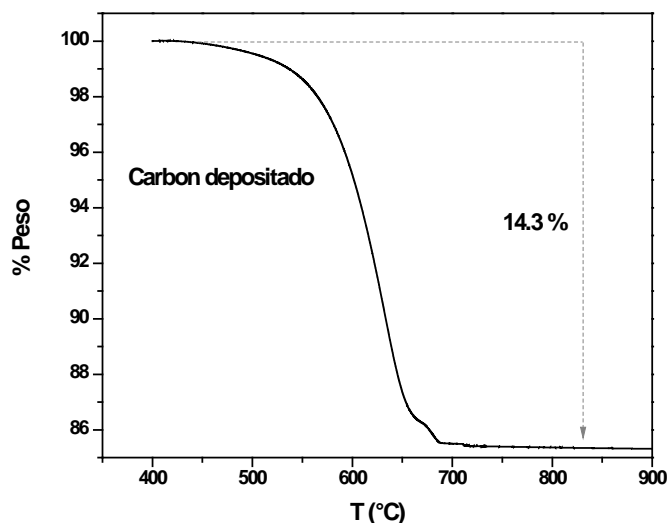


Figura 14. Análisis termogravimétrico a la muestra del catalizador después de 4 horas de reacción para determinar contenido de carbono depositado

5.3.2 Reformación de etanol con vapor y absorción de CO_2 (SESREtOH)

Al igual que el catalizador, los absorbentes fueron evaluados bajo las condiciones de la reacción de reformación de etanol combinada con absorción de CO_2 en el sistema de reacción antes descrito. Los resultados de producción de H_2 obtenidos experimentalmente fueron comparados con los teóricos. En la Figura 15, Figura 16 y Figura 17 se presenta el desempeño de cada uno de los absorbentes en la reacción combinada utilizando una relación molar de alimentación de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ de 6 y temperatura de reacción de 600°C .

En la Figura 15, se observa que el desempeño del CaO concuerda con los resultados termodinámicos de equilibrio (Equil SESREtOH), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica de absorbente en gramos, para un tiempo de absorción de 120 minutos. A valores mayores a este tiempo, la producción de H_2 se aproxima al valor teórico sin absorbente (Equil SREtOH), este comportamiento se atribuye a que presumiblemente el absorbente se ha saturado, dejando de absorber CO_2 y convirtiéndose en una reacción de reformación de etanol convencional. Por lo tanto este comportamiento está acompañado con un incremento en la concentración de los óxidos de carbono (CO y CO_2).

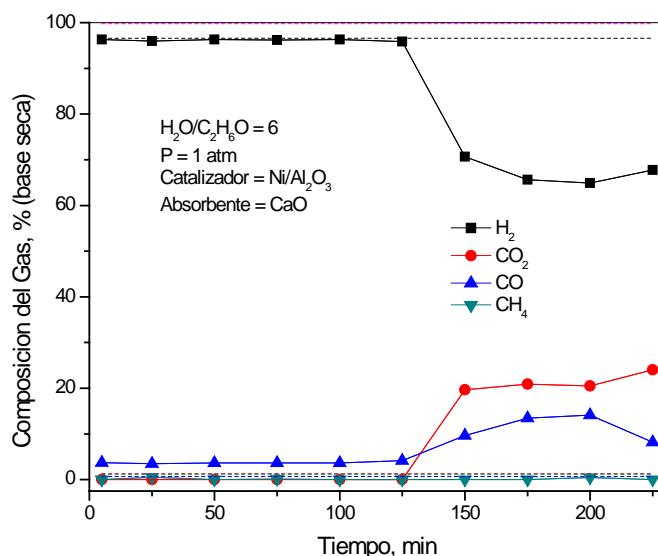


Figura 15. Reformación de etanol utilizando CaO y catalizador en el sistema de reacción

En la Figura 16, se observa que el desempeño de $CaO \cdot MgO$ durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO_2 , se encuentra ligeramente diferente con respecto a los resultados del equilibrio termodinámico (Equil SESREtOH), para esto se alimentó la cantidad estequiométrica en gramos, para un tiempo de absorción de 75 minutos. A valores mayores a este tiempo, la producción de H_2 se aproxima al valor teórico sin absorbente (Equil SREtOH), este comportamiento se atribuye a que el absorbente está cercano su saturación y éste no es capaz de capturar mayor cantidad de CO_2 .

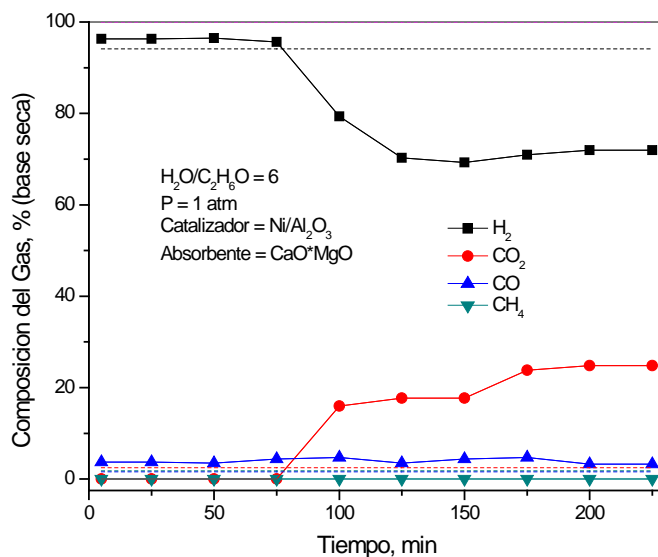
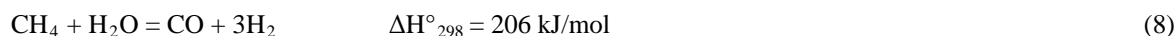


Figura 16. Reformación de etanol utilizando CaO*MgO y catalizador en el sistema de reacción

En la Figura 16 se puede apreciar que los valores experimentales de concentración de H₂, antes de que se sature el absorbente, son superiores (96.2 %) con respecto a los encontrados en el análisis termodinámico (94.1 %). Esto puede ser explicado desde el punto de vista cinético, dado que el catalizador puede estar favoreciendo selectivamente dos reacciones; la reformación de etanol y la reformación de vapor del metano, este último producido como subproducto del sistema de reacción. Dado que en la reacción de reformación de metano:



promueve una mayor producción de H₂ y CO provocando que las concentraciones de estos últimos se encuentren ligeramente por encima de los valores de equilibrio. Este comportamiento está acompañado con una disminución de la cantidad de metano, lo cual concuerda con el perfil de concentraciones que se presentan en la Figura 16.

En la Figura 17, se observa el desempeño del Na₂ZrO₃ durante la reacción de reformación combinada con absorción de CO₂. Al igual que en el caso anterior (CaO*MgO) la concentración experimental del H₂ es mayor a la concentración de equilibrio termodinámico y lo mismo sucede con la concentración de CO. Estos valores de alta pureza de H₂ se mantienen durante un para un tiempo de reacción de 75 minutos. Como en casos anteriores, a tiempos mayores de 75 minutos el absorbente se aproxima a su saturación, con la consecuente disminución en la concentración de H₂ y el aumento en las concentraciones de CO y CO₂.

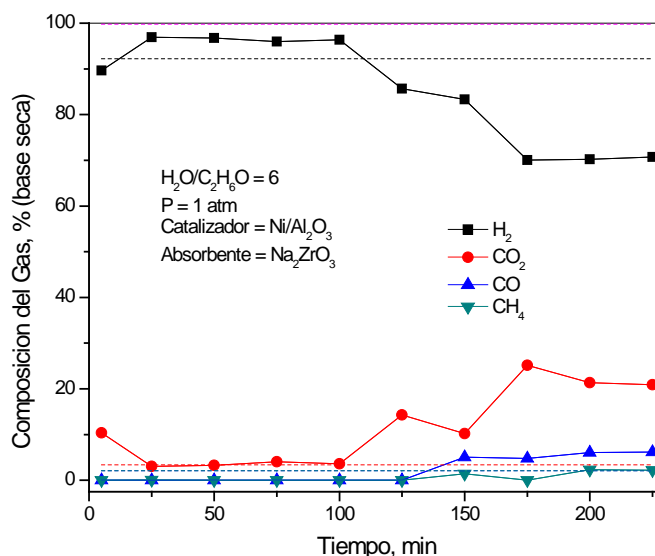


Figura 17. Reformación de etanol utilizando Na₂ZrO₃ y catalizador en el sistema de reacción

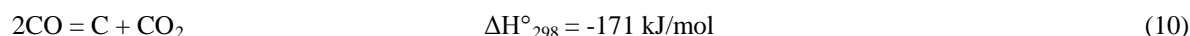
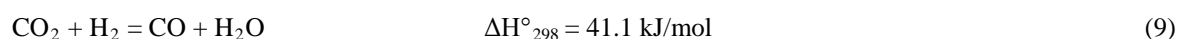
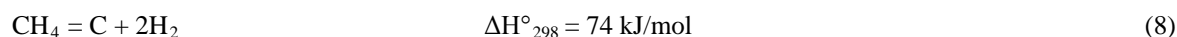
XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La Tabla 2 presenta una comparación entre resultados experimentales y los valores calculados a partir del análisis termodinámico para la reformación de vapor del etanol. Para los datos experimentales, se tomó un promedio de las concentraciones que se obtuvieron en estado semiestacionario.

Tabla 2. Resultados de Equilibrio (EQ) y Experimentales (EX) para la Reformación de Vapor de Etanol

Absorbente	H ₂ (%)		CO ₂ (%)		CO (%)		CH ₄ (%)	
	EQ	EX	EQ	EX	EQ	EX	EQ	EX
N/A (RVE)	69.6	64.7	18.7	30.0	8.3	4.6	3.3	0.7
CaO	96.2	97.0	0.0	0.5	3.6	4.0	0.1	1.5
CaO*MgO	94.1	96.2	2.5	0.0	1.6	3.8	1.8	0.0
Na ₂ ZrO ₃	92.2	96.5	3.4	3.5	2.1	0.0	2.1	0.0

En esta Tabla es evidente la ventaja del uso de un absorbente de CO₂ en comparación de la operación convencional de la reformación de vapor de etanol. Por ejemplo, tanto en los valores experimentales como en equilibrio se obtienen purzas de H₂ por arriba del 92% con el uso de absorbentes, en comparación con la reformación convencional, la cual alcanza solo un 69.6%. En específico, los datos experimentales de la reformación sin absorbente muestran valores menores de H₂ con respecto a los datos de equilibrio y la formación de carbón sobre la superficie del catalizador de Ni/Al₂O₃. También este comportamiento es acompañado por concentraciones de CO₂ por arriba de las de equilibrio, mientras que las de CO y CH₄ se encuentran por debajo de éstas. Este comportamiento puede ser atribuido a la formación de carbón sobre la superficie del catalizador mediante la reacciones de descomposición del metano (8), la desplazamiento de agua (water-gas-shift, WGS) inversa (9) y de Boudouard (10):



El metano formado se descompone en carbón depositado e hidrogeno, el hidrogeno reacciona con el CO₂ mediante la reacción inversa de WGS, la cual es favorecida a altas temperaturas (por ejemplo 600°C) para producir CO, el cual a su vez se descompone en carbón y CO₂. Esta ruta de reacciones subsecuentes explica el comportamiento que presentan los datos experimentales. Estos datos experimentales concuerdan con los reportados por Alberton et al. [27] quienes estudiaron la formación de carbón sobre catalizadores de Ni/Al₂O₃ en la reformación de vapor del etanol.

Para el caso de la reformación de etanol combinada con un absorbente de CO_2 no se encontró formación de carbón en ninguna de las corridas experimentales y esto constituye una gran ventaja de este sistema de reacción con respecto a la reformación convencional. Estos resultados están de acuerdo con el análisis termodinámico anteriormente presentado en donde no se encontró formación de carbón a relaciones molares de $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} \geq 3.0$ y lo cual concuerda con otros estudios que se han llevado a cabo recientemente [13, 28]. El comportamiento relacionado una menor tendencia a la formación de carbón con el uso de un absorbente de CO_2 (muy bajo riesgo de formación de carbón), está directamente relacionado con la reducción en el contenido de CO que se observa tanto en los resultados de equilibrio como en los experimentales. Li et al. [28] reporta que la formación de carbón grafitico se suprime con la absorción de CO_2 . Según este autor, la reacción Boudouard (10) se desplaza hacia los reactantes debido a que su constante de equilibrio está relacionada con el cuadrado de la concentración de CO, inhibiendo así la formación de carbón

Por otro lado en la Tabla 1 se muestra la comparación de los valores de equilibrio con respecto a los experimentales para la reformación de etanol usando CaO como absorbente. Aquí se puede apreciar que los valores de concentración experimentales son muy cercanos a los de equilibrio, solo con excepción del metano el cual está por arriba de la concentración en equilibrio. Lysikov et al. [10] compararon varios hidrocarburos para la producción de H_2 a través de reformación combinada con absorción de CO_2 utilizando una mezcla de un absorbente de CaCO_3 calcinado y un catalizador de Ni comercial. El etanol presentó varias ventajas sobre los otros hidrocarburos estudiados debido a su alta producción y pureza de H_2 .

En la Tabla 1 se presentan los resultados de la dolomita calcinada como absorbente de CO_2 en la reformación de vapor del etanol. Aquí como anteriormente se discutió se presentan valores de concentración de H_2 (96.2%) por encima de la concentración en equilibrio (92.1%). También este fue el caso para el absorbente Na_2ZrO_3 el cual alcanzo una concentración de 96.2% de H_2 la cual fue superior a la del equilibrio termodinámico (92.2%). Esto se debe principalmente a la reacción de reformación de metano y la WGS, las cuales promueven una mayor producción de H_2 y CO provocando que las concentraciones de estos últimos se encuentren ligeramente por encima de los valores de equilibrio. Este mismo comportamiento fue observado por Iwasaki et al. [29] quienes realizaron un estudio experimental utilizando 1% en peso de catalizador Rh/CeO₂ y Li₄SiO₄ como absorbente y alcanzaron una pureza de H_2 más alta que la del equilibrio la cual fue de 96% a 550 ° C. También ellos reportaron que una concentración de H_2 por encima del 99%, con CO por debajo de 0,12%, se obtuvo utilizando un catalizador comercial con 58% en peso Ni/Al₂O₃ y Li₄SiO₄ como absorbente a 577-627 ° C, 1 atm, y $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = 3.15$. Finalmente, cabe mencionar que el CaO y CaO*MgO, han sido ampliamente estudiados como absorbentes de CO_2 , no obstante que han exhibido un excelente desempeño, la literatura reporta desventajas de su aplicación bajo multiciclos absorción-regeneración. La rápida degradación tanto del CaO como de la dolomita es el resultado de la

sinterización acelerada por su exposición a la combinación de las altas temperaturas y al vapor de agua. La sinterización puede hacer que el sistema de poros de estos materiales se cierre a través de las partículas y así reducir el área superficial de estos absorbentes [30]. Como resultado, se dificulta la reacción de carbonatación ya este proceso inhibe el acceso del CO_2 al CaO sin reaccionar. El material absorbente, el cual forma la especie de CaCO_3 tiene una baja resistencia a la sinterización dado que el CaCO_3 presenta un punto de fusión a 1339°C , considerablemente inferior a los 2927°C que exhibe el CaO . Por lo tanto, el CaCO_3 es propenso a la rápida sinterización en presencia de vapor de agua, en comparación con condiciones secas [31-33].

Por lo discutido anteriormente puede considerarse al Na_2ZrO_3 como un prometedor absorbente alternativo a los basados en CaO (calcita y dolomita) y con una termodinámica y desempeño experimental comparable al absorbente CaO de referencia para la reformación de vapor del etanol. Además este absorbente sintético ha mostrado un excelente desempeño (estabilidad térmica y rápida cinética) en pruebas multiciclos de absorción-regeneración en comparación con la limitada duración de los absorbentes CaO y $\text{CaO}*\text{MgO}$ y que hacen a este zirconato un candidato ideal para ser utilizado en la reformación de vapor del etanol. Sin embargo, es necesario su evaluación bajo un esquema de reformación de etanol que contemple varios ciclos de absorción-regeneración y que finalmente corroboren la estabilidad de este bajo el presente sistema de reacción.

6. Conclusiones

En este trabajo se presentan resultados del análisis termodinámico y evaluación experimental de la producción de hidrógeno mediante la reformación de etanol combinada con captura de CO_2 , utilizando la mezcla de un absorbente sólido de CO_2 y un catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Los resultados del análisis termodinámico de la reformación de etanol con absorción de CO_2 conducen a un máximo de 96.6 % H_2 con CaO , 94.1 % H_2 con $\text{CaO}*\text{MgO}$ y 92.2 % H_2 con Na_2ZrO_3 a $T = 600^\circ\text{C}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Absorbente} = 6:1:2.5$. A partir de estos resultados, las condiciones experimentales se establecieron como: relación molar de alimentación $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 6$, velocidad espacial = 414 h^{-1} , temperatura = 600°C y tamaño de partícula de material absorbente de 840 μm . El catalizador sintetizado mostró una alta actividad con una conversión de etanol, del 100%, alta selectividad hacia el H_2 y como subproductos CH_4 , CO y C . Con la adición del absorbente de CO_2 se incrementó la producción de H_2 y se inhibió la formación de carbón, logrando un mejor desempeño del catalizador. La producción de H_2 es muy cercana a los valores del equilibrio termodinámico determinados por el estudio termodinámico para la reformación combinada con absorción. El proceso de reformado de etanol combinado con la absorción de CO_2 in situ, resulta altamente atractivo para la producción de H_2 , ya que incrementa la producción de H_2 y se obtiene de alta pureza, el cual puede ser usado en celdas de combustible. El absorbente Na_2ZrO_3 se puede considerar como un prometedor absorbente alternativo al CaO y $\text{CaO}*\text{MgO}$ ya que posee una termodinámica y desempeño experimental comparable a estos absorbentes y ha

mostrado una superior estabilidad térmica a repetidos ciclos de absorción-regeneración de CO₂ a temperaturas elevadas.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al M.C. Enrique Torres Moye, la M.C. Karla Campos Venegas, al Ing. Wilber Antúnez Flores por sus aportaciones en los resultados de DRX y SEM. Así como al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por su apoyo en financiamiento e infraestructura.

6. Referencias

- [1] Kruse, B., Grinna, S., Buch, C., Hydrogen - Status and Possibilities, The Bellona Foundation, (2002).
- [2] Sheikh Zaki Yamani, The future of energy: The end of the Oil Age, The Economist, (2003), <http://www.economist.com/node/2155717>
- [3] U. S. Energy Information Administration, Annual Energy Review, Washington, D. C., www.eia.gov/aer. (2011)
- [4] Klapp J., Cervantes-Cota J. L., Longoria-Gandara L. C., Gabbasov R., "Energy for the Present and Future: A World Energy Overview", Environmental Science and Engineering, Vol. 77, Springer Berlin Heidelberg New York, (2007).
- [5] Laborde, M.Á., González, F.R., La energía del hidrógeno. In: González F.R. (Ed.). Ediciones CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Programa Iberoamericano (2010)
- [6] Wang Y.D., Huang Y., McIlveen D. Wright, Hewitt N., Eames P., Rezvani S., McMullan J., Fuel, 85, 2133 (2006).
- [7] Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Penchini D., Proietti S., Int. J. Greenhouse Gas Control, 9, 372 (2012).
- [8] Campanari S, Chiesa P, Manzolini G., Int. J. Green. G. Tech., 4, 441 (2010).
- [9] Comas J. Laborde M., Amadeo N. J. Power Sources, 138, 61 (2004).
- [10] Lysikov, A, Trukhan S., Okunev A., Int. J. Hydrogen Energy, 33, 3061 (2008).
- [11] Barelli, L., Bidini G., Gallorini F., Servili S., Energy 33, 554 (2008).
- [12] López A., Perez N. G., Reyes A., Lardizábal D., Sep. Sci. Technol., 39, 3559 (2004).
- [13] Collins-Martínez V. Escobedo Bretado M. Meléndez Zaragoza M., Salinas Gutiérrez J., Lopez Ortiz A., Int. J. Hydrogen Energy, In Press, Corrected Proof., Available online December (2013).
- [14] Roine HSC Chemistry®, 6.1, "Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Data base", (2010).
- [15] Escobedo-Bretado M, Collins-Martínez V, López-Ortíz A., Int J Chem Reactor Eng, 6, 51 (2008).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [16] Frusteri F., Freni S., Chiodo V., Spadaro L., Di Blasi O., Bonura G., Cavallaro, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 847 (2012).
- [17] Silaban A, Harrison D. P. *Chem. Eng. Comm.*, 47, 149 (1996).
- [18] Bandi A, Specht M, Sichler P, Nicoloso N. In situ gas conditioning in fuel reforming for hydrogen generation. In: 5th international symposium on gas cleaning at high temperature. Morgantown West Virginia; 2002. Available at: http://www.zsw-bw.de/en/docs/research/REG/pdfs/REG_5th_ISGC_2002.pdf.
- [19] Hufton J. R., Mayorga S., Sircar S., *AIChE Journal*, 45, 248 (1999).
- [20] Ding Y., Alpay E., *Process Saf. Environ. Prot.*, 79, 45 (2001).
- [21] Nakagawa K., Ohashi T. J., *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1344 (1998).
- [22] Kato M., Yoshikawa S., Essaki K., Nakagawa K., Toshiba Corporation. INTERMAC, Japan Electric Measuring Instruments Manufacturers' Association, Joint Technical Conference. SE-3, 1021 (2001).
- [23] Ochoa-Fernández E., Lacalle-Vilà C., Zhao T., Rønning M. D., Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 167, 159 (2007).
- [24] Jakobsen J. P., Halmøy E., *Energy Procedia*, 1, 725 (2009).
- [25] Barraza Jiménez D., Escobedo Bretado M. A., Lardizábal Gutiérrez D., Salinas Gutiérrez J. M., López Ortiz A., Collins-Martínez V., *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 2557 (2013).
- [26] Alcerreca-Corte I., Fregoso-Israel E, Pfeiffer H., *J. Phys.Chem. C*, 112, 6520 (2008).
- [27] Albertona A. L., Souza M. M.V.M., Schmal M. *Catal. Today*, 123, 257 (2007).
- [28] Li H., Berntsen H., and Chen D. *J. Phys. Chem. A*, 114, 3834 (2010)
- [29] Iwasaki, Y., Suzuki, Y., Kitajima, T., Sakurai, M., Kameyama, H. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 40, 178 (2007).
- [30] Sandler, S. I. *Chemical and engineering thermodynamics*, 3rd ed., Wiley: New York, 1999.
- [31] Borgwardt, R. H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 493 (1989).
- [32] L'vov, B. V. *Thermochim. Acta*, 303, 161 (1997).
- [33] Readman, J. E.; Blom, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 1214 (2005).

**Inmovilización de la glucosa oxidasa para su evaluación como catalizador anódico en una biocelda
microfluídica de glucosa**

R.A. Escalona-Villalpando¹, M. Galván-Valencia², L.G. Arriaga-Hurtado³, S.M. Durón-Torres², J. Ledesma-García^{4*}.

¹Maestría en Ciencia y Tecnología Ambiental, Centro Académico Multidisciplinario, Campus Aeropuerto
Carr. A Chichimequillas S/N, Terrenos Ejidales Bolaños, Querétaro, Qro. 76140, UAQ.

²Unidad Académica de Ciencias Químicas, Campus Siglo XXI, Km 6 Carretera Zacatecas-Guadalajara
Ejido la Escondida 98160, Zacatecas, Zac. UAZ.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila,
Pedro Escobedo, 76703, Querétaro, Qro.

⁴Ingeniería en Nanotecnología, Centro Académico Multidisciplinario, Campus Aeropuerto
Carr. A Chichimequillas S/N, Terrenos Ejidales Bolaños, Querétaro, Qro. 76140, UAQ.

*Tel. + (442) 192 12 00 EXT 65411, mail: janet.ledesma@uaq.mx

Resumen

Los catalizadores enzimáticos para bioceldas de combustible han sido ampliamente estudiados en los últimos años por sus aplicaciones en baterías para dispositivos electrónicos, diseño e implantación de marcapasos, desarrollo de estimuladores neuronales y biosensores. No obstante, el corto tiempo de vida útil y baja producción de energía constante son algunas de las limitaciones de una biocelda de combustible, básicamente debido a la dificultad para inmovilizar la enzima y pérdida de su actividad. En el presente trabajo, se evaluó un método para inmovilizar glucosa oxidasa (GOx) sobre grafito para su uso como bioánodo en una celda de combustible de microflujo (CCMF). El procedimiento consistió en adsorción directa de la enzima a partir de una solución de GOx en BF 0.1 M pH 7 sobre grafito (área geométrica entre 0.6 a 0.8 cm²) y el co-depósito de mezclas de glutaraldehído o poli-L-lisina con GOx. La actividad catalítica de GOx se evaluó por voltamperometría cíclica con 0 a 100 mM de β -D-glucosa, usando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y platino como contraelectrodo. La densidad de corriente de los bioánodos se evaluó en una CCMF con soporte de carbón tipo PPF (pyrolyzed phothoresist film). En el rango de potencial de -0.9V a 0V respecto al ECS, en ausencia de glucosa se observaron picos de oxidación y reducción cercanos a -0.45V y -0.47V respectivamente, los cuales se atribuyen a la transferencia de electrones del cofactor FAD. En presencia de glucosa ambas señales disminuyen y en presencia de oxígeno los voltamperogramas se modificaron. La estabilidad de la GOx adsorbida se favoreció con glutaraldehído y poli-L-lisina. La densidad calculada de enzima adsorbida fue de 3.55×10^{-12} hasta 4.21×10^{-11} mol/cm². Los resultados indican que utilizando esta metodología es posible optimizar la inmovilización de la GOx para su uso como bioánodo en una CCMF híbrida.

1. Introducción

Las celdas de combustible representan una prometedora alternativa para la producción de energía a partir de reacciones químicas por medio de catalizadores metálicos en el cátodo y ánodo como el oro, paladio, platino y plata, siendo costosos, además de sufrir envenenamiento catalítico y requieren condiciones de reacción específicas para su

óptimo funcionamiento [1]. Una de las propuestas más estudiadas en los últimos años para el remplazo de dichos catalizadores ha sido la implementación de enzimas que operan a temperatura ambiente y pH neutro, lo que representa ventajas para su potencial aplicación como fuente de energía en dispositivos electrónicos, diseño e implantación de marcapasos, desarrollo de estimuladores neuronales y biosensores [2]. Sin embargo, una baja producción de energía eléctrica y un corto tiempo de vida útil son algunos inconvenientes para el buen funcionamiento de una biocelda de combustible, debido principalmente a la deficiente inmovilización e inestabilidad enzimática [3]. Para la inmovilización de GOx se han empleado métodos físicos, utilizando principalmente agentes microencapsuladores y de atrapamiento como polímeros de polipirroles o hidrogeles de poliacrilamida [4], así como agentes químicos que permiten la adsorción de la enzima al electrodo. En este último caso se han empleado compuestos entrecruzadores como el glutaraldehído y quitosano [5] o moléculas que favorecen la unión covalente por medio de interacción entre grupos funcionales de la enzima y del agente inmovilizador [6]. En esta primera parte del proyecto, se planteó la inmovilización de GOx por adsorción física y la inmovilización usando compuestos entrecruzadores como el glutaraldehído (GA) y la poli-L-lisina (PL-ly) sobre grafito. Las evaluaciones fueron realizadas en media celda y celda completa en un dispositivo microfluídico tipo película fotoresistente pirolizada (PPF, del inglés pyrolyzed photoresist film) que utiliza glucosa como combustible [7].

2. Sección Experimental

Materiales

La Glucosa Oxidasa (GOx) de *Aspergillus Niger* (E.C.1.1.3.4) con $\geq 100,000$ unidades/g, el cofactor flavín adenin dinucleótido (FAD), las placas de grafito, glutaraldehído (50 % en agua V/V), la poly-L-lisina (0.1 % W/V) y la β -D-glucosa fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El fosfato ácido de sodio (Na_2HPO_4) y de potasio (KH_2PO_4) y el hidróxido de potasio (99 % pureza) son grado reactivo marca Merck. Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada.

Pre-tratamiento del electrodo de grafito

Para los experimentos en media celda, el electrodo de grafito se pulió utilizando alúmina ($0.05\ \mu\text{m}$) y después se sonicó durante 20 min en agua desionizada para retirarle el exceso de alúmina. Posteriormente, fue sometido a una limpieza electroquímica empleando voltamperometría cíclica, 100 ciclos a una velocidad de barrido de $100\ \text{mV s}^{-1}$ en un rango de potencial de -0.9 a 1.0 V en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M.

Preparación del electrodo con GOx

Para la adsorción física de GOx sobre el grafito previamente tratado, se preparó una solución de la enzima a una concentración de 5 mg/mL en un amortiguador de fosfatos (BF) 0.1 M pH 7 y se depositó sobre el grafito incubándolo a 4 °C por 1 y 24 h. Después de este tiempo, se secó a temperatura ambiente y fue estudiada la respuesta

de GOx a diferentes concentraciones de glucosa: 0, 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mM. Para la evaluación del glutaraldehído (GA) con GOx se utilizaron las concentraciones de 0.05 % y 1.12 % en BF utilizando dos métodos: a) mezcla de la solución de GOx con GA que se depositó sobre el grafito dejándolo incubar por 1 h, posteriormente se secó a temperatura ambiente y se enjuagó con BF antes de evaluar la actividad enzimática a diferentes concentraciones de glucosa. b) la solución de GOx se depositó sobre el grafito dejándolo secar a temperatura ambiente y después se cubrió con GA. Para la evaluación con la poli-L-lisina (PL-ly) se emplearon concentraciones de 0.1 y 10 % y se siguieron los mismos métodos descritos para el GA.

Sistema electroquímico

En todos los estudios electroquímicos fue empleada una celda de vidrio de 25 mL empleando un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia y un alambre de platino como contra-electrodo. Las mediciones se realizaron a través de un potenciostato-galvanostato (BioLogic Science Instruments modelo VMP3) y todos los potenciales expresados en este trabajo se refieren al ECS.

Celda de combustible microfluídica híbrida

Se utilizó una celda de combustible microfluídica tipo PPF para la evaluación de bioánodos a partir de GOx. Para la inmovilización de GOx se emplearon dos métodos de adsorción. En el primero se depositó GOx en solución de BF sobre el PPF y en el otro GOx con GA 0.05 %. En todas las mediciones se utilizó como fluido anódico glucosa 10 mM en BF. Como cátodo se preparó una tinta de platino al 30 % con isopropanol y Nafión, depositándolo sobre el PPF con ayuda de un aerógrafo y como fluido catódico se usó una solución 0.3 M de KOH.

3. Resultados y Discusión

Adsorción de GOx sobre grafito

La caracterización de la adsorción de GOx se realizó por voltamperometría cíclica (VC) a una velocidad de barrido de 50 mV/s en una ventana de potencial de -0.9 a 0.0 V en BF 0.1 M y atmósfera de nitrógeno. Se observó un pico de oxidación característico a -0.462 V y uno de reducción a -0.531 vs ECS (Figura 1 A) que coincide con los resultados reportados por otros autores [8]. Estos picos son atribuidos a la transición de FAD a FADH₂ y viceversa, dentro del sitio catalítico de la enzima [9]. Para corroborar que los picos corresponden a lo descrito, se realizaron experimentos empleando solo al cofactor sobre grafito bajo las mismas condiciones de reacción. Los voltamperogramas cíclicos obtenidos muestran un pico de oxidación a -0.422 V y otro de reducción a -0.521 V (Figura 1 B), desplazados catódicamente y de mayor intensidad con respecto a los observados con GOx, lo que pudiera estar relacionado a la estructura de GOx que además de FAD contiene residuos de aminoácidos, amino azúcares e hidratos de carbono, que le pudieran conferir más resistencia a la transferencia de electrones desde el sitio catalítico de la enzima al electrodo,

a diferencia de FAD en la que ocurre un transferencia directa de electrones [10].

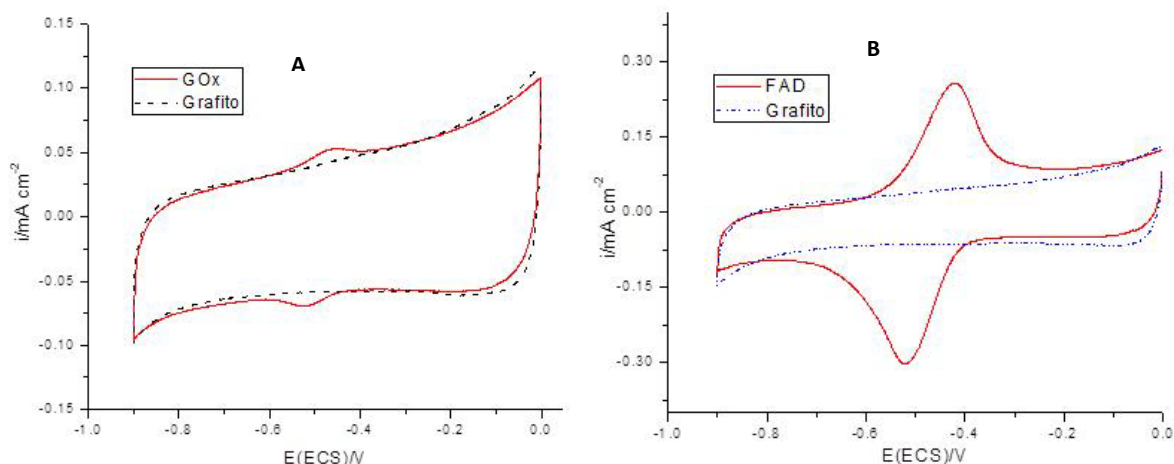


Figura 1. A) Voltamperometría cíclica comparativa del grafito vs GOx inmovilizada B) FAD adsorbido sobre grafito

Actividad catalítica de GOx en presencia de β -D-glucosa

La determinación del efecto catalítico de GOx inmovilizada se llevó a cabo en presencia de concentraciones crecientes de glucosa 0, 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mM en BF bajo atmosfera de nitrógeno. Los resultados se muestran en la Figura 2 donde se observa una disminución en la intensidad de corriente de los picos redox a medida que aumenta la concentración de la glucosa. Este efecto se puede atribuir a la saturación del centro activo de GOx y a la transformación de oxígeno a peróxido de hidrógeno por la enzima, disminuyendo la concentración de oxígeno en la superficie del electrodo [11].

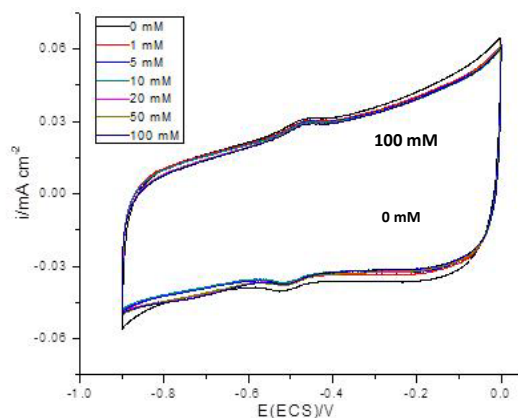


Figura 2. Actividad catalítica de GOx a diferentes concentraciones de glucosa

Adsorción de GOx con GA y su actividad catalítica a diferentes tiempos

La respuesta de la mezcla de GOx con GA se evaluó por VC observándose un par redox a -0.515 y -0.461 V (Figura 3A) que en comparación con los potenciales observados para GOx sobre grafito muestran un desplazamiento poco

significativo. De igual manera se aprecia un aumento en la pseudo-capacitancia del voltamperograma al incorporar GA. Además se evaluó la actividad catalítica en presencia de diferentes concentraciones de glucosa (0, 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mM) presentándose una disminución de la intensidad de la corriente al aumentar la concentración del azúcar (Figura 3B).

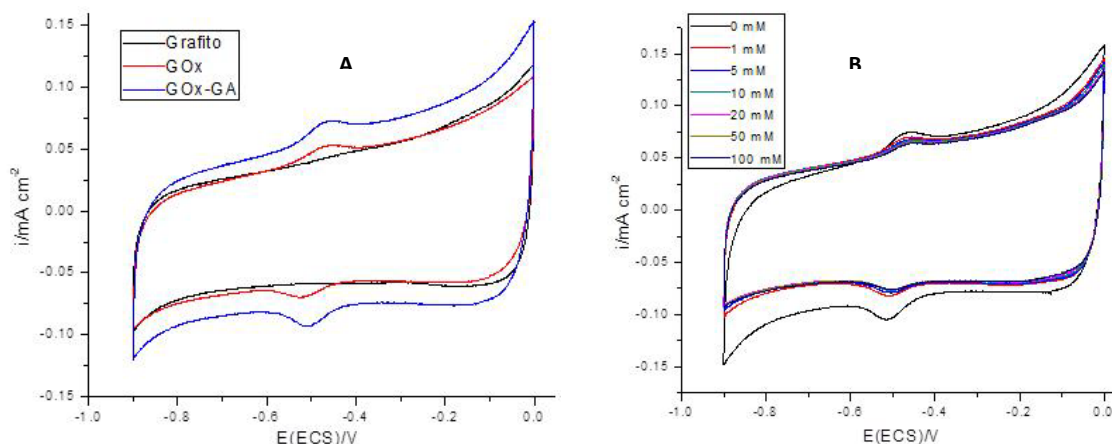


Figura 3. A) VC comparativos entre los electrodos de grafito, grafito/GOx y grafito/GOx-GA. B) Actividad de grafito/GOx-GA a diferentes concentraciones de glucosa

Finalmente, se evaluó la actividad de los electrodos de grafito/GOx con diferentes concentraciones de GA (0.05 y 1.12 %) a 1 h, 24 h, 1, 2 y 4 semanas en 10 mM de glucosa bajo atmósfera de nitrógeno, con la finalidad de ensayar su estabilidad. Se encontró que al emplear el método b) de inmovilización para las dos concentraciones de GA se prolongó la actividad enzimática hasta 4 semanas. Cuando se empleó el método a) utilizando una concentración de GA de 0.05% la actividad se conserva durante cuatro semanas, sin embargo, a mayor concentración (1.12%) su estabilidad se reduce a una semana. En ausencia de agente entrecruzante la estabilidad se ve drásticamente reducida a 72 h (Tabla 1).

Tabla1. Tiempo de operación de los electrodos de grafito modificados con GOx con y sin GA. El depósito del agente entrecruzante (GA) se realizó por lo métodos a) y b)

Método	Concentración de GA (%)	Tiempo de operación
--------	-------------------------	---------------------

GOx	0	72 h
GOx-GA (a)	0.05	4 semanas
GOx-GA (a)	1.12	1 semana
GOx-GA (b)	0.05	4 semanas
GOx-GA (b)	1.12	4 semanas

Inmovilización de GOx con PL-ly

La GOx fue inmovilizada con PL-ly a concentraciones de 0.1 y 10% por los métodos a) y b) descritos anteriormente para GA. La evaluación de la actividad de la enzima se llevó a cabo en media celda utilizando como electrodo de referencia el ECS y como contra-electrodo un alambre de platino. Utilizando ambos métodos de inmovilización y para las dos concentraciones de PL-ly, se observó un par redox alrededor de -0.539 y -0.497 V (Figura 4). Estos resultados coinciden en la posición de los picos redox con los encontrados al utilizar el GA lo que confirma la presencia y actividad de GOx sobre el grafito. Sin embargo, las pruebas de estabilidad y la actividad catalítica en presencia de glucosa se encuentran en proceso de experimentación.

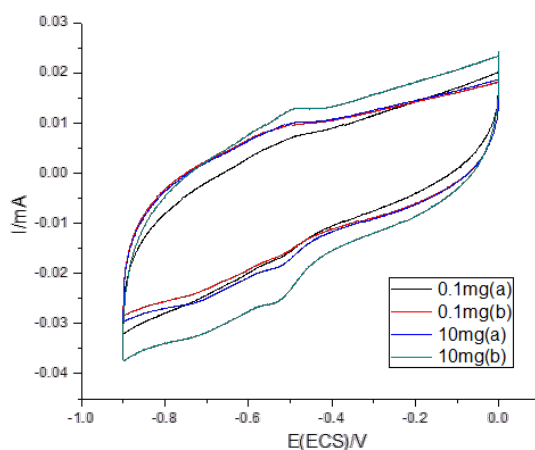


Figura 4. VC del electrodo Grafito/Gox-PL-ly al 0.1 y 10% por ambos métodos de depósito del agente entrecruzante.

Cantidad adsorbida de GOx y GOx-GA sobre grafito

El cálculo de la cantidad promedio de enzima activa adsorbida se realizó integrando el pico de reducción de varios electrodos utilizando la ecuación 1 en donde Γ es el promedio de enzima inmovilizada, Q es la carga durante la reacción de reducción, n el número de electrones transferidos, en este caso es igual a 2, A el área geométrica del electrodo y F es la constante de Faraday [12].

$$\Gamma = Q/nFA \quad (1)$$

Para el electrodo de Grafito/GOx se calculó una cantidad promedio de enzima inmovilizada de $8.28947 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$, lo que correspondería a 4.99×10^{13} moléculas cm^{-2} . Después de medir la actividad catalítica durante tres días consecutivos en los cuales el electrodo se almacenaba en BF a 4 °C, la evaluación de la cantidad de enzima inmovilizada disminuyó a $1.95915 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ (Tabla 2) debido principalmente al lavado de la enzima. Al emplear el agente entrecruzante GA se mejoró la retención de GOx sobre el grafito impidiendo su remoción de la superficie, cuantificándose una cantidad promedio de GOx adsorbida de $1.61948 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ que es similar o mayor a lo reportado por otros autores por ejemplo: $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ utilizando grafeno; $2.35 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ con carbón vítreo (CV) y nanotubos de carbono (NTC); y $5.93 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$ con nafión-CV-NTC [12].

Tabla 2. Cantidad de enzima adsorbida sobre grafito

Electrodo	Cantidad mol cm^{-2}
Grafito-GOx (1ra determinación)	8.28947×10^{-11}
Grafito-GOx (3ra determinación)	1.95915×10^{-11}
Grafito-GOx-GA (0.05%)	1.61948×10^{-10}

Evaluación de GOx en una biocelda microfluídica tipo PPF

En una celda de microflujo tipo PPF se utilizó como bioánodo a GOx depositada sobre el carbón PPF con un área geométrica de 0.03 cm^2 y como cátodo platino, empleando una velocidad de flujo (VF) de 1.5 mL h^{-1} obteniendo un potencial a circuito abierto (PCA) de 0.5 V y una densidad de corriente (DC) de $6.2 \mu\text{W cm}^{-2}$. Al aumentar la velocidad del flujo a 3 mL h^{-1} se observó un incremento de la densidad de corriente a $7.9 \mu\text{W cm}^{-2}$ pero al aumentar la VF a 5 mL h^{-1} disminuyó considerablemente la DC debido posiblemente a la remoción de la enzima puesto que ningún agente entrecruzante fue utilizado (Figura 5).

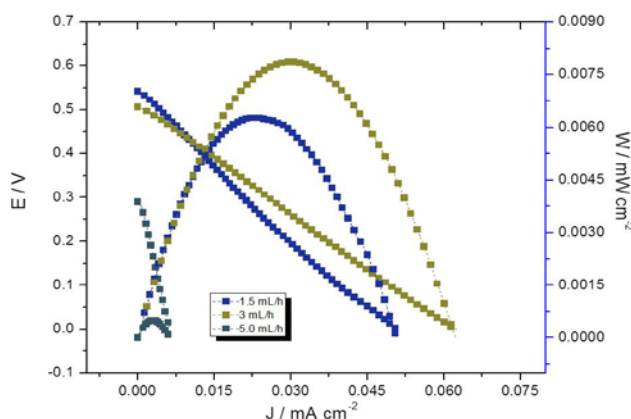


Figura 5. Curvas de descarga de GOx sobre carbón tipo PPF

Para evitar la remoción de la enzima sobre el PPF (área geométrica de 0.03 cm^2) por el aumento del flujo se empleó GA y se observó una disminución del PCA de 0.3 V (Figura 6), con una densidad de corriente máxima de $20 \mu\text{W cm}^{-2}$ a 0.29 V y una VF de 9 mL h^{-1} manteniéndose un desempeño constante de la celda de microflujo durante 15 días. Si bien la potencia y la densidad de corriente obtenidas aún son pequeñas para una aplicación práctica, la densidad de corriente se encuentran por encima de algunas reportadas por ejemplo: 1.38 a 18 mW cm^{-2} empleando la misma enzima pero un método de adsorción diferente, pero la potencia es baja en comparación a los $760 \mu\text{W cm}^{-2}$ reportado como máxima hasta el momento [13].

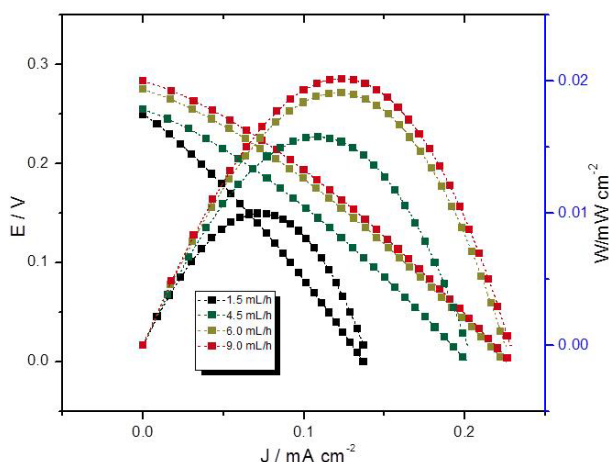


Figura 6. Curvas de descargas de GOx con GA a diferentes velocidades de flujo

4. Conclusiones

Se logró la inmovilización de la GOx sobre grafito por adsorción simple, con un tiempo de vida útil de hasta 72 h, con una cantidad de enzima adsorbida de $8.28947 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2}$. La señal voltamperométrica corresponde a la oxidación-reducción del cofactor FAD-FADH₂ la cual es una función inversa de la concentración de glucosa. La densidad de corriente máxima conseguida en la biocelda microfluídica cuando se empleó únicamente GOx fue de $6.2 \mu\text{W cm}^{-2}$ con un flujo de 9 mL h^{-1} . Al agregar GA como inmovilizador se mejoró el tiempo de vida útil del electrodo de Grafito/GOx hasta 4 semanas con una cantidad de GOx adsorbida de $1.61948 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ en media celda, y en la celda de microflujo se alcanzó una densidad de corriente de $20 \mu\text{W cm}^{-2}$ a 0.29 V a un flujo de 9 mL h^{-1} , con un tiempo de operación de hasta 15 días. Finalmente, los resultados preliminares con la PL-Iy como agente inmovilizador son prometedores.

5. Agradecimientos

Se agradece a la Universidad Autónoma de Querétaro por la beca otorgada y se agradece a ANR-CONACYT por el financiamiento obtenido a través del proyecto 163114.

6. Referencias

- [1] D Ivnitski, B Branch, P Atanassov. C Apblet, *Electrochem. Commun.*, 8, 1204–1212 (2006).
- [2] W. C Ming, W. K Hei, C. Dong. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78, 927–938 (2008).
- [3] Z. Zhu, C. Momeu, M. Zakhartsev, U. Schwaneberg, *Biosensors and Bioelectronics* 2, 2046–2051 (2006).
- [4] Q. Wu, L. Wang, H. Yu, J. Wang, Z. Chen, *Chem. Rev.*, 111, 7855–7875 (2011).
- [5] Y-G. Zhou, S. Yang, Q-Y. Qian, X-H Xia, *Electrochem. Commun.*, 11, 216–219 (2009).
- [6] D. Wan, S. Yuan, G. L. Li, K. G. Neoh, E. T. Kang, *electrode Appl. Mater. Interf.*, 2, 3083-3091 (2010).
- [7] M. J. González, J. P. Esquivel, D. Sánchez, P. Godignon, F. X. Muñoz, F. J. Campo, F. Giroud, S. D. Minter, N. Sabaté. *Lab on a Chip*, 1-9 (2013).
- [8] G. Wang, N. M. Thai, S. T. Yau, *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2158–2164 (2007).
- [9] J. M. Goran, M. Mantilla, K. J. Stevenson. *Anal. Chem.* 85, 1571-1581. (2013).
- [10] W. C Ming, W. K. Hei, C. X. Dong, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 78, 927–938 (2008).
- [11] K. Won, Y-H Kim, S. An, J. H. Lee, S. Park, Y-K Choi, J. H Kim, H-I. Hwang, H. J. Kim, H Kim, S. H Lee, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 11, 1-9 (2013).
- [12] P. Wu, Q. Shao, Y. Hu, J. Jin, Y. Yin, H. Zhang, C. Cai, *Electroch. Act.*, 55, 8606–8614 (2010).
- [13] M. Holzinger, A. L. Goff, S. Cosnier. *Electrochem Act.* 82, 179-190. 2012.

Effect of particle size and hydration treatment on the wheat straw biodegradability and hydrogen production by a microbial consortium.

A. Lara-Vazquez¹, A. Sánchez Carmona², I. Valdez-Vazquez^{1*}

¹ Departamento de Ciencias Ambientales, División de Ciencias de la Vida, Universidad de Guanajuato, Campus Irapuato – Salamanca, Ex Hacienda El Copal Km. 9, Carretera Irapuato-Silao, C.P. 36500, A.P 311, Irapuato, Guanajuato, México. Mail: valdez_idania@yahoo.com

²CINVESTAV, Unidad Guadalajara de Ingeniería Avanzada

ABSTRACT

Lignocellulosic materials are promising for the production of biofuels since they are abundant and widely distributed. However, their biodegradability is low since they are composed of polymers of cellulose and hemicellulose tightly bound to lignin. In order to face up to this challenge this work study the effect of hydration treatment and particle size on the biodegradability of raw wheat straw measured as hydrogen production by a microbial consortium. Dry wheat straw was milled at 3mm and 0.2mm and the hydration treatments were performed until reach the maximum water retention capacity with water and effluents from a H₂-producing reactor. Then, the hydrated wheat straw was loaded into 100 ml reactors at 25g ST/L using 10% sludge from an anaerobic digester as inoculum and incubated at 37°C. According to the results obtained, the hydration treatment ($p<0.01$) and particle size ($p<0.5$) had a significant effect on the biodegradability of wheat straw measured as hydrogen production (ml H₂/L) and hydrogen production rate (ml H₂/L·d). For the particle size, the hydrogen production was higher at 3mm than that at 0.2mm mainly for untreated wheat straw. On the other hand, hydration treatments with water or effluents displayed similar hydrogen production rates of 39 ml H₂/L·d being 60% higher than those for untreated wheat straw. The highest hydrogen production was reached with the effluent-hydrated wheat straw in comparison with the water-hydrated wheat straw and control (366, 293 and 193 ml H₂/L, respectively). The hydration treatment with water or effluent is an economical method to increase effectively the biodegradability of lignocellulosic materials when anaerobic mixed consortia are used.

Keywords: hydration, water retention capacity, wheat straw.

1. Introduction

The decrease of oil reserves, the high costs of fuels and the global interest for the reduction of effects of GHG have encouraged the demand for alternative energy that can help to the gradual shift of fossil fuels. The hydrogen is an energy carrier that could help to substitute the requirements of global energy due to its high combustion power (H₂ >120MJ/Kg vs. fossil fuels > 45 MJ/kg). Hydrogen is considered as a green fuel since the water is the only product at the end of its theoretical combustion [1]. It can be produced by biological processes; a common one includes the conversion of carbohydrates into hydrogen by the action of fermentative microorganisms in anaerobic

environments. One of the main advantages of using microorganisms for hydrogen production is the reutilization of wastes generated by the industrial activity, where the biomass constitutes a key component of them. Furthermore, GHG are reduced due to raw material has previously fixed carbon for its growth [2]. For this purpose, natural environment isolated or genetic modified microorganisms can be utilized, both can growth in refined carbohydrates such as glucose and sucrose. Another type of microorganisms includes mixed cultures or microbial consortia, which can be used due to their ability to growth in complex substrates such as wastewater, solid wastes, anaerobic sludge and agricultural wastes. Particularly, agricultural wastes have a high potential to be utilized for hydrogen production since they are abundant, cheap and a good source of carbohydrates [3]. It's estimated that every year 200 billion of tons of agricultural wastes are produced worldwide being the equivalent to 60-80 billion of tons of crude oil [4]. In Mexico, 150 million of dry matter is produced coming from corn straw, sorghum straw, tops/leaves of sugarcane and wheat straw. Particularly wheat straw is a residue not very exploited and concentrated in some regions of Mexico, accordingly can be collected without difficulty and at low cost for its transformation into bioenergy [5]. The chemical composition of wheat straw shows a high content of fermentable sugars, which are most found as a homopolymer of glucose (cellulose), a heteropolymer of xylose and other sugars of 5 carbons (hemicellulose), strongly bonded by a heteropolymer of aromatic compounds (lignin) [6]. The use of wheat straw for hydrogen production has not yet been extensively studied. Fan et al. (2006) [7] compared the hydrogen production using raw wheat straw and HCl pretreated wheat straw, the maximum cumulative hydrogen production, 68.1 ml H₂/g TVS was observed from HCl pretreated wheat straw which was 136-fold as compared with that of raw wheat straw wastes. Kongjan et al. (2010) [8] produced H₂ from wheat straw hydrolysate by dark fermentation using extreme thermophilic mixed culture, the highest production 318.4 ml H₂/g-sugars, was obtained with 5% of hydrolyzed substrate. Quéméneur et al. (2012) [9] studied the hydrogen production using an anaerobic heat-treated sludge fed with raw and enzymatically hydrolyzed wheat straw. They reported a maximal production of 10.52 and 19.63 ml H₂/g SV, respectively. The optimal dosis of enzyme mixture added to the wheat straw was between 1 – 5 mg/g wheat straw. Panagiotopoulos et al. (2013) [10] shows the hydrogen production by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* from hydrolysates derived from a dilute-acid treatment and enzymatic hydrolysis of wheat grain and straw. The mixed hydrolysates exhibited good fermentability at 20g/L. Nasirian et al. (2011) [11] also reports hydrogen production from acid-pretreated wheat straw, they found that simultaneous saccharification and fermentation (SSF) is the most effective and economical method to convert the substrate into hydrogen reaching a yield of 1 mol/mol-glucose. Additionally, different reactor settings have been studied result the best production rates using an up-flow anaerobic sludge bed (UASB) reactor compared with continuously-stirred tank reactor (CSTR) or anaerobic filter (AF) reactor [12]. Nonetheless it can be notice from these studies; the biodegradability of wheat straw is restricted by the pretreatment utilized (chemical, enzymatic or physical). The main drawback of utilization of pretreatments is that increases the cost of production in a scale-up process. Besides, the chemical pretreatments can produce inhibitors as furfural and hydroxymethylfurfural having to be removed from the hydrolyzed in order to

avoid the inhibition of the fermentation [13]. However, there are other alternative pretreatments that can be utilized thanks to its low cost and low energy demand obtaining a higher biodegradability of lignocellulosic substrates. For example, the hydration of fibers is one the initial steps before its solubilization. Recently Lara and Valdez (2013) [14] studied the hydration properties of wheat straw, they found the intervals of time where is obtained the highest water retention capacity (WRC) and sugars release at the same time. In this way, the objective of this work was to study the effect of hydration of wheat straw fibers and particle size on the hydrogen production by a microbial consortium.

2. Experimental Procedure

2.1 Preparation of substrate.

Wheat straw (*Triticum aestivum* L.) was obtained from agricultural wastes in the locality of Irapuato, Guanajuato, Mexico in 2010. Table 1 shows the wheat straw chemical composition.

Table 1. Chemical composition of wheat straw.

Component	
Carbon (g/Kg)	419
Phosphorus (g/Kg)	0.46
Total Kjeldahl nitrogen (g/Kg)	4.4
Total solid volatiles (% ST)	86
Ashes (%ST)	8.6
Fiber content (% ST)	38.7
Protein (g/Kg)	30.6

One kilogram of sample was milled using a balls miller to obtain a particle size of 3 and 0.2 mm. Then, wheat straw was hydrated in water (10 h) and effluents from a biological reactor producing H₂ (14 h). The quantity of water or effluent added to the wheat straw was 20 ml/g wheat straw. The mixture was well-homogenized and kept at room temperature until get the maximum water retention capacity [14]

2.2 Batch reactor operation.

Batch tests for hydrogen production were performed in 100 ml bottles. 14 ml of sludge from an anaerobic digester were mixed with 56 ml of mineral medium (KH₂PO₄ 44.8 g/L, K₂HPO₄·3H₂O 6.98 g/L, MgCl₂·6H₂O 0.1 g/L, CaCl₂ 0.02 g/L, NH₄Cl 6 g/L, MnSO₄·6H₂O 0.015 g/L, FeSO₄·7H₂O 0.025 g/L, CuSO₄·5H₂O 0.005 g/L, CoCl₂·5H₂O 0.000125 g/L). The initial pH for hydrogen production was maintained to 5.5 and the hydrated wheat straw (3 mm or 0.2 mm) was added to a concentration of 25 g ST/L. The medium utilized for wheat straw hydration was added to the reactor and the volume was completed with mineral medium. The reactors were incubated statically during 20 days

at 37°C. Untreated wheat straw (3 mm and 0.2 mm) was utilized as a control experiment and all experiments were done by triplicate.

2.3 Analytic methods

Biogas volume was determinate using lubricated syringes and the hydrogen content was analyzed with a gas chromatograph (Perkin Elmer Clarus 580) with a thermal conductivity detector equipped with an Elite GC – GS Molsieve capillary column (30 meter, 0.53 mm ID). The injector and detector temperatures were 50°C and 200°C, respectively, the oven temperature 50°C - 100°C; 7°C/min. Argon was utilized as carrier gas at a flow rate of 6 ml/min.

3. Results and Discussion.

3.1 Effect of hydration treatment on H₂ production.

The Figure 1A,B shows the effect of hydration treatment of wheat straw on the hydrogen production by a microbial consortia. On average, the hydration treatment (in water or effluent) had a significant positive effect on the wheat straw biodegradability measured as hydrogen production and hydrogen production rate ($p < 0.01$). The maximum hydrogen production was 366 ml/l obtained by using wheat straw hydrated with the biological reactor effluent. This can be explained due by enzymes presents in the biological effluent. The effluents were obtained from an anaerobic reactor fed with wheat straw for hydrogen production [14]. According to the literature, the anaerobic microorganisms in the medium release hydrolytic enzymes such as glycosidases, endoglucanases and xylanases. These enzymes have enzymatic activity on cellulose and hemicellulose, where the main products obtained are glucose and xylose. In this way, there were a positive synergic effect between the bacterial enzymes and the hydration. These can be verified with the treatments with water-hydration only, when the hydrogen production was lower. On the other hand, the hydrogen production rates were also increased by the hydration treatments being 60% higher in comparison with the control.

3.2 Effect of wheat straw particle size on H₂ production

In order to study the effect of particle size on the hydrogen production, wheat straw at 3mm and 0.2 mm were utilized as substrate. Several studies have been realized with different lignocellulosic substrates where the hydrogen production has been dramatically increased by decreasing the particle size, since the superficial area is increased and as result the fibers can be easily processed by the microbial enzymes. However, according to the results of this study the hydrogen production was lower at 0.2 mm compared with those obtained at 3mm; this was particularly clear in the control treatments where the hydrogen production was 66 ml/L H₂ vs. 193 ml/L H₂ for 0.2 and 3 mm, respectively. This may be attributed to the damage of the fiber matrix and collapse of the pores during grinding

process being affected the water retention capacity value obtained [14]. There was no significant difference between the H₂ production rates at particle size of 0.2 and 3mm.

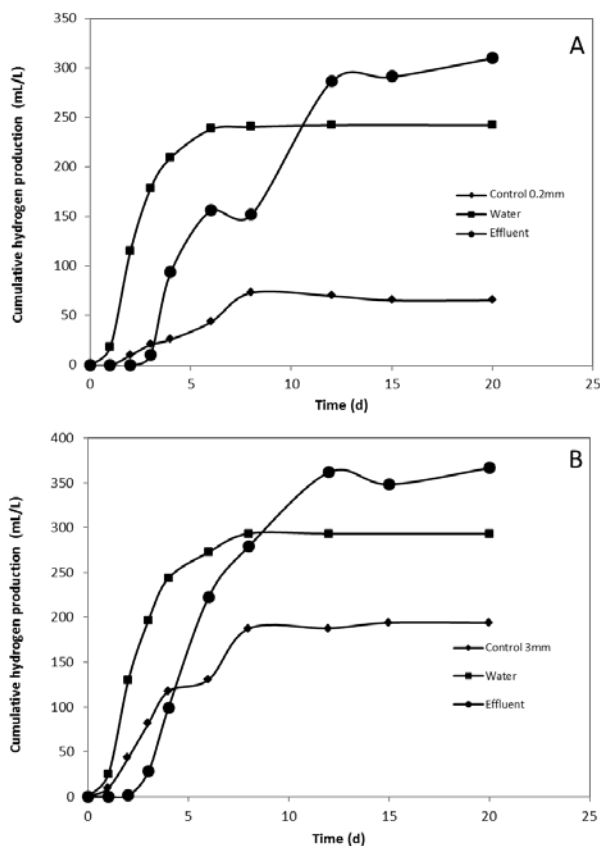


Figure 1. Effect of hydration treatment and particle size on the biodegradability of wheat straw measured as hydrogen production. A) 0.2 mm, B) 3mm.

3.3 Comparison with other studies.

Table 2 shows the comparison of H₂ yields obtained in this work and other studies realized using lignocellulosic feedstocks without chemical or enzymatic pretreatments. In this study, a H₂ yield of 7.4 ml H₂/g ST was obtained from the non-hydrated wheat straw. This result is similar to those reported by Quéméneur et. al. (2012) who used similar conditions such as incubation temperature, inoculum and untreated wheat straw. On the other hand, a H₂ yield of 14.6 ml H₂/g ST was obtained in this study from a hydrated substrate; this yield was similar to those reported for the most thermophilic systems except for Li and Liu (2012) who reached a very high yield by using pure cultures.

Table 2. Hydrogen yield obtained from lignocellulosic feedstocks without pretreatment.

Substrate	Inocula	Incubation temperature	H ₂ yield (ml H ₂ /g ST)	References
Hydrated wheat Straw	Anaerobic digester	37°C	14.6	This study
Untreated wheat straw			7.4	
Wheat straw	Anaerobic sludge	37°C	9.2	Quéméneur et. al 2012
Rice straw	Wastewater sludge	55°C	9	Chen et. al 2012
Rice straw	Sewage sludge	55°C	15.2	Kim et. al 2013
Rice straw	Sewage sludge	55°C	18.0	Kim et.al, 2012
Cornstalk waste	<i>C. thermocellum</i> DSM 7072 and <i>C. thermosaccharolyticum</i> DSM 869	55°C	68.2	Li and Liu, 2012
			74.9	
Wheat straw	<i>Thermophilic strain isolated from hot spring</i>	65°C	21.8	Almarsdottir

4. Conclusions

Hydration treatment had a positive significant effect ($p < 0.001$) on the biodegradability of wheat straw measured as hydrogen production. The highest hydrogen production was reached by using a biological effluent as hydration media. Regarding the particle size, the hydrogen production was higher at 3mm than that at 0.2mm mainly for untreated wheat straw. The hydration of lignocellulosic substrates represents a key potential to be utilized for the production of biofuels at low cost since the yields can be increased up to five times than those with raw substrates. Therefore, it is important the study of hydration properties of other substrates in order to obtain the information required. Additionally, another hydration media such as surface-modified agents can be studied for this purpose.

5. Acknowledgements

Financial support from the CONACYT projects N° 150001 from Fondo Sectorial “CONACYT-SENER – Sustentabilidad Energética” and N° 188432 from “Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica”.

6. References

- [1] Yamin Jehad A A, Gupta H N, Bansal B B and Srivastava O N (2000), "Effect of Combustion Duration on the Performance and Emission Characteristics of a Spark Ignition Engine Using Hydrogen as a Fuel", I. J. H. E., Vol. 25, pp. 581-589. Kongjan P, O-Thong S, Kotay M, Min B, Angelidaki I. 2010.
- [2] Saratale, G. D., Chen, S. D., Lo, Y. C., Saratale, R. G., & Chang, J. S. (2008). Outlook of biohydrogen production from lignocellulosic feedstock using dark fermentation--A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 67(11), 962.
- [3] Guo, X. M., Trably, E., Latrille, E., Carrère, H., & Steyer, J. P. (2010). Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: a review. *International journal of hydrogen energy*, 35(19), 10660-10673.
- [4] Khan, T. S., & Mubeen, U. (2012). Wheat Straw: A Pragmatic Overview. *Current Research Journal of Biological Sciences*, 4.
- [5] Valdez-Vazquez, I., Acevedo-Benítez, J. A., & Hernández-Santiago, C. (2010). Distribution and potential of bioenergy resources from agricultural activities in Mexico. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(7), 2147-2153.
- [6] Talebnia, F., Karakashev, D., & Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology*, 101(13), 4744-4753.
- [7] Fan YT, Zhang YH, Zhang SF, Hou HW, Ren BZ. 2006. Efficient conversion of wheat straw wastes into biohydrogen gas by cow dung compost. *Bioresour Technol* 97(3):500-505.
- [8] Kongjan P, Angelidaki I. 2010. Extreme thermophilic biohydrogen production from wheat straw hydrolysate using mixed culture fermentation: effect of reactor configuration. *Bioresour Technol* 101(20):7789-96.
- [9] Quéméneur, M., Bittel, M., Trably, E., Dumas, C., Fourage, L., Ravot, G., ... & Carrère, H. (2012). Effect of enzyme addition on fermentative hydrogen production from wheat straw. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- [10] Talluri, S., Raj, S. M., & Christopher, L. P. (2013). Consolidated bioprocessing of untreated switchgrass to hydrogen by the extreme thermophile *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* DSM 8903. *Bioresource technology*.
- [11] Nasirian N, Almassi M, Minaei S, Widmann R. 2011. Development of a method for biohydrogen production from wheat straw by dark fermentation. *Int J Hydrogen Energy* 36(1):411-420.
- [12] Kongjan, P., & Angelidaki, I. (2010). Extreme thermophilic biohydrogen production from wheat straw hydrolysate using mixed culture fermentation: Effect of reactor configuration. *Bioresource technology*, 101(20), 7789-7796.
- [13] Ren, N., Wang, A., Cao, G., Xu, J., & Gao, L. (2009). Bioconversion of lignocellulosic biomass to hydrogen: potential and challenges. *Biotechnology advances*, 27(6), 1051-1060.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[14] LaraVázquez Anibal, and Idania Valdez-Vazquez. (2013) *Two-stage fermentation* for hydrogen and ethanol production from raw lignocellulosic materials. 1-CIAB Congress Iberoamerican of Biorefineries.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Diseño de Reactor para Hidrodesoxigenación de Biodiesel de Primera Generación.

F. J. Olmos Lozano¹, M. Sánchez Cárdenas¹, J. Medina Valtierra².
javier.olmos92@hotmail.com manuel.sanchez@upa.edu.mx

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

²Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Área de Posgrado, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote.
Fracc. Bona Gens, C.P. 20256. Aguascalientes, Ags., México, Mex.
Tel. (449) 910-50-02

ABSTRACT

Este proyecto de ingeniería enfocada a la investigación científica tiene como principal rama la optimización y producción de biodiesel de segunda generación a partir de la hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación. Es por ello que se requiere de un reactor que tenga las características funcionales, operativas y cuente con los componentes requeridos para llevar a cabo dicho proceso. Para realizar la hidrodesoxigenación de biodiesel, se requiere de un reactor de acero inoxidable con capacidad de 100 ml, presurización de hidrógeno en un rango de 20 a 90 bares y elevación de la temperatura del biodiesel a 400°C. Estos parámetros son difíciles de dominar para la mayoría de los reactores químicos, donde una alta temperatura combinada con la presurización de hidrogeno gaseoso genera un ambiente riesgoso para el operador del reactor y para la estabilidad de la propia estructura del reactor. Añadiendo que se requiere un medio con constante agitación, se reducen las posibilidades de utilizar reactores comunes y se incrementa la necesidad de diseñar un reactor que cumpla con estas condiciones de trabajo. El diseño del reactor contempla todos los requerimientos necesarios para el proyecto. El sistema está equipado con un dispositivo eléctrico de elevación de temperatura para la calefacción del tubo reactor. La configuración modular del sistema permite cambiar parámetros operativos para realizar nuevas tareas en cualquier momento. Se logró conformar un sistema de agitación magnética que no representara un riesgo de fugas de hidrógeno. Por lo que este diseño dispone un medio hermético para la cámara de reacción y con la interacción magnética entre el imán situado en el eje del agitador y el imán del agitador con aspas colocado dentro de la cámara, se puede mantener una agitación constante con velocidad regulada sin comprometer la integridad del reactor, ni la seguridad del medio que lo rodea.

1. Introducción

Este documento muestra la factibilidad de realizar un proyecto de ingeniería enfocada a la investigación científica que tiene como principal rama la optimización y producción de biodiesel de segunda generación a partir de la hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación. Es por ello que este proyecto se enfoca en el diseño de un reactor que tenga las características funcionales, operativas y cuente con los componentes requeridos para llevar a cabo dicho proceso de hidrodesoxigenación.

La preparación de cierto tipo de catalizadores para la hidrodesoxigenación de biodiesel requiere un proceso previo de reducción por medio de hidrógeno, por lo que es necesaria la implementación de un reactor capaz de realizar dicho proceso. Además, el proceso de hidrodesoxigenación de biodiesel requiere de un reactor con características especiales para inyectar pulsos de hidrógeno en condiciones específicas, por lo que es primordial diseñar un reactor que pueda cumplir con estos requerimientos para su construcción en un futuro.

El alcance que tiene dicho proyecto está limitado, ya que hace función como complemento de un proyecto más ambicioso y laborioso. Es por ello que sólo contempla el estudio de los elementos principales para llevar a cabo el diseño de un reactor químico capaz de realizar el proceso de hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación. Además de ser necesario para reducir los catalizadores a utilizar en dicho proceso de obtención de biodiesel, mediante pulsos de hidrogeno dentro de un medio a altas temperaturas.

Un reactor químico es un equipo en cuyo interior tiene lugar una reacción química, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la misma con el menor coste posible. El diseño de un reactor químico requiere conocimientos de termodinámica, cinética química, transferencia de masa y energía, así como de mecánica de fluidos; balances de materia y energía son necesarios. Por lo general se busca conocer el tamaño y tipo de reactor, así como el método de operación, además en base a los parámetros de diseño se espera poder predecir con cierta certidumbre la conducta de un reactor ante ciertas condiciones, por ejemplo un salto en escalón en la composición de entrada.

La hidrodesoxigenación es una reacción química en la cual un grupo carboxilo es eliminado de un compuesto en presencia de hidrógeno produciéndose agua. La preparación de los catalizadores utilizados para activar la reacción de hidrodesoxigenación del biodiesel, requiere un preparado previo como parte de su proceso de elaboración que consiste en reducirlo mediante pulsos de hidrógeno. Es por ello que este reactor debe tener la capacidad de realizar esta tarea, de manera que no se requiera un equipo especial y se dificulte la realización del proyecto general.

En este proyecto se propone caracterizar un reactor para posteriormente realizar el diseño del mismo de manera que pueda realizar dicho proceso. Este diseño permitirá en un futuro construirlo y realizar la reducción de los catalizadores utilizados en el proceso de hidrogenación.

2. Sección Experimental

Para conformar un reactor que contenga los componentes principales y necesarios para llevar a cabo el proceso de hidrogenación partiendo de un reactor químico existente es necesario caracterizar y evaluar las condiciones en las que se encuentra dicho reactor. Esto con la finalidad de poder definir los accesorios que se requerirán añadir, cambiar y modificar, así como de las dimensiones en la propia estructura del reactor.

Es por ello que se debe realizar un plano del reactor actual con las dimensiones y especificaciones en su totalidad para delimitar los cambios que serán necesarios realizar y poder establecer los procedimientos y materiales necesarios para ello. Cabe destacar que se deben considerar las posibilidades tanto mecánicas y físicas para realizar las mejoras en el reactor, como las económicas para poder concretar su completa realización.

Obteniendo los planos y características del reactor actual se propone definir una propuesta general donde se expliquen las innovaciones que le permitirían al nuevo reactor incrementar sus parámetros de operación, monitorear las condiciones del ambiente de reacción y con esto, llevar a cabo procesos de hidrogenación, así como de otros que se puedan adaptar dentro de los límites de operación del propio reactor.

Contando con una propuesta de mejora se procede a elaborar un modelo detallado en un software de simulación que permita realizar pruebas que evalúen el diseño y las modificaciones que se proponen. Es así que se puede aprobar dichas modificaciones y adaptaciones, para su futura fabricación. Las simulaciones también son una herramienta efectiva y confiable para determinar los aspectos de seguridad que se deben tomar en cuenta, con la finalidad de poder elaborar un manual o guía del usuario con indicaciones para su manejo correcto, así como un protocolo y requerimientos de seguridad que minimicen el riesgo de sufrir algún accidente.

De acuerdo a las condiciones necesarias para llevar a cabo el proceso de hidrogenación se debe extremar precauciones en los factores de alto riesgo para el usuario u operador del reactor. Estos aspectos a considerar como factores claves y parámetros de diseño son:

El reactor debe de trabajar en altas temperaturas y a diferentes rampas de incremento de temperatura, oscilando desde una temperatura ambiente hasta los 400°C. Además, los tiempos de trabajo en altas temperaturas varían dependiendo del proceso químico que se lleve a cabo, para el procesos de hidrogenación es desde 1hr hasta

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

20hr de reacción. Esta alta temperatura representa un riesgo latente para el operador que se encuentre monitoreando las condiciones del reactor y/o el proceso de reacción.

Es por ello que se debe contener el reactor dentro de un recipiente que mantenga aislada la cámara principal del reactor del exterior. Esto evita la disipación del calor y el riesgo de sufrir alguna lesión por contacto directo con las partes calientes. Además de que mantiene la condición del ambiente de reacción estable, lo que minimiza las variaciones en los resultados finales del proceso.

Es muy importante y fundamental para llevar a cabo el proceso de hidroxigenación, mantener constante la agitación de la solución que va a reaccionar dentro del reactor, ya que debe interactuar con el hidrógeno gaseoso contenido en el reactor para que ocurra la reacción. Es por ello que para mantener siempre una mezcla homogénea del producto se requiere una agitación constante.

Además se debe asegurar que no existan zonas estáticas donde el fluido quede sin desplazarse. Este factor influye directamente en la eficiencia del proceso, ya que varía la cantidad de sustancia que reacciona, por medio del catalizador añadido, de acuerdo a la interacción que sostiene con el medio reductor.

Los materiales y dispositivos utilizados para la agitación deben de resistir las condiciones operativas del reactor, ya que un desgaste significativo en dicho material puede contaminar la solución que se encuentra reaccionando y estropear el proceso. Es por ello que se utiliza acero inoxidable 1.4571, 1.4435 y 1.4980 (o con especificación AISI 304), en todos los dispositivos y accesorios que tengan contacto directo con la solución.

Cabe añadir que debido a la presión de hidrógeno que requiere mantener el proceso de hidroxigenación durante la reacción, es necesario utilizar un anillo metálico como empaque para sellar la tapa del reactor y evitar fugas de hidrógeno.

Cabe señalar que un dispositivo magnético para agitar la solución estará expuesto a las condiciones de la solución por lo que a una temperatura elevada perderá sus propiedades magnéticas, de acuerdo a la temperatura de Curie, por lo que se debe utilizar un material apropiado para mantener su magnetismo a dicha temperatura.

Debido a que el hidrógeno es un gas menos denso que el aire tiende a fugarse fácilmente inclusive por aberturas muy pequeñas, añadiendo las presiones de trabajo y la alta temperatura del reactor en condiciones normales de trabajo, se debe extremar precauciones para evitar accidentes mayores, ya que su punto de autoignición se encuentra a los 500°C y se incendia fácilmente con una llama invisible de baja radiación térmica.

La presión que debe mantenerse durante el proceso de hidrodesoxigenación se encuentra en un rango de 20 a 90 bares, por lo que la inyección del hidrógeno puede realizarse fácilmente, sin la utilización de un compresor, con el tanque donde está almacenado. Es así que solamente se requiere adaptar un manómetro que muestre la presión alcanzada dentro del reactor.

Es importante que la presión de trabajo se mantenga durante el proceso, por lo que se debe instalar una válvula que evite que el gas se escape y se mantenga a una misma presión uniformemente.

El proceso de hidrogenación de biodiesel se realiza en el reactor bajo un método de tres niveles y tres factores de manera que las corridas puedan ser comparadas y evaluadas buscando los mejores rendimientos.

Este método consta de disponer tres niveles en las que se utilizan tres catalizadores con diferente porcentaje en peso de platino (Pt), y por cada tipo de catalizadores se disponen tres corridas con diferente tiempo de reacción a fin de encontrar los parámetros de mezcla más eficientes en la hidrodesoxigenación del biodiesel. Posteriormente, se va a repetir el proceso con diferentes presiones de hidrógeno en el reactor.

El proceso de hidrodesoxigenación se muestra a continuación:

1. Se carga el tubo reactor con biodiesel y los catalizadores, tomando en cuenta de que debe de colocarse previamente el agitador en su posición correcta.
2. Se sella la tapa al reactor a temperatura ambiente y se coloca dentro de la cámara principal de calentamiento del reactor.
3. Se agita a 900 rpm, mientras se incrementa la temperatura hasta 350°C y se inyecta hidrógeno a una presión de 14bar.
4. Para activar el catalizador se estabiliza el reactor a una temperatura de 400°C y una presión de hidrogeno a 20bar.
5. Se mantiene en agitación constante y se deja reaccionar el tiempo de acuerdo a la corrida del experimento (1 hasta 20hr).
6. Transcurrido el tiempo necesario para la reacción, se apaga la resistencia eléctrica y se deja enfriar el reactor hasta que alcance el equilibrio térmico con el medio ambiente.
7. Se retira el rector de la cámara de calentamiento y se enfría por debajo de la temperatura ambiente en un baño de agua helada.
8. Se retira la muestra para analizarla.
9. Se lava, seca, descontamina y se purga el reactor para recargarlo nuevamente con otra muestra.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

10. Se repite el procedimiento para las muestras restantes.

Utilizando los mejores resultados obtenidos en la reacción de hidrodesoxigenación de biodiesel, se procederá a realizar los mismos procesos con una variación en el flujo de hidrógeno.

El material que se encuentra disponible en el laboratorio del Instituto Tecnológico de Aguascalientes (ITA) es un reactor químico utilizado para calentar y/o derretir diferentes tipos de sales minerales.



Ilustración 5 Reactor químico

Como se muestra en la siguiente figura el contenedor del reactor cuenta con una resistencia en forma de espiral que permite calentar el reactor a temperaturas cerca de los 450°C. Además tiene un termómetro que proporciona una lectura confiable de la temperatura en tiempo real.



Ilustración 6 Resistencia eléctrica para aumento de temperatura

La resistencia eléctrica se encuentra en una cámara aislada dentro del mismo reactor, como se muestra en la siguiente figura. Esta, se encuentra sujeta a dicha cámara por lo que no es posible removerla sin dañarla. Esta cámara tiene un aislamiento térmico que evita que el calor se transfiera hacia el exterior.

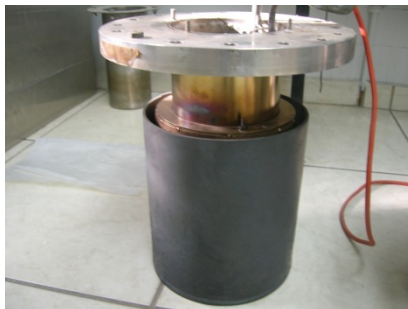


Ilustración 7 Aislamiento térmico de la cámara principal del reactor

Como se puede observar en la ilustración, la cámara del aislamiento térmico se introduce al armazón exterior del reactor. Lo que evita el contacto directo con partes del reactor que se encuentren a una temperatura elevada. Esto favorece a los mecanismos de seguridad necesarios para asegurar la integridad del operador que monitoree el proceso de hidrogenación.



Ilustración 8 Armazón exterior del reactor

A continuación se muestra la tapa y el reactor que se coloca de manera concéntrica a la resistencia eléctrica y dentro de la cámara principal.



Ilustración 9 Tubo reactor

Como se puede observar en la imagen, el tubo reactor tiene una mayor capacidad de carga que la necesaria para la cantidad de diésel que se procesará, además el diámetro del mismo es muy reducido, de manera que no se puede adaptar ningún dispositivo disponible para agitar la sustancia. Es por ello se debe adaptar un nuevo tubo reactor con mayor diámetro y una menor longitud, y de igual manera permitiendo el calentamiento uniforme del mismo.



Ilustración 10 Tapa del reactor con lectura de presión y temperatura

La tapa que tiene el reactor no tiene capacidad de inyección de gas, ni un medio de agitación disponible o con posibilidad de adaptarse por lo que su modificación representaría adaptaciones que por su complejidad no pueden realizarse por su tamaño reducido. Esto, debido a que la superficie disponible para añadir orificios para el agitador es muy reducida como se muestra en la siguiente ilustración.

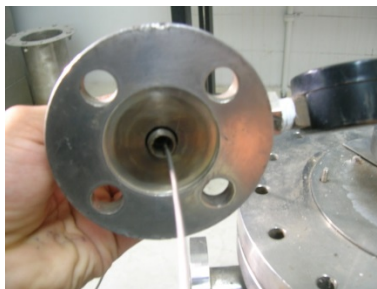


Ilustración 11 Superficie de la tapa del reactor

Valorando a detalle las condiciones y características del reactor existente en el ITA, se propone construir un nuevo tubo reactor de mayor tamaño que pueda cumplir todas las funciones requeridas para llevar a cabo el proceso de hidrodeshidrogenación. Por lo que se procedió a elaborar el modelado en un software de simulación para evaluar su factibilidad de operación bajo las condiciones necesarias y por ende, su funcionalidad para realizar dicho proceso.

En primera instancia se ajustó la tapa del tubo reactor para que se pudiera acoplar adecuadamente al soporte existente. Las mejoras que se realizaron están determinadas por la necesidad de monitorear las condiciones de presión y temperatura, controlar la inyección del hidrógeno al interior del reactor y como principal requerimiento: la agitación constante de la sustancia sin arriesgar la integridad del reactor al presentarse un riesgo de fuga del gas.

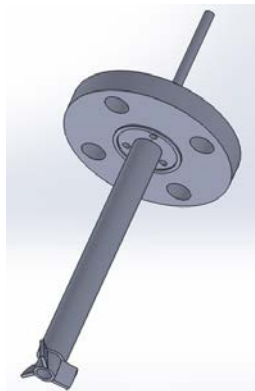


Ilustración 12 Modificaciones de la tapa del reactor

La característica principal de este diseño se centra en la colocación central, sellado y soldado a la tapa del tubo reactor, de un tubo de acero inoxidable AISI 304 de 150mm de longitud con el extremo inferior sellado para introducir el eje del agitador magnético por la parte posterior, de manera que interactúe magnéticamente con el agitador ubicado en la parte externa e inferior del dicho tubo. Como se puede observar en la imagen, se muestra la disposición final de dichos accesorios y a la varilla del agitador salir libremente por la parte superior del tubo.

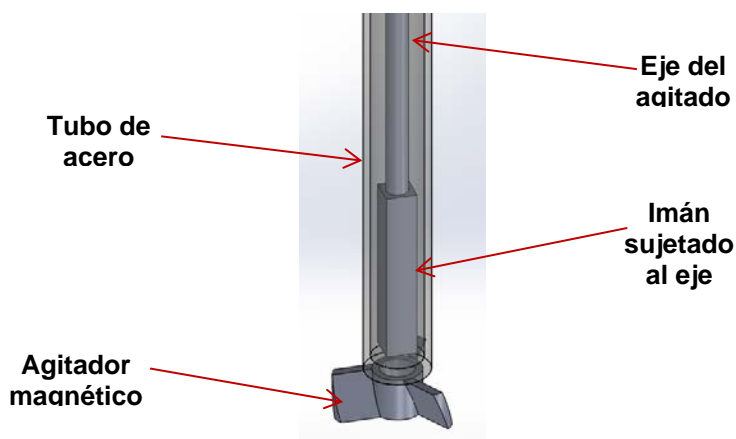


Ilustración 13 Vista interna del tubo agitador

Este diseño cuenta con tres orificios de 1/8" a los cuales se les puede acoplar y soldar tubos de acero inoxidable para instalar un manómetro (dispositivo de lectura de presión), una válvula anti-retorno para inyección de gas (para alta temperatura) y un sensor de temperatura no flexible. Además cuenta con un tubo sellado para acoplar la varilla de agitación magnética al agitador con aspas. La siguiente ilustración muestra la tapa del reactor con las modificaciones propuestas.

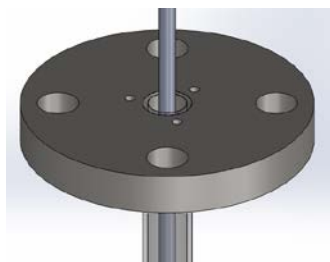


Ilustración 14 Vista superior de la tapa del reactor

Posteriormente se diseñó un nuevo tubo reactor, con las dimensiones ajustadas para que pueda contener la sustancia bajo las condiciones de presión y temperatura requeridas asegurando la integridad del dispositivo y minimizando considerablemente los riesgos de fugas de gas y/o accidentes por condiciones críticas.

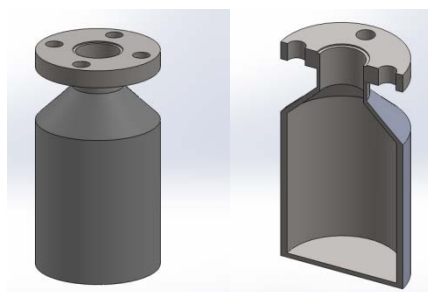


Ilustración 15 Diseño del tubo reactor

La capacidad total de carga del reactor es de 100ml considerando el volumen que se desplaza por el tugo del agitador, además se consideró un espacio suficiente para inyectar el hidrógeno y permitir que reaccione con el biodiesel. Como se puede observar en la siguiente ilustración, el ensamble de todas las partes principales del tubo reactor se acoplan y proveen una mejora considerable para el reactor mismo, ya que se aumenta la capacidad del reactor para ejecutar procesos de hidroxigenación, así como de reducción de sustancias, entre otros. Con la adaptación de varios dispositivos de control se incrementa la seguridad para el operador y se reducen considerablemente los factores de riesgo.

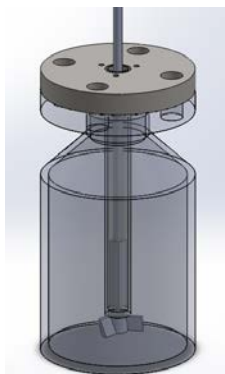


Ilustración 16 Ensamblaje del nuevo diseño del reactor

Sin embargo es necesario asegurar de manera anticipada que este diseño cumple con las condiciones y características necesarias para operar de manera estable y no presente un riesgo latente para quien lo maneje. Es por ello que se realizaron varios estudios en el software de simulación que determinan los parámetros críticos y puntos débiles de la estructura, así como las condiciones a las que el reactor presentaría una deformación.

3. Resultados y discusión

La implementación del estudio de simulación se enfoca en determinar las vulnerabilidades del reactor en condiciones críticas o excedentes a las de trabajo nominal, por lo que se toma en cuenta la resistencia del material y su posible deformación para dichas condiciones.

Este estudio simula las cargas y/o presiones a las que va a estar sujeto el reactor y determina la manera en que va a responder el material tomando en cuenta la geometría de la pieza. Dicha presión se estima en 100bar como máximo permitido para este reactor, considerando que la presión de trabajo para el proceso de hidrodeshidrogenación se ubica muy por debajo de dicho límite, es aceptable el rango establecido.

La siguiente imagen muestra el resultado del estudio de tensión de Von Mises aplicado a la estructura del sólido simulado. Esta tensión es una magnitud física proporcional a la energía de distorsión. En ingeniería estructural, la tensión de Von Mises se usa en el contexto de las teorías de fallo como indicador de un buen diseño para materiales dúctiles. El resultado observado se representa en el cambio de color según la zona donde ocurre una mayor tensión aplicada. Los colores más cercanos al azul representan una menor tensión Von Mises, mientras que los colores más cercanos al rojo muestran una mayor tensión. Cabe señalar que todas las tensiones mostradas en el estudio, se ubican por debajo del límite elástico del material, por lo que la estructura del reactor permanece estable y segura en el límite establecido.

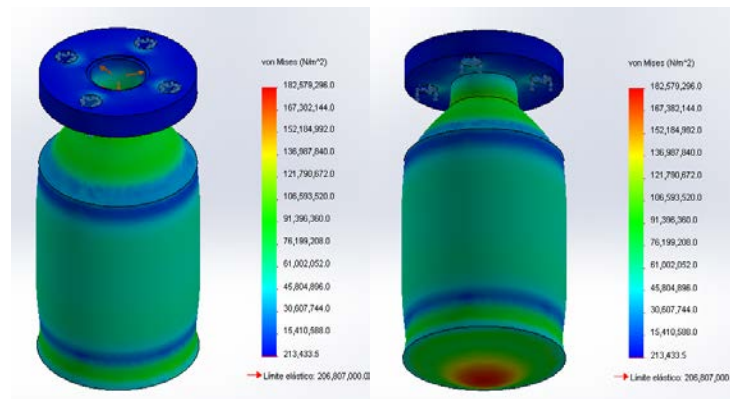


Ilustración 17 Estudio de tensión de Von Mises

El estudio muestra las secciones más vulnerables del reactor que sufrirían una posible deformación en caso que ceda el material ante la presión ejercida por el hidrógeno gaseoso. Sin embargo la deformación más significativa se encuentra por debajo del límite elástico del material, lo que asegura que no existe riesgo de deformación y/o ruptura del material. La imagen muestra una representación exagerada del sólido deformado para detectar fácilmente las zonas que sufrirían un posible desplazamiento. Las zonas con un máximo desplazamiento se ubican en un valor de 114.04μm por lo que es despreciable.

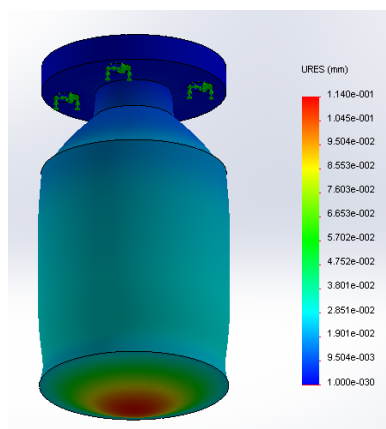


Ilustración 18 Estudio de desplazamiento resultante

Conjuntamente esta simulación realiza un estudio que muestra un factor de seguridad (FDS) que evalúa la seguridad en cada nodo, según un criterio de fallos. Se puede realizar el trazado de la distribución del factor de seguridad en todo el modelo o puede realizar únicamente el trazado de regiones del modelo con un factor de seguridad inferior al valor especificado para identificar las áreas débiles del diseño.

Este diseño del reactor arroja un factor de seguridad de 1.1327 lo que indica que el material es seguro. El material que se encuentra en una ubicación vulnerable empezará a fallar si aplican nuevas cargas iguales a las actuales multiplicadas por el factor de seguridad resultante, teniendo en cuenta que las tensiones/deformaciones unitarias permanecen en el intervalo lineal. En la imagen las regiones con un valor de FDS inferior a 1.1327 se muestran en rojo (regiones no seguras). Y las regiones en azul, con un valor de FDS superior a 1.1327, indican regiones seguras.

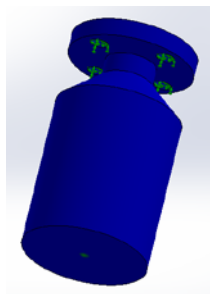


Ilustración 19 Estudio de factor de seguridad 1.1327

La siguiente imagen muestra la zona del reactor más vulnerable a presentar deformaciones o alteraciones en el material bajo una condición mayor a la establecida en la simulación, en este caso sería con una presión muy superior a los 100 bares. La zona donde existe un riesgo de vulnerabilidad en la estructura por encima del límite establecido para las pruebas.

Esta zona se ubica en un valor de factor de seguridad cercano al 1.5, por lo que demuestra, en comparación al observado en 1.1327, la inestabilidad en la estructura del reactor para las condiciones superiores con las que fue diseñado. Sin embargo esto no indica que falle o se deforme, sino que se superan los valores permitidos y representan un riesgo para la estructura del reactor.

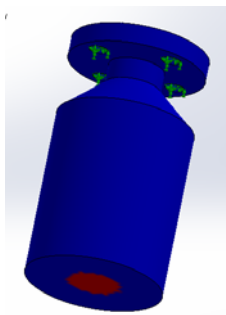


Ilustración 20 Estudio de factor de seguridad 1.5

4. Conclusiones

El proceso de hidrodesoxigenación de biodiesel presenta parámetros muy difíciles de dominar para la mayoría de los reactores químicos, donde una alta temperatura combinada con la presurización de hidrógeno gaseoso genera un ambiente riesgoso para el operador del reactor y para la estabilidad de la propia estructura del reactor. Añadiendo que se requiere un medio con constante agitación, se reducen las posibilidades de utilizar reactores comunes y se incrementa la necesidad de diseñar un reactor que cumpla con estas condiciones de trabajo.

Este diseño del reactor cumple con las especificaciones de seguridad que se requieren para poder trabajar con las condiciones de reacción del proceso de hidrodesoxigenación, por lo que es seguro operar el reactor y llevar a cabo la producción de biodiesel de segunda generación.

Se logró conformar un sistema de agitación magnética que no representara un riesgo de fugas de hidrógeno, ya que por su baja densidad en altas temperaturas es muy probable que ningún empaque pudiera contener el gas bajo la presión que requiere el proceso de reacción. Por lo que este diseño dispone un medio hermético para la cámara de reacción y con la interacción magnética entre el imán situado en el eje del agitador y el imán del agitador con aspas colocado dentro de la cámara, se puede mantener una constante agitación con velocidad regulada sin comprometer la integridad del reactor, ni la seguridad del medio que lo rodea.

Un aspecto difícil de resolver fue la de mantener el medio de agitación a alta temperatura, principalmente por la temperatura de Curie que afecta directamente al imán del agitador con aspas, por lo que se seleccionó un imán cerámico de hierro que pierde sus propiedades magnéticas a los 450°C. De manera que se asegura el funcionamiento correcto del agitador a los 400°C.

Este sistema de agitación innovador, representa un gran avance en el desarrollo de tecnología aplicada a procesos químicos, ya que integra este parámetro a los ya aplicados por reactores comerciales, los cuales no alcanzaban dichas temperaturas en un ambiente presurizado con hidrógeno. Es así que se puede utilizar para muchos tipos de procesos de reacciones químicas que se encuentren dentro de los rangos de operación del reactor.

De igual manera es un gran avance para la tecnología aplicada a las energías renovables, puesto que se puede adaptar para llevar a cabo procesos de producción de biodiesel y hidrodesoxigenación del mismo, que impulsaría el desarrollo de este biocombustible y su utilización en proyectos de investigación que favorezcan su inserción en el mercado global.

La estructura rígida del reactor permitirá realizar otros procesos químicos, como reducción de sustancias y/o materiales. Por lo que adquiere una amplia gama de aplicaciones gracias a su versatilidad y diseño innovador. Es muy útil para aplicaciones donde se requieran altas temperaturas y un medio controlado que evite contaminaciones u oxidaciones del material por la presencia del aire.

Con la utilización de este reactor se puede concluir el estudio del proceso de hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación, lo que daría como resultado un biodiesel de segunda generación con mejores características y aptas para poder implementarse en motores a diésel sin la necesidad de ajustar y acondicionar dichos motores.

5. Agradecimientos

Al M. C. Manuel Sánchez Cárdenas, por su amistad e incondicional apoyo, dedicación y atenciones recibidas durante la realización de este trabajo y mi permanencia en la Universidad.

Al Dr. Jorge Medina Valtierra, por su adicional apoyo y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] Diaz, H. M. (1998). Reactores químicos.
- [2] Lechuga, F. T. (2008). ABC para comprender reactores químicos con multireacción. México, D.F.: Reverté.
- [3] Levenspiel, O. (2002). El omnilibro de los reactores químicos. Barcelona: Reverté.
- [4] Martínez Romero, D. (2011). Obtención de combustibles renovables mediante hidrotratamiento catalítico de aceites vegetales y gasóleo. México, D.F.: Instituto Politécnico Nacional.
- [5] Furimsky, E., & Massoth, F. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. Catalysis Today.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Preparación de Catalizador para Hidrodesoxigenación de Biodiesel de Primera Generación.

M. F. Valerio Rodríguez¹, M. Sánchez Cárdenas¹, J. Medina Valtierra².
mafer.valerio@hotmail.com manuel.sanchez@upa.edu.mx

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

² Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Área de Posgrado, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote.
Fracc. Bona Gens, C.P. 20256. Aguascalientes, Ags., México, Mex.
Tel. (449) 910-50-02

ABSTRACT

El presente documento narra puntualmente el contexto de un proyecto para realizar un catalizador de Platino/ γ -alúmina, los artículos de investigación que fueron tomados como base, los pasos que se llevaron a cabo y algunas recomendaciones para lograr conseguir mejores catalizadores para el proceso de hidrodesoxigenación del Biodiesel. En comparación con la transesterificación no muchos estudios han aparecido en donde se utilicen reacciones de HDO de aceites y grasas. En la presente investigación se aprovecharán las propiedades catalíticas del platino en procesos de hidrodesoxigenación (HDO) de aceites y biodiesel de primera generación. Los catalizadores serán preparados por el método impregnación incipiente humedad a partir del precursor de platinum II acetylacetonate Pt (C₅H₇O₂)₂, utilizando como soporte γ -Al₂O₃. La hidrogenación se realizará en un reactor de acero inoxidable, donde se colocarán diferentes cantidades de catalizador, preparados a diferentes concentraciones y temperaturas de calcinación. También se analizarán las condiciones de presión de hidrógeno y temperatura de reacción (HDO). Con los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción se definirán las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno que presenten mayor rendimiento de reacción (HDO).

1. Introducción

El lector encontrará en el presente reporte la descripción y justificación teórica del proyecto 'Preparación de catalizador para hidrodesoxigenación de biodiesel de primera generación'.

En la actualidad aproximadamente el 80% de la demanda energética mundial se obtiene por la quema de combustibles fósiles. Esto conduce a un agotamiento de los recursos energéticos fósiles, que son limitados, lo que ha provocado que la utilización de combustibles fósiles se identifique como la principal causa del cambio climático global debido a la emisión de agentes contaminantes como resultado de su combustión [1].

Una opción para disminuir el consumo de combustibles fósiles y su impacto en el medio ambiente es la utilización de energías renovables basadas en el procesamiento de biomasa, debido a que poseen un enorme potencial energético, y pueden contribuir a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero. Tal es el caso del Biodiesel.

El método de aplicación del Biodiesel y sus mezclas con combustible diesel a base de petróleo puede ser utilizado en motores diesel sin ninguna modificación significativa del motor [2].

Las desventajas observadas en la aplicación del biodiesel de primera generación han despertado el interés para el desarrollo de procesos de hidrogenación catalítica de ésteres metílicos provenientes de aceites vegetales y grasas animales, para poderlos transformar de una condición de poliinsaturados a monoinsaturados. A este nuevo biodiesel es a lo que se conoce como biodiesel de segunda generación.

En los últimos años se han desarrollado estrategias para la producción catalítica de biodiesel de segunda generación a partir de aceites y grasas [3]. Estos procesos hacen reaccionar aceites, grasas y biodiesel de primera generación a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador heterogéneo e inyección de hidrógeno, con lo que se logra que el oxígeno pueda ser separado mediante la formación de grupos funcionalidades oxigenados, entre los que podemos mencionar H_2O , CO_2 y CO , este tipo de reacciones son conocidas como reacciones de hidrodesoxigenación (HDO).

En comparación con la transesterificación no muchos estudios han aparecido en donde se utilicen reacciones de HDO de aceites y grasas. En la presente investigación se aprovecharán las propiedades catalíticas del platino en procesos de hidrodesoxigenación (HDO) de aceites y biodiesel de primera generación. Los catalizadores serán preparados por el método impregnación incipiente humedad a partir del precursor de platinum II acetylacetonate $Pt(C_5H_7O_2)_2$, utilizando como soporte $\gamma-Al_2O_3$.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

La hidrogenación se realizará en un reactor de acero inoxidable, donde se colocarán diferentes cantidades de catalizador, preparados a diferentes concentraciones y temperaturas de calcinación. También se analizarán las condiciones de presión de hidrógeno y temperatura de reacción (HDO).

Con los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción se definirán las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión de hidrógeno que presenten mayor rendimiento de reacción (HDO).

2. Sección Experimental

El desarrollo experimental consistió en la obtención de catalizadores estables para el proceso de hidrodesoxigenación del biodiesel y obtener de esa manera el de segunda generación, estos son sintetizados a nivel de laboratorio y el procedimiento consiste en varias etapas. Mediante dicho procedimiento se obtienen catalizadores de platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -alúmina).

La búsqueda de materia prima para la realización de este trabajo es muy importante; teniendo en cuenta que en existen muchos tipos de soportes para la preparación de catalizadores se buscó el que mostrara las propiedades óptimas para soportar el Pt, por lo que se optó por conseguir y utilizar la bohemita en polvo Capatal B Alúmina (Bohemite). De acuerdo a las referencias consultadas previamente, el Platino cuenta con propiedades catalíticas adecuadas, en especial para llevar a cabo el proceso de hidrodesoxigenación, siendo el óptimo para este.

De esta manera se agrupó la materia prima, ya que la selección y caracterización de ellas, es una etapa fundamental del desarrollo de los soportes y en consecuencia de la preparación de los catalizadores, porque de ella depende alcanzar los objetivos planteados. A continuación se muestra la tabla con las propiedades físicas de la Bohemita, las cuales la hacen la mejor candidata para ser el soporte de estos catalizadores a preparar:

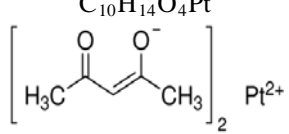
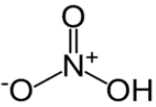
Capatal B Alúmina (Bohemite), lote P-13631, marca Sasol.		
Pérdidas por ignición	%	27.6
Área superficial	m ² /g	242
Volumen de poro	cc/g	0.48
Densidad	g/cm ³	2.9
Fase cristalina	DRX	Bohemita

Figura 5. Propiedades físicas de la Bohemita

Los reactivos empleados en la preparación de los catalizadores para hidrotratamiento se muestran en la tabla 3.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013

Tabla 3. Materias primas empleadas para la preparación de catalizadores.

Reactivo	Marca	Nombre
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pt}$ 	ALDRICH	Platino II acetil acetonato 97% PM = 393.29 g/mol
$\text{AlO}_3(\text{OH})$	SASOL	Bohemita Capatal B
NOH_3 	FERMONT	Ácido Nítrico 1:16
H_2	PRAXIS	Hidrógeno pureza 99.9%
H_2O	FERMONT	Agua Desionizada

Materiales utilizados

- Matraces Erlenmeyer de vidrio 125 ml
- Espátula de acero inoxidable
- Probeta graduada, división 1/10 de 50 ml
- Propipeta
- Pipeta de vidrio con división 1/10 de 10 ml
- Vasos de precipitado de vidrio 100 ml
- Matraz aforado de vidrio 30 ml
- Mufla programable
- Crisoles de porcelana
- Mortero de ágata
- Balanza analítica

Primeramente se prepararon distintos tipos de soportes de óxido de platino/γ-alúmina con distintos % en peso de platino hasta 7% en peso. Se pesa la cantidad de necesaria de Bohemita Capatal tipo B y de Platino II acetil acetonato (acacPt) de acuerdo al porcentaje requerido de platino, se prepara el ácido nítrico 1:16 molar (relación ácido:agua) agregándole agua desionizada; ya que se tiene listo, se incorpora poco a poco a la mezcla de bohemita y acacPt con la ayuda de un pistilo hasta obtener una mezcla homogénea en el mortero de ágata (Figura 5) con una consistencia de pasta (masa). Finalmente la pasta se guarda en el mismo mortero y se deja reposar por 48 horas para que seque a temperatura ambiente, después la pasta se secciona para obtener pellets de longitud y diámetro similar a los catalizadores comerciales, verificando que no se pulverice, ya que de ser así, el catalizador no podría ser

recuperado después del proceso de hidrodesoxigenación; terminando la molienda de manera adecuada se procede a calcinar el catalizador a 510°C. Estos catalizadores se preparan con lo muestra la Figura 7.



Figura 6. Mortero de ágata empleado para moler la pasta obtenida.

Para realizar la mezcla de la Bohemia Capatal y del acacPt, se emplea el método de impregnación a mojado incipiente que también es llamado impregnación capilar o impregnación en seco, es una técnica comúnmente utilizada para la síntesis de catalizadores heterogéneos. Típicamente el precursor de metal activo se disuelve en una solución acuosa u orgánica. Después la solución que contiene el metal se añade a un soporte de catalizador que contiene el volumen de poros mismos que el volumen de la solución que se ha añadido. La acción capilar extrae la solución en los poros. El catalizador debe ser secado y calcinado para eliminar los componentes volátiles dentro de la solución, depositando el metal en la superficie catalítica. La carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa dentro de los poros durante la impregnación y el secado, como lo muestra la figura 6.

Para secar y calcinar cada catalizador se utiliza la rampa de calentamiento que se muestra en la figura 8 usando aire. El propósito de calcinar los catalizadores es lograr la eliminación del agua de la bohemita capatal y obtener γ -alúmina, y por otro lado, eliminar el acetil acetonato y el ácido nítrico para obtener al final óxidos de platino, por lo tanto al finalizar la calcinación se obtiene un catalizador de óxido de platino depositado sobre γ -alúmina.

La calcinación, así como la reducción, forma parte del proceso de activación del catalizador y en el presente trabajo se emplean ambos considerando las temperaturas a las que se trabajara durante el proceso de hidrodesoxigenación (500 °C – 600 ° C).

En los catalizadores activados por el método de reducción se convierten los óxidos de algún elemento, en el elemento en su forma simple, dejando libre el oxígeno y permitiendo que se obtenga el catalizador finalizado ya listo para ser empleado en el proceso de hidrotratamiento del biodiesel de primera generación. En el caso de este proyecto se

obtiene platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -alúmina) mediante el uso de un reactor en el cual se puede variar las temperaturas a las cuales se realiza la reducción.

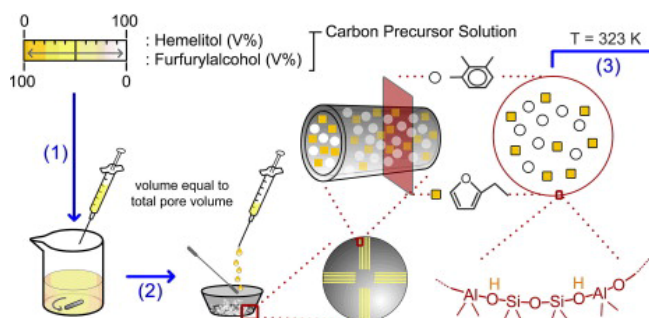


Figura 7. Ejemplo de preparación por método mojado incipiente.

La simbología empleada para los catalizadores es: (PtO/ γ -Al₂O₃) y a continuación se presenta cada de uno de los porcentajes de platino, el tiempo y la temperatura de calcinación, para de esta manera sentar un precedente que defina que todos los catalizadores fueron elaborados bajo las mismas condiciones, por lo tanto eso no debería de afectar el desempeño de los mismos en el proceso para el que fueron elaborados.

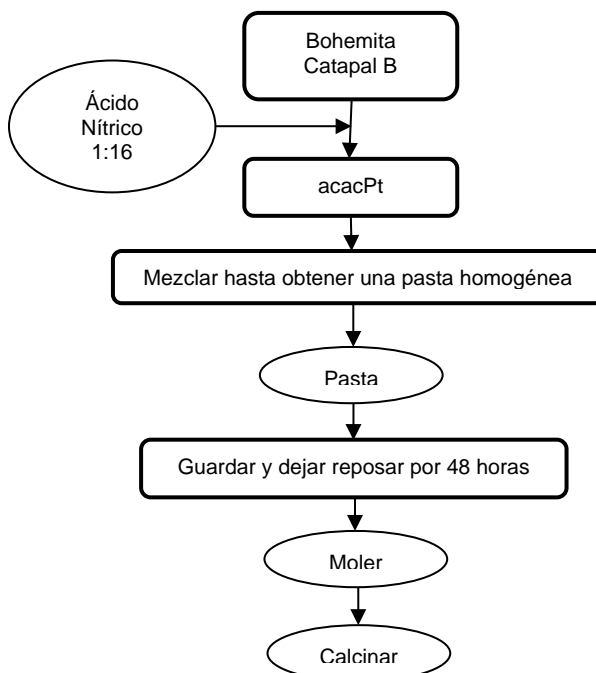


Figura 8. Secuencia para la síntesis de los catalizadores.

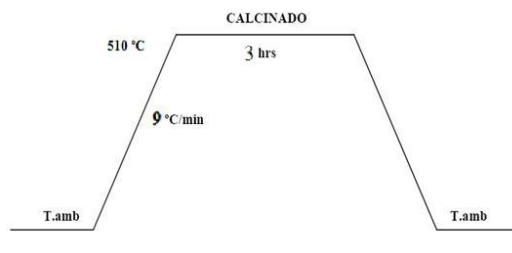


Figura 9. Curva de calentamiento para la preparación de catalizadores.

La Figura 8 muestra el proceso mediante el cual se calcinan los catalizadores para lograr la correcta transformación de la bohemita en gamma alúmina, proceso que se lleva a cabo en una mufla como la que se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Mufla programable "Thomas scientific".

Una vez anclada la especie metálica, en este caso el óxido de platino, es necesaria su activación para poder actuar como catalizador. Este proceso implica la reducción del oxígeno del óxido de platino (anclado al soporte) a su estado metálico mediante un control riguroso del tiempo, la temperatura y la presión de hidrógeno.

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso es un parámetro determinante en las propiedades finales del catalizador, ya que controla la formación y nucleación de cristales metálicos, y por tanto, el tamaño de las partículas de la fase activa. Por otro lado, también es importante la elección del flujo del gas reductor, hidrógeno, que llega a la superficie del precursor, ya que afecta la sinterización del metal.

La activación de los precursores se realizó mediante reducción in situ (en el laboratorio) en atmósfera de hidrógeno, previamente a la reacción catalítica, y en condiciones dinámicas, de modo que el gas arrastra el agua formada en el proceso, evitando así que se inhiba la reducción del catalizador, con lo que afectaría la dispersión del metal sobre el soporte.

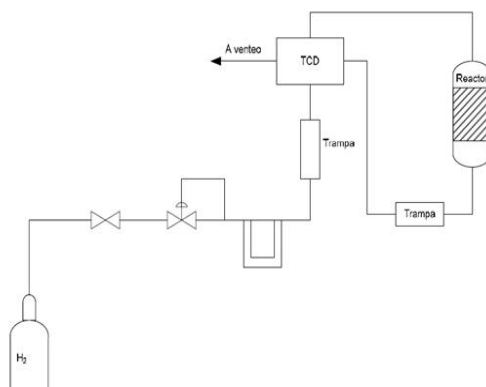


Figura 11. Diagrama que muestra el proceso de reducción en un reactor adiabático.

En la figura 11 se presenta el esquema básico de un sistema para realizar la reducción de los catalizadores, como se puede observar, este cuenta con válvulas de aguja, sin embargo, este tipo de sistema puede utilizar válvulas antiretorno (como las utilizadas en este proyecto) o de cualquier otro tipo dependiendo de las necesidades que se tengan, además se cuenta con el reactor (Figura 12) y con el tanque de hidrógeno (Figura 13).



Figura 12. Reactor adiabático utilizado para la reducción.



Figura 13. Tanques de hidrógeno y nitrógeno disponibles en el laboratorio.

Tabla 4. Diseño experimental para realizar la reducción de los catalizadores.

	Pt		
	3% peso	5% peso	7% peso
T_1	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2
T_2	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2
T_3	R_1	R_1	R_1
	R_2	R_2	R_2

La tabla 4 muestra cómo es que se llevarán a cabo las corridas para la reducción de los catalizadores, siendo T_n igual a la temperatura de reducción con hidrógeno, y R_n es la conversión de óxidos de platino a platino en su estado basal, y se obtendrá de un método de caracterización (difracción de rayos x o espectroscopia raman).

3. Resultados y discusión

Después de realizar el proceso previamente mencionado y obtener las mezclas secas a temperatura ambiente (Figura 13) se procedió a realizar el calcinado de cada uno de los catalizadores, obteniendo como resultado los siguientes:



Figura 14. Mezcla 3% en peso de platino secada a temperatura ambiente antes de calcinarla.

Primero se obtuvieron dos muestras para comprobar que el proceso fuera el adecuado y que los resultados obtenidos con dicho proceso fueran los deseados (Figura 14), así como para definir el grado de molienda que fuera apropiado para que el catalizador pueda ser recuperado después del proceso de hidrodesoxigenación.



Figura 15. Muestras obtenidas previamente a la elaboración de los catalizadores a utilizar.

Una vez estando bien seguros de que el proceso era el adecuado y que se obtenían los resultados esperados se procedió a elaborar los catalizadores (18 en total) partiendo de los porcentajes en peso que contienen de platino. Obteniendo así, óxidos de platino depositados sobre gamma alúmina, con un contenido en peso del 3% (Figura 15), 5% (Figura 16) y 7% (Figura 17) de platino.



Figura 16. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 3% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 17. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 5% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 18. Recipiente que contiene los 6 catalizadores de 7% en peso de platino previo a la reducción.



Figura 19. Aspecto físico del óxido de platino depositado sobre gamma alúmina.

Finalmente para obtener el platino en su estado metálico se procede a realizar el proceso de reducción en el siguiente equipo que se muestra en la Figura 19.



Figura 20. Equipo donde se realiza el proceso de reducción de los catalizadores.

En primer lugar se hace pasar un flujo de nitrógeno para limpiar el reactor y sacar cualquier parte de aire que este pudiera contener, ya que al hacer pasar el hidrógeno a través de este podría ocurrir una explosión en cuanto hiciera contacto con el aire.

Se trabajó a una temperatura de 400° C por 2 horas, obteniendo así, el catalizador final de Platino depositado sobre gamma alúmina (Pt/ γ -Al₂O₃).

4. Conclusiones

Este tipo de proyecto de investigación proporciona grandes beneficios a la sociedad, en realidad no es de difícil aplicación y resulta de gran pertinencia en la actualidad, considerando las condiciones ambientales en las que se encuentra este planeta y el papel que juegan los combustibles fósiles hoy en día.

Se considera que la dificultad para el desarrollo y la implementación de este tipo de proyectos radica en el elevado costo de inversión que se tiene que realizar para poder llevar a cabo la investigación, por lo que se requiere de apoyos gubernamentales o institucionales para poder desarrollar nuevos proyectos. Otro factor no menos importante es la falta de personal capacitado e interesado en el desarrollo de nuevos proyectos.

El beneficio ambiental también está presente en este proyecto, ya que mediante la correcta aplicación de este se logrará reducir de manera considerable la contaminación que es provocada por el uso de combustibles fósiles, ya que si bien, la elaboración de los catalizadores es solo una parte del proceso de producción de Biodiesel, de estos depende que tan eficiente puede llegar a ser el proceso, e incluso determinar la calidad del Biocombustible que se vaya a obtener.

El gran reto en la actualidad recae en el hecho de poder desarrollar catalizadores de menor costo, con materiales accesibles y con menor impacto ambiental, sin sacrificar la actividad catalítica durante los procesos para la elaboración de Biodiesel. Del hecho de poder desarrollar nuevos y mejores catalizadores, depende que tan viable pueda resultar el uso generalizado del Biodiesel en sustitución de otro tipo de combustibles.

Con este proyecto se da una aportación al proceso del mejoramiento de los catalizadores, ya que utilizan materiales conocidos por sus propiedades altamente eficientes en los procesos de producción de Biodiesel, en este caso de segunda generación.

La literatura reporta que el uso de Zeolita combinada con la gamma alúmina y Platino depositado sobre estas es altamente benéfico, ya que se combinan las propiedades físicas y químicas de cada una de estas para tener como

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

resultado un catalizador mucho más eficiente, considerando que la Zeolita por su grado de acidez ayuda a tener un mayor número de octanaje en el combustible en comparación con la gamma alúmina, y esta es muy eficiente por su gran área superficial, en el caso del Platino este es ideal para procesos de hidrotratamiento.

5. Agradecimientos

Al M. C. Manuel Sánchez Cárdenas, por su amistad e incondicional apoyo, dedicación y atenciones recibidas durante la realización de este trabajo y mi permanencia en la Universidad.

Al Dr. Jorge Medina Valtierra, por su adicional apoyo y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] D. Dasa, T. Nejat Veziroglu. (2001). "Hydrogen production by biological processes: a survey of literature", International Journal of Hydrogen Energy, Vol 26, pp.13-28.
- [2] R. Sarin, M. Sharma, S. Sinharay, R.K. Malhotra, "Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia", Fuel 86 (2007) 1365–1371.
- [3] Donnis B, Egeberg RG, Blom P, Knudsen KG. "Hydro processing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes" Top Catal 2009;52:229–40.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Sulfatación de Carbón Activado, Zeolita MCM-41 Y γ - Al_2O_3 para La Producción De Biodiesel

L. A. Sánchez-Olmos¹, P.L Cardona-Bernal¹, C. G. Casillas-Martínez¹, M. C. Gómez-Santana¹, J. Medina-Valtierra².
luis.sanchezo@upa.edu.mx

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

²Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Área de Posgrado, Av. Adolfo López Mateos #1801 Ote.
Fracc. Bona Gens, C.P. 20256. Aguascalientes, Ags., México, Mex.
Tel. (449) 910-50-02

ABSTRACT

En la presente investigación de ingeniería tiene como principal rama la optimización y producción de biodiesel de primera generación. Es importante destacar que la acidez o basicidad de un catalizador interviene de manera significativa al llevarse a cabo una reacción, notando que cuando el catalizador es mayormente ácido la eficiencia de reacción mejora considerablemente, debido a esto, en este proyecto se sintetizaron catalizadores sólidos y súper ácidos, con lo que se logró favorecer ampliamente las reacciones químicas. Los catalizadores fueron probados en un reactor de acero inoxidable autógeno. Se sintetizaron carbón activado, zeolita MCM-41 y gamma alúmina como soportes catalíticos para obtener así tres diferentes catalizadores sólidos súper ácidos al pasarlos por un proceso de sulfatación con H_2SO_4 al 98.3 %.

Posteriormente se determinaron las características que tienen los catalizadores sólidos súper ácidos. Estos catalizadores fueron utilizados como aceleradores, logrando incrementar el rendimiento para la producción de biodiesel por transesterificación, y esterificación. Los resultados de caracterización de catalizadores y rendimientos de reacción son la base para determinar las condiciones de preparación de catalizadores más adecuadas, así como las condiciones de temperatura y presión en la obtención de biodiesel

1. Introducción

Debido al potencial agotamiento de los combustibles fósiles tradicionales y el notorio creciente costo del petróleo, han provocado preocupaciones medioambientales, que han inducido la búsqueda de combustibles alternativos renovables ha ganado mucha atención, y es aquí donde entra el biocombustible “biodiesel”, el cual puede obtenerse mediante el tratamiento químico de aceite vegetal y grasa animal.

Recientemente ha incrementado de manera importante el interés acerca de la elaboración de catalizadores para la producción de biodiesel, ya que es así como se logra acelerar la reacción química. Sin embargo, el biodiesel actualmente no se ha comercializado a nivel mundial. La principal razón de este detenimiento es el alto costo de las materias primas utilizadas para la producción de biodiesel, que limita de manera importante su aplicación en general.

La mayoría de los catalizadores sólidos utilizados se componen de partículas de metales esparcidas en óxidos metálicos o de zeolitas. Las estructuras de estos catalizadores son complejas pues tiene las estructuras del metal en varios tamaños y de una manera amorfa es decir sin forma regular, por lo que se requiere de darle un tratamiento específico para obtener un catalizador simple y que esté acorde con la solución que los hará reaccionar. Así las reacciones resultantes tendrán un menor costo, serán más rápidas y hasta tendrán un número menor de subproductos secundarios.

Al aceite vegetal o grasa animal es necesario realizar un proceso químico para la obtención de biodiesel por transesterificación, en el cual el aceite se mezcla con alcohol para separar el biodiesel y el subproducto que es la glicerina. Es común utilizar catalizadores para acelerar la reacción química en el proceso de transesterificación. Hacer uso de estos catalizadores de manera sólida se ha tornado importante para su implementación en biocombustibles, ya que el uso de estos es imprescindible para hacer más eficiente la velocidad de reacción a la que se generará el biocombustible.

En el presente proyecto se hará un enfoque en la utilización de catalizadores como acelerador de reacción en la producción de biodiesel. También se tendrán en cuenta las características del catalizador, como lo es la estructura, contando que deben ser de porosas para que la reacción se lleve a cabo correctamente.

2. Sección Experimental

Deshidratación de aceite

- Se depositó el aceite vegetal usado (AVU) en un reactor Batch, el cual permaneció abierto a presión atmosférica.
- El reactor se colocó en la chaqueta de calentamiento con termo agitador a 130°C por 2.5 horas en agitación constante.

Filtrado de AVU

- El AVU a 80°C, se pasó por papel filtro de 10 micras en embudo de porcelana sobre en un matraz de 2Lt.
- Se conectó el matraz una bomba de vacío.

Obtención del carbón activado

- Se tomó la fibra de llanta y se coloca en el reactor de pirolisis.
- Se encendió el reactor para que llegue a una temperatura de 520°C.
- Se hace pasar un flujo de nitrógeno de 30 ml/min durante la reacción.
- La reacción se realizó durante dos horas.

Síntesis de Zeolita MCM-41

Se preparó mallas moleculares (zeolitas en este caso) a partir de hidrogel de iones aluminosilicato y un templatte orgánico (ordenador de la estructura), que son moléculas orgánicas de gran tamaño. Lo anterior se realizó usando el siguiente método:

Se preparó una solución acuosa con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (cristalizador) y una solución de iones de aluminato y silicato de sodio se mezcló físicamente ambas soluciones y se colocó en una autoclave dejando gelificar a 150 °C por 48 h. El pH fue medido y ajustado de 9.5-10 con una solución de ácido acético a 30%.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Extracción del templante a la zeolita MCM-41

Se preparó la solución 0.1 M Etanol/ NH_4NO_3 .

Conociendo la densidad del Nitrato de Amonio (1.7 gr/ml) y la relación 1:15 por cada gramo de zeolita con templante se requieren 15 ml de solución, se preparó 150 ml de la solución. Para determinar la cantidad de Nitrato de amonio necesaria en la mezcla se calculará la cantidad en gramos de 0.1M conociendo que 1 M de Nitrato equivale a 80.005 g/Mol se realizó la siguiente relación:

$$\frac{0.1 \text{ M } \text{NH}_4 \text{ NO}_3}{1 \text{ Mol } \text{NH}_4\text{NO}_3} \frac{80.052\text{g}}{1} = 8.05\text{gr de } \text{NH}_4 \text{ NO}_3$$

De esta manera se necesitó 150 mL de la solución conteniendo 1.2075 gr de Nitrato de amonio.

- Se colocó la zeolita y la solución de Etanol 0.1 Molar de Nitrato de amonio en el matraz globo, y este a su vez en el termoagitador a una temperatura de 74°C por 1 hora. Se puso el intercambiador de calor en una de las entradas del matraz de globo, a su vez por medio de un flujo de agua y unas mangueras colocadas en el intercambiador se dio lugar a la existencia de la circulación de agua dentro de este equipo con la finalidad que el templante este húmedo y sea más fácil quitarlo del catalizador.
- Se filtró la solución obtenida con ayuda de un matraz erlenmeyer y papel filtro además de agua destilada para evitar que la mezcla se adhiriera al papel filtro.
- La muestra filtrada que quedó, se colocó en un crisol. Posteriormente la muestra se secó en la mufla por 2 horas a una temperatura de 130 °C.
- En seguida la muestra se calcinó en la mufla a una temperatura de 650°C por 3 horas.

Obtención de gamma alúmina

Se transformaron 36 gr de Bohemita Catapal en γ -alúmina, por lo que se realizaron dos corridas de calcinación en una mufla de 18gr cada una. Dicho proceso se llevó a cabo en un tapadera de porcelana (donde se vertió la bohemita), esta se introdujo en el horno en el cual se inició el aumento de temperatura de 9°C cada minuto periódicamente (se estableció este valor puesto que la mufla no cuenta con aumento en decimales solo números enteros); el valor base fue de 20°C dado que lo menos que se puede programar en el equipo de calcinación.

Este aumento periódico se llevo a cabo por aproximadamente una hora, hasta que logramos llegar a una temperatura estable de 510°C, en el momento que se alcanzó este valor se comenzó con la calcinación por consiguiente también transcurrir el tiempo necesario para lograr el objetivo, este ultimo siendo de tres horas.

Después de la calcinación se obtuvo γ -alúmina, pero esta se retiró de la mufla al día siguiente que llevamos a cabo el proceso, debido a que, si es, en el momento después de completó el tiempo requerido (tres horas) esta pudo haber sufrido un choque térmico perdiendo las propiedades logradas con la curva de calentamiento.

Caracterización de soportes catalíticos sulfatados

Para lograr conocer las características que maneja el soporte catalítico de carbón activado así como el catalizador en sí, es necesario para determinar las características del material con el que se trabajará, entonces, la caracterización utilizada durante éste proyecto fue la espectroscopía IR, analizando de esta manera las moléculas del soporte catalítico y antes y después de la sulfatación, para verificar que la deposición de H_2SO_4 se realizó de manera correcta, las gráficas resultantes se explicarán más adelante.

Deposición de H_2SO_4 a los soportes catalíticos

- Se tomó 1g de cada soporte catalítico y 10 ml de H_2SO_4 concentrado (98.3%) de solución.
- Se colocó cada uno en un matraz de 100 ml controlado alrededor de 100 °C.
- Se mantuvieron a reflujo y se agitación durante 5 horas.
- Después del tratamiento, la suspensión se lavó con agua desionizada caliente a 80°C para eliminar cualquiera de las especies adsorbidas físicamente hasta que no se detecten iones de sulfato en la filtración de agua. Es decir hasta tener un pH neutro.
- Después de la filtración, la muestra se secó a 120 °C durante 8 horas para obtener el catalizador de carbón activado.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Obtención de biodiesel

Esta fase del proyecto se dividió en cinco pruebas, es decir, diversas pruebas para producir biodiesel con diferentes cantidades de reactivos y catalizador.

Prueba cero (sin catalizador)

Se mezcló 2.5 ml de aceite vegetal usado y 10 ml de metanol.

La mezcla se vertió en el reactor a 250°C a una presión de 112 atm

La reacción siguió en un lapso de 20 min.

Se enfrió el reactor con un choque térmico para parar la reacción.

La mezcla fue retirada del reactor y se depositó en un tubo de ensayo graduado.

Se esperó aproximadamente 24 hrs. para que se separaran las sustancias (glicerol, biodiesel y alcohol).

- Prueba con 0.1gr de soporte catalítico (C.A., zeolita MCM-41 y gamma alúmina), 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.05 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.07 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.1 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.
- Prueba con 0.4 gr de cada catalizador súper ácido, 2.5ml de aceite y 10ml de metanol.

3. Resultados y discusión

Carbón obtenido después del proceso de pirolisis

Después de que la fibra de llanta pasó por el proceso de pirolisis, y el carbón resultante se sacó del reactor, se tiene que del 100% de llanta que se procesa en el reactor, el 60% es lo que se obtiene como carbón activado.

Fibra de llanta	Carbón activado
0.5g	0.3g
1g	0.6g
3g	1.8g
5g	3g

Ilustración 1 Estudio rendimiento pirolisis

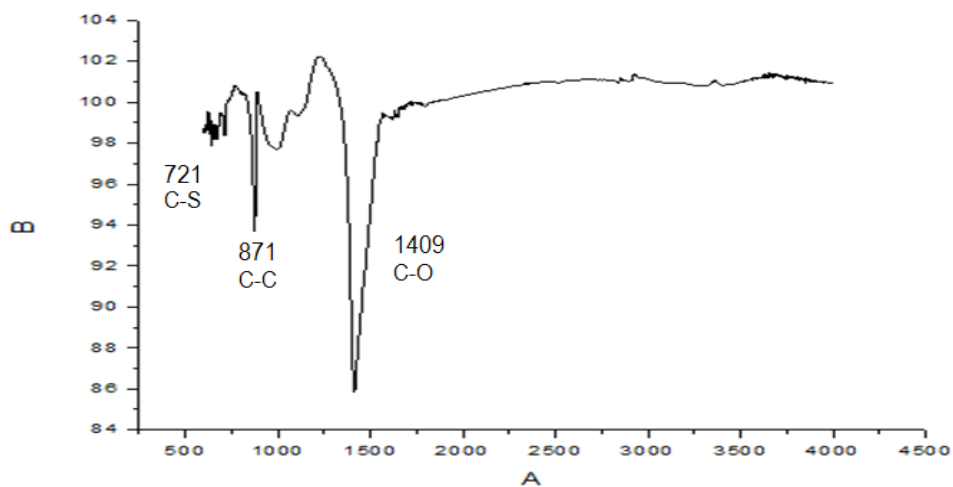


Ilustración 21 Espectroscopía IR de C.A.

Ilustración 2 Espectroscopía IR de C.A.

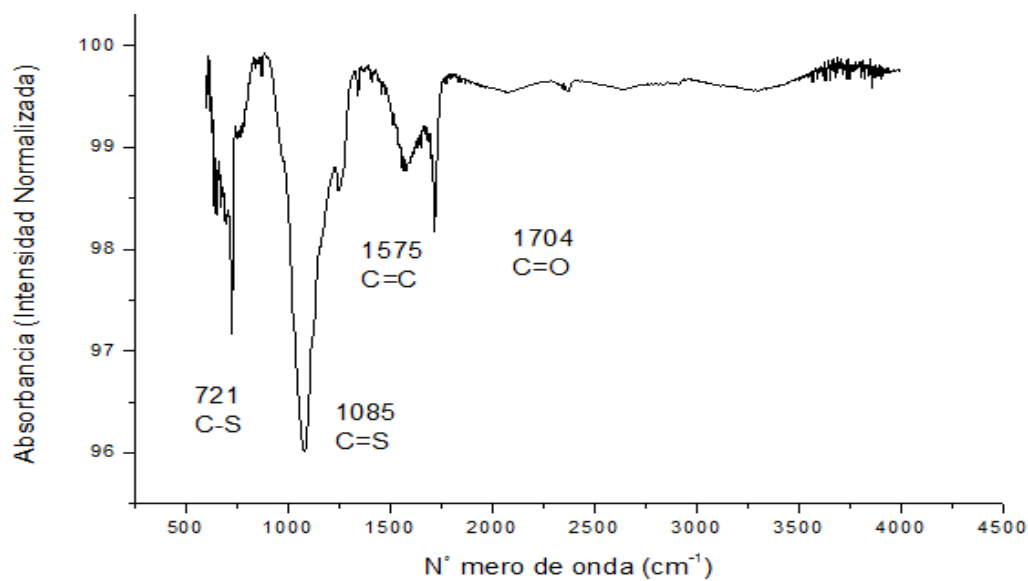


Ilustración 3 Espectroscopía IR de catalizador súper ácido

Rendimiento obtenido del soporte catalítico y H_2SO_4

Luego de realizar la deposición de H_2SO_4 en el soporte catalítico carbón activado, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 60%.

Soporte catalítico C.A.	Catalizador súper ácido
1g	0.61g

Ilustración 4 Rendimiento obtenido del catalizador CA

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Luego de realizar la deposición de H_2SO_4 en el soporte catalítico zeolita MCM-41, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 18.5%.

Soporte catalítico Zeolita	Catalizador súper ácido
1g	0.185g

Ilustración 5 Rendimiento obtenido del catalizador MCM-41

Luego de realizar la deposición de H_2SO_4 en el soporte catalítico Gamma alúmina, la cantidad total obtenida de catalizador es de un 45%.

Soporte catalítico gamma alúmina	Catalizador súper ácido
1g	0.45g

Ilustración 6 Rendimiento obtenido del catalizador Gamma alúmina

Eficiencias de reacción de producción de biodiesel

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón activado	2.5	1.83	0.67	73
0.05g de catalizador	2.5	2.17	0.32	87
0.07g de catalizador	2.5	2.22	0.28	89
0.1g de catalizador	2.5	2.3	0.2	92
0.4g de catalizador	2.5	2.3	0.2	92

Ilustración 7 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de C.A.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón zeolita	2.5	1.855	0.645	74.2
0.05g de catalizador	2.5	2.05	0.45	82
0.07g de catalizador	2.5	2.1	0.4	84
0.1g de catalizador	2.5	2.2	0.3	88.1
0.4g de catalizador	2.5	2.2	0.3	88.1

Ilustración 8 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de Zeolita MCM-41.

Pruebas de producción	Cantidad inicial de aceite (ml)	Cantidad de biodiesel (ml)	Cantidad de glicerol (ml)	Eficiencia de reacción %
Sin catalizador	2.5	1.82	0.68	72.82
0.1g de carbón zeolita	2.5	1.88	0.61	75.4
0.05g de catalizador	2.5	2.08	0.4	83.26
0.07g de catalizador	2.5	2.14	0.35	85.7
0.1g de catalizador	2.5	2.23	0.26	89.3
0.4g de catalizador	2.5	2.23	0.26	89.3

Ilustración 9 Utilizando diferentes cantidades de catalizador súper ácido de gamma alúmina.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

4. Conclusiones

Se lograron obtener los catalizadores sólidos súper ácidos de carbón activado, zeolita MCM-41 y gamma alúmina.

La obtención de carbón activado mediante fibra de llanta se generó con un rendimiento importante, y esto ayuda principalmente a dar un uso extra a la llanta usada, siendo esto una aportación más del presente proyecto.

La caracterización de espectroscopía IR tanto en el soporte catalítico original, así como en el sulfonado de carbón activado, en donde se demostró que la sulfonación fue hecha correctamente, ya que el pico que nos importaba obtener C=S se registra en la gráfica y es muy notorio, con lo que se demostró que el catalizador es súper ácido.

El rendimiento que se tuvo después de la sulfatación es ampliamente importante, ya que al no perderse gran cantidad de catalizador se demuestra que el proceso fue hecho correctamente así como la estructura del carbón es muy buena para lograr no perder una suma importante del mismo.

Finalmente al obtener los datos del rendimiento que se obtuvieron con el catalizador, y haciendo las diversas pruebas mencionadas anteriormente, se demostró físicamente que el catalizador logra ser súper ácido, debido a la viscosidad que se logra obtener del biodiesel.

5. Agradecimientos

Dr. Jorge Medina Valtierra, por su adicional apoyo y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

6. Referencias

- [1] "Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst", Qing Shu, Jixian Gao, Zeeshan Nawaz, Yuhui Liao, Dezheng Wang, Jinfu Wang, año 2010.
- [2] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, K. Kato; Bull. Chem. Soc. Jpn., 63 (1990)
- [3] A.F. Cronsted; Akad.Handl.Stockholm, 17 (1756) 120
- [4] H. Liu, X. Bao, W. Wei, G. Shi; Micropor. Mesopor. Mat., 66 (2003) 117
- [5] W.M. Meier; "Molecular Sieves. Proceedings of the 1st Internacional Conference on Zeolitas"; Ed. R.M.Barrer, Soc. Chem. Ind., London, (1968)

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6] “Minerales calvo”. José Luis Calvo, consultado el 12 de febrero de 2012, desde:
- [7] G. Turnes, C. Otero; An. Quím., 96 (2000)
- [8] J.P. Olivier; J. Porous. Mat., 2 (1995)
- [9] J. Parmentier, S. Saadhallah, M. Reda, P. Gibot, M. Roux, L. Vidal, C. Vix-Guterl, J. Patarin; J. Phys.Chem. Solids, 65 (2004)
- [10] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davies; Nature, 381 (1996)
- [11] Saad Ismail; Omar Mohamed; Synthesis of Organic Compounds over Selected Types of Catalysts; Faculty of Science and Nursing, Jerash Private University, Jordan; 2011
- [12] Sasol reaching new frontiers “Olefins & surfactants inorganic specialty Chemical”, 2007. consultado el 09 de enero de 2013
- [13] Desarrollo de soportes alúmina- γ /zeolita- β con estabilizadores térmicos de calcio y bario, Universidad del ISTMO 2010
- [14] Goro Yamaguchi & Wen Chau Chu; Delta and theta Al_2O_3 Under Hydrothermal Conditions; Department of industrial Chemistry the university of Tokyo, Hongo, Tokyo 1967;
- [15] Wefers Karl & Misra Chanakya; Oxides and Hydroxides of Aluminium; Alcoa Laboratories 1987;
- [16] “Desarrollo de un catalizador sólido de carácter ácido y métodos de caracterización”, Miguel Ángel Gómez García, Watson L. Vargas, año 1998.
- [17] “Inorganic chemistry, sulfuric acid, analysis, control and optimization”, W. G. Davenport, M. J. King, Ed. ELSELVER, año 2011.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Aleaciones de $\text{Pt}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ y $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ para la Reacción de Reducción de Oxígeno

C.A. Cortés-Escobedo^{1*}, R.G. González-Huerta², K. Suárez-Alcántara³, F. Sánchez de Jesús⁴, A.M. Bolarín-Miró⁴,
B. Portales-Martínez¹

¹Instituto Politécnico Nacional, CIITEC, Cda. CECATI S/N Col. Sta. Catarina, Azcapotzalco, México, D. F. 02250.

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Electroquímica, UPALM, México, D. F., 07738, México

⁴Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, AACTyM, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, Mexico

*Tel: 57296000, ext. 68311, mail: ccortese@ipn.mx

ABSTRACT

Se presentan resultados de la evaluación electroquímica, caracterización química, morfológica y de estructura cristalina de aleaciones de $\text{Pt}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ y $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ obtenidas por molienda de alta energía. Se utilizaron aleaciones de $\text{Pt}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ and $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ después de 9 horas de molienda. Después de 9 horas de molienda en ambos casos la solución sólida total es acompañada por la aparición de una nueva fase de monóxido de zirconio asociado con una reacción redox con el medio de molienda y para la aleación $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ se observa una amorfización. Las mediciones de espectroscopia de absorción de rayos X mostraron cambios en la estructura atómica y electrónica del platino, se observó una reducción en la primera esfera de coordinación y la ocupación del orbital d respectivamente para ambos sistemas. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico mostraron alta área superficial, alta dispersión y tamaño de partícula de 50 nm para la aleación $\text{Pt}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$. La voltametría cíclica se realizó en medio ácido, se discuten las curvas de polarización obtenidas con un electrodo de disco rotatorio y los gráficos de Tafel.

1. Introducción

Diversos son los esfuerzos que se han realizado en el desarrollo de nuevos materiales para electrocatálisis en celdas de combustible de electrolito polimérico de baja temperatura (PEM) [1-2] que al mismo tiempo utilicen bajos contenidos de platino, reduciendo así los costos; pero reduciendo además las limitaciones cinéticas de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) por sobrepotencial catódico y el efecto de envenenamiento por CO. Para lograr lo anterior, se han utilizado metales de transición en algunos trabajos [3-16]. Se sabe que la actividad electrocatalítica de los electrodos es fuertemente influenciada por el tamaño de partícula, la naturaleza del soporte y el método de preparación [12]. Así, los electrodos preparados con materiales nanométricos han mostrado altos rendimientos en la RRO.

En la actualidad, la preparación de partículas de metales de transición con diámetros de algunos nanómetros y un área superficial relativamente grande es un reto para la mayoría de investigadores, quienes emplean diferentes métodos de síntesis para lograr obtener tales materiales electrocatalíticos nanométricos. Dentro de los métodos de síntesis, la molienda mecánica es una técnica que ha sobresalido [17-20]. Con esta técnica es posible obtener aleaciones, fases metaestables, soluciones sólidas, fases amorfas, estructuras nanocristalinas y composites. Además, se puede usar para preparar materiales avanzados que presentan ciertas dificultades para ser producidos por la vía convencional de fusión. Este trabajo presenta la síntesis mecánica de aleaciones nanométricas de platino (Pt-Ni y Pt-Co), su caracterización física y la evaluación de su actividad catalítica en la RRO en medio ácido.

2. Sección Experimental

Se utilizaron polvos elementales de Pt (Sigma-Aldrich, >99.9%), Co (Sigma-Aldrich, >99.9%) y Ni (Sigma-Aldrich, >99.9%) como precursores. Los materiales de partida se mezclaron en la proporción adecuada para obtener diferentes aleaciones: $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ y $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, Co y Ni. Una cantidad total de 1 g de mezcla de polvos con 6 bolas de zirconia (ZrO_2) de 11 mm de diámetro se colocaron en un vial de zirconia. El proceso de aleado mecánico se llevó a cabo en temperatura ambiente y atmósfera de aire utilizando un molino de alta energía SPEX. La relación de bolas-polvo fue 25:1. Para prevenir el sobrecalentamiento excesivo de los viales, todos los experimentos se llevaron a cabo en ciclos de 60 min de molienda 15 minutos de descanso. El tiempo de molienda probado se varió de 0 a 9

horas para evaluar el efecto de este parámetro en la distribución de tamaño de partícula y en la síntesis de la aleación metálica. Los patrones de difracción de rayos X de los polvos obtenidos se utilizaron para estudiar las transformaciones de fase en función de la aleación y el tiempo de molienda usando un Bruker D2 Phaser. Los parámetros de difracción fueron 2θ de 20° a 90° . Se utilizó radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en todos los experimentos. La morfología, así como la composición de los polvos molidos se analizaron usando un microscopio FEI Quanta 3D FEG en alto vacío.

La evaluación electroquímica se llevó a cabo mediante una celda Pyrex con un electrodo de trabajo de carbón (área geométrica de 0.196 cm^2), un electrodo de referencia de Hg/Hg₂SO₄, 0.5M H₂SO₄ ($E = 0.680 \text{ V/ENH}$) y una malla de platino con más de 10 cm^2 de área superficial como contraelectrodo. Los potenciales se reportan con respecto al electrodo normal de hidrógeno a menos que se especifique. Se utilizó un electrodo de disco rotatorio y un potenciostato/galvanostato 263A (EG&G PAR) con solución de 0.5M H₂SO₄ (Merck, P.A.) como electrolito en velocidades de rotación de 100, 200, 400, 900, 1600 and 2500 rpm a 5 mV seg^{-1} .

La activación electroquímica se llevó a cabo mediante 20 ciclos sucesivos a 50 mV seg^{-1} en una ventana de potencial de 0-1.2 V/ENH para evitar impurezas, oxígeno u óxidos adsorbidos.

Los electrocatalizadores soportados en nanofibras de carbono (10 wt % Pt/C) se prepararon como sigue: 5 mg de electrocatalizador, 24 mg de nanofibras y 200 μL de etanol se sonicaron por 20 min. Después, los polvos se secaron a 40°C y se colocaron en un recipiente de vidrio antes de su uso. Los electrodos de trabajo se prepararon de acuerdo con la metodología reportada [16]. La película delgada de electrocatalizador depositada sobre el electrodo de carbón vítreo se preparó adicionando 8 μL de una suspensión dispersa uniformemente que resultó de una mezcla de 60 μL de etanol y 6 μL de Nafion® (5 % en peso, Du Pont 1000EW) y 1 mg de electrocatalizador soportado en carbón vulcan (10 wt.%Pt/C).

3. Resultados y discusión

En la figura 1, se presentan los patrones de difracción del Ni y de la aleación Ni_{0.75}Pt_{0.25}. El patron de difracción de rayos X para los polvos de níquel muestra picos de reflexión que corresponden al níquel puro (ICDS #41508).

La mezcla entre el Ni y el Pt molidos por 3h produce una solución sólida total, donde los átomos de Pt (de radio iónico de 1.83 Å) se introducen en la estructura del níquel radio atómico 1.62 Å). La presencia de estos átomos se detecta por el ligero desplazamiento de las reflexiones de níquel hacia la izquierda como consecuencia de la deformación inducida en la red por la sustitución del Pt en los sitios de Ni. Los picos de difracción se ensanchan con respecto a los de los precursores debido a la disminución del tamaño de partícula.

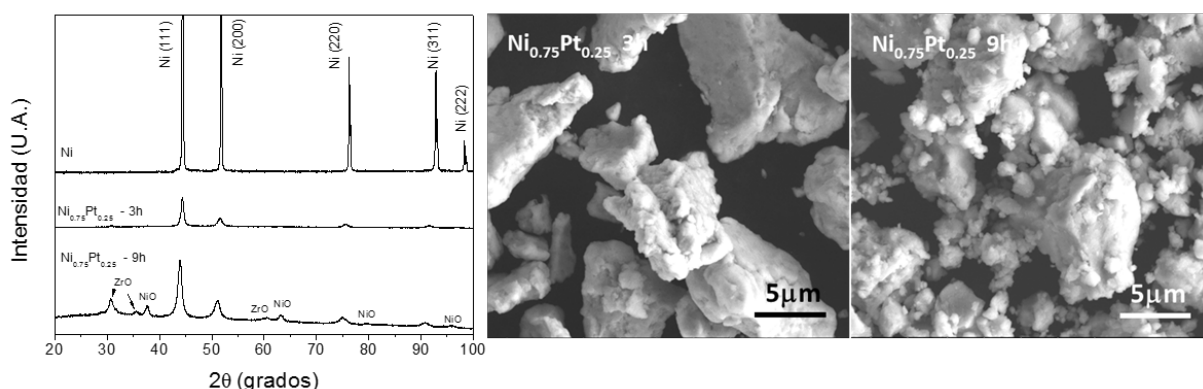


Figura 1. Resultados de caracterización del electrocatalizador de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$: Izq. Resultados de difracción de rayos X en diferentes tiempos de molienda. Der. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en diferentes tiempos de molienda.

Además, es de notarse la presencia de las fases de NiO (ICDS #61324) y ZrO (ICDS #72956) después de 3 horas de molienda y estos picos incrementan su intensidad después de 9 horas de molienda.

La presencia de estas fases se puede atribuir a las reacciones redox siguientes:



Debido a la reactividad del níquel y la alta energía del proceso.

En la Figura 1 a la derecha también se muestra la morfología del sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ molido por 3 y 9 horas. Después de 3 horas se nota la formación de grandes aglomeración con tamaños de 7-12 μm , lo que disminuye el área superficial disponible para la catálisis. Luego, después de 9 horas de molienda se presentan partículas más pequeñas,

éstas se encuentran dispersas, lo que incrementa el área superficial disponible. Para ambos tiempos de molienda, se observa la presencia de nanopartículas alrededor de las partículas más grandes.

En la figura 2

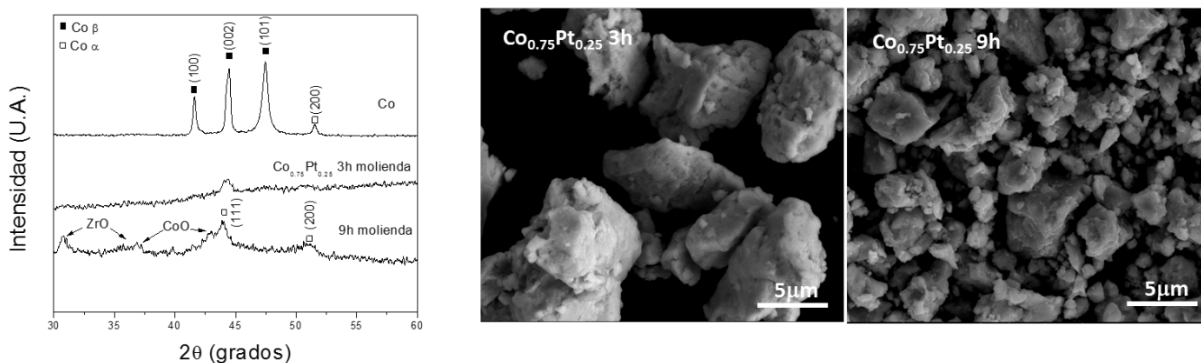


Figura 2. Resultados de caracterización del electrocatalizador de Co_{0.75}Pt_{0.25}: Izq. Resultados de difracción de rayos X en diferentes tiempos de molienda. Der. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en diferentes tiempos de molienda.

En la Figura 2 se presenta del lado izquierdo el patrón de difracción del sistema Co_{0.75}Pt_{0.25} molido en 3 y 9h. Como se puede observar, después de 3 horas de molienda los polvos de Co presentan una estructura hexagonal (Co-β, ICDS 05-0727, *P63/mmc*, hcp), que se deforma plásticamente en el plano (002). En la mezcla de Co y Pt (25 % wt.), solo se aprecia el pico de difracción alrededor de 51.7° de 2θ que corresponde al Co-α cúbico (PDF # 15-0806, *Fm-3m*, fcc). En ningún caso se detectan los picos del platino, por lo que se puede sugerir la introducción de éstos en la estructura cúbica del cobalto, obteniendo una solución sólida completa. En el sistema Co-Cr hay una transformación alotrópica reversible entre el cobalto Co (hcp) y el cobalto Co (fcc), dependiendo de los parámetros de molienda y la solución sólida formada [16].

Después de 9 horas de molienda, se observa también la formación de la solución sólida en el sistema cúbico, pero aquí se presentan también nuevos picos de reflexión. Estos picos corresponden a los óxidos ZrO (ICDS 72956) y CoO (ICDS 9865), generados a partir de las siguientes reacciones:



In Figure 2 a la derecha se presenta la morfología de las mezclas de $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ molidas por 3 y 9 h. Como en el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$, después de 3 horas de molienda es remarcable la presencia de agregados y partículas grandes, rodeadas por partículas nanométricas con tamaños de aproximadamente 60 nm y su área superficial es notablemente mayor para muestras molidas por 9 horas. Una vez más, las partículas más grandes mostraron Buena porosidad, pero las partículas pequeñas obtenidas en 9h de molienda mostraron también buena porosidad.

En la Figura 3 se presentan los resultados de espectroscopía de absorción de rayos X de ambos sistemas. En esta figura se observa contraste entre los resultados obtenidos para el platino ETEK con respecto a las aleaciones obtenidas, aún cuando la relación es de 75:25. Se observa un cambio en la estructura, que corresponde a la reducción de la primera esfera de coordinación alrededor del Pt, pero también se observa un cambio en la estructura electrónica del Pt, que corresponde a la reducción de la ocupación de los orbitales d, lo que genera una reducción de la distancia del platino al metal.

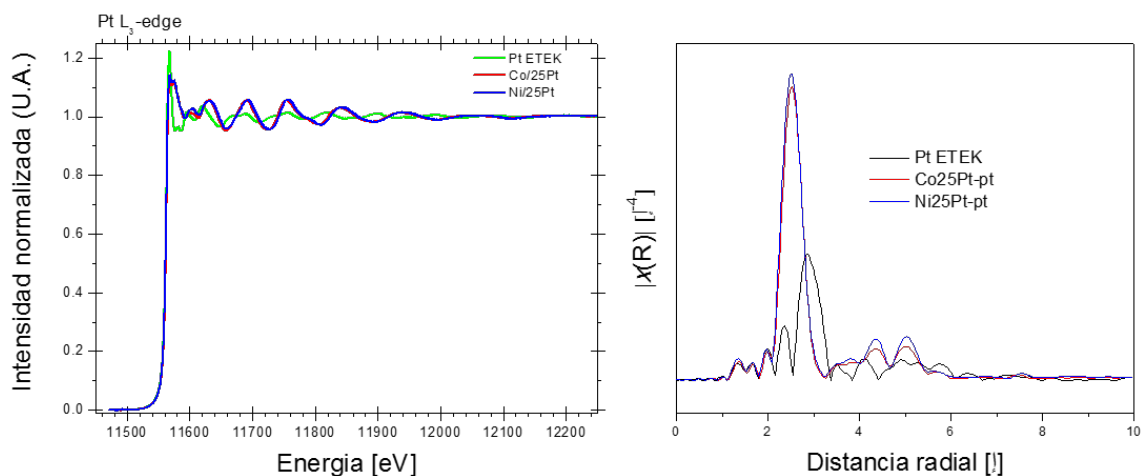


Figura 3. Resultados de caracterización por espectroscopia de absorción de rayos X de los electrocatalizadores obtenidos después de 9 horas de molienda.

La voltametría cíclica se ha convertido en una técnica útil para estudios electroquímicos iniciales de sistemas nuevos para obtener información acerca de la estabilidad en el medio de reacción. La Figura 4 muestra las curvas de voltametría cíclica de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h and $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h en 0.5 M H_2SO_4 a 50mV s^{-1} en el rango de 0.0 a 1.20 V a 25 °C. La curva de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h, Figura 4 (a), muestra características típicas de

nanopartículas de platino, es decir, adsorción y desorción de hidrógeno en la región entre 0.0 y 0.36 V, la oxidación del platino comienza en 0.80V y la reducción de la película de óxido de platino se centra en 0.75V. Por otra parte, el catalizador $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h muestra una diferencia en la magnitud de la corriente en todo el barrido de potencial. Este sistema presenta un área electroquímicamente activa muy baja, contrario a lo que se esperaba en la región del hidrógeno, así como una baja actividad en la reducción de oxígeno y una disminución en la capacitancia de doble capa; lo que puede deberse a los grandes aglomerados observados en la Figura 1. Este electrocatalizador muestra baja estabilidad en el medio de reacción.

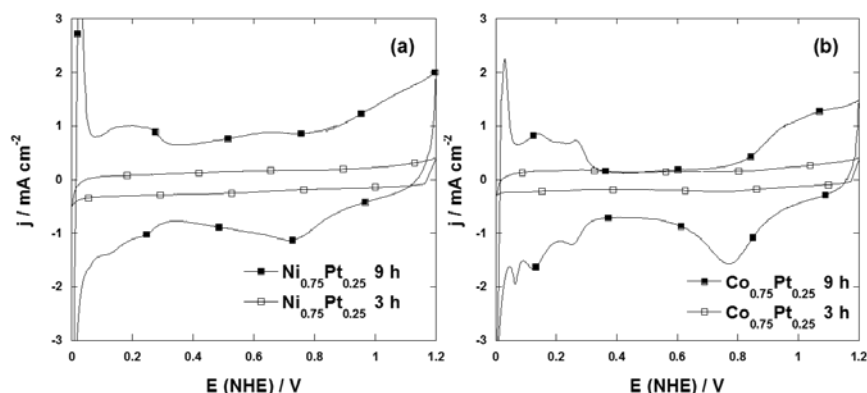


Figura 4. Voltamogramas de los electrocatalizadores obtenidos: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ y b) $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$. Datos obtenidos en 0.5M H_2SO_4 a 25 °C con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

La Figura 6 (b) muestra las curvas de voltametría cíclica para el sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y 3h. Las características típicas del platino se observan mejor en este sistema que en el de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. La definición de los picos en la región del hidrógeno entre 0.0 y 0.35 V podrían estar relacionadas a esto, debido a la presencia de un segundo metal, Co, que también desplaza el potencial de reducción de 0.5 V a un valor más positivo de 0.8 V. En comparación con el sistema molido a 3h $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h, que muestra el mismo comportamiento que el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h, la actividad catalítica es baja probablemente debido a los grandes agregados y las partículas observadas en la Figura 2. El Sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ muestra alta estabilidad en el medio de reacción, ya que las curvas son casi iguales después del décimo ciclo, en parte debido a la alta área superficial y en parte debido a la incorporación del platino en la red cristalina del cobalto, permitiendo la dispersión de los átomos de platino, que generan microdeformaciones en la red

del cobalto. Pero también pueden atribuirse a la presencia del ZrO, como se ha reportado previamente [21-22] causando un efecto de *ancla* de los átomos de platino, que inhibe la aglomeración. El último efecto se encontró solamente en el sistema de base cobalto, donde se encontró esta fase metaestable.

Debido a la baja solubilidad del oxígeno en el medio ácido, la reacción de reducción de oxígeno depende fuertemente de las condiciones hidrodinámicas. El grupo de curvas de polarización característicos de la RRO de las mediciones de EDR en diferentes velocidades de rotación de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h se resumen en la Figura 5. Durante las reacciones electroquímicas, tanto la transferencia de carga como la de masa son dos procesos consecutivos que podrían definir la rapidez del paso determinante, dependiendo de su rapidez relativa. De las curvas de polarización se distinguen ambos procesos. La Figura 5 (a) muestra las curvas EDR del sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. Al principio del potencial de barrido en la dirección negativa del potenciar a circuito abierto, 0.95 V/ENH, a bajo sobrepotencial se observa un control por transferencia de carga en la región donde la densidad de corriente es independiente de la velocidad de rotación. La región de control cinético-difusión (0.9-0.7 V/ENH) es seguida por la aparición de una región de corriente limitante de difusión. Con un incremento en la rapidez de rotación, la corriente también se incrementa debido a una mejora de la difusión de oxígeno a través de la superficie de la película delgada. La Figura 5 (b) muestra las curvas EDR del sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h.

El potencial a circuito abierto es mayor que para el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h, 1 V/ENH.

En la Figura 5 (b) la principal característica de la curva de polarización es el control por transferencia de carga, en las regiones de transferencia de masa. Se considera que el incremento en la corriente limitante está asociado con el incremento en la difusión de oxígeno a través de la superficie del electrodo. En este electrocatalizador la reducción de oxígeno es lo suficientemente más rápida que en altos sobrepotenciales. Se observa una meseta limitante para el electrodo de $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h [19]. Una explicación de la meseta de corriente podría ser la distribución de sitios electrocatalíticos sobre las superficies de los electrodos. Cuando la distribución de los sitios activos es menos uniforme y la reacción electrocatalítica es más lenta, la meseta de corriente es más inclinada [23].

La Figura 4 (c) muestra los gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa de los sistemas $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h y 9h; y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 3h y 9h preparados por molienda mecánica. Las densidades de corriente cinéticas se normalizaron al área geométrica del electrodo, también se muestra la densidad de corriente cinética del platino-

ETEK con propósitos de comparación.

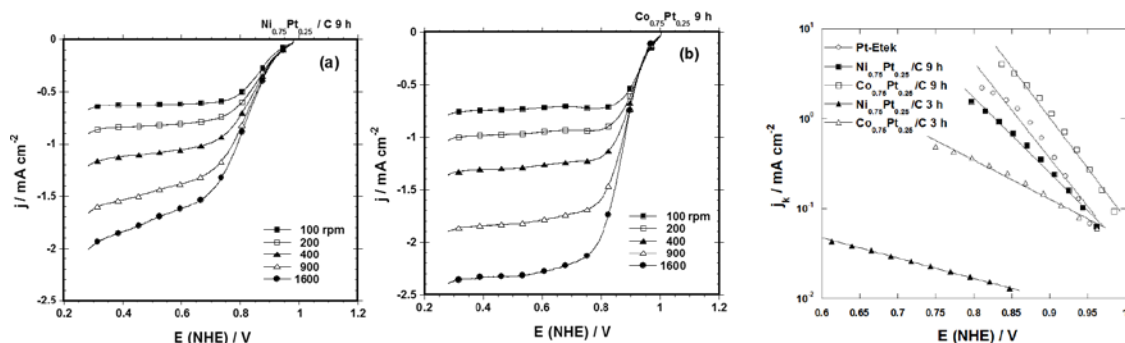


Figura 4. Voltamogramas de los electrocatalizadores obtenidos: a) $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$; b) $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$. Datos obtenidos en $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . c) Gráficos de Tafel corregidos por transferencia de masa deducidos del análisis de EDR del oxígeno saturado $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 25°C .

La incorporación de Co a la estructura del Pt mejora su actividad para la RRO. La comparación de las densidades de corriente entre los electrocatalizadores $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ a 0.85 V , muestra que la mayor densidad de corriente se obtiene para el sistema $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ 9h. Los parámetros cinéticos deducidos de los gráficos de Tafel se presentan en la Tabla 1. La pendiente de Tafel, b de aproximadamente -0.080 V dec^{-1} se dedujo para los electrocatalizadores $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h y P-Etek, como se esperaba para la transferencia del primer electrón como primer paso determinante [19]. Los valores de densidades de corriente de intercambio (j_0), son consistentes con aquellos reportados para catalizadores nanométricos que contienen platino [12].

Tabla 1. Parámetro cinético obtenido de la reacción de reducción de oxígeno (RRO).

Electrocatalizador	Eca V/ENH	-b V dec ⁻¹	α	j_0 (mA cm ⁻²)	$j / \text{mA cm}^{-2}$ at V = 0.85 V
$\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h	0.95	0.100	0.59	1.49×10^{-4}	0.6
$\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h	1.05	0.083	0.70	1.38×10^{-4}	3.335
$\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -3h	0.85	0.380	----	----	0.19
$\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -3h	0.90	0.208	----	----	0.01
Pt-Etek	0.98	0.080	0.71	1.25×10^{-4}	1.36

4. Conclusiones

Se obtuvieron aleaciones de $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ y $\text{Co}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$ después de 9 horas de molienda de alta energía. En las aleaciones obtenidas los átomos de platino se insertan en las estructuras de Ni y Co, modificando los parámetros de red y obteniendo estructuras menos estables para el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}$. Después de 3h de molienda, se obtienen soluciones sólidas para ambos sistemas de base Ni y Co. En ambos casos se nota la presencia del poco común monóxido de zirconio, como consecuencia de una reacción redox entre el medio de molienda y los sistemas molidos (polvos) que parece jugar un rol importante en la actividad electrocatalítica debido al efecto ancla. La actividad electrocatalítica del sistema $\text{Co}_0\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h para la RRO es mayor en comparación con el sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h. Este efecto puede deberse al efecto bifuncional del Co, junto con la gran área superficial disponible y la presencia del monóxido de zirconio. El Sistema $\text{Ni}_{0.75}\text{Pt}_{0.25}/\text{C}$ -9h mostró una baja estabilidad en el medio de reacción ya que en la RRO en las mediciones de EDR, el potencial a circuito abierto entre cada corrida fue disminuyendo. Las pendientes de Tafel mayores que - 200 mV dec-1 no se relacionan con ningún mecanismo o paso determinante en la reacción. La alta pendiente de Tafel se relaciona con una resistencia externa que está relacionada con el tamaño de partícula grande, los sitios activos pobremente distribuidos o la presencia de contaminantes, de modo que es necesario mejorar el método de síntesis, en particular para esta aleación.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Centro de Nanociencia, micro y nanotecnología del Instituto Politécnico Nacional, en particular al Dr. José Alberto Andraca Adame y el Dr. Hugo Martínez Gutiérrez por la caracterización morfológica y estructural, respectivamente. También se agradece a SIP-IPN, CONACYT y Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación por el apoyo económico con los proyectos SIP MULTI-1540338, CB-157925, CB-130413, ICYTDF/325/2011 e ICYTDF/127/2012.

6. Referencias

- [1]. F. Barbir, "PEM Fuel cells, Theory and Practice", Ed. Elsevier Academic Press, (2005).
- [2]. J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, J. Phys. Chem. B., 108 (2004) 17886.
- [3]. S.C. Zignani, E. Antolini, E.R. Gonzalez, J. of Power Sources, 191 (2009) 344.
- [4]. J. Zhao, K. Jarvis, P. Ferreira, A. Manthiram, J. of Power Sources, 196 (2011) 4515.
- [5]. J. Zhao, A. Manthiram, App. Cat. B: Enviro., 101 (2011) 660.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [6]. F. Su, C-K Poh, J. Zeng, Z. Zhong, Z. Liu, J. Lin, J. of Power Sources, 205 (2012) 136.
- [7]. S. Koh, M.F. Toney, P. Strasser, Electrochem. Acta, 52 (2007) 2765.
- [8]. V. Di Noto, E. Negro, Electrochem. Acta, 55 (2010) 7564.
- [9]. K.C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser, J. of Power Sources, 186 (2009) 261.
- [10]. M.H. Lee, J.S. Do, J. of Power Sources, 188 (2009) 353.
- [11]. K. Jayasayee, J.A.R. Van Veen, T.G. Manivasagam, S. Celebi, E.J.M. Hensen, F.A. Bruijn, Appl. Cat. B: Enviro., 111 (2012) 515.
- [12]. F. Godínez-Salomón, M. Hallen-López, O. Solorza-Feria, Int. Journal of Hyd. Energy, 37 (2012) 14902.
- [13]. M.A. García-Contreras, S. M. Fernández-Valverde, J.R. Vargas-García, M.A. Cortés-Jácome, J.A. Toledo-Antonio, C. Ángeles-Chavez, Int. Journal of Hyd. Energy, 33 (2008) 6672.
- [14]. E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. González, Appl. Cat. B: Enviro., 63 (2006) 137.
- [15]. E. Antolini, J.R.C. Salgado, M.J. Giz, E.R. González, Int. Journal of Hyd. Energy, 30 (2005) 1213.
- [16]. J.A. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, G. Torres-Villaseñor, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, J. of Alloys and Comp., 529 (2012) 58.
- [17]. A. Ezeta, E.M. Arce, O. Solorza, R.G. Gonzalez Huerta, H. Dorantes, J. of Alloys and Comp., 483 (2009) 429.
- [18]. V. Collins-Martínez, R.G. González-Huerta, A. López-Ortiz, D. Delgado-Vigil, O. Solorza-Feria, J. New Mat Electrochem System, 12 (2009) 63.
- [19]. R.G. Gonzalez-Huerta, A. Rodriguez Pierna and O. Solorza-Feria., J. New Mat Electrochem. Systems, 11 (2008) 63.
- [20]. P. Sotelo-Mazón, R.G. González-Huerta, J.G. Cabañas-Moreno, O. Solorza-Feria, Int. J. Electrochem. Sci., 2 (2007) 523.
- [21]. G. Liu, H. Zhang, H. Zhong, J. Hu, D. Xu, Z. Shao, Electrochim. Acta 51 (2006) 5710.
- [22]. Q. He, S. Mukerjee, R. Zeis, S. Parres-Esclapez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, App. Cat. A. 381 (2010) 54.
- [23]. N.P. Subramanian, S.P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, H. Kim, B.N. Popov, T. Black, D. A. Chen, J. of Power Sources, 157 (2006) 56.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Synthesis of Tantalum Hydride Using Mechanical Milling and its Characterization by XRD, SEM, AND TGA

J.L. Iturbe García^{1,*}, B.E. López-Muñoz¹ and L. Escobar Alarcón²

¹Departamento de Química, ²Departamento de Física

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km 36.5 Carretera México-Toluca s/n, la marquesa
C.P. 52045, Ocoyoacac, Estado de México, Tel: (01-55) 53297200 ext. 2273, fax: (01-55) 53297301, mail:
joseluis.iturbe@inin.gob.mx

ABSTRACT

In this paper, we report the results obtained from the different phases of metal hydrides. The synthesis and characterization of tantalum hydrides and their possible use in hydrogen storage is presented which were obtained “in situ” during mechanical milling. Elemental Ta with purity of 99.8% was used in this investigation to obtain the hydrides. A high-energy milling technique was utilized to prepare hydrogenated phases. Ta hydrides and oxides were formed as function of milling process. Milling times of 5, 10 and 20 hours were used, and the ball-to-powder weight ratio was 10:1. The material was first characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The material was analyzed with TGA both before and after hydrogenation process. X-ray diffraction analysis demonstrated that only tantalum hydrides (Ta_2H and $TaH_{0.5}$) were obtained during milling. We will discuss the effect of the ball-milling process about formation “in situ” of tantalum hydrides with methanol as a hydrogen source.

1. Introduction

Hydrogen would be ideal as a synthetic fuel because it is lightweight and highly abundant in water and because the product of its oxidation is water. However, hydrogen storage remains a problem. Over the years, several countries have identified uses for hydrogen storage because of the rising demand for traditional fuel and the related problem of global warming caused by CO₂ emissions and other greenhouse gas effects. Hydrogen has come into the world's spotlight as a potential clean and high capacity energy source. Hydrogen storage is an important issue for the development of a hydrogen economy. The aim of this technological challenge is to store the maximum amount of gas in the minimum volume or mass of a storage system safely. Currently, the most popular storage method uses compressed hydrogen gas. High-pressure storage gas is contained in Type III or Type IV tanks [1]. Metal hydrides have a number of potential uses and offer a series of interesting technical applications. The major challenges related to materials for hydrogen storage can be summarized by the gravimetric hydrogen density. Because very few hydrogen storage materials reach a metal/hydrogen ratio higher than 2, hydrogen storage materials that fulfill international goals should be based on lightweight elements. Thermodynamics: The release of hydrogen should take place at conditions (temperature and pressure) matching the working conditions, such as those within fuel cells. Reversibility: Important for onboard storage, but for offboard hydrogen regenerative of hydrogen storage materials, hydrogen uptake should be a cheap and simple process. Kinetics: The use of catalysts is often important, but the use of nano-scale materials will also improve kinetics. In addition, several other factors are important, such as the availability of elements and compounds, cost and safety [2]. Different classes of materials for hydrogen storage have been intensively studied over the past few decades. Diverse methods exist to prepare metallic alloys; among them is a mechanical alloying technique. This process provides certain advantages, e.g., smaller restrictions with respect to composition; thus, nanocrystalline, amorphous, and quasicrystalline phases can be obtained. The intermetallics can be prepared as powders at low temperatures [3]. Although this technique has been used quite extensively, at present, the process of mechanical alloying is not completely understood. It has been suggested that the alloy generated due to the collision of the balls results in continuous fragmentation; coalescence events of the alloy at collision sites are steps in the process of mechanical alloying. Research and development of hydrogen storage materials have shown that, instead of AB₅-type alloys such as LaNi₅ or CaNi₅, more powerful and light A₂B-type alloys play an important role [4-6]. Various metal-hydrogen systems for the reversible hydriding-dehydriding of magnesium are considered to be possible storage options, of which Mg-base alloys are attractive materials for hydrogen storage applications because of their high gravimetric hydrogen storage densities of up to 7.6 wt.% for MgH₂ in certain applications [7 – 18]. However, the major problem with magnesium as a reversible hydrogen storage material is the slow reaction kinetics of its adsorption/desorption process; the kinetics have been improved by adding an appropriate catalyst to the system as well as by ball milling, which introduces defects to improve surface properties. Other compounds of the most promising hydrogen storage alloys and their corresponding hydrides (such as LiBH₄, Mg(BH₄)₂, NaAlH₄,

and $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$) have been reported in microporous and mesoporous scaffolds [19-28]. There is limited information about the reaction of tantalum with hydrogen. This metal has the ability to react with hydrogen under certain temperatures and pressures. The maximum solubility of hydrogen in tantalum is determined by these two parameters. Degassing hydrogen from tantalum, the stability of a Ta-H system, and the liberation of hydrogen by hot vacuum treatment at 1000°C and a pressure of 10^{-5} mm Hg have been examined in the literature. Additional physicochemical properties of Ta-H, such as hardness, mechanical properties, electrical resistance, density, and superconductivity, have also been examined [29]. In the present paper, the synthesis and characterization of Ta hydrides and their possible use in hydrogen storage are presented. During the milling process, Ta hydrides were formed “in situ” using a spex-type high-energy ball mill system.

2. Experimental

Elemental particles of tantalum with purity of 99.9% were used in this investigation. The synthesis of Ta hydrides was carried out by mechanical milling with a spex-type high-energy ball mill, which was constructed in our institute. The Ta powder material was then put into a stainless steel vial. Three stainless steel balls of 12.7 mm in diameter were used for milling, and methanol was used as control media to avoid powder adhesion to the walls of the container and to the milling media. The ball-to-powder weight ratio was 10:1. The material was ball milled for 5 to 20 h, at room temperature in an inert atmosphere. All samples were handled without exposure to air in a small lucite glove box under argon gas. To monitor possible alloy formation, a small amount of the ball-milled material was intermittently removed from the stainless steel vial at time intervals of 5, 10 and 20 h. From a series of experiments, it was found that these time periods were the most appropriate for examining the possible hydrides formation. The structural evolution during milling was detected by X-ray diffraction analysis in a diffractometer (D8 ADVANCE Bruker AXS) that was adapted to an X-ray tube with a copper anode to identify the phases formed. The measurements were taken at a power of 40 kV, 45 mA. A diffracting beam monochromator and Cu $K\alpha$ radiation was used in the same system. The material was placed on portable samples with an angular scanning interval from 20 to 120° in 2θ . A scanning electron microscope (JEOL 5900 LV) equipped with an energy dispersive microanalysis by X-ray (EDAX) system was used to determine the morphology and the chemical composition of the powders. The material was analyzed after 20 h of milling by thermogravimetric analysis both before and after the hydrogenation process using thermoanalyzer equipment (TA Instruments model TGA-51) that had been previously calibrated. The heating system was programmed from ambient temperature to 500°C at a rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, with nitrogen gas as carrier (high purity N_2).

3. Results and discussion

Figure 1 shows a micrograph of the Ta element utilized in this investigation. The micrograph corresponds to Ta particles; according to the SEM analysis, the scale reported indicated that the particle sizes were larger than 100

microns and possessed a heterogeneous morphology because we started from blades, which were roughly shaped with lime before the mechanical milling process. The image of the particles was obtained at 100X. According to the results of EDAX for elemental composition, only tantalum was identified without any impurity. Generally, with this particle size is difficult to start hydrogenation process; hence the material must be reduced in size to nanometer scale in which the probability of reacting with hydrogen increases.

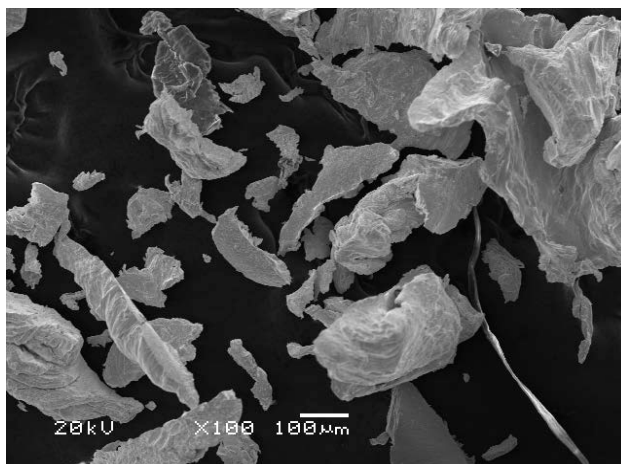


Figure 1. Micrograph of tantalum particles prior to mechanical milling process.

Figure 2 shows two micrographs of Ta powder after 20 h of milling. The image A was obtained at 500X which represents the material which is distributed in general. A large difference in particle size is observed after milling because a submicron scale was achieved, and agglomerate accumulation was almost uniformly distributed. Nanometer sizes were obtained when less powder material was milled with the time intervals used in this research. Image B represents the material in detail, it can see a group of clusters formed by particles whose size is of nanometer order, and with the milling time used to reduce its size is supposed that the powders observed on the images corresponding to the tantalum hydrides, since according to XRD diffractograms only hydride phases were identified. The image was obtained at 30,000X.

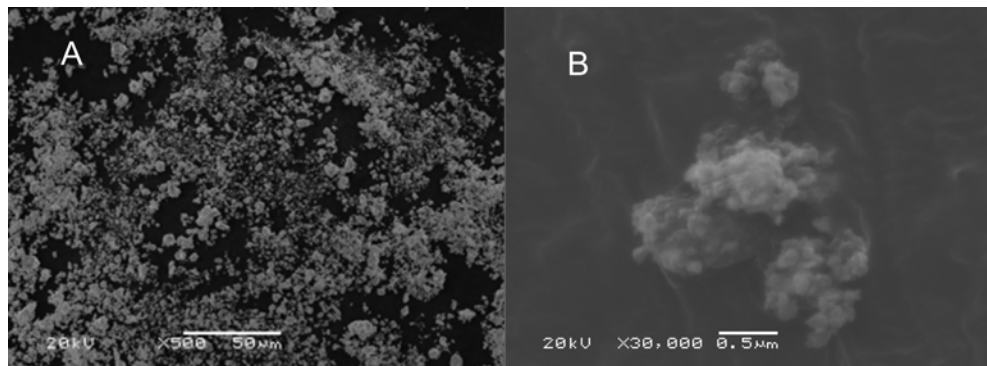


Figure 2. Micrographs of Ta hydride powder after 20 hours of milling.

Figure 3 shown two diffraction patterns corresponding to some Ta phases after 5 hours of milling. The first spectrum at the bottom of the figure corresponds to elemental tantalum, and the peaks indicate that the particle size agrees with that shown in figure 1 prior to milling. Likewise, using the 00-004-0788 JCPDS card, the material was identified as only containing elemental tantalum.

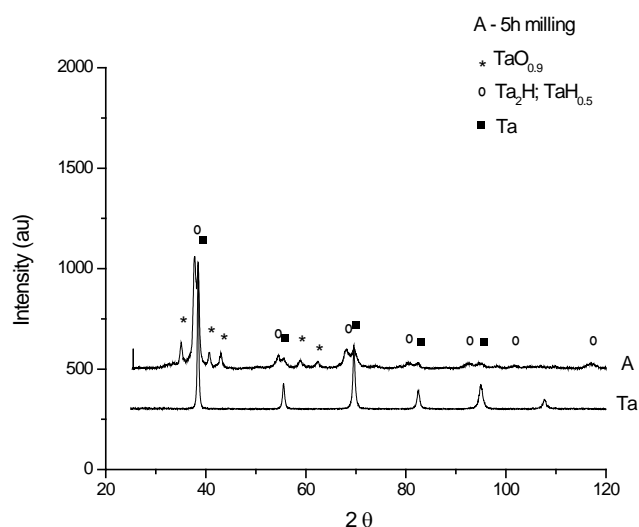


Figure 3. The X-ray diffraction patterns of elemental Ta before and after 5 h of milling. The figure shows the spectra of Ta, as well as different phases (A) of oxides and hydrides formed at this milling time.

The most intense line for 2θ occurred at 38.463° . The remaining five peaks were perfectly separated at high angle values. Spectrum A corresponds to the material milled for 5 hours in which the peaks indicate that tantalum hydrides are formed “in situ” during the milling process. At this time, tantalum hydrides (Ta_2H and $TaH_{0.5}$), as well as

tantalum oxide phases ($\text{TaO}_{0.9}$) were formed, which were identified with JCPDS cards 01-089-4074, 00-032-1281 and 03-065-7449, respectively. Elemental tantalum was evenly dispersed and did not react completely after 5 hours of milling. The formation of hydrides “in situ” may be due to the high impact energy generated in the system between the stainless steel balls, and the material (Ta and methanol). In such circumstances, the milling also reaches high temperatures at the atomic level, which causes the dissociation of solvent into its elementary components. Interestingly, the sequence of formation of the tantalum hydride phases during the milling process occurs over a short time (5 h), and Ta oxides as well tantalum metal unreacted were obtained, possibly because the temperature inside the system at short milling times was not high enough to completely dissociate the methanol. Under these milling conditions, it is assumed that the tantalum react with hydrogen so as with oxygen and possibly increasing the milling time is preferably to react with hydrogen, because as shown in the diffraction pattern, the hydride phases appeared with greater intensity than those of the oxides. On the other hand, the diffraction pattern results at 10 hours of milling, different phases were also observed: hydrides, and oxides. In addition, elemental tantalum was not detected, and hydride phases (Ta_2H , $\text{TaH}_{0.5}$) appeared with greater intensity on the diffractogram. According to the JCPDS cards 00-005-01315, tantalum oxide (Ta_2O_5) was formed instead of the oxide obtained at 5 h ($\text{TaO}_{0.9}$). It is assumed that after 10 hours of milling tantalum has been completely reacted to form the different phases (hydrides and oxide).

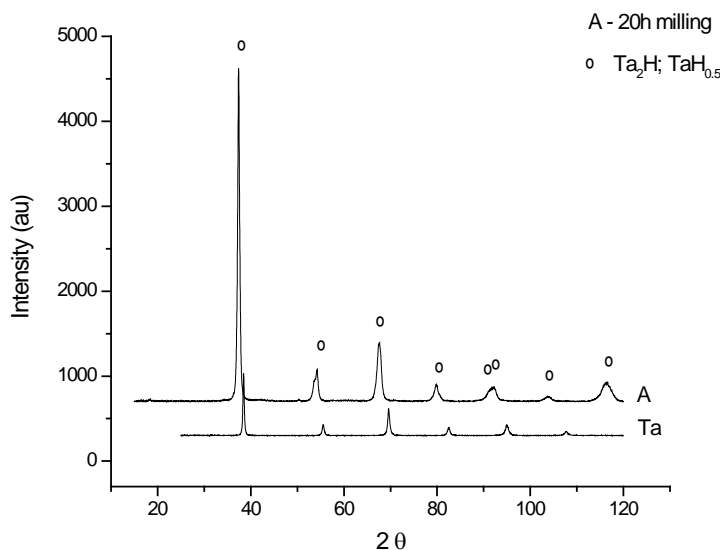


Figure 4. XRD pattern of elemental Ta before milling, and the spectrum showing the tantalum phases formed after 20 h of milling (A) in which only tantalum hydrides were observed.

Figure 4 shows the diffraction spectrum of the hydride phases 20 hours after milling, in which only the tantalum hydride phases were identified and obtained “in situ”. All deflections of the spectrum were obtained and correspond to different tantalum hydrides phases (Ta_2H and $TaH_{0.5}$), according to the JCPDS 00-032-1281, 01-089-4074 respectively. The spectrum clearly shows that the intensities of the main tantalum hydrides at the 2θ angle did not interfere with the elemental tantalum intensities, whose values are 37.762, and 38.463, respectively. The shapes of the peaks in the spectrum are relatively wide compared to those in figs. 3A. It is possible that the effect of hydrogen and the thermal activation carried out inside the container transformed the material from a nanocrystalline state back to an amorphous state and that the hydrogenated phases were formed simultaneously. The results of diffraction showed only tantalum hydrides phases, however, it is possible that tantalum oxides are mixed into the main matrix at low concentrations such that diffraction technique can not detect them because there is a limit of detection in order to show the deflections in this case the corresponding oxides. The sample was also examined by X-ray diffraction at a milling time of 30 hours. The same phases of tantalum hydrides were conserved at this long milling time (30 h). Finally, at 20 h of milling or less, only tantalum hydrides phases were obtained. During the mechanical milling process, high energy is generated by the intense impact between the container walls, milling media and material. This energy is high enough to break the chemical bonds of methanol, which is used as a control medium and dissociates into hydrogen, carbon and oxygen. The bonding energies between carbon - hydrogen, oxygen - hydrogen, and carbon - oxygen are 415, 460 and 352 kJ / mol, respectively. It should be mentioned that the values are mean energies because the energy of a given bond depends slightly on the other atoms bonded in a given compound. It is assumed that the temperature in the milling system is higher than the binding energy of the methanol solvent. To dissociate into elemental oxygen, hydrogen and carbon, oxygen and hydrogen most likely remain as negative ions (O^- , H^-), which react quickly with the tantalum. The carbon remains in the elemental form and mixes with the other compounds without reacting with Ta or oxides, and carbon's concentration is below the detection limit. Under these experimental conditions, hydride formation may be possible because elemental Ta, as well as the compounds subsequently formed during milling, act as catalysts that improve the reaction conditions, thereby causing dissociation of the control medium into its components, H, O and C. Another possibility for the formation of different phases of tantalum may be the reduction in particle size as a function of the milling time. Smaller particle sizes most likely facilitate the formation of tantalum hydrides, as shown in the diffractograms. However, this phenomenon could result from a combination of different events that occur during the milling process and methanol dissociation. On the other hand, the hydrogen content up to 2wt% was measured in the tantalum hydride phases. It is interesting to note that, in this investigation, the hydrogen absorption process was realized “in situ” during over a short milling time. By varying the milling time, different phases of tantalum oxide were formed and changed after 20 h or less of milling. On the other hand, it is also interesting to note that there is an alternative method for preparing metal hydrides at low temperatures and normal pressures, which simultaneously confers a source of hydrogen via conversion of methanol during a mechanical milling process as a hydrogen source.

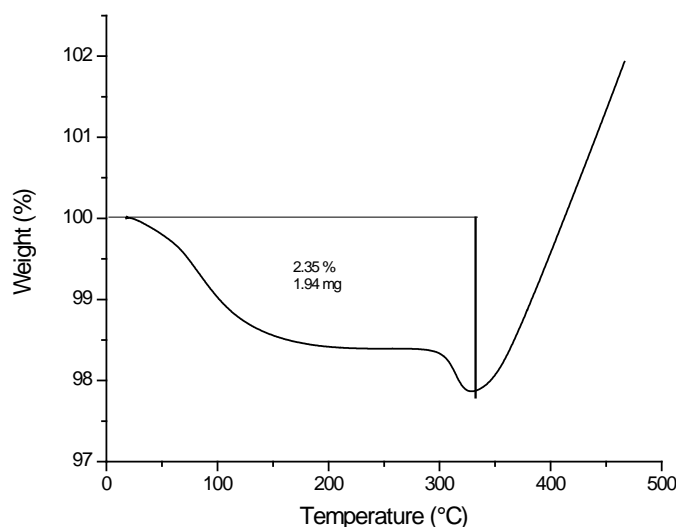


Figure 5. Shows the thermograms of Ta after 20 h of milling process, indicating that hydrogen desorption is a function of temperature.

Figure 5 shows the thermogram of Ta powder hydrogenated from mechanical milling process. The spectrum corresponds to hydrogen desorption from the material after 20 hours of milling. The hydrogen in the structure of the tantalum material was reacted “in situ” during milling. Hydrogen liberation occurs from room temperature to 320°C approximately. It is possible that there a correlation between the two mass losses on the thermogram curve and hydride phases identified, unfortunately at this time we can not know which of the two hydrides are desorbed at low temperature. The shape of the curve implies that hydrogen slowly diffused with increasing temperature, and a second hydrogen desorption event occurred between 275 and 320°C. The percentage obtained directly in the thermogram corresponded to the hydrogen that was liberated by the tantalum hydride materials, which was 2.35% by weight. The formation process of tantalum hydrides by mechanical milling was reproducible and in this temperature interval the percentage of hydrogen released was 2.1 ± 0.5 by weight. Furthermore, at a higher temperature of approximately 275°C, at these conditions, hydrogen is released according to thermogram and after the material increased in weight and moves to the top. In the TGA system the Ta element begin to react with oxygen and tantalum oxide possibly is formed. The reaction takes place with oxygen, which is an impurity in the nitrogen carrier gas into the TGA system. Under these experimental conditions, with 20 h of milling process used in this work, Ta hydrides were obtained. Based on these results, it can be confirmed that the hydride phases of tantalum were formed “in situ” during the milling process. Hydrogen storage in solid materials is the long-term goal. During the last two decades, a number of promising new lightweight materials have been developed and studied. However, no materials satisfying each of the main targets with respect to storage capacities thermodynamics and kinetics have been found, and further research in

this field is required. These efforts will involve combinations of theory and experiments, development and improvement of novel methods for synthesis and finally, “in situ” methods and the development of strategies that combine different preparation techniques. Many research efforts are currently under way to develop new technologies for hydrogen storage. Metal hydrides are attractive candidates for a safe way to store hydrogen for a broad range of practical purposes, such as portable, mobile or static applications. However, more research is needed to develop metal hydrides that meet all industry requirements.

4. Conclusions

The tantalum hydrides were formed “in situ” during the mechanical milling process. Due to the high impact energy process within the mechanical milling system, the methanol used as a control medium was dissociated in carbon, hydrogen and oxygen. The oxygen and hydrogen were reacted with tantalum for producing the corresponding oxide and hydride phases, respectively after 20 h or less of milling. The mechanical milling process can be used as an alternative method for some hydride preparation such as the tantalum hydride which was readily formed.

5. Acknowledgements

We would like to thank the personnel of the scanning electron microscope and the X-ray diffraction machine for their valuable support.

6. References

- [1] D. Chapelle, D. Perreux, *Int. J. Hydrogen Energy*, 31, 627 (2006).
- [2] E. David, *J. of Mat Processing Technology*, 162-163, 169 (2005).
- [3] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, *Metall. Trans. A.*, 21, 2333 (1990).
- [4] C. Seo, S. Choi, J. Choi, C. Park, J. Lee, *J. Alloy Comp.*, 351 (1–2), 255(2003).
- [5] P. Selvam, B. Viswanathan, CS. Swamy, V. Srinivasan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13 (2), 87 (1988).
- [6] J. Ma, H. Pan, C. Chen, Q. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 27 (1), 57 (2002).
- [7] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim and M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 1121 (2007).
- [8] IP. Jain, C. Lal and A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 5133 (2010).
- [9] O. Gutfleisch, S. Dal Toè, M. Herrich, A. Handstein and A. Pratt, *J. Alloys Compd.*, 404–406, 413 (2005).
- [10] G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, 292, 247 (1999).
- [11] J.L. Iturbe-García, M.R. García-Núñez and B.E. López-Muñoz, *J. Mexican Chem. Soc.*, 54(1), 46 (2010).
- [12] F.J. Liu, G. Sandrock, S. Suda, *J. Alloys Comp.*, 231, 392 (1995).
- [13] K.J. Gross, D. Chartouni, E. Leroy, A. Zuttel, L. Schlapbach, *J. Alloys Comp.*, 259 (1998).
- [14] T.W. Hong, S.K. Kim, G.S. Park, Y. Kim, *J. Mater. Trans. JIM*, 41, 393 (2000).
- [15] L. Zaluski, A. Zaluska, P. Tessier, J.O. Strom-Olsen, R. Schulz, *J. Alloys Comp.*, 217, 295 (1995).
- [16] M. Fichtner, *Adv. Eng. Mater.*, 7, 443 (2005).
- [17] L. Zaluski, A. Zaluska and J.O. Strom-Olsen, *J. Alloys Comp.*, 253-254, 70 (1997).
- [18] K.F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen and R. Bormann, *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 2400 (2007)..
- [19] L.L. Pranevicius, D. Milcius, *Thin Solid Films*, 485, 135 (2005).
- [20] M. Mamatha, C. Weidenthaler, A. Pommerin, M. Felderhoff, F. Schüth, *J. Alloys Comp.*, 416, 303 (2006).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [21] M. Mamatha, B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, W. Schmidt, F. Schüth et al., J. Alloys Comp., 407, 78 (2006).
- [22] K. Yoonyoung, L. Eung-Kyu, S. Jae-Hyeok, W.C. Young, B.Y. Kyung, J. Alloys Comp., 422, 283 (2006).
- [23] L. Pranevicius, D. Milcius, L.L. Pranevicius, G. Thomas, J. Alloys Comp., 373, 9 (2004).
- [24] A. Palma-Sampayo, J.L. Iturbe-García, B.E. López-Muñoz, A. Sandoval-Jiménez, Int. J. Hydrogen Energy, 35, 12120 (2010).
- [25] J.J. Vajo, G.L. Olson, Scrip. Materialia., 56, 829 (2007).
- [26] Z. Yao, Z. Wan-Sheng, W. Ai-Qin, S. Li-Xian, F. Mei-Qiang, C. Hai-Liang, Int. J. Hydrogen Energy, 32(16), 3976 (2007).
- [27] M. Fichtner, Z. Zhao-Karger, J.J. Hu, A. Roth and P. Weidler, Nanotechnology, 20, 2040 (2009).
- [28] W. Lohstroh, A. Roth, H. Hahn, M. Fichtner, Chem. Phys. Chem., 11(4), 789 (2010).
- [29] G.L. Miller, Corrosion by chemicals, gases and liquids metals. In: Finniston H.M. editor. London: Butterworths Scientific Publications, (1959).

Prototipo del Sistema Termosolar para Procesos de Cocción de Alimentos.

H. de Luna Velásquez¹, J.Fdo. Aguirre Sámano¹, L.A. Sánchez Olmos², M. Sánchez Cárdenas²
hector.dlv@gmail.com fernando.aguirre@upa.edu.mx

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

ABSTRACT

Este proyecto está orientado al diseño de un prototipo para procesos de cocción de alimentos por medio de un concentrador cilíndrico parabólico, que por la geometría del mismo nos permite alcanzar hasta 400 °C. El principio básico del prototipo es usar el concentrador solar para poder calentar un aceite térmico, una bomba especial se encargará de circular el aceite por todo el sistema, una vez calentado el aceite se transporta por tubería aislada hasta el acumulador (principalmente para almacenar energía calorífica), el acumulador transportará el aceite previamente caliente hasta una plancha especial que en su interior el aceite calentará la misma a la temperatura necesaria para lograr procesos de cocción de alimentos y una vez que el aceite pierda calor la bomba lo circula de nuevo al concentrador solar para ser calentado. El concentrador solar se implementa un seguidor solar electrónico, se implementarán sensores en puntos clave y todo se controlará por un sistema de control que será alimentado por un sistema fotovoltaico tipo isla. Logrando así, cero emisiones de gases efecto invernadero a la atmosfera al ser implementado el sistema termosolar.

1. Introducción

En la situación actual la implementación de tecnologías sustentables muestran un desarrollo para la sustitución de procesos convencionales que son fuente de contaminación directa o indirecta en el planeta, muestra la viabilidad de desarrollar proyectos encaminados a nuevas aplicaciones donde se marque la permanencia a través de el ahorro económico, energético y su relación favorable con el medio ambiente

Es así que la capacidad de aprovechamiento energético y el alto rendimiento para procesos de media temperatura de los colectores cilíndricos parabólicos hace posible el manejo de esta tecnología para el abastecimiento de energía térmica a una plancha utilizada para la cocción de alimentos, sustituyendo el tradicional sistema de gas LP.

En el contexto de la dimensión actual, es más recurrente la implementación y sustitución de dispositivos que sean sustentables en aplicaciones o procesos que provocan efectos dañinos al medio ambiente. La necesidad de contribuir a la reducción de contaminantes es una oportunidad para reducir gastos de operación y propiciar un ahorro considerable.

Los concentradores solares son un tipo de intercambiadores de calor que transforman la energía de radiación solar en energía calorífica (es su principal objetivo). Este calor generado es transferido a un fluido (Normalmente agua o aceite) bajo el principio de convección interna forzada¹, donde dependiendo de la velocidad del fluido es la energía transferida. En los concentradores solares, este calor se concentra principalmente en tubería con alto índice de conducción de calor (Cobre, aluminio o algún tipo de aleación) para así mismo al calentarse este fluido puede realizar cualquier proceso que requiera calor. Cabe mencionar que la energía solar colectada puede almacenarse en un tanque de almacenamiento y que se puede utilizar posteriormente durante la noche y días nublados.

El colector cilíndrico parabólico se encuentra en la clasificación de media temperatura porque alcanza temperaturas de hasta 400° C gracias a su forma parabólico que concentran los rayos incidentes al espejo en el punto focal donde se encuentra el tubo absorbedor. Por el tubo absorbedor pasará el fluido para recoger ese calor concentrado.

El colector puede ser orientado de dos formas: este-oeste, de tal modo que sigue al Sol de norte a sur o bien el otro modo de orientación es norte-sur donde el colector presenta la latitud del lugar y sigue al Sol de este a oeste. El primer modo de seguimiento requiere un menor ajuste durante el día y la abertura siempre está frente al Sol a mediodía pero el rendimiento del colector durante la mañana y la tarde es ve reducido significativamente debido a los ángulos de incidencia pronunciados. El segundo modo de seguimiento tiene su mayor pérdida al medio día solar.

Por lo anterior, se realizan estudios evaluando diferentes parámetros como los que se muestran a continuación:

- Orientación del concentrador: El estudio de orientación del concentrador nos sirve para saber la eficiencia del concentrador solar y determinar cuál es la mejor posición en el lugar que se establezca.

¹ Convección Interna Forzada. Es una manera de transferencia de calor por convección que sufre un fluido cuando se encuentra dentro de una estructura que transporta fluidos (Tubería principalmente). En donde el fluido adquiere el calor dependiendo la velocidad de circulación.

- Eficiencia térmicas: La eficiencia térmica es el estudio que se tiene que tomar en cuenta la temperatura mínima y máxima que logra el sistema, tomando en cuenta las pérdidas térmicas por el concentrador, sistema hidráulico y plancha.
- Eficiencia del sistema: La eficiencia del sistema se toman en cuenta todas las mediciones que se tomaron en un rango de tiempo, ya que los parámetros como radiación solar varían un poco.

2. Sección Experimental

La experimentación al concentrador solar hasta ahora se ha llevado a cabo por medio de la medición de radiación solar y calculando teóricamente cuál es la temperatura que alcanza el fluido al pasar por el concentrador. El estudio de medición de radiación solar se realiza con instrumentación especial para poder comparar los resultados obtenidos experimentalmente.

2.1 Radiación medida en el estado de Aguascalientes

El dosímetro es de gran utilidad en la medición de radiación solar, ya que los valores varían la localización donde se integra cualquier proyecto termosolar. Con base a la radiación captada en un área determinada podemos conocer cuál es la temperatura que logrará el cuerpo que es irradiado por los rayos solares.

El análisis se llevó a cabo en las horas de mayor radiación solar que se determina que es a las 12:00 PM. A esa hora se obtuvo un valor de $1,200 \text{ W/m}^2$. Un valor muy elevado en comparación de países que tienen un alto desarrollo tecnológico en sistemas solares que su máxima radiación solar es de hasta $1,100 \text{ W/m}^2$, por lo que es muy viable utilizar sistemas solares en el estado gracias a sus altos niveles de radiación.

Con el valor de radiación se logra el diseño de un sistema solar, donde dependiendo la temperatura que se diseña alcanzar es la longitud del concentrador cilíndrico parabólico. Para los concentradores solares cilíndricos parabólicos la temperatura máximo es de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ y su longitud en general son amplias en las plantas termosolares.

2.2 Concentrador Solar Cilíndrico Parabólico.

El concentrador solar es un sistema que colecta los rayos del sol en una determinada área para su máxima aprovechamiento y conversión de radiación solar a energía calorífica. En el sistema termosolar empleamos el concentrador solar para transferir la energía calorífica a un fluido (aceite térmico) y lograr aprovechar la energía en el sistema de cocción.

El diseño del sistema termosolar se realizó mediante el programa *Solid Works 2011*. Donde se dimensionó a las medidas establecidas para su presente contribución, en la siguiente ilustración se muestra el diseño del concentrador.

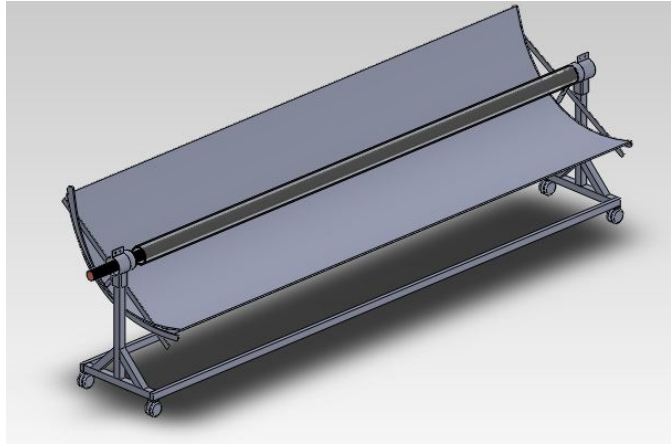


Ilustración 1 Diseño del concentrador solar cilíndrico parabólico.

Ya que el prototipo se realizó a una dimensión a escala cuenta con las siguientes medidas en metros:

- Longitud (L): 4 m.
- Amplitud de la parábola: 1.2 m
- Distancia del punto focal: 0.35 m
- Área de concentración: 4.8 m^2

Aplicando y despejando la ecuación 24 podemos calcular la temperatura de salida del fluido dependiendo la temperatura de entrada:

$$A_s = \pi DL = \frac{\dot{m} \cdot C_p (T_{m,o} - T_{m,i})}{q''_s}$$

Despejamos la temperatura de salida ($T_{m,o}$):

$$T_{m,o} = \frac{\pi DL * q''_s}{\dot{m} \cdot C_p} + T_{m,i}$$

2.3 Análisis térmico del concentrador.

El concentrador solar su principal fuente de energía es la radiación solar, donde teniendo a qué hora hay mayor intensidad de radiación solar se realizan las mediciones de temperatura en la parte exterior del tubo concentrador y en la parte interior del fluido térmico, obteniendo datos para comparar y saber las pérdidas térmicas por convección natural en el exterior y convección forzada interna por donde circula el fluido. Para una mayor eficiencia en la captación solar se requieren materiales específicos para la absorción del mismo.

2.4 Tubo Receptor

La tubería en la cual se realiza la absorción de la radiación es tubo rígido de cobre de tipo K con medida nominal de 2". La tubería rígida de cobre se fabrica bajo la Norma ASTM B88. Se usa en instalaciones de Gas Combustible y Medicinal, tomas Domiciliarias de Agua Potable, además de uso Industrial donde las presiones y temperaturas de trabajo son severas.

Tubería tipo K

Medida nominal	Diámetro Exterior	Grueso de la pared.
2"	2.125"	0.072"
51 mm	53.975 mm	1.829

El estudio del sistema solar requiere la eficiencia térmica del concentrador solar, donde se intercambian los diámetros del tubo receptor en 2", 1" y $\frac{3}{4}$ " de tubería de cobre tipo K.

2.5 Fluido térmico.

Uno de los aspectos parámetros más importantes del colector es saber cuánto fluido másico necesitamos calentar, ya que es una de las variables que altera considerablemente el diseño del colector.

El fluido utilizado para la transferencia de energía a la plancha es el aceite mineral *Therminol XP* donde se tienen las siguientes especificaciones que se toma en cuenta para su propio calentamiento:

Especificaciones.	<i>Therminol XP</i>
Transferencia de calor en fase líquida.	-20 °C - 315 °C
Calor específico. (KJ/ Kg · K)	-50 °C - 1.53
	100 °C - 2.09
	200 °C - 2.45
	315 °C - 3.00

2.6 Cálculo teórico de temperatura de salida del concentrador

Dado que un colector solar Cilindro – Parabólico obtiene un flujo de calor uniforme sobre el tubo absorbedor podemos aplicar la siguiente ecuación de flujo de calor superficial constante. Como se muestra en la siguiente ilustración ocurre el calentamiento del fluido:

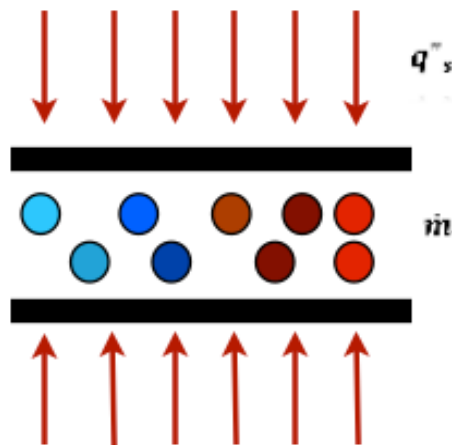


Ilustración 2 Calentamiento del Aceite

La variable que intercambiaremos para analizar el calentamiento del fluido es el diámetro de la tubería, ya que se utiliza de tres dimensiones distintas: 2", 1.5" y 1". Con el objetivo de determinar la mejor opción en éste sistema. Al variar éstos valores, obtenemos diferente temperatura de salida al circular el aceite por el concentrador cilíndrico parabólico donde de acuerdo a la fórmula para obtener $T_{m,o}$ podemos determinar la temperatura que se logra al entrar y salir el aceite.

Cuando se arranca el sistema, teóricamente el aceite se encuentra a temperatura ambiente a 25 °C aproximadamente, donde el CP varía dependiendo la temperatura y se tiene que tomar en cuenta para calcular cómo va a variar su temperatura al incrementar o disminuir su temperatura.

La bomba circulará el aceite a velocidades muy bajas buscando que se caliente el aceite lo más posible, ya que el aceite tendrá que circular varias vueltas en el sistema para que logre la temperatura que se requiere.

En la siguiente tabla se muestran los valores que se toman en cuenta para determinar la longitud del colector.

Variables	Valor
Flujo másico	0.05 kg/s
Diámetro de la tubería	2"; 1.5"; 1"
Transferencia de calor por toda la longitud del tubo.	6,000 w/m ²
Temperatura entrada	25 °C
Cp. a 30° C	2.878 KJ/ Kg · K

Tabla 1 Variables para el cálculo de Temperatura de salida

Por medio de la siguiente ecuación se determina la temperatura de salida que se logra:

$$T_{m,o} = \frac{\pi DL \cdot q''_s}{\dot{m} \cdot C_p} + T_{m,i}$$

Al sustituir los valores se obtiene que en la primer circulación (cuando arranca el sistema) se obtiene la siguiente gráfica a diferentes dimensiones de tubo de cobre (2", 1.5" y 1"):

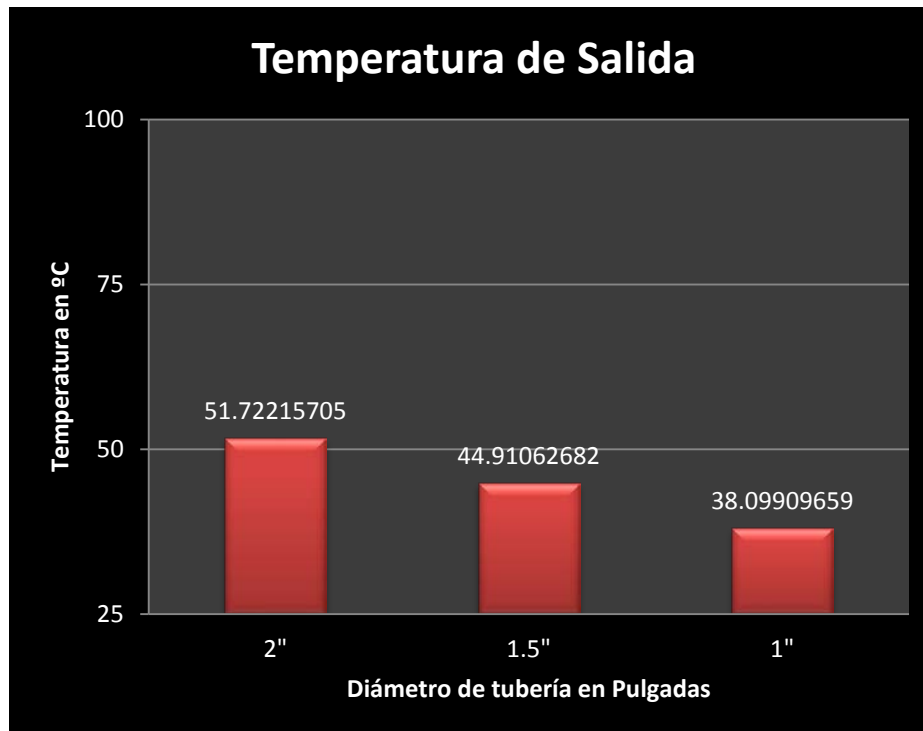


Tabla 2 Donde 1 es la tubería de 2", 2 es la tubería de 1.5" y el número 3 es la tubería de 1"

Cuando se utiliza tubería de 2" en el concentrador, teóricamente se obtiene un aumento de temperatura de 27 °C al salir del concentrador solar.

2.7 Pruebas de temperatura del concentrador cilíndrico parabólico.

El concentrador solar cilíndrico parabólico de acuerdo a su construcción se realizan pruebas con el tubo rígido de cobre tipo K de 2", ya que en los cálculos se obtiene que se calienta más el fluido que los demás diámetros de tubo. Con ayuda de los soportes se monta el tubo donde su punto focal es a 35 cm como se muestra en la ilustración 10.



Ilustración 3 Calentamiento del tubo por el concentrador solar

Donde se logró una temperatura de 100 °C en un tiempo de 10 minutos ubicando el concentrador manualmente que se encuentre perpendicularmente al sol, como se muestra en la ilustración 10 la sombra que está por debajo del tubo de cobre es cuando está ubicado correctamente. En los anexos se muestran ilustraciones de las pruebas realizadas al concentrador solar con el tubo de 2".

2.8 Plancha Termosolar

La plancha termosolar es un sistema que utiliza un fluido caloportador, obtenido del colector solar para calentar la plancha a una temperatura necesaria y lograr la cocción de alimentos. La plancha está conformada por canales internos en forma de espiral. Tiene una entrada de fluido de $\frac{3}{4}$ " y salida de $\frac{3}{4}$ ". Está construida con acero inoxidable grado alimenticio.

En la ilustración 4 se muestra el interior de la plancha ya que su construcción se sellará como si fuera un recipiente y no se podrá abrir. Al diseñarla con estos canales en el interior permite que el calor se transfiera a la superficie de la plancha de manera uniforme y se tenga mayor área de contacto entre el aceite y la superficie de la plancha.

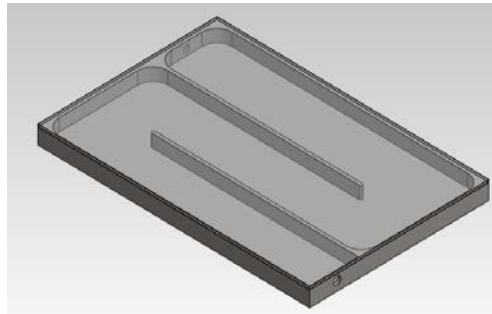


Ilustración 4 Ilustración de la plancha en el interior.

3. Resultados y discusión

Hasta este momento solo se han realizado pruebas al concentrador solar, por lo que falta evaluar el comportamiento del aceite térmico al ser calentado y la transferencia de calor de la plancha.

La temperatura en el tubo puede aumentar si se adaptan algunos parámetros como una superficie de pintura negro mate (Ya que el color negro tiene una absorbancia del 95%) para que se pueda absorber más energía solar.

Otro parámetro importante es cubrir el tubo absorbedor con un tubo de vidrio para evitar pérdidas de calor, al evitar pérdidas de calor el fluido puede lograr temperaturas más elevadas con pérdidas de calor muy poco significativas.

Se recomienda ampliamente el tubo SCHOTT SOLAR PTR 70 ya que es un tubo que se utiliza en las plantas termosolares, el tubo está diseñado para los concentradores termosolares cilíndricos parabólicos. El tubo cuenta con dos tubos concéntricos de diferentes diámetros, el de menor diámetro es un material de metal (cobre) que tiene una capa de pintura especial anti-corrosiva que ayuda a evitar la reflexión cuando la luz es emitida al tubo; el tubo de mayor diámetro está formado por un tubo de vidrio especial anti-reflexivo para evitar pérdidas ópticas cuando los rayos solares se concentran en el mismo. Entre los tubos concéntricos se encuentra un vacío para evitar la disipación de calor, esto para evitar la transferencia de calor por otro medio que no sea al fluido donde se encuentra circulando por el tubo de menor diámetro; otra aplicación que es importante al poner el tubo al vacío es que como se manejan altas temperaturas, el metal se encuentra expuesto a la oxidación y corrosión por estar a altas temperaturas y encontrarse en medio ambiente en presencia de oxígenos, entonces al encontrarse al vacío no se encuentra en presencia de oxígeno y no habrá oxidación. El tubo en general tiene una absorbancia de 95% y pérdidas térmicas y ópticas del 5%, lo que aumenta considerablemente la eficiencia del concentrador cilíndrico parabólico y podemos alcanzar la temperatura que deseamos más fácilmente que si no tenemos el tubo SCHOTT SOLAR.

El motor que se debe de utilizar debe ser especial con una potencia muy baja para que sólo circule el aceite térmico, recordando que el aceite térmico es menos denso que el agua y su densidad es muy baja por lo que se vería alterada una bomba normal que circula agua. Como es un sistema pequeño se recomienda utilizar un arreglo fotovoltaico que alimente la Bomba, éste sistema no requiere bomba ya que el concentrador solar solo sirve cuando hay sol, entonces no se necesita tener almacenada energía por parte de los paneles solares. El contacto con los proveedores debe ser por vía electrónica y vía teléfono para una comunicación más amplia y poder localizar la bomba que se requiere en el sistema termo solar.

Dentro del sistema hidráulico se recomienda tener tubos flexibles que transporten el aceite térmico de la bomba al concentrador, del concentrador al acumulador, del acumulador a la plancha y de la plancha a la bomba. Como es un sistema de investigación y los concentradores solares cilíndrico parabólicos tienen que estar en un lugar fijo, los tubos flexibles ayudan a trasladar, mover, orientar y manipular más fácilmente todo el sistema a comparación que si utilizáramos tubería rígida. Esta tubería rígida sólo se debe de usar cuando el sistema sea estático y ya sea aplicado en un lugar específico después de un estudio que avale la viabilidad y se instale.

4. Conclusiones

Todos los sistemas termosolares son sistemas que pueden aprovechar la energía del sol para una vasta cantidad de procesos, ya que es la fuente principal de energía para estos sistemas.

Los concentradores solares dependiendo su tipo pueden realizar trabajos a muy altas o bajas temperaturas dependiendo las necesidades que se quieran lograr. Actualmente se utilizan en su mayoría para el calentamiento de agua sanitaria para uso en residencial, por lo que ya tiene un avance muy amplio para los colectores planos.

La medición de la radiación solar es muy importante ya que es diferente en todos lados, aunque se tome un estándar en un lugar determinado como un estado que sea de $1,000 \text{ W/m}^2$ en un lugar determinado puede ser mayor o menor la radiación incidente, debido a que estiman la radiación en un área determinado calculando la radiación en un espacio fijo y por medio de la media aritmética estiman la radiación solar global al año o en un mes determinado.

La medición de radiación solar se debe realizar individualmente en el área donde se va a realizar el proyecto por un tiempo determinado y comparar con los resultados teóricos. Estas comparaciones son para determinar la eficiencia del sistema y poder detectar las pérdidas ópticas, geométricas y térmicas, donde las pérdidas térmicas son las más comunes en sistemas termosolares.

Los concentradores cilíndrico parabólico deben estar ubicados de norte – sur o este – oeste dependiendo el diseño del proyecto, pero siempre se tiene que tomar en cuenta un sistema que lo ubique siempre perpendicularmente a la posición del sol ya que el punto focal es altamente modificado por un centímetros de error y podríamos obtener pérdidas considerables de energía porque no se calentaría el fluido adecuadamente porque no alcanzaría la temperatura de operación requerida. El fluido que se calienta en el concentrador cilíndrico parabólico es uniforme, ya que en el tubo donde se concentra la radiación solar recibe la misma radiación en toda la longitud del tubo y el calentamiento del tubo es uniforme, por lo que dependiendo la velocidad que tiene el fluido dentro del tubo es la temperatura que va a lograr. Podemos concluir por el principio de intercambiadores de calor que en este tipo de concentradores a mayor velocidad menor temperatura lograda y a menor velocidad menor temperatura alcanzada. Por medio de éste principio podemos seleccionar la bomba, el flujo másico que requerimos, la temperatura que queremos alcanzar , entre otros parámetros.

Como radiación en el tubo absorbedor está en función a la captación de radiación, podemos diseñar la abertura de la parábola con el principio de que a mayor apertura mayor área de captación pero la distancia del punto focal es más distante. Podemos determinar la longitud del concentrador con el área de radiación que se recibe, porque a mayor captación menor longitud requerida para calentar el fluido.

Una alternativa que se encontró al no poder conseguir el tubo SCHOTT SOLAR como tubo receptor (El mejor en el mercado para sistemas termosolares cilíndrico parabólico) fue colocar un tubo de cobre tipo K

(Debido a sus especificaciones mencionadas), al seleccionar éste tipo de tubo receptor se anticipaba que habría pérdidas térmicas ya que se encuentra expuesto al ambiente y existe intercambio de calor por convección natural y radiación con el medio ambiente, lo que baja considerablemente la eficiencia del sistema y no podemos lograr la temperatura que se necesita para nuestro proceso.

Al ser un sistema pequeño que no requiere de maquinaria y estructuras grandes, es muy viable considerar la alimentación con sistemas fotovoltaicos ya que no se necesitan arreglos muy complejos y costosos, con esto nuestro sistema sería autosustentable y la única inversión es el mantenimiento al sistema para evitar pérdidas al recibir radiación solar.

El sistema como casi todo tipo de energía renovable es costoso al principio pero como ser un sistema del sector industrial las ganancias se recuperan rápidamente y obtendríamos ganancias por un plazo de tiempo muy amplio, antes de que se realizaran modificaciones como el cambio de batería en el sistema fotovoltaico (si llega a utilizar batería), el cambio del módulo fotovoltaico (después de los 30 años de uso o más), cambio de aceite térmico (A los 25 años de uso) y el cambio de lámina reflectora debido a estar expuesta al medio ambiente y sufrir oxidación y/o se vuelva opaco.

5. Agradecimientos

Al M.A. Juan Fernando Aguirre Sámano, por su apoyo, atención y basto compromiso a lo largo del proyecto

Al M.C. Luis Antonio Sánchez Olmos, por su dedicación, compromiso y atención al realizar el diseño del proyecto

6. Referencias

[1] Manual Solar Measuring Device. MacSolar.

[2] Dosímetro de radiación solar. <http://www.pce-iberica.es/medidor-detalles-tecnicos/instrumento-de-radiacion/dosimetro-de-radiacion-macsolar.htm>

[3] Radiación solar. <http://www.sol-arq.com/index.php/factores-ambientales/radiacion>

[4] Incropera, F. P., & De Witt, D. P. (1999). *Fundamentos de transferencia de calor*. México: Prentice Hall.

[5] Ingeniería de la Energía Solar. Rafael Almanza Salgado, Felipe Muños Gutiérrez. Colegio nacional. Pág. 418

[6] Energía Solar Térmica. Miguel Ángel Sánchez Maza. Editorial LIMUSA. Pág. 230

[7] Tesis Doctoral: Sistema de Generación Eléctrica mediante calderas de vapor energizadas por la radiación solar concentrada. Javier Muñoz Antón.

[8] Análisis y propuestas de sistemas solares de alta energía que emplean agua como fluido calorífero. María José Montes Pita, Ingeniera Industrial. Departamento Energética y fluido mecánica.

Diseño de estación meteorológica para mapeo híbrido (fotovoltaico –eólico)

Carlos Guillermo Jáuregui Arvilla¹, Luis Enrique Pichardo Torres¹

Ing. Juan Fernando Aguirre Sámano¹, M.C. Adrián Pelayo García¹

¹Universidad Politécnica de Aguascalientes, Calle Paseo San Gerardo No. 207. Fracc. San Gerardo. C.P. 20342.
Aguascalientes, Ags. Tel: (449) 442-14-00

ABSTRACT

Dicho proyecto tiene como objetivo principal la obtención y manipulación de datos de temperatura, humedad, presión barométrica, velocidad y dirección del viento e irradiancia en cualquier lugar en el que se requiera un diagnóstico rápido de las condiciones ambientales en el mismo, teniendo además, una base de datos que nos describa el comportamiento de dicha zona en base a periodos de tiempo previamente definidos por el usuario al momento de realizar la instalación del sistema.

El diseño de dicha estación meteorológica contempla todos los parámetros necesarios para obtener un buen análisis, como son principalmente el uso de sensores para cada variable a medir, incorporando además un diseño con escalas reducidas a modelos ya existentes. La programación de dicho proyecto se llevó a cabo en Arduino, que es una plataforma de hardware libre, basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios. La ventaja de dicha estación, además de las dimensiones del mismo ya mencionadas, es la facilidad en la obtención de datos, ya que los mismos son almacenados en una memoria microSD, que nos permite mediante cualquier computadora observar dichos valores en formatos que son fáciles para el usuario, para que puedan ser además analizados y graficados de manera ordenada. Otra de las ventajas en el mismo, es el costo de generar a la misma, que puede verse reflejado de manera benéfica en comparación con productos ya elaborados, que son además limitados ya que sólo permiten la lectura pero no almacenamiento de datos.

1. Introducción

Actualmente la sociedad en que vivimos se basa en el desarrollo industrial con la finalidad de producir bienes y servicios que hagan posible el sustento de la misma. Dicha sociedad demanda cantidades ingentes de materias primas y de energía para su funcionamiento. Existe una correlación entre consumo energético y calidad de vida, es decir, la energía que consume una sociedad, el proceso de transformación y su distribución representan los criterios de diagnóstico para evaluar su grado de desarrollo.

Este documento muestra la elaboración de una estación meteorológica que proyecta la evaluación que podría tenerse del potencial, uso y aprovechamiento de energías renovables (eólica-solar) disponibles en el estado de Aguascalientes. Así mismo, el lector podrá observar el proceso realizado para la construcción de una estación meteorológica, desde su diseño hasta su manufactura.

En todo el mundo se está debatiendo seriamente con la definición y fijación de objetivos de generación de energía renovable sobre el total de la energía producida. En nuestros tiempos los combustibles fósiles y el uranio constantemente sufren un alza en sus precios y esto impacta en el costo de generación, esto sin tomar en cuenta que las reservas de los combustibles fósiles cada día son menores.

El cambio climático global puede afectar de manera drástica todos los ámbitos de la vida tal como los conocemos, las previsiones de los científicos sobre los efectos que tendrá el incremento de los gases invernadero en la atmósfera del planeta muestran un escenario tan catastrófico, que difícilmente se puede concebir una sociedad humana que sobreviva en condiciones dignas. La amenaza del cambio climático no pertenece a un futuro posible sino que ya forma parte de nuestro presente, como lo demuestran las primeras manifestaciones evidentes de este fenómeno, como los deshielos en el Ártico y la Antártida y actualmente los desastres que provocó el huracán Sandy en New York.

Para enfrentar el cambio climático, la humanidad debe demostrar que tiene la capacidad de lograr una respuesta global, acordada por todos los gobiernos, para salvaguardar la precaria estabilidad climática del planeta, por encima de los grandes intereses de las transnacionales petroleras, automotrices, petroquímicas y demás industrias conformadas alrededor del petróleo, el carbón y el gas. Este sector está luchando por evitar cualquier acuerdo internacional que ponga en peligro sus intereses, es decir, cualquier acuerdo que establezca reducciones obligatorias en la emisión de bióxido de carbono CO₂, el principal gas invernadero, y que pudiera significar una reducción significativa en el consumo de combustibles fósiles en las naciones desarrolladas [1].

Asimismo, las ciencias también han evolucionado y la meteorología no ha sido una excepción, nació como una aplicación de la física para el conocimiento y estudio de los fenómenos atmosféricos, posteriormente, como una consecuencia de las observaciones en red, determinó la posibilidad de proyectar las condiciones del tiempo y dar una explicación más racional a los grandes problemas de la atmósfera.

El proyecto llamado “Diseño de estación meteorológica para mapeo híbrido (fotovoltaico –eólico)” tiene como objetivo general desarrollar y aplicar como su nombre lo dice, una estación capaz de generar datos como son la velocidad y dirección del viento, la temperatura ambiental, la radiación del sol, entre otros, todo de manera automática, para que los resultados obtenidos de esta investigación nos ayuden a evaluar el potencial energético solar y eólico del estado de Aguascalientes en las regiones aisladas de la misma localidad, en donde los servicios de electricidad aún no son brindados por parte de CFE, sin embargo primeramente se desarrollará un prototipo en las instalaciones de la universidad que nos ayudará a aplicar los conocimientos de los distintos programas académicos de ingeniería (Mecatrónica y Energía) para lograr la operación de dicho proyecto de manera correcta, permitiendo a través de la información de dicho dispositivo, realizar un estudio organizado que nos permita tener bases para realizar conclusiones acerca de la factibilidad de utilizar energías renovables. Con esto, se evaluará y decidirá si las condiciones meteorológicas del lugar cumplen con el mínimo necesario para instalar un sistema que posteriormente pueda ser monitoreado, es decir, se podrá estar analizando el funcionamiento de los sistemas híbridos que ayudarán a mejorar el medio ambiente de nuestro entorno.

Dicho proyecto presenta una particularidad de la mayoría de los dispositivos comerciales, que es la interfaz que se desea obtener mediante el programa Excel para obtener datos en intervalos que el usuario pueda definir y modificar en cualquier momento, todo generado en un reporte, que muestra la hora en la que se tomó la información así como las variables y los valores que se obtuvieron en las mismas. Cabe mencionar que dicho proyecto nos permitirá trabajar en conjunto con personas de la carrera de energías de la universidad, para lograr así la unión de conocimientos para realizar el diseño de los dispositivos y el acoplamiento de las señales que estos mismos nos brinden, como ya se mencionó anteriormente.

2. Sección Experimental

Para la metodología del proyecto se decidió utilizar el método científico, ya que en base a la necesidad que se mencionó anteriormente, se decidió cubrir a ésta con el diseño de un dispositivo. Para el desarrollo de este último mencionado, fue necesaria la corroboración de la búsqueda bibliográfica de los sensores y el dispositivo que se sería programado para llevar a cabo el control de todo el sistema que estaría leyendo y grabando las variables en el ambiente que se requieran.

Se decidieron establecer dos etapas en el proyecto que corresponden al área de electrónica y programación, al inicio se contaba con tres áreas sin embargo debido a las facilidades que se nos brindaron en la universidad se pudo omitir un paso en el desarrollo del proyecto que nos ayudó a evitar la pérdida de tiempo y recursos.

Teniendo la información, y la asignación de áreas, se inició con el proceso de la programación de cada uno de los sensores para posteriormente a la lectura de los mismos, dicha información fuera almacenada en un dispositivo tan pequeño como fue una memoria microSD, dándole la particularidad a este sistema manejar ese tipo de tecnología para lograr la facilidad en el usuario de manejar la información obtenida.

Posteriormente después de lograr la programación se procedió a realizar la placa electrónica en donde se conformarían los dispositivos, sin embargo ésta reduciría de manera significativa el desarrollo del proyecto.

Al cabo del seguimiento del proceso anterior se iniciaron las pruebas corroborando así los resultados obtenidos en las mismas, obteniendo estos últimos de satisfactoria para en base a dicha información generar discusiones del proyecto y finalmente concluir con la elaboración del mismo.

2.1 Desarrollo del proyecto

Primeramente se decidió la forma en que se obtendría la información, se propusieron métodos como el uso de tecnología *Wifi* o el almacenamiento de dicha información en un dispositivo portátil como puede ser una memoria *microSD* para transmitir dicha información. En base a eso se decidió establecer el segundo proceso ya que el primero, independientemente del costo que puede generar aplicar esta información, el segundo nos resultaba más interesante ya que la mayoría de los dispositivos que utilizan este tipo de almacenamiento resultan muy caros, sin embargo con los conocimientos adquiridos en la universidad se optó por crear un producto mucho más barato que cumpla con el mismo fin que una estación convencional

Una vez definida la manera en que la información sería transmitida, se inició con la programación del dispositivo. Para dicha aplicación se decidió optar por una plataforma libre llamada Arduino, que consiste de manera general en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos disciplinarios. A continuación se muestra en la Fig. 1.1 el modelo utilizado que corresponde al modelo “Arduino Uno”.



Fig. 1. 1 Placa Arduino Uno

La Arduino Uno en general, es una placa microcontroladora basada en el ATmega328 de tecnología AVR. Tiene 14 Entradas/Salidas digitales (6 de las cuales pueden utilizarse como salidas PWM), 6 entrada analógicas, conector USB, clavija hembra tipo Jack, conector ICSP y botón de *reset*. Funciona a 16MHz. Contiene todo lo necesario para el funcionamiento del microcontrolador, solo hay que conectarla al ordenador con un cable USB o a una batería para que funcione.

La versión UNO difiere de anteriores versiones en que no utiliza el chip convertidor serie a USB FTDI, en lugar de ello incorpora un ATmega16U2 programado como convertidor serie a USB. Este chip tiene USB nativo y puede ser reprogramado para que la Arduino sea reconocida al conectarla al ordenador como cualquier tipo de periférico USB.

A continuación se presentan las características generales del dispositivo en el Cuadro 1:

Característica	Valor
Microcontrolador	ATmega328
Voltaje de funcionamiento	5V
Alimentación (recomendada)	7-12V
Pines digitales I/O	14 (de los cuales 6 dan salida PWM)
Pines de entrada analógica	6
Corriente DC por I/O Pin	40 mA
Memoria Flash	32 KB (ATmega328) 0.5 KB usados por el <i>bootloader</i>
EEPROM	1 KB (ATmega328)
Velocidad de reloj	16 MHz

Cuadro 1. Características generales de la placa Arduino Uno

Una vez que se decidió el dispositivo, se procedió a obtener el software Arduino IDE (como se muestra su inicio en la Fig. 1.2) como se puede ver dicha interfaz permite escribir la estructura del programa como se puede ver en la Fig. 1.3, a continuación se puede ver la interfaz de la misma:



Fig. 1. 2 Arduino IDE



Fig. 1. 3 Interfaz para la escritura del programa

Después de esto se procedió a elegir cada sensor para medir las variables de temperatura, presión barométrica, irradiación, humedad, velocidad y dirección del viento. En base a esto se procedió a buscar información de cada sensor.

2.1.1 Sensor de humedad (HIH-5030)

En la Fig. 1.4 se puede ver la estructura de dicho sensor:



Fig. 1. 4 Sensor de humedad HIH-5030

Este sensor puede operar desde 2,7 volts, ideal para aplicaciones que requieren un bajo consumo. La entrada directa a un controlador u otro dispositivo se hace posible por este sensor de salida de tensión casi lineal con una corriente de consumo de tan sólo 200 μ A.

Su construcción consta de múltiples capas, lo que proporciona una excelente resistencia a la mayoría de los riesgos de aplicación tales como condensación, polvo, suciedad, aceites y ambiente común con productos químicos.

Dicho sensor puede ser utilizado en ambientes de condensación, incluyendo aplicaciones industriales, médicas y comerciales.

A continuación se muestra en la Fig. 1.5 se muestra la relación de la humedad relativa contra una salida de voltaje. En el caso del proyecto se realizó una interpolación que permitió obtener mediante los datos proporcionados una función con una correlación cercana a 1. En el caso de la programación se realizó el despeje de la humedad relativa a partir del voltaje leído.

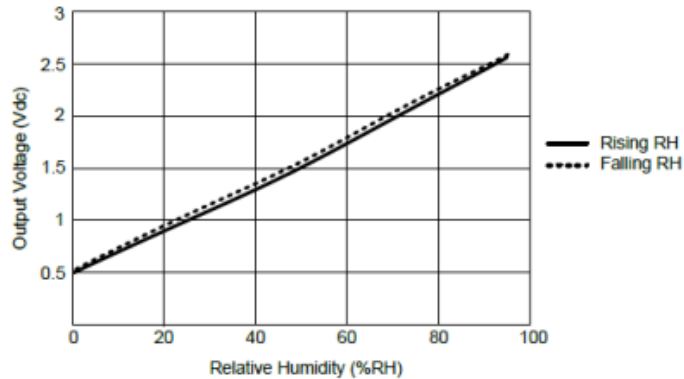


Fig. 1. 5 Gráfica que muestra la relación humedad relativa contra voltaje en la salida

3.2.2 Sensor para medir presión barométrica (MPL115A1)

En la Fig. 1.6 se puede ver de manera física dicho sensor:



Fig. 1. 6 Sensor para medir presión barométrica MPL115A1

El MPL115A1 es un sensor de presión absoluta con salida digital para aplicaciones de bajo costo. Una miniatura de 5 x 3 x 1,2 mm con encapsulado LGA se adapta idealmente para electrónica portátil y aplicaciones con limitaciones de espacio. Tiene un bajo consumo de corriente de 5 μ A en modo activo y 1 μ A durante el apagado (*Sleep*) de la batería y otras aplicaciones de baja potencia. Un Amplio rango de temperatura de -40 ° C a +105 ° C encaja exigentes requisitos medioambientales.

MPL115A1 emplea un sensor de presión de MEMS con un acondicionamiento IC para proporcionar medición exacta de la presión desde 50 hasta 115 kPa. Un ADC integrado proporciona temperatura digitalizada, además de proporcionar los datos de presión a través de un puerto de SPI. Los datos de calibración se almacenan en la ROM

interna. Además dicho microcontrolador ejecuta un algoritmo que permite compensar la presión absoluta con un 1 kPa de exactitud.

Las características principales del sensor son las siguientes:

- Obtiene la presión y la información digitalizada programada junto con coeficientes de calibración para el uso con el micro.
- Calibrado de fábrica
- 50 kPa a 115 kPa de presión absoluta
- 1 kPa de precisión
- 2,375 V a 5,5 V Alimentación
- Integrado ADC
- Interfaz SPI
- Presión monótona y salida de datos de temperatura

Sin embargo como ya se mencionó este tipo de sensor requiere de una comunicación SPI por lo que se procedió a buscar información acerca de este protocolo.

2.1.2 Protocolo SPI en Arduino

Esta biblioteca le permite comunicarse con los dispositivos SPI, como dispositivo maestro. A continuación se describe una breve introducción a la interfaz periférico serial (SPI).

La Interfaz Periférica Serial (SPI) es un protocolo síncrono de datos en serie utilizada por microcontroladores para comunicarse con uno o más dispositivos periféricos rápidamente en distancias cortas. También puede ser utilizado para la comunicación entre dos microcontroladores.

Con una conexión SPI siempre hay un dispositivo maestro (por lo general un microcontrolador, en este caso la placa Arduino Uno) que controla los dispositivos periféricos. A continuación se describen las 4 líneas que conforman el protocolo:

- 1) *MISO (Master In Out Slave)* - La línea de esclavos para el envío de datos al maestro,
- 2) *MOSI (Master Out Slave In)* - La línea principal para el envío de datos a los dispositivos periféricos.
- 3) *SCK (Serial Clock)* - Los pulsos de reloj que sincronizan la transmisión de datos generado por el maestro.
- 4) *SS (Slave Select)* - El pin en cada dispositivo que el maestro puede utilizar para activar y desactivar dispositivos específicos.

En el caso de Arduino, se debe considerar un caso especial en el pin *Slave Select (SS)* en la señal a las juntas en la base del AVR. Todas las placas base AVR tiene un pin de *SS* que es útil cuando actúan como un esclavo controlado por un maestro externo. Desde esta biblioteca sólo admite el modo maestro, este pin debe establecerse siempre como *OUTPUT* de lo contrario la interfaz SPI puede poner automáticamente en modo esclavo por hardware, lo que hace inoperante la biblioteca.

Sin embargo es posible utilizar cualquier pin como el *Slave Select (SS)* para los dispositivos. En este caso se requirieron dos esclavos, uno para el manejo de la tarjeta SD y el otro para el manejo del sensor MPL115A1 mencionado anteriormente.

En el cuadro 2 se muestra la distribución de las líneas SPI en la placa Arduino Uno:

Cuadro 2 Distribución de pines para protocolo SPI de la placa Arduino Uno

Arduino Board	MOSI	MISO	SCK	SS (slave)	SS (master)
Uno	11 or ICSP-4	12 or ICSP-1	13 or ICSP-3	10	-

Cuadro 3 Distribución de pines para protocolo SPI de la placa Arduino Uno

En nuestro caso, como puede verse la placa está configurada en el pin 10 y 4 para el manejo de los dispositivos mencionados.

2.1.3 Sensor de temperatura (LM35)

El LM35 es un sensor de temperatura con una precisión calibrada de 1°C. Su rango de medición abarca desde -55°C hasta 150°C. La salida es lineal y cada grado centígrado equivale a 10mV/° C. Tiene un encapsulado TO-92. En la Fig. 1.7 podemos ver el sensor mencionado:



Fig. 1. 7Sensor de temperatura LM35

Características:

- Calibrado en grados Celsius
- Opera desde 4 V hasta 30V
- Menos de 1Ω de impedancia dinámica
- Amplio rango de temperaturas de operación
- Salida lineal de $+ 10,0 \text{ mV} / ^\circ \text{C}$ (factor de escala)

Sabiendo esto, podemos acoplar fácilmente dicho dispositivo a la placa Arduino ya que solo se leerá una entrada analógica la cual se podrá escalar para la manipulación de los datos.

2.1.4 Sensor de Irradiación (Fotodiodo BPW34)

En la Fig. 1.8 se puede ver la estructura del fotodiodo:



Fig. 1. 8 Fotodiodo BPW34 para medir irradiación.

El Bpw34 es un rápido y muy sensible fotodiodo empacado en un plástico en miniatura. Su construcción lo hace ideal para el reemplazo de aplicaciones de bajo costo en muchas aplicaciones. Este dispositivo es sensible a la luz visible y radiación infrarroja.

Características:

- Área sensitiva para radiación ($A=7.5 \text{ mm}^2$)
- Alta foto-sensibilidad
- Rápida respuesta
- Pequeña unión capacitiva.
- Ideal para la medición de luz visible y radiación infrarroja.

Aplicación general:

- Foto-detector de alta velocidad.

La Fig. 1.9 expresa la relación de la irradiación con la corriente producida:

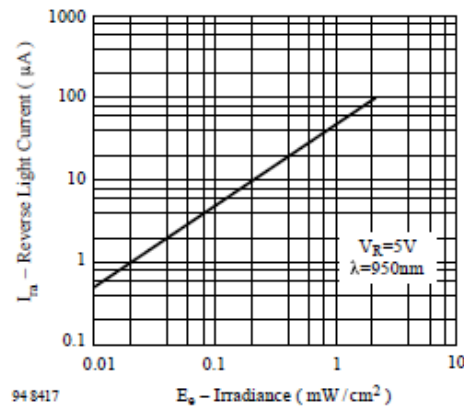


Fig. 1. 9 Gráfica que demuestra la relación de Irradiancia contra la corriente producida

Sin embargo después de obtener dicha información y de ejecutar una investigación exhaustiva, se encontró un documento elaborado por “*Micro Circuit Labs*” en el cual nos explicaban la manera de elaborar un dispositivo para medir la irradiación proporcionada por la luz solar que es muy eficaz en la verificación de zonas para instalación de paneles solares. La investigación nos menciona que este dispositivo produce una corriente de $3.337 \pm 0.116 \text{ mA}$ a una temperatura ambiente de 25°C cuando está expuesto a una irradiación de $100 \text{ W}/\text{m}^2$. Con esta irradiación el voltaje a través de un resistor es de aproximadamente de 0.1V . La corriente producida por el fotodiodo cambiará con la temperatura en un rango de 0.1% por grado centígrado, es decir, se tendrá que hacer una compensación para aplicar un factor de corrección a la medida del fotodiodo. Nótese que la lectura que se tenga en mili volts se multiplicará por $10,000$ para obtener la salida en W/m^2 .

De esta manera la investigación menciona que se tiene que poner un valor de 29.9 ohms (Fig. 1.10) en paralelo al fotodiodo, sin ninguna otra fuente externa, ya que dicho fotodiodo está integrado además por una foto-celda que nos produce un voltaje como ya se mencionó proporcional a la irradiación. En nuestro caso en el proyecto colocamos dos resistencias en paralelo de valores de 33 y 330Ω de precisión con un rango de error en las resistencias de 1% .

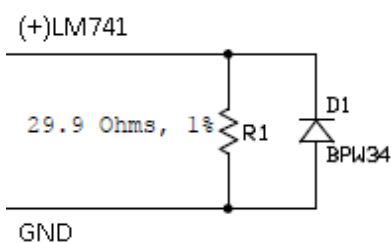


Fig. 1. 10 Conexión en paralelo del fotodiodo con la resistencia de 29.9 ohms

Y a continuación se muestra la tabla 1.1 con el factor de corrección acorde a la temperatura:

Tabla 1 Factor de corrección para el fotodiodo

Temperatura °C	Factor de corrección
-40	1.0695
-30	1.0582
-20	1.0471
-10	1.0363
0	1.0256
10	1.0152
20	1.0050
25	1.0000
30	0.9950
40	0.9852
50	0.9756
60	0.9662

Sabiendo esto la irradiación es entonces la lectura multiplicada por el factor de corrección.

Agregando esto al hardware se indica que la salida positiva va hacia una entrada positiva de un amplificador operacional, esto con el fin de amplificar la señal y que pueda ser leída por el Arduino Uno, en nuestro caso la señal la amplificamos con un valor de ganancia de 49. Al momento de tener una lectura de una señal amplificada, en el programa se elimina esta ganancia y se realizan las operaciones necesarias para determinar el cálculo de la irradiación.

A continuación de muestra en la Fig. 1.11 la comparación de la lectura del fotodiodo con la lectura dada por un medidor de irradiación llamado MacSolar. Como vemos los valores son muy cercanos, mientras el fotodiodo nos da un valor de 0.0423 volts que corresponde a 423 W/m^2 mientras que vemos en el dispositivo nos da un valor de 426 W/m^2 que como vemos son valores muy cercanos, que mediante el factor de corrección que se aplicará al fotodiodo mediante el programa nos dará un valor aún más cercano al dispositivo para la comparativa.



Fig. 1. 11 Comparación de la lectura del fotodiodo del valor de irradiación contra equipo MacSolar

2.1.5 Anemómetro

El modelo del anemómetro utilizado es “*Weather Sensor Assembly p/n 80422*” que se puede ver en la Fig. 1.12, desarrollado por *Argent Data*. Se compró el dispositivo a través de la página de Sparkfun, El kit incluye una vaina para la dirección del viento, un anemómetro de copas y un pluviómetro. Sin embargo en este proyecto no se incluyó este último.



Fig. 1. 12 Modelo *Weather Sensor Assembly p/n 80422*” aplicado al proyecto

En la Fig. 1.13 se puede ver el anemómetro de copas:



Fig. 1. 13 Anemómetro de copas

El anemómetro mide la velocidad del viento cerrando un contacto magnético tan rápido como pasa por los puntos. La velocidad del viento de 1.492 (2.4 km/h) que causa el cierre del switch una vez por segundo.

En la Fig. 1.14 se puede ver la veleta para la dirección del viento:



Fig. 1. 14 Veleta para conocer la dirección del viento

Sin embargo el funcionamiento de la vaina es más fácil. La vaina contiene 8 switches como se puede ver en la Fig. 1.15 cada uno conectado a un resistor diferente, que más adelante serán expuestos los valores de los mismos.

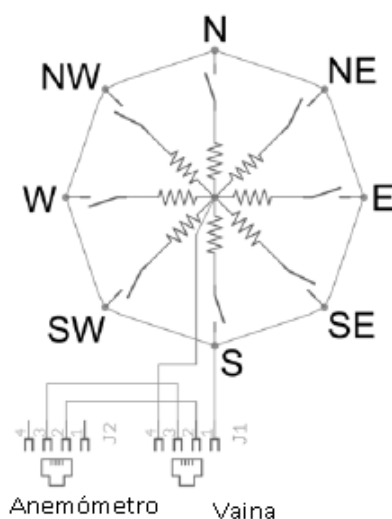


Fig. 1. 15 Resistencias distribuidas en la veleta

Para tener las lecturas por medio de voltaje se decidió hacer un divisor de voltaje en el cual mediante la lectura analógica del mismo se indicaba en el programa la dirección del viento. A continuación se muestran en el Cuadro 3 los valores que el fabricante brindó de acuerdo al ángulo.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Dirección (Grados)	Resistencia (Ω)	Voltaje a la salida en Volts (V=5v , R=10k)
0	3.3 k	3.84
22.5	6.57 k	1.98
45	8.2 k	2.25
67.5	891	0.41
90	1 k	0.45
112.5	688	0.32
135	2.2 k	0.9
157.5	1.41 k	0.62
180	3.9 k	1.40
202.5	3.14 k	1.19
225	16 k	3.08
247.5	14.12	2.93
270	120 k	4.62
292.5	42.12 k	4.04
315	64.9 k	4.78
337.5	21.88 k	3.43

Cuadro 4 Valores de resistencia y voltaje de acuerdo al ángulo y voltaje específicos

Al conocer cómo funciona cada sensor y dispositivo se inició con el aprendizaje de los comandos necesarios para operar la placa Arduino Uno.

2.1.6 Programación general de la estación meteorológica

Antes de iniciar con la explicación del programa cabe mencionar que no se expone en su mayoría el mismo debido a la propiedad intelectual en este proyecto. Es decir no se exponen por ejemplo, como se llevó a cabo la programación del sensor de presión barométrica ni la forma en que se programó el dispositivo para el almacenamiento de cada una de las variables en un bloc de notas para su posterior análisis.

Para la iniciación del programa se especificó el uso de dos librerías. La librería SPI.h que es una librería que nos permite establecer el protocolo SPI y la librería LiquidCrystal.h que nos permite configurar una LCD a 4 bits. Que se escriben de la siguiente manera:

```
#include <SPI.h>
#include <LiquidCrystal.h>
```

Después se establecieron los sensores que sería medidos a través de entradas analógicas, como podemos ver en el inicio del programa se utilizaron solo 3 que son A0, A1 y A2 sin embargo se declara otra entrada dentro de una función para la medición de la dirección del viento. Posteriormente debajo de las declaraciones entradas se declararon además las funciones a utilizar siendo estas de tipo int y float. Se declaran como se escribe a continuación:

```
int Anal = A0;           //Entrada analógica del sensor de temperatura
int SI = A1;             //Entrada analógica de Irradiancia
int SH = A2;             //Entrada analógica del sensor de humedad
```

Con el siguiente comando especificamos los pines en los que utilizaremos la LCD:

```
LiquidCrystal lcd(8,9,6,5,3,1);
```

Para declarar el arranque se librerías y la configuración de pines de entrada y salida al igual que otros programas se realiza en el *void setup* del programa, en este caso se decidió iniciar también la conexión serial esto para que al momento en que se realice la lectura de las señales el usuario, si desea ver los datos en tiempo real puede llegar a

conectar su equipo a través del Arduino y logre ver a través del monitor serial (Fig. 1.16) el proceso de lectura y guardado que está llevando a cabo la estación meteorológica. Así se declaran los pines de entrada y salida:

```
void setup() {  
  Serial.begin(115200);  
  lcd.begin(16,2);  
  pinMode(10,OUTPUT);  
  SPI.begin();  
  pinMode(shutDown, OUTPUT);  
  digitalWrite(shutDown, HIGH);  
  pinMode(chipSelectPin, OUTPUT);  
  digitalWrite(chipSelectPin, HIGH);  
}
```

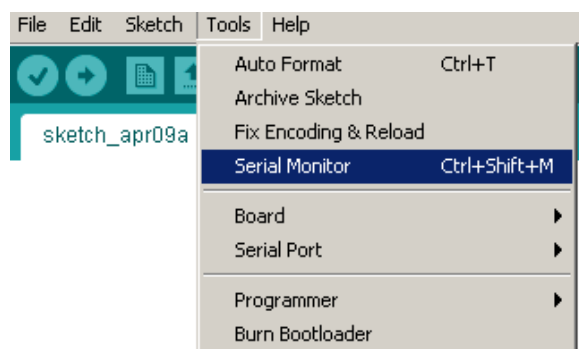


Fig. 1. 16 Activación del monitor serial

Se expone además la lectura del puerto analógico logrando escalar este. Como podemos ver en la imagen de abajo la lectura que se realice en Anal (A0) se irá a una variable llamada Temp que posteriormente se escala como ya se mencionó.

Después como se puede ver dicho dato se muestra en la LCD de acuerdo a las coordenadas que se configuró para mostrar dicho valor, nótese que se agregaron unas condiciones “if” que como ya se mencionó están relacionadas a la irradiación, esto quiere decir que de acuerdo a la temperatura se lograra tener un factor de corrección expuesto anteriormente. Como puede verse si se manera una temperatura de mayor igual a 0 pero menor a 10 se tendrá un factor de corrección de 1.0256 que será multiplicado por el valor de irradiación medido.

```
Temp = analogRead(Ana1);  
delay(10);  
Temp = ((Temp*5*100)/1024);  
delay(10);  
lcd.setCursor(0,0);  
lcd.print("Temperatura: ");  
lcd.setCursor(5,1);  
lcd.print(Temp);  
if (temp>=0 && temp<10)  
{  
C=1.0256;  
}  
if (temp>=10 && temp<20)  
{  
C=1.0152;  
}
```

A continuación en la Fig. 1.17 se puede ver la conexión física de la pantalla LCD midiendo el sensor de temperatura LM35, en este caso podemos ver que la temperatura es de 19.04 °C. Como vemos funciona de manera satisfactoria.

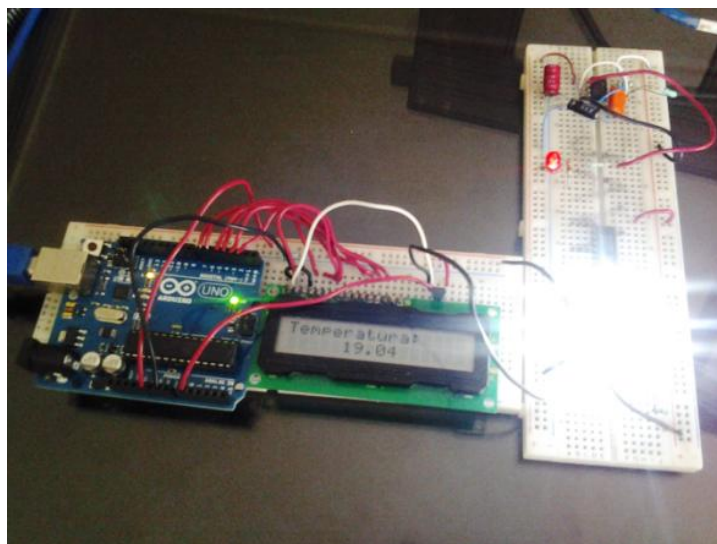


Fig. 1. 17 Conexión física del sensor de temperatura, de la pantalla LCD y la placa Arduino Uno

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

Después se muestra a continuación la obtención del valor de humedad a partir del despeje que se mencionó anteriormente:

```
Sh = analogRead(SH);
  Sh=((Sh*5)/1024);
delay(10);
  lcd.setCursor(10,1);
  T=(Sh-0.5)/0.022;
T1=((Sh/5)-0.1515)/0.00636;
  T2=T1/(1.0546-0.00216*Temp);
  T3=T1+T2;
delay(10);
  lcd.setCursor(0,0);
  lcd.print("Humedad Relativa");
  lcd.setCursor(5,1);
  lcd.print(T3);
  clearLCD();
```

Aquí se muestra la función que corresponde a la lectura para la dirección del viento que como vemos nos da un valor analógico y en base a este se procedió a definir mediante letras la dirección del mismo. Como vemos dichos valores los mandamos mediante puerto serie, para que estos sean mostrados en el monitor serial que contiene Arduino. Posteriormente se manda a la SD, sin embargo este proceso no será expuesto.

```
float val;
  float r;
  val = analogRead(vaina);
val = ((val*5)/1023);
  r = val;
  Serial.print("Direccion del viento ");
if(r>4.60 && r<4.66) {
  Serial.println("S");
  g=1; }
if(r>4.30 && r<4.40) {
  Serial.println("SW");
```

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

```
g=2; }  
if(r>3.45 && r<3.98) {  
  Serial.println("W");  
  g=3;}  
if(r>2.95 && r<3.15) {  
  Serial.println("SE");  
  g=4;}  
if(r>1.21 && r<1.44) {  
  Serial.println("E");  
  g=5;}  
if(r>0.63 && r<0.92) {  
  Serial.println("NE");  
  g=6; }  
if(r>0.33 && r<0.48) {  
  Serial.println("N");  
  g=7; }  
if(r>1.99 && r<2.30) {  
  Serial.println("NW");  
  g=8;}
```

Como podemos ver el monitor comunicado al puerto serie nos muestra los valores que se están obteniendo, como podemos ver tenemos lecturas de velocidad del viento, la dirección del mismo, (estos dos últimos agregados posteriormente a la primera programación) el valor de la presión barométrica, la temperatura ambiente, la humedad relativa y la irradiancia. La última variable tiene un valor de 0 ya que dicha captura se realizó en la noche. Como vemos se indica en la Fig. 1.18 que también no hay SD.

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

Velocidad del viento: 11.91 Km/h
Direccion del viento N
Presion Barometrica: 96.84 kPA
Temperatura ambiente: 25.88°C
Humedad relativa: 47.59%
Irradiancia: 0.00W/M2

No hay SD

Velocidad del viento: 7.89 Km/h
Direccion del viento NE
Presion Barometrica: 96.84 kPA
Temperatura ambiente: 25.88°C
Humedad relativa: 48.51%
Irradiancia: 0.00W/M2

No hay SD

Fig. 1. 18 Lectura de las variables sin microSD

Sin embargo si colocamos la memoria SD podemos ver que el sistema ya no indica que falta la memoria microSD (Fig. 1.19), y por consecuencia inicia guardando datos en la misma.

Velocidad del viento: 11.10 Km/h
Direccion del viento NW
Presion Barometrica: 96.84 kPA
Temperatura ambiente: 21.97°C
Humedad relativa: 39.43%
Irradiancia: 0.00W/M2

Velocidad del viento: 7.08 Km/h
Direccion del viento NW
Presion Barometrica: 96.84 kPA
Temperatura ambiente: 23.44°C
Humedad relativa: 38.27%
Irradiancia: 0.00W/M2

Fig. 1. 19 Lectura de las variables con microSD

Posteriormente se decidió realizar la placa electrónica que conformaría el circuito, como vemos, debido a la falta de conocimiento del programa Arduino no se realizaron buenas especificaciones de la colocación de los componentes, sin embargo podemos deducir que existen pines que corresponden al mismo lugar de los pines en el Arduino Uno como en la Fig. 1.20:

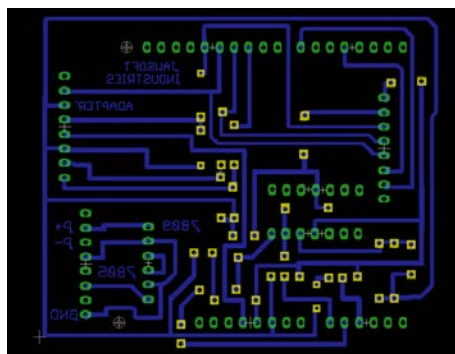


Fig. 1. 20 Placa electrónica para sensores

Esta segunda placa corresponde al diseño para la pantalla LCD (Fig. 1.21), que sin embargo aún no está decidida de manera oficial al montaje de la estación:

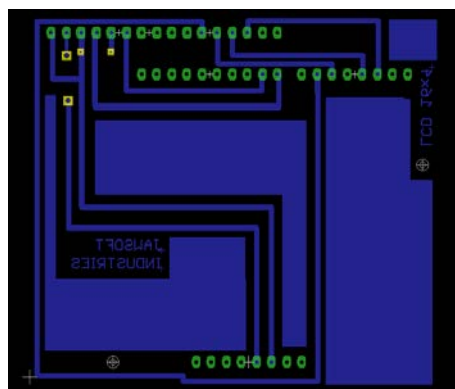


Fig. 1. 21 Placa electrónica para pantalla LCD

Después de diseñar las placas en Eagle se procedió a conseguir de manera física los sensores como se ve en la Fig. 1.22, debido a que algunos fueron importados se consiguieron aproximadamente en dos semanas:



Fig. 1. 22 Sensores principales

Al haber obtenido todos los sensores se procedió a elaborar la placa electrónica, y después de pasar el proceso de impresión y quemado de la placa se obtuvo lo siguiente, como vemos esta placa se coloca arriba del Arduino, haciendo portátil. Como podemos ver, la placa contiene un adaptador para microSD, el amplificador para la señal del fotodiodo y los pines hembra en caso de que se quiera agregar otra etapa, como puede ser la LCD como se puede ver en la Fig. 1.23:



Fig. 1. 23 Placa electrónica física

Después se colocaron los sensores sobre la placa como se puede ver en la Fig. 1.24, como se puede ver todos están dentro de la placa:



Fig. 1. 24 Montaje de sensores a la placa

Después se decidió colocar la pantalla LCD arriba del Shield (Fig. 1.25) como Shield se refiere a la placa que se colocó sobre el Arduino Uno primeramente:

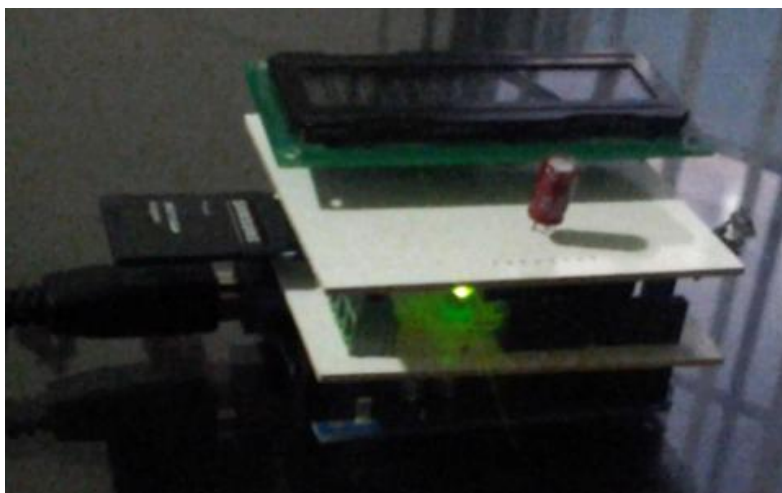


Fig. 1. 25 Montaje de la pantalla LCD

Al momento de alimentar el Arduino Uno, se puede ver que la placa funcionó correctamente, y se muestran los valores de las variables medidas, en este caso la temperatura (Fig. 1.26):



Fig. 1. 26 Lectura del valor de temperatura

Después se puede ver el valor medido de la presión barométrica (Fig. 1.27):



Fig. 1. 27 Lectura de la presión barométrica

Y lo mismo sucede en el caso de la humedad relativa (Fig. 1.28) y la irradiación (Fig. 1.29):



Fig. 1. 28 Lectura de humedad relativa



Fig. 1. 29 Lectura del valor de irradiancia

Sin embargo, como el proyecto tuvo un avance notable, se decidió implementar un anemómetro que nos indicaba la velocidad del viento además de darnos la dirección del mismo. Para esto se decidió agregar las conexiones necesarias para el mismo, como es el caso de una conexión RJ11 con los valores de resistencia calculados como se puede ver en la Fig. 1.30:

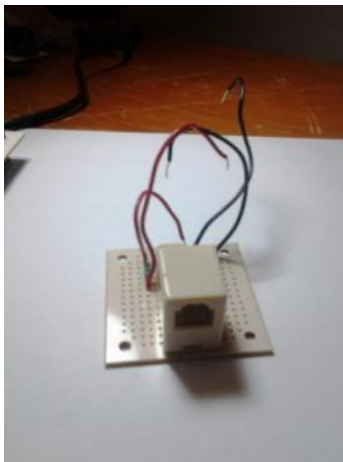


Fig. 1. 30 Conexión RJ11 para el anemómetro y la veleta

Después se decidió agregar dichas conexiones a la placa. Como podemos ver estas conexiones nos permitirán adaptar a la misma placa el dispositivo mencionado (Fig. 1.31), sin embargo se creyó que era mejor quitar la LCD ya que era un gasto innecesario si se quería crear un producto, además de que si se quita la misma no perjudicamos el proceso de medición.



Fig. 1. 31 Conexión de todos los sensores y el anemómetro

Al momento de realizar la conexión física de todos los elementos de la placa con una alimentación, en este caso el puerto USB de la computadora (Fig. 1.32), se pudo comprobar el perfecto funcionamiento del dispositivo, mostrando los valores a través del monitor serie y corroborando que los datos se estuvieran guardando en la microSD.



Fig. 1. 32 Conexión física de la estación meteorológica con una computadora para la lectura de datos a través del monitor serial

3. Resultados y discusión

Se realizaron pruebas de lectura mediante la interfaz de Arduino mostrando los valores leídos, la primera prueba se dejó ejecutando por una hora. Podemos ver en la siguiente imagen la obtención de los valores de las variables en los bloc de notas que corresponden a cada una como se puede ver en la Fig. 1.33:

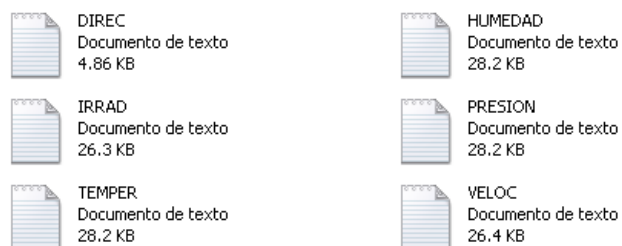


Fig. 1. 33 Bloc de notas con las variables obtenidas

En la Fig. 1.34 se puede ver la obtención de la dirección del viento:



Fig. 1. 34 Dirección del viento

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

En la Fig. 1.35 se puede ver la obtención de la humedad relativa:

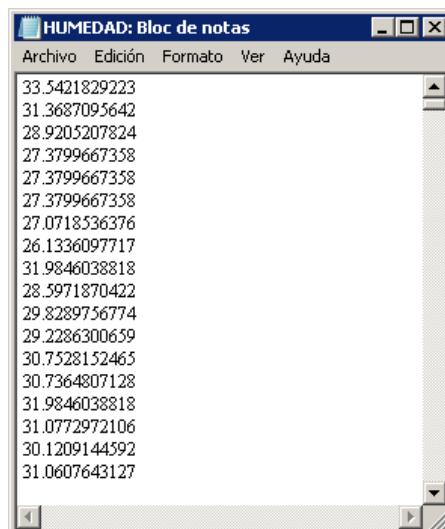


Fig. 1. 35 Valores de humedad relativa

En la Fig. 1.36 se puede ver la obtención de la presión barométrica:

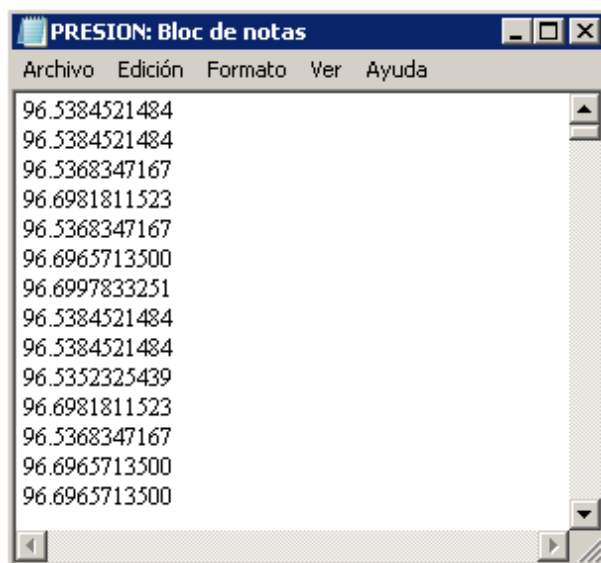


Fig. 1. 36 Valores para la presión barométrica

En la Fig. 1.37 se puede ver la obtención de la temperatura ambiente:



Fig. 1. 37 Valores de la temperatura ambiente

En la Fig. 1.38 se puede ver la obtención de la velocidad del viento:

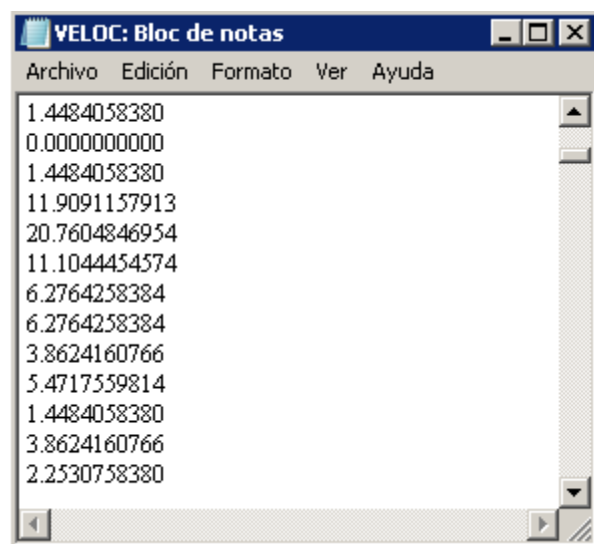


Fig. 1. 38 Valores para la velocidad del viento

3.3.2 Obtención de gráficos a partir de los valores obtenidos

Después de haber generado estos archivos se procedió a crear un formato en Excel llamado “Formato Estación”, que sería el archivo que nos ayudaría a importar dichos valores y graficarlos para poder analizarlos como se puede ver en la Fig. 1.39:

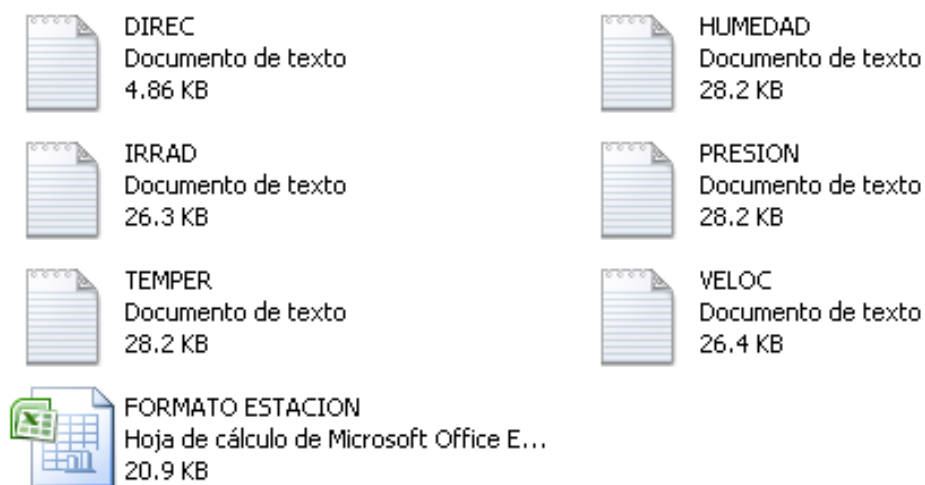


Fig. 1. 39 Bloc de notas y archivo de Excel

Se puede ver que en Excel existe una operación que nos permite importar los valores obtenidos para posteriormente graficarlos como se puede ver en la Fig. 1.40:

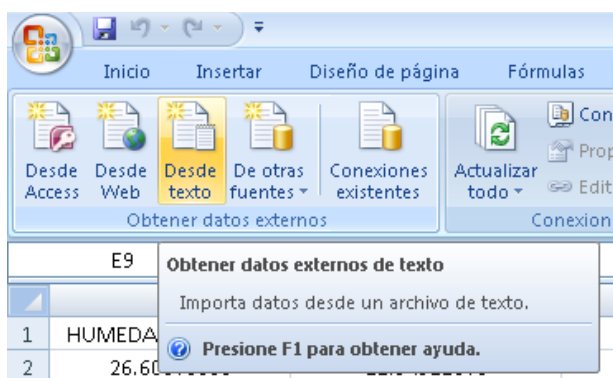


Fig. 1. 40 Importación de cada uno de los valores de las variables

Como se puede ver fueron tomados los valores de cada una de las variables medidas, nótese que no existen valores en la irradiación ya que la prueba se realizó en la noche. Sin embargo para cumplir con el objetivo del proyecto se graficaron los resultados de cada una de las variables, logrando así el proceso para el análisis de cada una que se realizará posteriormente.

En la Fig. 1.4 se puede ver la gráfica de la humedad relativa muestreada en una hora:

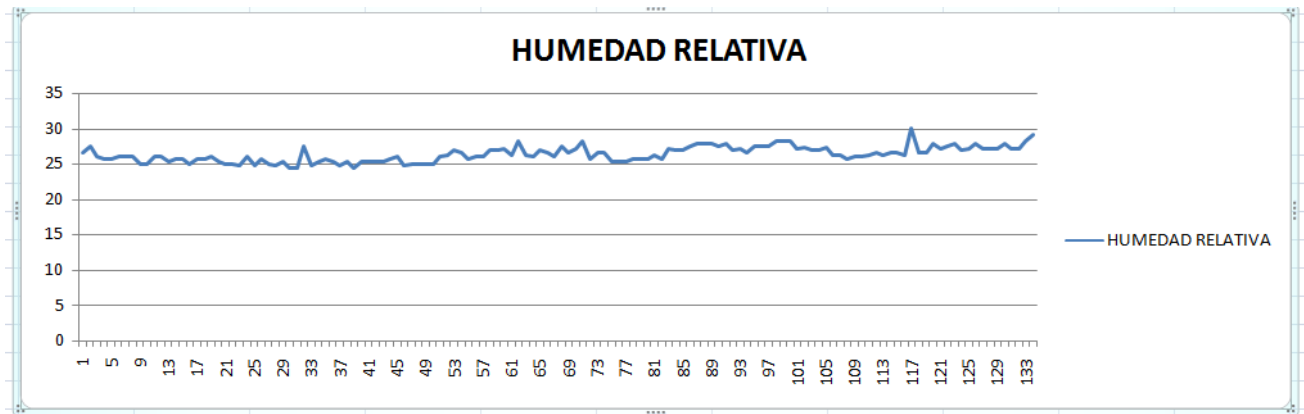


Fig. 1. 41 Gráfica de la humedad relativa muestreada

En la Fig. 1.42 se puede ver la gráfica de la temperatura ambiente muestreada en una hora:

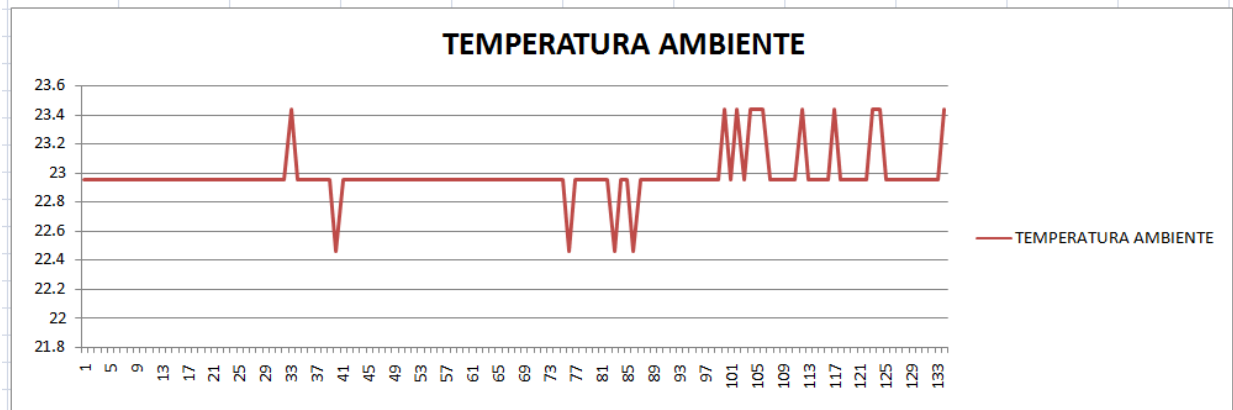


Fig. 1. 42 Gráfica de la temperatura ambiente muestreada

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

En la Fig. 1.43 se puede ver la gráfica de los valores de irradiancia muestreada en una hora, que como puede verse, se realizó en la noche, por tal motivo su valor es cero en cada instante:

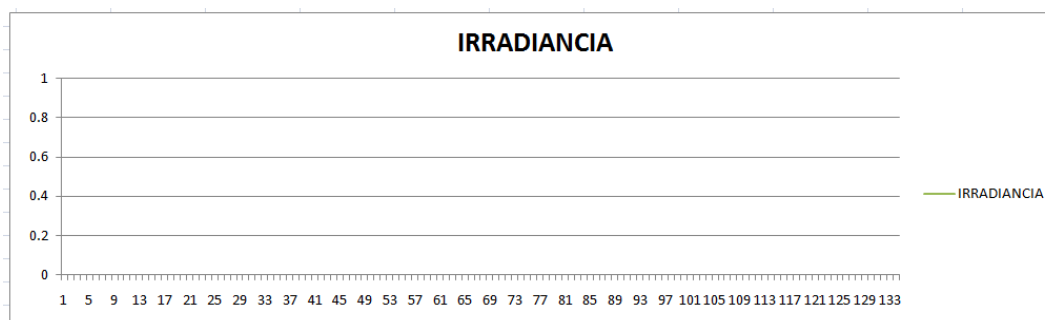


Fig. 1. 43 Gráfica de los valores de irradiación

En la Fig. 1.44 se puede ver la gráfica de la presión barométrica muestreada en una hora:

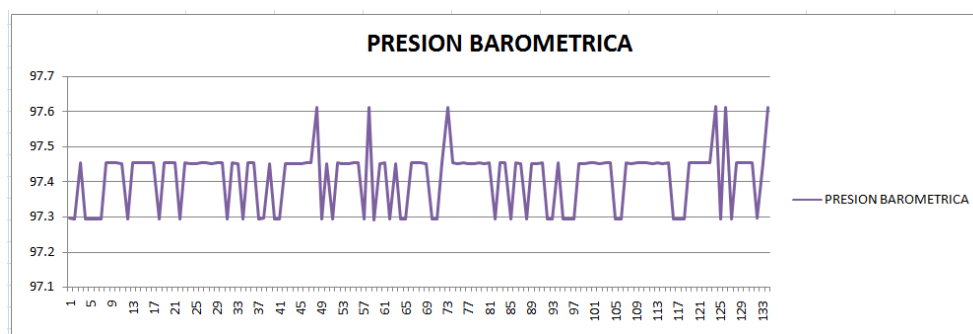


Fig. 1. 44 Gráfica de los valores de presión barométrica

En la Fig. 1.45 se puede ver la gráfica de la velocidad del viento muestreada en una hora:



Fig. 1. 45 Gráfica de la velocidad del viento muestreada en una hora

4. Conclusiones.

Después de ver los resultados obtenidos gracias al desarrollo del proyecto, se puede concluir que se desarrolló un prototipo meramente funcional de muy fácil uso, esto con el objetivo de realizar pruebas rápidas para evaluar si el lugar donde se tiene predestinado tiene la viabilidad de utilizar energías alternas y si cumplirá con las características y variables para la aplicación de la mismas como se había planteado inicialmente.

Como se vio en los resultados, estos se manejan de manera muy rápida y fácil ya que la estación meteorológica por sí misma genera los archivos que el usuario desea en un simple bloc de notas, y en base a estos se importan y grafican en el programa Excel de manera muy fácil el muestreo que se requirió. Podemos notar que los bloc de notas contienen los valores decimales de cada una de las variables a excepción de la dirección del viento.

Sin embargo aún después de realizar el prototipo, se encontraron muchas áreas de oportunidad de mejora, como puede ser la mejora en la estética, la reducción en tamaño de las placas realizadas, mejora en la programación y mejora del formato en Excel, sin embargo como ya se mencionó dicho prototipo entregó resultados muy satisfactorios para posteriormente pasar de un prototipo al desarrollo de un producto comercial.

Además al ser alumnos de la carrera de Ingeniería en Mecatrónica, se concluye que la generación de dispositivos que nos ayuden a trabajar de manera sinérgica, como fue el caso de la carrera de Ingeniería en Energía puede incrementar de manera eficiente el desarrollo de proyectos, es decir estos pueden ir mejorando con el tiempo iniciando con un simple prototipo. Además de esto, la reducción de costos al desarrollarlos es significativa, ya que como alumnos se busca la manera de ofrecer los mismo productos que hay en el mercado aplicando los conocimientos y material necesarios para obtener el mismo, tal vez no con una estética excelente, pero si con un rendimiento eficaz.

Se espera que dicho proyecto pueda estar operando en las instalaciones de la universidad de manera oficial y pueda ofrecer a los alumnos la capacidad de utilizarlo al momento de querer obtener valores de las condiciones climatológicas, esto como ya se mencionó de una manera fácil, sin necesidad de utilizar cables especiales o algún software complicado. El desarrollo de este proyecto motivó al equipo a seguir desarrollando nuevos en conjunto con la carrera de Energía, esto con la finalidad de poder tomar experiencia y aplicar los conocimientos adquiridos.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

5. Agradecimientos

Al M.C. Adrián Pelayo García, por el conocimiento y asesoría brindada durante el desarrollo del proyecto y Al Ing. Juan Fernando Aguirre Sámano, por su apoyo incondicional, la motivación y las facilidades otorgadas para la realización de dicho proyecto.

6. Referencias

- [1] Comisión Nacional del Aguas 2010, *Manual Teórico Práctico del Observador Meteorológico de Superficie*, Editorial SEMARNAT, México.

- [2] Pallás, Ramón 2004, *Sensores y Acondicionadores de Señal*, Editorial MARCOMBO, España.

**Síntesis y Caracterización del Nanocatalizador Bimetálico Pt-Fe₃O₄ Soportado en MWCNT como Ánodo
para la Oxidación de Etanol en Medio Ácido**

P.C. Meléndez González¹, Sagrario M. Montemayor¹, F.J. Rodríguez Varela^{2,3*}, D. Morales Acosta^{2,3}
Y. Verde-Gómez⁴, B. Escobar⁴

¹Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila,
V. Carranza s/n, Saltillo, Coahuila, México, C.P. 25280.

²Grupo de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria
Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe. Ramos Arizpe, Coahuila, C.P. 25900, México.

³Programa de Nanociencias y Nanotecnología, Cinvestav Unidad Saltillo

⁴Instituto Tecnológico de Cancún, Kabah Km 3, Cancún,
Quintana Roo, 77500, México, Quintana Roo, 77500, México

*E-mail: javier.varela@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación electroquímica de Pt-Fe₃O₄ soportado en nanotubos de carbón (Pt-Fe₃O₄/C) para la reacción de electro-oxidación de etanol (ROE) en medio ácido, sintetizado mediante el método de impregnación-reducción empleando NaBH₄ como agente reductor. Para efectos de comparación Pt/C se obtuvo por el mismo método de síntesis. La composición metálica de Pt en los materiales es aproximadamente de un 20% (en peso) en ambos casos. Los electrocatalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y su actividad electrocatalítica se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV). La actividad catalítica de los materiales fue evaluada para la reacción de electro-oxidación de etanol (ROE) en medio ácido. La longitud de los MWCNT utilizados como soporte es de aproximadamente 5µm, además es posible observar algunos aglomerados de partículas metálicas. La caracterización electroquímica de Pt-Fe₃O₄ mostró un menor potencial de inicio para la ROE, 0.39 V, comparado con Pt/C (0.42 V) y una mayor densidad de corriente 12 mA/cm² y 7.5 mA/cm² para Pt-Fe₃O₄/C y el Pt/C, respectivamente. Además, las pruebas realizadas muestran una mayor estabilidad química para Pt-Fe₃O₄/C aun después de 500 ciclos. Los resultados obtenidos sugieren que la magnetita, un co-catalizador económico, contribuye al desempeño del Pt, por lo que Pt-Fe₃O₄/C podría ser utilizado como ánodo en celdas DAFC.

1. Introducción

En países desarrollados la búsqueda por nuevas alternativas para la generación de energía de manera menos contaminante ha centrado la atención en el hidrógeno como vector energético. Una de las tecnologías altamente eficiente y baja contaminación son las celdas de combustible. Las celdas de combustible son dispositivos capaces de transformar energía química en energía eléctrica. Se espera que con esta tecnología se pueda abastecer el sector energético industrial, además de impulsar el transporte, comunicaciones y demás. Sin embargo, el hidrógeno también tiene sus desventajas, tales como el transporte, almacenamiento y producción a grandes escalas.

Se han buscado otro tipo de combustibles como los alcoholes que tienen numerosas ventajas respecto al hidrógeno. El interés hacia el etanol es debido a su alta densidad de energía y al hecho de que es considerado un químico verde, así como un combustible renovable, en el sentido que puede ser producido en gran cantidad de la fermentación de biomasa. Además, al ser un combustible líquido puede ser transportado y almacenado más fácilmente que el H₂ gaseoso.

El Pt es usado como principal catalizador de estas reacciones gracias a sus propiedades químicas y físicas. Una de las principales desventajas es su costo, y una forma de disminuir su uso es la síntesis de electrocatalizadores con aleaciones bimetálicas, trimetálicas o síntesis de nanopartículas estructuradas tipo core-shell. Por otro lado los soportes de carbón son también utilizados para mejorar la actividad catalítica de los materiales, con el propósito de incrementar área superficial. Los MWCNT son los materiales nanoestructurados más investigados actualmente, debido a la combinación única y excepcional de sus propiedades mecánicas y eléctricas, asociadas con su relación de aspecto (longitud/diámetro), que hacen de ellos un material de interés para su uso como soporte de catalizadores en catálisis heterogénea y en celdas de combustible. Por lo anterior, es necesario encontrar métodos de síntesis prácticos, rápidos y eficientes. En este trabajo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de Pt-Fe₃O₄/C sintetizados por el método de reducción-impregnación usando NABH₄ como agente reductor. Los materiales fueron sintetizados en tiempos de reacción menores a 10 minutos y en condiciones de baja temperatura. La actividad electrocatalítica de los materiales fue evaluada en términos de actividad para la ROE.

2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipo utilizado

Para la síntesis del electrocatalizador se utilizaron los siguientes reactivos: Fe(NO₃)₃•9H₂O (CTR Scientific, 99 %), y H₂PtCl₆•6H₂O (Aldrich, 37.5 % Pt base). Para la disolución de la sales se empleó etanol (J.T. Baker, 99.8%). El agente reductor en la síntesis de nanocatalizadores fue el borohidruro de sodio NaBH₄ (Aldrich, solución 20% p/V en NaOH 14M). Los lavados de los catalizadores se realizaron utilizando agua desionizada. El soporte empleado fue

MWCNT (sinterizados en nuestro laboratorio). Durante el desarrollo experimental se utilizaron propanol (Jalmek 99.5 %), H_2SO_4 (J.T. Baker, 18 M, 98.08%), N_2 (Infra, 99.997%), Nafion (Alfa-Aesar, solución 5% p/p) y etanol (J.T. Baker, 99.8%) en las evaluaciones en la celda. Todos los reactivos se usaron sin ningún tratamiento previo. Se utilizó un equipo de homogenización IKA, Ultra-Turrax® T18 basic (UT) y una centrifuga (Termo Fisher-Scientific). Para la dispersión de las tintas se uso un baño de sonificación (Branson 2510).

El soporte se dispersó en agua destilada, bajo agitación mecánica (UT) durante 2 horas a una velocidad de 300 rpm. Una vez alcanzado este tiempo, se enfrió la solución a 5 °C y esta temperatura se mantuvo durante el proceso de síntesis. Por separado, se prepararon soluciones de cada precursor en 10 ml de etanol. En una síntesis típica, se agregó la cantidad adecuada de NaBH_4 para reducir el metal de aleación a la solución conteniendo el soporte. Luego se añadió gota a gota la solución del metal de aleación y se dejó homogenizando por dos horas bajo agitación UT. Enseguida, a esta mezcla se adicionó la cantidad de NaBH_4 para reducir la sal de Pt, y se agregó la solución de ácido cloroplátinico hexahidratado gota a gota, manteniendo la agitación bajo UT por dos horas más. Después, se realizaron tres lavados con agua destilada en la centrifuga a 5000 rpm durante 10 minutos, para enseguida dejar el material obtenido en un desecador.

Del mismo modo, se realizó la síntesis del Pt/MWCNT con el mismo procedimiento, siguiendo el orden de los pasos mencionados para la síntesis del electrocatalizador bimetálico.

2.2 Técnicas electroquímicas

La preparación de tintas catalíticas consistió en tomar 10 mg de muestra en polvo en un vial, se agregó 1 ml de Propanol y 5 μl de Nafion®, siguiendo lo mismo para cada uno de los electrocatalizadores. Para mejorar la dispersión de los catalizadores en las tintas, se colocaron en un baño de sonificación durante 30 minutos. Para la preparación del electrodo de trabajo se tomó una alícuota de 10 μl de la tinta previamente preparada y se depositaron sobre un electrodo de disco rotatorio (RDE, Pine Inst) con carbón vítreo de 5 mm de diámetro, se dejó secar para su posterior uso.

Todos los experimentos fueron hechos a temperatura ambiente en una celda electroquímica de vidrio conformada por tres electrodos: un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y una placa de platino como contraelectrodo. Los valores de potencial en los voltamperogramas están referidos al electrodo normal de hidrógeno (SHE). La actividad electroquímica de los catalizadores fue evaluada mediante un potenciostato (Voltalab, PGZ301) en medio ácido (H_2SO_4 0.5 M).

Previo a la evaluación electrocatalítica para la ROE, se realizaron barridos de potencial de 0.05 V a 1.2 V (vs SHE) a 50 mV/s^{-1} por 40 ciclos, para obtener un perfil reproducible de la superficie. Posteriormente, se efectúa nuevamente la VC a los mismos potenciales pero con una velocidad de barrido de 20 mV/s^{-1} por 3 ciclos, se grafico el tercer ciclo para conocer la actividad electroquímica del material.

Los nanocatalizadores fueron sometidos a curvas de polarización con un barrido de potencial de 0.6 V a 1.2V vs SHE a 75mV/s^{-1} por 500 ciclos para conocer la estabilidad de cada uno. Se compara el área electroquímicamente activa obtenida de las activaciones a 20mV/s^{-1} antes y después de la polarización. El estudio para la oxidación de etanol fueron adicionando 10 ml de una solución de Etanol 0.5M + H_2SO_4 0.5M con una atmósfera de N_2 .

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización fisicoquímica

Previo a la caracterización estructural, la composición elemental de los catalizadores de cada muestra fue determinada por SEM-EDX con el objetivo de confirmar la eficiencia del método de síntesis utilizado. Los resultados del análisis elemental confirman la presencia de Pt metálico con un porcentaje en peso ca. 20%. De la figura 1y 2 es posible apreciar algunos cúmulos de partículas metálicas de $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$ y Pt distribuidas sobre los nanotubos de carbón.

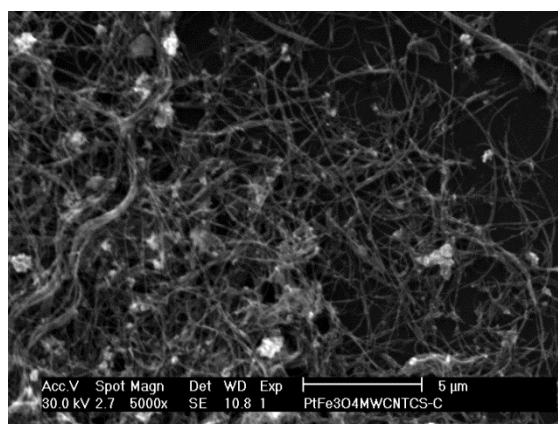


Figura 1. Imagen SEM de $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$

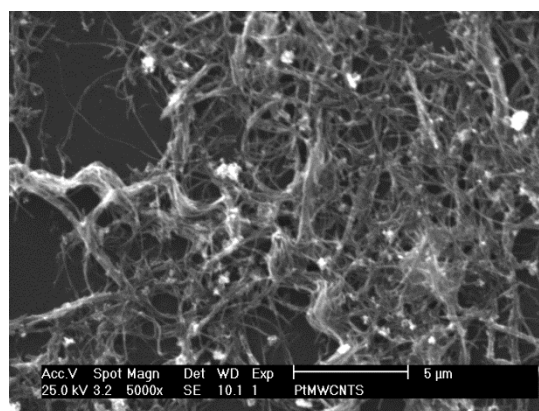


Figura 2. Imagen SEM de Pt/C

3.2 Caracterización electroquímica

Los nanocatalizadores desarrollados se sometieron a evaluaciones electroquímicas para determinar su área electroquímicamente activa, estabilidad, así como su actividad catalítica para la ROE. La imagen 3 muestra las voltamperometrías cíclicas para Pt-Fe₃O₄/C (fig. 3a) y Pt/C (fig. 3b) en H₂SO₄ 0.5 M en un rango de potencial de 0.05 a 1.2V vs. SHE. Las mediciones se realizaron en atmosfera inerte de N₂ a temperatura ambiente y 20 mV s⁻¹. En ambos casos es posible observar un comportamiento típico para Pt, las zonas de adsorción y desorción de hidrógeno (de 0.25 a 0.05V), la región de formación de óxidos (de 0.8 a 1.1V), la región de la doble capa y la reducción de estos (de 1 a 0.55 V). Al evaluar las diferencias en la región de hidrógeno antes y después de las pruebas de estabilidad, se aprecia que el PtFe₃O₄/C es un nanocatalizador estable en medio ácido. Es decir, las pérdidas de área electroquímicamente activa son despreciables en este material, comparables con las observadas para Pt/C. Por otro lado, después de las pruebas de estabilidad es posible observar que el pico de reducción de óxidos para Pt se encuentra desplazado hacia valores más positivos (0.53V) que en Pt-Fe₃O (0.57V), lo cual podría estar asociado a la presencia de la magnetita en Pt.

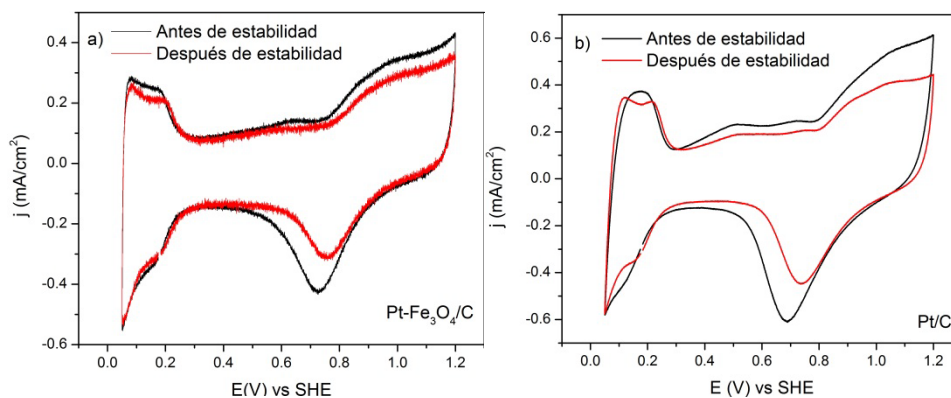


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas de Pt-Fe₃O₄/C (a) y Pt/C(b) antes y después de estabilidad a 20 mV/s⁻¹.

La figura 4 compara los voltamperogramas cíclicos de ambos catalizadores (Pt-Fe₃O₄/C y Pt/C) obtenidos en el rango de potencial de 0.05 V a 1.2 vs. SHE, los cuales corresponden al estudio de la ROE. Las mediciones se realizaron en presencia de etanol 0.5 M en H₂SO₄ 0.5 M. En ambos casos se observa un poco de oxidación en sentido anódico, lo cual es típicamente observado para la oxidación de etanol sobre Pt. Sin embargo en sentido inverso se observan algunas diferencias en la forma e intensidad del pico. Sobre Pt-Fe₃O₄/C la ROE comienza a un valor de potencial menor y el potencial al cual se obtiene la máxima densidad de corriente se encuentra desplazado 30 mV menos que para Pt/C. El pico de oxidación en sentido inverso sugiere que los intermediarios formados sobre la superficie de ambos catalizadores podrían ser distintos. Además, la intensidad de corriente generada durante la

reacción de etanol sobre Pt-Fe₃O₄ es 60% mayor que la obtenida para Pt. Los valores del potencial de inicio y de densidad de corriente máxima para la ROE son resumidos en la tabla 1.

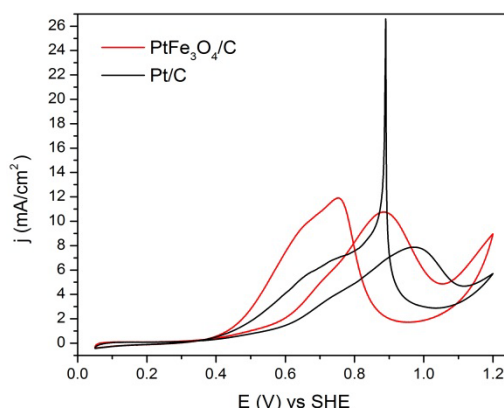


Figura 4. Curvas de polarización de la ROE sobre los electrocatalizadores Pt-Fe₃O₄/C y Pt/C en una solución de H₂SO₄ 0.5M + C₂H₅OH 0.5M saturada con N₂ a 20 mV/s⁻¹

La figura 4, evidencia claramente la mejora en el desempeño de Pt cuando la magnetita es incorporada como co-catalizador, no solo en términos del potencial de oxidación sino también en corriente.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la ROE para el nanocatalizador monometálico Pt/C.

Nanocatalizador	Potencial de inicio	Densidad de Corriente
Pt-Fe ₃ O ₄ /C	0.39 V	12 mA/cm ² a 0.89 V
Pt/C	0.42 V	7.5 mA/cm ² a 0.98 V

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos de la evaluación electroquímica de ambos catalizadores muestran un mejor desempeño para la ROE sobre Pt-Fe₃O₄/C comparado con Pt/C y un comportamiento similar en términos de estabilidad. El desplazamiento en el valor del potencial de oxidación del etanol hacia potenciales más anódicos y los valores de densidad de corriente alcanzados demuestran que Pt-Fe₃O₄ posee propiedades electrocatalíticas superiores a las de Pt, por lo que esta co-catalizador podría ser utilizado como ánodo en una celda de combustible de etanol directo.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero a través del proyecto 164251. P.C.M.G. agradece al Cinvestav Unidad Saltillo por beca para realizar tesis de licenciatura.

XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno Aguascalientes, México, 2013

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: Electrode in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental 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).

Ferrita de Cobalto Nanoestructurada como Fotocatalizador para Producción de Hidrógeno

Ortega-López Yudith, Guzmán Velderrain Vanessa, Salinas-Gutiérrez Jesús,
López-Ortiz Alejandro, Collins-Martínez Virginia*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Depto. de
Materiales Nanoestructurados, Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih. México.

*e-mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

ABSTRACT

Las regulaciones ambientales cada vez más estrictas, junto con la búsqueda de nuevas tecnologías para la generación de energía limpia y barata hacen de la fotocatálisis heterogénea una alternativa viable y con significativo potencial en el área de producción de hidrógeno. El CoFe_2O_4 es un material factible para este fin debido a que su energía de banda prohibida se encuentra dentro del rango de la luz visible (~ 1.4 eV). En el presente trabajo, el CoFe_2O_4 fue sintetizado por co-precipitación química y, posteriormente, expuesto a un tratamiento térmico para obtener óxidos cristalinos de tamaño nanométrico. La caracterización consistió en DRX, TEM, área BET y espectroscopia UV-Vis. Mientras que la evaluación fotocatalítica se realizó suspendiendo las nanopartículas en agua en un fotorreactor iluminado por una lámpara de luz artificial de 250 watts y utilizando metanol agente de sacrificio (2% vol.). El seguimiento de la reacción se llevó a cabo a través de GC. El análisis del patrón de difracción indica que el CoFe_2O_4 sintetizado es un material cristalino. La morfología y tamaño de partícula se determinó mediante TEM. El espectro UV-Vis confirmó que el valor de la energía de banda prohibida se encuentra dentro del rango de la luz visible. Los resultados de la evaluación fotocatalítica después de 10h de irradiación muestran un desempeño superior del CoFe_2O_4 con el respeto al del TiO_2 (P25) hacia la evolución de hidrógeno ($\mu\text{moles/gcat}$). Este mejor desempeño de la ferrita de cobalto puede ser atribuido al hecho de que es un material que presenta un valor de energía de banda prohibida en el espectro de luz visible.

Palabras clave: CoFe_2O_4 , actividad fotocatalítica, disociación de la molécula de agua, luz visible

* *Corresponding author:* Tel.: +52 (614) 431129; Fax: +52 (614) 4391130
E-mail address: virginia.collins@cimav.edu.mx

1. Introducción

Para afrontar eficazmente el agotamiento de los combustibles fósiles y la gravedad de los problemas ambientales que acompañan a su combustión, la sociedad moderna se ha dado a la búsqueda de una nueva forma de energía que sea limpia, renovable, barata, segura y una alternativa viable a los combustibles fósiles y la energía nuclear. Recientemente, el hidrógeno ha recibido considerable atención como un portador de energía de nueva generación [1-6]. Desde el descubrimiento de Fujishima y Honda que al construir un circuito electroquímico empleando TiO_2 como uno de los electrodos y platino como el otro, ambos sumergidos en agua, encontraron que ésta se disociaba generando H_2 y O_2 cuando el TiO_2 era irradiado con luz procedente de una lámpara de xenón [7-9], la disociación fotocatalítica de la molécula del agua utilizando la inagotable luz del sol se ha estudiado como un posible método de producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables. La disociación fotocatalítica de la molécula del agua tiene las siguientes ventajas: el costo del proceso es bajo, la capacidad para separar el hidrógeno y la evolución del oxígeno durante la reacción y sistemas de reactores pequeños son adecuados para aplicaciones domésticas, proporcionando así un potencial de mercado enorme [10]. Por otra parte, la energía solar es el enfoque más prometedor, ya que las limitaciones relacionadas con el espacio que se requiere son menos rigurosas en relación con la energía eólica y energía hidroeléctrica.

Actualmente, el TiO_2 es el fotocatalizador más común y el más ampliamente estudiado. Esto se debe a que se caracteriza por tener una alta estabilidad y resistencia a la fotocorrosión, sin embargo, su eficacia es muy baja y el proceso se ve limitado al uso de fuentes de radiación altamente energéticas (Ultravioleta - UV). Una radiación suficiente con estas características sólo puede ser proporcionada a partir de mecanismos artificiales con su consiguiente gasto de energía, ya que de la luz solar, la zona ultravioleta solamente ocupa el 4%, el cual es un factor limitante para la tecnología fotocatalítica utilizando TiO_2 como catalizador [11-12]. Este proceso para producir hidrógeno resulta atractivo si se lleva a cabo a partir de energía solar, con lo que llegaría a ser un mecanismo limpio y económico. En este sentido, la búsqueda de fotocatalizadores que se activen y actúen bajo el espectro de la luz solar y que además sean altamente eficaces, se convierte en uno de los desafíos más importantes en esta tecnología. Por lo anterior uno de los objetivos primordiales para mejorar la eficiencia de los sistemas fotocatalíticos actuales es contar con materiales que se activen con luz visible. Uno de los caminos para alcanzar esta meta, es buscar materiales alternos al TiO_2 que absorban energía en este espectro. Dentro de este grupo de materiales se encuentran entre otros los tantalatos y niobatos [13], sin embargo, además de ser costosos, muchos de ellos presentan métodos de síntesis complicados. Otro grupo de materiales que pueden ser considerados como candidatos a fotocatalizadores para la producción de Hidrógeno vía la disociación de la molécula del agua es el de las ferritas de metales de transición. El objetivo principal de este estudio es la síntesis, caracterización, evaluación fotocatalítica de la ferrita de

cobalto y comparar su actividad hacia la producción fotocatalítica de hidrógeno con aquella que presenta el fotocatalizador de referencia TiO_2 P25.

2. Sección Experimental

2.1. Síntesis y caracterización de los polvos

Para preparar las nanopartículas de CoFe_2O_4 se utilizó el método de co-precipitación química, empleando cantidades estequiométricas de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de la marca J. T. Baker, manteniendo la solución en agitación constante. Para obtener el óxido cristalino y en tamaño nanométrico la muestra se sometió a un tratamiento térmico moderado, el cual consistió de 6 horas a 250°C y 1 hora más a 350°C . La caracterización de este material se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD), área superficial específica (BET), microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM, TEM) y espectroscopia ultravioleta-visible (UV/VIS).

2.2. Evaluación fotocatalítica

Para evaluar la actividad fotocatalítica de la muestra de CoFe_2O_4 fue colocada en suspensión en el interior de un fotorreactor (tubo de cuarzo con un diámetro de 5 cm y una longitud de 19 cm). Para esto, el fotorreactor se selló herméticamente y se revisó detalladamente que el sistema no presentara fugas. La determinación de la concentración inicial y los cambios de composición de la fase gaseosa en el fotorreactor durante el curso de los experimentos fueron monitoreados por cromatografía de gases mediante cromatógrafo de gases marca Perkin Elmer Clarus 500. La identificación de los productos se hizo por determinación de los tiempos de elusión con reactivos puros para posteriormente llevar a cabo la cuantificación de concentraciones. La información de los cromatogramas fue obtenida utilizando el software de adquisición de datos del cromatógrafo de gases.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Figuras 1 se presenta el patrón de difracción de rayos X de la muestra. El análisis de dicho patrón indica un material cristalino, las señales indican que se tiene la fase del espinel de la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) además de una fase de óxido de hierro (Fe_2O_3). Haciendo uso de la ecuación de Scherrer ($t = 0.9 \lambda / B \cos \theta_B$) y los datos

obtenidos en los patrones difracción de rayos X, se calculó el tamaño de cristal para la muestra de CoFe_2O_4 , siendo éste de alrededor de 20 nm.

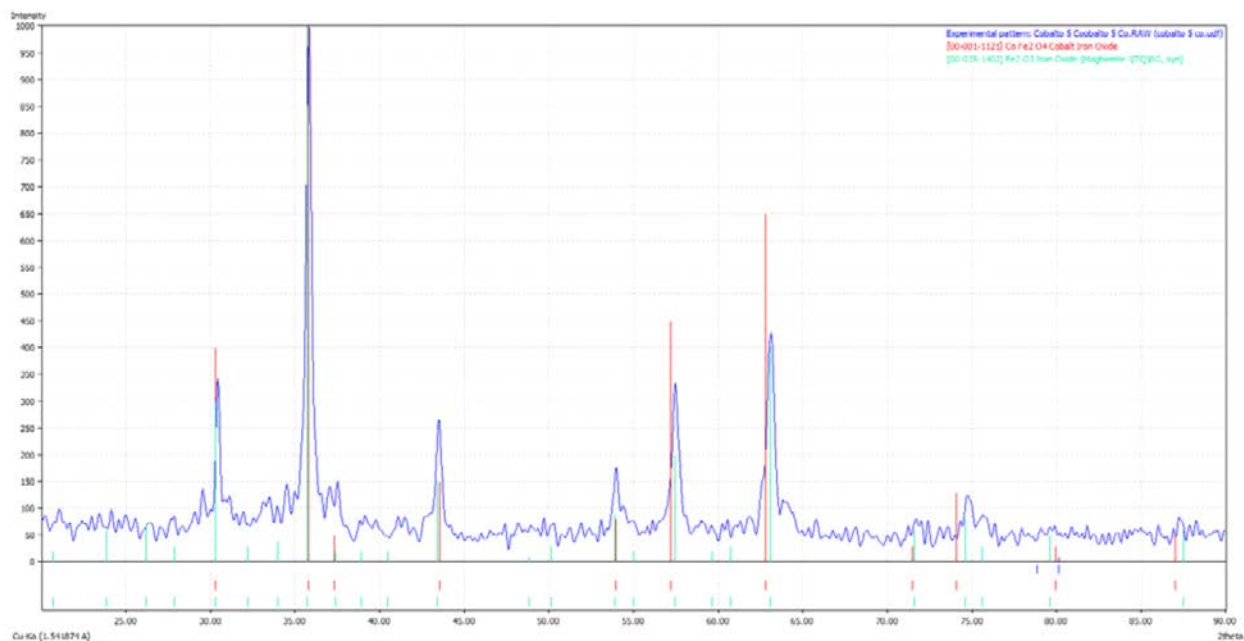


Figura 1. Patrón de DRX de la muestra en estudio.

3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La Figura 2 (a) presenta una imagen de microscopia electrónica de barrido de la CoFe_2O_4 . En esta Figura puede ser analizada la morfología de esta muestra, en la cual se observan aglomerados esféricos de partículas nanométricas y partículas en forma de barras con una longitud de aproximadamente 200 nm. Un microanálisis puntual realizado por Espectrometría de Energía Dispersiva (no mostrado) indica que los aglomerados corresponden a la ferrita de cobalto y las partículas alargadas pertenecen al óxido de hierro. Estos análisis confirman los resultados obtenidos por difracción de rayos X, donde la muestra está conformada tanto por la CoFe_2O_4 como del Fe_2O_3 . En la Figura 2 (b) se muestra la imagen de microscopia electrónica de transmisión de la muestra en estudio. En esta imagen se puede determinar con mayor precisión el tamaño de partícula, bajo una magnificación de 50 kX se puede observar una morfología aglomerada con partículas esferoidales, con una distribución de tamaño que centra alrededor de los 25 nm. Este tamaño de partícula es muy cercano a lo reportado en la literatura para este material por Chaoquan Hu, et al, [14] bajo condiciones de síntesis muy semejantes.

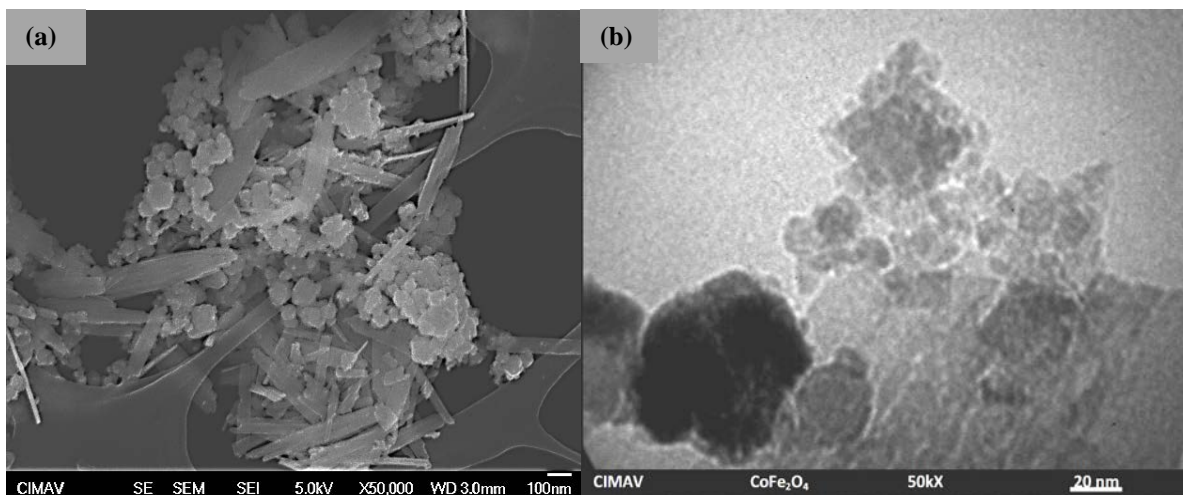


Figura 2. Imagen de SEM (a) e imagen obtenida por TEM a magnificaciones de 50kX.

3.3. Área superficial BET

El área superficial específica de este fotocatalizador es de 21 m²/g. Claramente se muestra en la isoterma de adsorción-desorción obtenida que para fines prácticos la isoterma no presenta histéresis (Tipo III), lo que evidencia un material no poroso, cuya área superficial es producida principalmente por el tamaño de sus partículas.

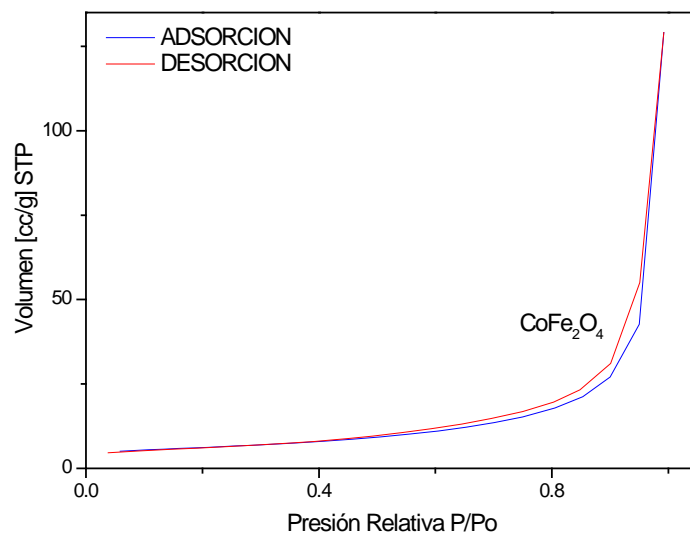


Figura 3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para la muestra de CoFe₂O₄.

3.4. Espectroscopia de UV/Vis

Siendo uno de los objetivos principales el contar con materiales que trabajen en el rango de luz visible, está técnica de caracterización es de fundamental importancia para corroborar el espectro de trabajo de los diferentes fotocatalizadores.

En la Figura 4 (izquierda y derecha) se presenta el espectro de UV/Vis de reflectancia difusa de la muestra de CoFe_2O_4 y el comportamiento para una transición indirecta, empleando el modelo de Tauc. Los valores de reflectancia (Figura 4, izquierda) fueron convertidos en términos de absorción utilizando la función de remisión ($F(R)$) de Kubelka-Munk, para así determinar el ancho de banda prohibida por extrapolación de la parte lineal hasta las abscisas. Obteniéndose un valor de energía de band gap de alrededor de 1.26 eV (980 nm). Este resultado es consistente con el valor que reporta Limei, et al. [15] (band gap de ~1.5 eV).

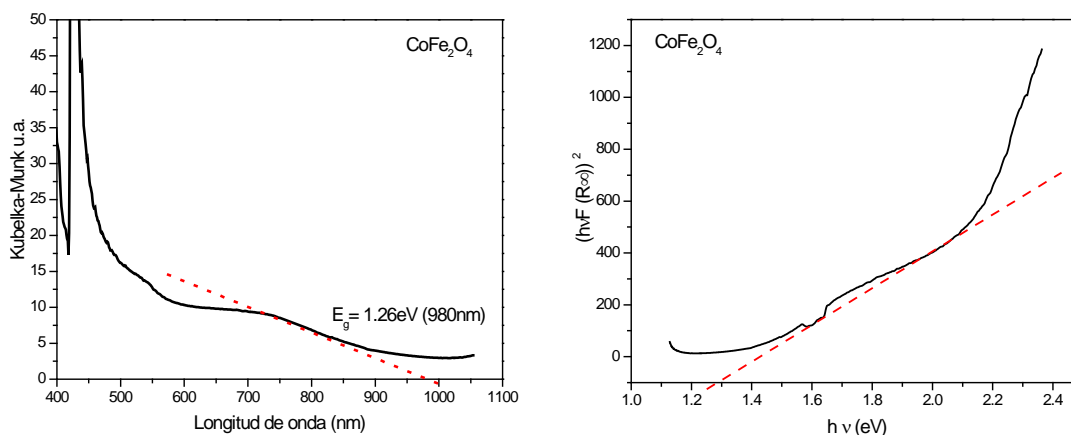


Figura 4. Espectro UV/Vis de reflectancia difusa y el modelo de transición indirecta de la muestra de CoFe_2O_4 .

3.5. Actividad fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica del material se llevó a cabo determinando los valores de concentración por cromatografía de gases y comparándolos con los arrojados por las curvas de calibración. En la Figura 5 se muestran los resultados de la CoFe_2O_4 para producción de hidrógeno a 10 horas de irradiación y se comparan con el TiO_2 P25. Siendo los mejores resultados obtenidos los correspondientes a CoFe_2O_4 , los cuales se observan muy por encima del TiO_2 P25. Para este experimento se utilizó una lámpara de mercurio de 250 Watts con una irradiancia, centrada entre 440 y 550 nm con lo cual se garantiza la actividad en el espectro de luz visible.

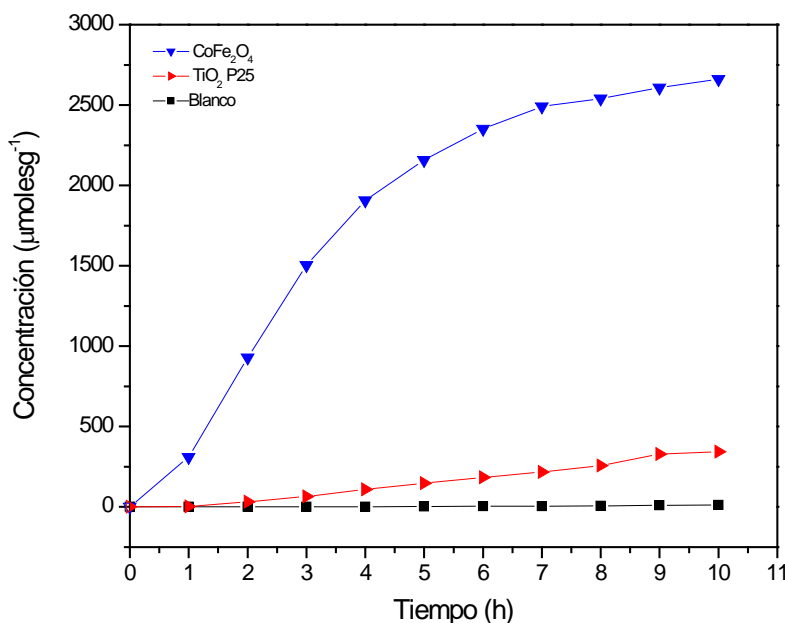


Figura 5. Producción de H₂ para la muestra sintetizada bajo 10 horas de irradiación.

4. Conclusiones

Se consiguió sintetizar un material con un valor de energía de banda prohibida que se encuentra dentro del espectro de luz solar, el cual presenta propiedades fotocatalíticas hacia la disociación de la molécula del agua y que comparado por masa de catalizador es 8 veces más activo que el TiO₂ P25 (fotocatalizador de referencia), mientras que si su fotoactividad se compara por área de catalizador, éste resulta 18 veces más activo que el material de referencia. De los resultados alcanzados en esta investigación, la descomposición fotocatalítica del agua resulta una alternativa prometedora para obtener hidrógeno utilizando a las ferritas como fotocatalizadores; además, estos materiales son sencillos de obtener, de bajo costo y con una considerable actividad fotocatalítica hacia la separación de la molécula del agua.

5. Agradecimientos

Agradecemos muy especialmente al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C por el apoyo técnico brindado, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado.

6. Referencias

- [1] W. C.Woodrow, J. Rifkin, T. O'Connor, J. Swisher, T. Lipman, G. Rambach and Clean Hydrogen Science and Technology Team, Utilities Policy 13, 41–50 (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

- [2] W. W. Clark II, Utilities Policy, Volume 16, Issue 2, 117–129 (2008).
- [3] J.O.M. Bockris, Int J Hydrogen Energ., Issue 1,1–15 (1999).
- [4] M. Momirlan, L. Muresan, A.A.M. Sayigh, T.N. Veziroglu, Renewable Energy, 9, 1258–1261(1996).
- [5] O. Bičáková, P. Straka, Int J Hydrogen Energ, 37, 11563–11578 (2012).
- [6] C.-J. Winter, Int J Hydrogen Energ, 34, 1–52 (2009).
- [7] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature 238 37(1972).
- [8] Y. Matsumoto, U. Unal, N. Tanaka, A. Kudo, H. Kato, J Solid State Chem 177 4205-4212 (2004).
- [9] A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1–21(2000).
- [10] Q. Wang, N. An, Y. Bai, H. Hang, J. Li, X. Lu, Y. Liu, F. Wang, Z. Li, Z. Lei, High Int J Hydrogen Energ.
- [11] M. Shang, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, W. Yin, J. Hazard M.,15, 338–344 (2009).
- [12] D. Wang, L. Xiao, Q. Luo, X. Li, J. An, Y. Duan, J. Hazard M., Volume 192, Issue 1, 15 150–159 (2011).
- [13] D. Jing, L. Guo, L. Zhao, X. Zhang, H. Liu, M. Li, S. Shen, G. Liu, X. Hu, X. Zhang, K. Zhang, Li Ma, P. Guo, Int J Hydrogen Energ, 35, 7087–7097 (2010).
- [14] C. Hu, Z. Gao, X. Yang, J. Magn Mater 320 L70-L73(2008).
- [15] X. Limei, F. Zhang, C Bin, X. Bin Chen, X. Bai, CDCIEM '11 Proceedings of the 2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, Pages 2153-2156; ISBN: 978-0-7695-4350-5.